

Präparation und Charakterisierung polymerer Ein- und Mehrschichtsysteme als Referenzmaterialien für die Kalibrierung festkörperspektroskopischer Analysenverfahren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

M. Sc. Anja Dreyer

geboren am 15.03.1988 in Neustadt am Rübenberge

2016

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Carla Vogt
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese
Tag der Promotion: 14.03.2016

Kurzzusammenfassung

Referenzmaterialien sind für die analytische Chemie sowohl als Kalibrierstandards für Messungen an Realproben als auch bei Methodenentwicklungen und -validierungen sowie weiteren Qualitätskontrollmaßnahmen von fundamentaler Bedeutung. Die Verfügbarkeit geeigneter Referenzmaterialien für verschiedene Verfahren der ortsaufgelösten Elementanalytik an Festkörpern ist jedoch nicht zufriedenstellend. Für sie besteht insbesondere noch Bedarf an der Entwicklung von Ein- und Mehrschichtsystemen mit definierten Gehalten bestimmter Elemente in einer Polymermatrix. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Präparation und Charakterisierung derartiger Referenzmaterialien.

Verschiedene Anwendungsziele stellen unterschiedliche Anforderungen an die Eigenschaften der Referenzmaterialien hinsichtlich des Aufbaus der Schichtsysteme (Systeme aus einer oder mehreren Schichten), der Anzahl und Abfolge der Einzelschichten, der Schichtdicken, der Substratmaterialien, der Analytelemente und -spezies, deren Gehalte sowie der Homogenität. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden verschiedene Präparationsverfahren für die Entwicklung der Schichtsysteme entwickelt bzw. optimiert. Feste sowie flüssige Füllstoffe unterschiedlicher Spezies der Elemente Ag, Al, Fe, Mg, Cu, Ni, Cd, Pb und Li wurden zur Erzielung von Analytgehalten im Bereich zwischen $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und 2 Gew.-% in UV-strahlenhärtende Lackmatrices eingearbeitet und mittels Automatischem Filmaufziehgerät sowie Rotationsbeschichtung auf Substrate appliziert.

Umfangreiche Analysen der präparierten Systeme erfolgten mittels ICP-OES, ICP-MS, Lichtmikroskopie, REM-EDX, μ -RFA, LA-ICP-MS, SIMS, SIMS-SPM, NEXAFS und Synchrotron-RFA. Sie dienten unter anderem der Bestimmung von Elementgehalten und Schichtdicken sowie der Generierung von ortsaufgelösten Informationen zur Elementverteilung. Letztere bildeten die Grundlage insbesondere für die Bewertung verschiedener Maßnahmen, mit denen die Homogenität der Referenzmaterialien erfolgreich optimiert werden konnte. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Variation von Dispergiermethoden sowie der Einsatz verschiedener Analytspezies, Additive, Oberflächenmodifikationen und Reaktivverdünner. Darüber hinaus dienten einige der Messungen auch Forschungen zum Thema Diffusionseffekte und Langzeitstabilität sowie der Beurteilung der Einarbeitung eines Fluoreszenzfarbstoffes.

Schlagwörter: Referenzmaterialien, Schichtsysteme, Festkörperspektroskopie

Abstract

Reference materials are of fundamental importance for analytical chemistry both as calibration standards for measurements of real samples as well as in connection with the development and validation of new measurement techniques and further quality controls. However, the availability of appropriate reference materials for various methods of spatially resolved solid state elemental analysis techniques is not satisfactory. For these techniques there is a need especially for the development of single- and multi-layer systems with defined contents of certain elements in a polymer matrix. Therefore, this dissertation deals with the preparation and characterisation of such reference materials.

Various intended application fields imply differential requirements on the properties of the reference materials regarding the structure of the layer systems (systems with one or multiple layers), the number and sequence of the individual layers, the layer thicknesses, the substrate materials, the analyte elements and species, their contents and the homogeneity. To meet these requirements, various preparation procedures for the production of the layer systems were developed and optimised in this work. In order to obtain analyte contents in the range between $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 2 wt.-% solid and liquid filler materials of different species of the elements Ag, Al, Fe, Mg, Cu, Ni, Cd, Pb and Li were incorporated into UV-curable coating systems and applied to substrates using an automatic film applicator and a spin coater.

Comprehensive analyses of the prepared systems were carried out using ICP-OES, ICP-MS, light microscopy, SEM-EDX, μ -XRF, LA-ICP-MS, SIMS, SIMS-SPM, NEXAFS and synchrotron-XRF. They served for, inter alia, the determination of element contents and layer thicknesses as well as for the generation of spatially resolved information about the element distributions. The latter particularly enabled the evaluation of various methods which were used to successfully optimize the homogeneity of the reference materials. Amongst other things, this included the variation of dispersion methods and the use of different analyte species, additives, surface modifications and reactive diluents. Furthermore, some of the measurements also conducted to investigations concerning diffusion effects and long-term stability as well as assessing the incorporation of a fluorescent dye.

Keywords: reference materials, layer systems, solid state spectroscopy

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei allen Personen, die mich während der Phase meiner Promotion begleitet und unterstützt haben, zu bedanken.

Zunächst bedanke ich mich sehr bei Frau Prof. Dr. Carla Vogt für die Möglichkeit, in ihrem Arbeitskreis arbeiten und meine Promotion zu diesem hochinteressanten Thema anfertigen zu dürfen. Neben der wertvollen fachlichen Betreuung vor Ort bin ich auch für die Ermöglichung der Weiterbildung auf zahlreichen Fachkonferenzen sehr dankbar.

Das Korreferat für diese Arbeit übernahm Herr Prof. Dr. Ulrich Giese. Ihm gilt mein herzlicher Dank dafür. Herrn Prof. Dr. Clemens Walther bin ich sehr dankbar dafür, dass er als Drittprüfer für diese Arbeit fungiert.

Den Projektpartnern des EURAMET-Projektes IND56 Q-AIMDS danke ich für die freundliche Zusammenarbeit. Vielen Dank insbesondere an Frau Dr. Beatrix Pollakowski von der Arbeitsgruppe 7.24 Röntgen- und IR-Spektrometrie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin unter der Leitung von Herrn Dr. Burkhard Beckhoff für die Durchführung der NEXAFS- und RFA-Messungen am BESSY II.

Für die Möglichkeit, meine TOF-SIMS-Messungen am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover durchführen zu können, danke ich Herrn Prof. Dr. Clemens Walther. Mein besonderer Dank gilt auch Frau Linda Hamann für die gemeinsamen Messtage in sehr angenehmer Arbeitsatmosphäre, die stetige Hilfsbereitschaft und die fachlichen Diskussionen.

Bei der Fachabteilung Analytische Chemie, Referenzmaterialien, Fachbereich 1.10 Biophotonik der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin, namentlich Dr. Thomas Behnke und Dr. Ute Resch-Genger, bedanke ich mich für die freundliche, aktive Zusammenarbeit bei der Suche nach einem geeigneten Farbstoff für meine Polymerschichten.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Santhana Eswara Moorthy und Herrn Dr. Yves Fleming vom CRP Gabriel Lippmann, Département Science et Analyse des Matériaux in Luxemburg für die Kooperation und die einzigartige Möglichkeit der Durchführung von SIMS-SPM-Messungen bedanken.

Herrn Dennis Kliem danke ich für die Kratertiefenmessungen am Konfokalmikroskop am Laboratorium für Nano- und Quantenengineering der Leibniz Universität Hannover.

Nicht unerwähnt bleiben soll auch ein Dank an alle Studenten, die ihre Bachelor- oder Masterarbeiten bzw. Forschungspraktika unter meiner Betreuung anfertigten: Kristin Kirchberg, Marvin Peter, Rebecca Roberg, Tarek Mohamed und Julia Schubert.

Nicht zuletzt möchte ich den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Analytik ganz herzlich für die kollegiale Zusammenarbeit, die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen und Tipps sowie die schöne gemeinsame Zeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	10
2 Theoretische Grundlagen.....	14
2.1 Stand der Forschung zum Thema polymere Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik.....	14
2.2 Strahlenhärtende Lackformulierungen.....	18
2.3 Füllstoffe und Additive.....	21
2.4 Dispergiermethoden.....	24
2.5 Applikationsmethoden.....	26
2.6 Verwendete Analysemethoden.....	27
2.6.1 (LA-)ICP-MS.....	28
2.6.2 SIMS und SIMS-SPM.....	31
2.6.3 μ -RFA und Synchrotron-RFA.....	37
2.6.4 NEXAFS.....	40
3 Silberhaltige polymere Standards.....	44
3.1 Einleitung.....	44
3.2 Präparation der Schichtsysteme.....	45
3.2.1 Ansatz der Lackformulierungen.....	45
3.2.2 Applikation mittels Rakeltechnik.....	50
3.2.3 Applikation mittels Rotationsbeschichtung.....	51
3.3 Charakterisierung der Schichtsysteme.....	53
3.3.1 Quantifizierung der Elementgehalte.....	53
3.3.2 Schichtdickenbestimmungen.....	58
3.3.3 Homogenitätsprüfungen.....	60
4 Aluminium-, eisen- und magnesiumhaltige Schichtsysteme.....	68
4.1 Einleitung.....	68
4.2 Präparation der Schichtsysteme.....	69
4.2.1 Ansatz der Lackformulierungen.....	71

4.2.2 Applikation mittels Rakeltechnik	76
4.3 Charakterisierung der Schichtsysteme	77
4.3.1 Quantifizierung der Elementgehalte	77
4.3.2 Schichtdickenbestimmungen	79
4.3.3 Homogenitätsprüfungen	83
4.3.4 RFA-Messungen am BESSY II	97
4.3.5 NEXAFS-Messungen am BESSY II	102
5 TOF-SIMS-Messungen an lithiumhaltigen Multischichtsystemen	106
5.1 Einleitung	106
5.2 Präparation der Schichtsysteme	109
5.2.1 Ansatz der Lackformulierungen	109
5.2.2 Applikation mittels Rotationsbeschichtung	110
5.3 Charakterisierung der Schichtsysteme	113
5.3.1 Analyse mittels LA-ICP-MS	113
5.3.2 Analyse mittels TOF-SIMS	116
6 Untersuchungen zur Co-Flokkulation von Füllstoffen in der Polymermatrix	133
6.1 Einleitung	133
6.2 Co-Flokkulation bei festen Füllstoffen	134
6.2.1 Präparation der Schichtsysteme	134
6.2.2 Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA	142
6.3 Co-Flokkulation bei Ölstandards als Füllstoffen	148
6.3.1 Präparation der Schichtsysteme	148
6.3.2 Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS	150
7 Beiträge zur Homogenitätsoptimierung aluminiumhaltiger polymerer Schichtsysteme ...	152
7.1 Einleitung	152
7.2 Präparation der Schichtsysteme	153
7.2.1 Einsatz unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive	153
7.2.2 Einsatz vordispersierter Aluminiumoxid-Füllstoffe	155
7.2.3 Einsatz eines oberflächenmodifizierten Aluminiumoxides	156

7.3 Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA	156
7.3.1 Einsatz unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive.....	157
7.3.2 Einsatz vordispersierter Aluminiumoxid-Füllstoffe	158
7.3.3 Einsatz eines oberflächenmodifizierten Aluminiumoxides	160
8 Einbau von Farbstoffen in polymere Schichtsysteme	163
9 Zusammenfassung und Ausblick	166
10 Literaturverzeichnis.....	173
11 Anhang.....	185
11.1 Abkürzungsverzeichnis.....	185
11.2 Weitere Tabellen und Messdaten	187
11.3 Lebenslauf	198

1 Einleitung

Für die präzise und richtige Quantifizierung von Elementgehalten mittels festkörperspektroskopischer Analysenverfahren ist stets eine möglichst genaue Kalibrierung mit Referenzmaterialien geboten. Dabei ist von großer Bedeutung, dass die Eigenschaften der Referenzmaterialien denen der zu analysierenden Proben angepasst sind. Hier spielen je nach Analysetechnik vielfältige Eigenschaften wie der Aggregatzustand, die Zusammensetzung der Analyten und der Probenmatrix, die Dichte, die Schichtdicke und die Homogenität sowie mitunter auch die Bindungsformen der Analyten eine wichtige Rolle. Die Richtigkeit der Messergebnisse hängt daher in entscheidender Weise von der Verfügbarkeit und Qualität geeigneter Referenzmaterialien ab.

Referenzmaterialien können nicht nur als Kalibrierstandards für bestehende, bereits etablierte Analysenmethoden, sondern darüber hinaus auch zur Validierung und Optimierung neuer Messtechniken und zur Verbesserung von Auswertemodellen für die Quantifizierung von Analyten verwendet werden. Dies gilt insbesondere für neue Messtechniken, welche als Alternative zur Kalibrierung mit Referenzstandards auch die Möglichkeit der standardfreien quantitativen Analyse auf der Grundlage von Fundamentalparametermodellen bieten. Ferner werden Referenzmaterialien in analytischen Laboratorien häufig im Rahmen von Qualitätskontrollen, für die Ermittlung von Messunsicherheiten sowie für Vergleichsmessungen zwischen verschiedenen Laboratorien in Ringversuchen eingesetzt.

Bei der Analyse von Flüssigkeiten stellt die Verfügbarkeit und Qualität von Standards üblicherweise keine große Herausforderung dar, da verschiedenste Flüssigstandards kommerziell erhältlich sind und auch deren Matrix einfach und schnell angepasst werden kann. Anders gestaltet sich die Situation bei der orts aufgelösten Elementanalytik an festen Proben mit leichten, organischen Matrices. Als Beispiele für in diesem Zusammenhang genutzte Messtechniken sind die zwei- und dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (2D- und 3D- μ -RFA), die Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS bzw. XANES), die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und die Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) zu nennen.

Eine Polymermatrix bietet sich einerseits bei Kalibrierstandards für derartige Analysen von Proben, die ebenfalls eine polymere bzw. leichte, organische Matrix besitzen, an. Die An-

wendungsfelder sind hier vielfältig und reichen beispielsweise von humanen, pflanzlichen oder tierischen Gewebeproben über Automobillacke, verschiedenste Kunststoffbeschichtungen, historische Gemälde und Lebensmittel bis hin zu Implantatmaterialien und anderen Medizinprodukten. Andererseits bietet eine Polymermatrix auch für die Validierung und Optimierung neuer Messtechniken Vorteile wie die Vermeidung von Störungen oder Interferenzen. So sind hier zum Beispiel Linienüberlagerungen in der Röntgenfluoreszenzanalyse oder isobare Überlagerungen in der Massenspektrometrie selten, da die Massendifferenz zwischen den Analytelementen und den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der Polymere meist groß ist.

Für 3D-Messtechniken, die die Generierung von tiefenaufgelösten Informationen über die Elementverteilung in Proben ermöglichen, werden außerdem Multischichtstandards benötigt, deren Zusammensetzungen, insbesondere in Bezug auf die Analytgehalte, mit der Tiefe variieren.

Geeignete zertifizierte polymere Ein- und Multischicht-Referenzsysteme sind von den Herstellern von Referenzmaterialien wie der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) und dem National Institute of Standards and Technology (NIST) bisher kaum erhältlich.

Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Dissertation mit der Präparation und Charakterisierung polymerer Ein- und Mehrschichtsysteme mit definierten Gehalten ausgewählter Analyten als Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik. Ziel war es dabei, deren Einsatz in unterschiedlichen Messtechniken wie der RFA, der SIMS, der LA-ICP-MS und der NEXAFS zu ermöglichen. Die präparierten Referenzmaterialien unterscheiden sich daher unter anderem im Hinblick auf die folgenden Parameter: Aufbau der Schichtsysteme (Mono- oder Multischichtsystem), Anzahl und Abfolge der Einzelschichten, Schichtdicken, Substratmaterialien, Wahl der Analytelemente, Analytspezies, Analytgehalte und Homogenität. Aufgrund dieser unterschiedlichen Anforderungen an die Eigenschaften wurden die Präparationsverfahren für die verschiedenen Probensysteme jeweils variiert und optimiert. Zudem unterscheiden sich auch die jeweils angewendeten Analyseverfahren; darunter ICP-OES, ICP-MS, μ -RFA, REM-EDX, LA-ICP-MS, SIMS, SIMS-SPM, NEXAFS und Synchrotron-RFA. Allen Probensystemen gemein ist, dass ihre polymere Matrix auf einem UV-strahlenhärtenden Lacksystem basiert, welches für die Herstellung der Schichtsysteme be-

sonders geeignet ist und sich bereits in vorangegangenen Forschungsarbeiten bewährt hatte (SCHAUMANN 2011, SCHWARTZE 2013).

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit wurde thematisch in die Kapitel 3 bis 8 gegliedert. Das erste dieser sechs Kapitel befasst sich mit der Präparation und Charakterisierung silberhaltiger Polymerschichten. Grund ist der unter anderem im Zusammenhang mit der Entwicklung silberbeschichteter Implantatmaterialien entstandene Bedarf an der Entwicklung polymerer Referenzmaterialien mit Gehalten verschiedener Silberspezies im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - bis Gew.-%-Bereich. Diese wurden unter Einsatz verschiedener silberhaltiger Füllstoffe und Dispergiertechniken präpariert und im Hinblick auf ihre Silbergehalte und unerwünschte Verunreinigungen, ihre Schichtdicken und ihre Homogenität charakterisiert.

Durch einen ähnlichen aktuellen Hintergrund motiviert ist ein weiteres Thema dieser Arbeit. Das Projekt IND56 Q-AIMDS der EURAMET (European Association of National Metrology Institutes) befasst sich mit der (Weiter-)Entwicklung und Optimierung von orts aufgelösten Techniken für die Festkörperelementanalytik an dünnen Schichten im Zusammenhang mit Implantatmaterialien und weiteren Medizinprodukten. Für dieses Projekt wurden insgesamt 25 verschiedene polymere Schichtsysteme mit aluminium-, eisen- und magnesiumhaltigen Füllstoffen präpariert, welche sich im Hinblick auf folgende Parameter unterscheiden: Analytelemente, Analytspezies, Analytgehalte, Homogenität, Anzahl der Schichten und Schichtabfolge. Die Charakterisierung aller Proben erfolgte unter Einsatz der folgenden Analystechniken: ICP-OES, Lichtmikroskop, μ -RFA, LA-ICP-MS, SIMS-SPM, NEXAFS und Synchrotron-RFA.

In einer vorangegangenen Forschungsarbeit wurde die Vermutung aufgestellt, dass es bei lithiumhaltigen polymeren Multischichtsystemen zu einer Diffusion des Lithiums innerhalb der Proben kommen kann (SCHWARTZE 2013). Um dies eingehend zu prüfen, wurden in dieser Arbeit über einen Zeitraum von knapp 15 Monaten mehrere identische Multischichtsysteme aus alternierend lithiumhaltigen und lithiumfreien Polymerschichten präpariert. Anschließend folgte die Tiefenprofilierung mittels TOF-SIMS, um zu prüfen ob in Abhängigkeit des Probenalters Diffusionseffekte des Lithiums nachweisbar sind.

Ein kritischer Faktor bei den polymeren Schichten mit Analytgehalten im Gew.-%-Bereich ist oftmals die Homogenität der Analyten innerhalb der Matrix. Sie besitzt eine große Bedeu-

tung für die Qualität der Referenzmaterialien und deren Verwendbarkeit insbesondere für Analysetechniken mit hoher Ortsauflösung. Zugleich ist das Erreichen einer homogenen Elementverteilung oftmals schwierig vorherzusagen und zu realisieren und beansprucht daher viel Beachtung sowohl bei der Präparation als auch bei der Charakterisierung. Aus diesem Grund liegt das Hauptaugenmerk der Kapitel 6 und 7 dieser Arbeit auf der Homogenität verschiedener polymerer Referenzmaterialien.

Kapitel 6 beschäftigt sich zunächst mit der sogenannten Co-Flokkulation, die häufig dann auftritt und zu einer besonders schlechten Homogenität führt, wenn mehrere Füllstoffe zusammen in derselben Lackmischung vorliegen. Am Beispiel von Eisen(III)-oxid und Kupfer(II)-oxid wurde die Wirkung verschiedener Einflussfaktoren auf die Co-Flokkulation und damit die Homogenität der festen Füllstoffe studiert. Dabei handelt es sich zum einen um unterschiedliche Dispergiertechniken, darunter eine Ultra-Turrax-Dispergiereinheit, ein Ultraschallprozessor, Glasmahlkugeln sowie eine Planetenkugelmühle mit Zirkoniumdioxidmahlkugeln unterschiedlicher Größen. Außerdem wurden die Wirkungen einiger Netz- und Dispergieradditive auf die Homogenität der Analyten analysiert. Ferner befasste sich ein weiteres Unterkapitel mit der Frage, ob eine Co-Flokkulation nicht nur bei festen Füllstoffen, sondern auch beim Vorliegen geringer Analytgehalte im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich auf der Basis von metallorganischen Ölstandards auftritt.

Aluminiumoxid ist ein Beispiel für einen häufig eingesetzten, jedoch schwierig zu dispergierenden Füllstoff. Kapitel 7 dieser Arbeit befasst sich daher gezielt mit der Optimierung der Homogenität aluminiumhaltiger polymerer Referenzmaterialien. Dabei wurden mehrere Ansätze verfolgt: der Vergleich des Einflusses verschiedener Netz- und Dispergieradditive auf die Homogenität von herkömmlichem Aluminiumoxid-Nanopulver in den Lackmischungen, der Einsatz bereits vordispersierter Aluminiumoxid-Dispersionen in verschiedenen Trägermaterialien und schließlich die Verwendung eines oberflächenmodifizierten Aluminiumoxids.

Die Motivation zu dem letzten Teil dieser Dissertation entstand aufgrund der bei den meisten polymeren Multischichtsystemen sehr schwierig zu realisierenden Schichtdickenbestimmungen. Der Einbau eines geeigneten Farbstoffes in die Lackmischungen sollte den nötigen Zeit- und Ressourcenaufwand beim Ausmessen von Schichtdicken am Lichtmikroskop signifikant verringern und darüber hinaus die Messunsicherheiten reduzieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stand der Forschung zum Thema polymere Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik

Wie bereits in der Einleitung erläutert, sind Referenzmaterialien für die analytische Chemie von fundamentaler Bedeutung. Der Begriff Referenzmaterial (RM) wird durch den ISO-Leitfaden 30 wie folgt definiert: 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 Kalibration von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können“ (ISO-Leitfaden 30). Daneben existiert der Begriff des zertifizierten Referenzmaterials (ZRM). Hierbei handelt es sich um ein „Referenzmaterial mit einem Zertifikat, in dem unter Angabe der Unsicherheit und des zugehörigen Vertrauensniveaus ein oder mehrere Merkmalswerte mit Hilfe eines Ermittlungsverfahrens zertifiziert sind, das die Rückverfolgbarkeit der Werte auf eine genaue Realisierung der Einheit ermöglicht“ (ISO-Leitfaden 30). Diese Merkmalswerte können unterschiedlicher Art sein; in der Elementanalytik ist meist vor allem die Konzentration bestimmter Elemente entscheidend. Die Zertifizierung kann beispielsweise unter Anwendung eines Ringversuches mit vergleichenden Messungen in unabhängigen, qualifizierten Laboratorien und/oder mit mehreren validierten, auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhenden Analysenverfahren erfolgen.

Wichtig ist, dass die Merkmalswerte der Referenzmaterialien genau definiert, langzeitstabil und außerdem, sofern kein Gradient gewünscht ist, homogen über das Material verteilt sind. Wie schon erwähnt, müssen die Eigenschaften der Referenzmaterialien dem jeweiligen Analysenproblem angepasst sein. Die Anpassung der Matrix spielt dabei eine entscheidende Rolle, um Matrixeffekte zu vermeiden bzw. zu minimieren. Dabei handelt es sich um Störeffekte durch Begleitkomponenten der Probe, die dazu führen können, dass trotz gleicher Analytgehalte unterschiedliche Messsignale erhalten werden. Im Falle röntgenspektroskopischer Analysenverfahren sind hier beispielsweise die Absorption der ein- und ausgehenden Röntgenstrahlung und die Sekundäranregung durch schwerere Elemente zu nennen.

Namhafte Einrichtungen, die sich mit der Entwicklung, der Zertifizierung und dem Vertrieb von Referenzmaterialien befassen, sind in Deutschland die Bundesanstalt für Materialfor-

schung und -prüfung (BAM) und international das National Institute of Standards and Technology (NIST), das europäische Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) sowie das Laboratory of the Government Chemist (LGC). Sie vertreiben verschiedenste flüssige, feste und auch gasförmige Referenzmaterialien mit diversen zertifizierten Eigenschaften. Zertifizierte polymere Ein- und Multischichtsysteme mit definierten Elementgehalten für den Einsatz als Referenzmaterialien für festkörperspektroskopische Analysenverfahren sind jedoch bisher nur sehr eingeschränkt verfügbar.

Die BAM vertreibt das zertifizierte Referenzmaterial BAM-H010 für Röntgenfluoreszenzanalysen, welches auf einem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) basiert und zertifizierte Gehalte der Elemente Blei, Brom, Cadmium und Chrom im oberen $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich enthält. Neben diesen vier Elementen sind jedoch keine weiteren zertifiziert und sie sind zudem nur in einer einzigen Gehaltsstufe erhältlich, sodass z.B. das Erstellen einer Kalibrierreihe nicht möglich ist. Die Standards sind mit 1–6 mm relativ dick und es existieren keine Multischichten für die tiefenaufgelöste Analyse. Zudem bestehen gewisse Probleme in Bezug auf die Langzeitstabilität, weshalb der Gehalt des zusätzlich enthaltenen Quecksilbers nicht zertifiziert werden konnte. Bei längerer Bestrahlung mit Röntgenstrahlung wurden deutliche Schädigungen des Referenzmaterials beobachtet, welche u.a. mit einer Verfärbung (vgl. Abb. 2.1) sowie Verminderungen der gemessenen Analytintensitäten einhergehen (BAM 2015b, BAM 2015c).

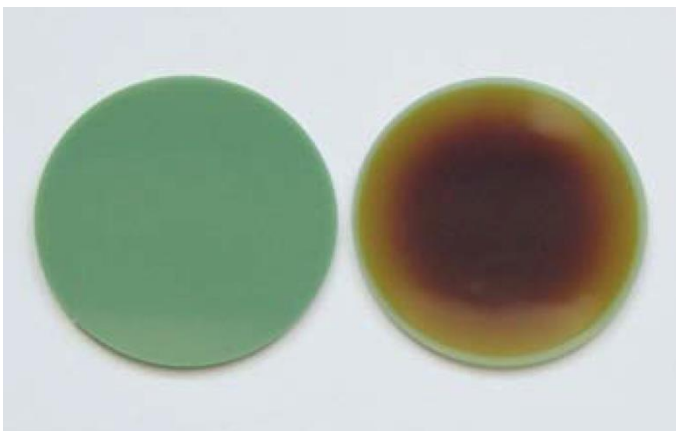


Abb. 2.1: Unbestrahlter (links) und mit Röntgenstrahlung bestrahlter (18 h bei einer Dosisleistung von ca. $380 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$; rechts) Probenkörper des zertifizierten Referenzmaterials BAM-H010 (BAM 2015b).

Das NIST vertreibt unter der Bezeichnung NIST SRM 2569 Standardreferenzmaterialien, die

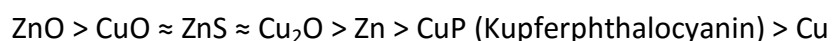
aus dünnen Lackfilmen mit zertifizierten Bleigehalten bestehen. Sie sind ca. 20–45 μm dick und existieren mit zwei verschiedenen Pb-Gehalten ($85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $314 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Die Nachteile sind hier, dass es nur den Analyten Blei sowie auch hier keine Multischichten gibt und dass das Blei zudem relativ inhomogen verteilt ist. Es sind Bleipartikel im Lack enthalten, aufgrund derer eine minimale Messfläche von $0,75 \text{ mm}^2$ empfohlen wird, was einem Anregungsstrahldurchmesser von $0,98 \text{ mm}$ entspricht (NIST 2015).

BAM-L101 ist ein Multischichtstandard aus alternierenden TiO_2 - und SiO_2 -Schichten, der von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung angeboten wird. Hier handelt es sich jedoch um die reinen Oxidschichten ohne Polymermatrix. Die Schichten sind zudem mit ihrer Dicke von 100 nm nur für wenige Messtechniken geeignet und es sind auch hier keine weiteren Analyten außer Titan und Silicium verfügbar. Ein weiterer Multischichtstandard ist BAM-L200, ein anorganisches Schichtsystem aus den Verbindungen GaAs, $\text{Al}_{(0,70)}\text{Ga}_{(0,30)}\text{As}$ und $\text{In}_{(0,20)}\text{Ga}_{(0,80)}\text{As}$. Es handelt sich allerdings um einen Querschnitt des Schichtsystems, dessen nanoskaliges Streifenmuster nur für die Prüfung der lateralen Auflösung von Oberflächenanalysetechniken entwickelt wurde (BAM 2015c).

Es besteht demnach weiterhin Bedarf an der Entwicklung von für die Festkörperelementanalytik geeigneten Referenzmaterialien aus Ein- und Multischichtsystemen, welche auf polymeren Matrices basieren und definierte, homogen verteilte Gehalte ausgewählter Elemente besitzen. Die Dissertationen von SCHAUMANN 2011 und SCHWARTZE 2013 befassten sich bereits mit diesem Forschungsthema.

SCHAUMANN erprobte verschiedene Matrices für polymere Referenzmaterialien. Zunächst präparierte sie unter Zuhilfenahme eines Innenmischers sowie einer hydraulischen Presse Multischichtsysteme aus Mischungen von Oxiden und Carbonaten der Elemente Silicium, Calcium, Zink, Eisen, Bismut und Zirkonium in einem EPDM-(Ethylen-Propylen-Dien-)Kautschuk. Die Systeme bestanden aus fünf Einzelschichten mit Schichtdicken im unteren Mikrometerbereich und wurden für die Validierung eines Quantifizierungsmodells für die 3D- μ -RFA entwickelt. Der Einsatz des EPDM-Kautschuks als Matrixmaterial besaß jedoch einige Nachteile, darunter vor allem eine schlechte Reproduzierbarkeit und einen sehr hohen geräte-technischen Aufwand bei der Präparation (SCHAUMANN 2011).

Als besser geeignetes Polymer erwies sich ein UV-strahlenhärtendes Lacksystem auf Acrylatbasis. Es wurde für die Herstellung von Referenzmaterialien zur Validierung der 3D- μ -XANES verwendet, wobei zwei- bis dreischichtige Systeme mit den Analyten Kupfer und Zink in Form der Füllstoffe Kupfer(II)-oxid, Kupfer(I)-oxid, Zinkoxid und Zinksulfid präpariert wurden. Beim Test verschiedener Dispergiermethoden wirkte sich insbesondere die Verwendung eines Ultraschallprozessors vorteilhaft auf die erzielte Homogenität aus. Unter Verwendung eines Automatischen Filmaufziehgerätes war zudem eine reproduzierbare Applikation der Schichten möglich. Mittels μ -RFA wurde festgestellt, dass die Homogenität der Analytverteilungen in den Schichten von der Füllstoffspezies und deren Primärpartikelgröße abhängt. Folgende Reihe der Ordnung nach der Homogenität, beginnend mit dem am homogensten verteilten Füllstoff, wurde ermittelt (SCHAUMANN 2011):



Auf die Forschungsergebnisse von SCHAUMANN aufbauend, wurde die Entwicklung der polymeren Referenzmaterialien mit dem UV-strahlenhärtenden Lack von SCHWARTZE weiter verfolgt. Ihm gelang eine Optimierung des Präparationsverfahrens an verschiedenen Stellen. Zum einen wurden zwei Lacke unterschiedlicher Viskositäten gemischt, um das Fließverhalten sowohl bei der Applikation mittels Automatischem Filmaufziehgerät zu verbessern als auch die Applikation von Schichtdicken $< 10 \mu\text{m}$ mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens zu ermöglichen. Zusätzlich zur Dispergierung mittels Ultraschallprozessor wurde eine Ultra-Turrax-Dispergiereinheit eingesetzt, wodurch die Homogenität verbessert werden konnte. Letztere konnte zudem unter gleichzeitiger Vereinfachung des Präparationsverfahrens weiter erhöht werden, indem metallorganische Einzelementstandards auf Ölbasis anstelle fester Füllstoffe verwendet wurden. Diese Ölstandards eignen sich jedoch nur für die Präparation von Analytgehalten im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich (SCHWARTZE 2013).

Im Hinblick auf die Anwendung als Referenzmaterialien für die Analystechniken 3D- μ -RFA, LA-ICP-MS und TOF-SIMS präparierte SCHWARTZE Schichtsysteme mit unterschiedlichen Eigenschaften. Es wurden sowohl Ein- als auch Mehrschichtsysteme mit bis zu elf Einzelschichten (vgl. Abb. 2.2) präpariert.

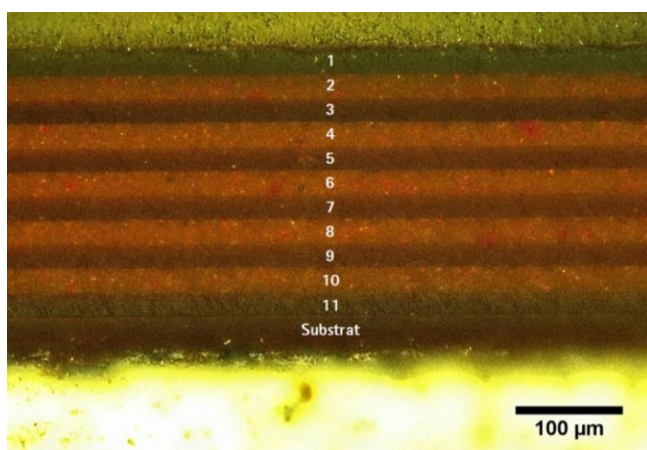


Abb. 2.2: Lichtmikroskop-Aufnahme des in Epoxidharz eingebetteten Querschnittes eines von SCHWARTZE präparierten Multischichtsystems mit 11 Einzelschichten, welche alternierend die Füllstoffe Fe_2O_3 und Cu_2O enthalten (SCHWARTZE 2013).

Einige der Ergebnisse der vorangegangenen Arbeiten wiesen auf noch bestehenden Forschungs- und Optimierungsbedarf hin. So stieß SCHWARTZE beispielsweise bei dem einzigen bisher präparierten System mit zwei Füllstoffen in derselben Lackmischung auf deutlich verschlechterte Homogenitäten, welche auf eine sogenannte Co-Flokkulation zurückgeführt werden können. Auch bei anderen Analyten, insbesondere in Form von festen Füll-

stoffen, könnte die Homogenität noch weiter optimiert werden. Ferner fand sich ein erster Hinweis auf mögliche die Langzeitstabilität beeinträchtigende Diffusionseffekte von Lithium in polymeren Multischichtsystemen (SCHWARTZE 2013).

2.2 Strahlenhärtende Lackformulierungen

In diesem Kapitel sowie in den folgenden Kapiteln Kapitel 2.3 bis 2.5 werden einige für das Verständnis der experimentellen Arbeiten dieser Dissertation wichtige theoretische Grundlagen erläutert. Eine ausführliche Abhandlung dieser Themen findet sich darüber hinaus bereits in SCHWARTZE 2013, zum Teil in SCHAUMANN 2011 sowie in MOHAMED 2013 und SCHUBERT 2015.

UV-strahlenhärtende Lacke sind eine spezielle Art von Lacksystemen, deren Aushärtung nicht durch physikalische Trocknung, sondern durch chemische Härtung erfolgt. Ihre besondere Eignung für den Einsatz als polymere Matrix für die Referenzmaterialien in dieser Arbeit ergibt sich dadurch, dass sie praktisch lösemittelfrei sind, gut im Labormaßstab handhabbar sind und eine Präparation von Multischichtsystemen ermöglichen. Für die Applikation von mehr als einer Lackschicht übereinander muss gewährleistet werden, dass jede Einzelschicht irreversibel aushärtet. Bei physikalisch trocknenden, lösemittelhaltigen

Lacken wäre dies nicht möglich, da keine Vernetzungsreaktion stattfindet und es durch das enthaltene Lösemittel bei der Präparation mehrerer Schichten zur Wiederauflösung bereits applizierter Schichten und somit zur Durchmischung der Schichten kommen würde. Ein weiterer entscheidender Vorteil der lösemittelfreien Formulierung ist die Tatsache, dass sich die Gesamtmasse der Lackmischungen und somit auch der Massenanteil von zugegebenen Analyten während des gesamten Präparationsvorganges sowie darüber hinaus auch bei längerer Lagerung praktisch nicht ändert.

Die Bestandteile einer typischen lösemittelfreien UV-strahlenhärtenden Lackformulierung bilden oligomere Bindemittelharze (Filmbildner), reaktive Monomere (Reaktivverdünner), Fotoinitiatoren und ggf. Additive sowie Pigmente und Füllstoffe. Die oligomeren Bindemittelharze verfügen meist über einen hohen Anteil an ungesättigten Kohlenstoff-Doppelbindungen, an denen die Vernetzungsreaktion stattfinden kann. Die häufig eingesetzten strahlenhärtenden Acrylatharze besitzen endständige Acryloyl-Gruppen, welche an Polyester-, Polyether, Epoxid- und/oder Polyurethan-Gerüste gebunden sind (vgl. schematische Darstellung in Abb. 2.3) (BROCK ET AL. 2000).

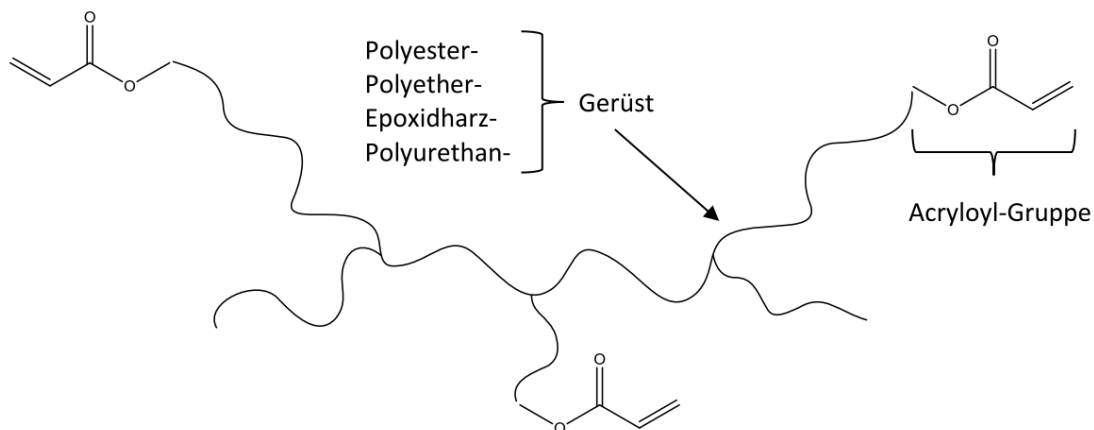


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Struktur eines strahlenhärtenden Acrylatharzes (BROCK ET AL. 2000).

Da diese verwendeten Filmbildner üblicherweise eine hohe Viskosität aufweisen, können den Lackmischungen je nach gewünschter Verarbeitungviskosität variable Anteile der sogenannten Reaktivverdünner hinzugefügt werden. Auf diese Weise kann eine ähnliche Viskosität wie bei lösemittelhaltigen Lacken erreicht werden. Bei den Reaktivverdünnern handelt es sich um monomere, flüssige Acrylsäureester wie beispielsweise Hexandioldi-

acrylat (HDDA) und Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA), deren Strukturformeln in Abbildung 2.4 dargestellt sind.

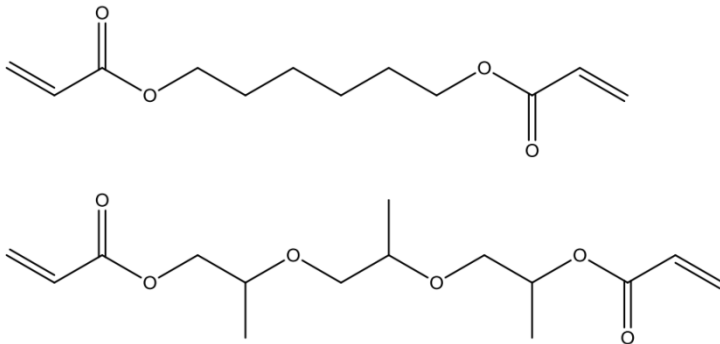


Abb. 2.4: Strukturformeln der Reaktivverdünner HDDA (oben) und TPGDA (unten).

Fotoinitiatoren initiieren die Aushärtungsreaktion, indem sie unter Einwirkung von UV-Strahlung Radikale bilden. Bei dem auch in den in dieser Arbeit verwendeten Lackmischungen enthaltenen Benzophenon geschieht dies durch α -Spaltung, d.h. Spaltung der Bindung direkt neben der Carbonylgruppe (Abb. 2.5), ausgelöst durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge um ca. 365 nm (BROCK ET AL. 2000, SCHWARTZE 2013).

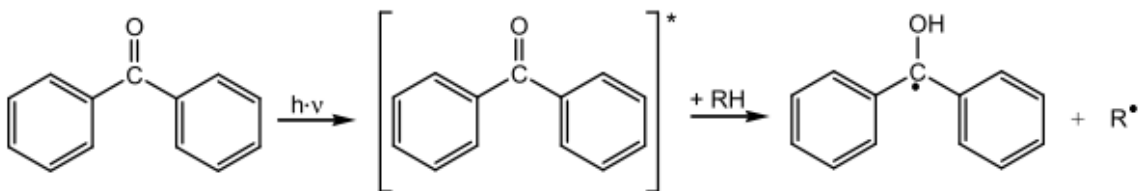


Abb. 2.5: Photolyse des Fotoinitiators Benzophenon unter Radikalbildung (SCHAUMANN 2011).

Der Radikalbildung des Fotoinitiators folgt die radikalische Polymerisation, die die Grundlage der strahleninduzierten Aushärtung der Lackmischungen bildet. Sie umfasst die drei Teilreaktionen des Kettenstarts (Initiation), des Kettenwachstums (Propagation) und des Kettenabbruchs (Termination); schematisch dargestellt in Abbildung 2.6. Durch die wiederholte Anbindung von Radikalen an ungesättigte Kohlenstoff-Doppelbindungen der in den Lackmischungen enthaltenen Monomere oder Oligomere kommt es zur umfassenden Vernetzung des Polymers. Die Reaktion zweier Radikale miteinander führt dabei zu einer Kettenabbruchsreaktion. Möglich ist daher auch die Inhibierung der Polymerisation durch den Luftsauerstoff als Biradikal, weshalb die UV-Aushärtung in dieser Arbeit stets unter Argon-Schutzgasatmosphäre ausgeführt wurde (SCHWARTZE 2013, BROCK ET AL. 2000).

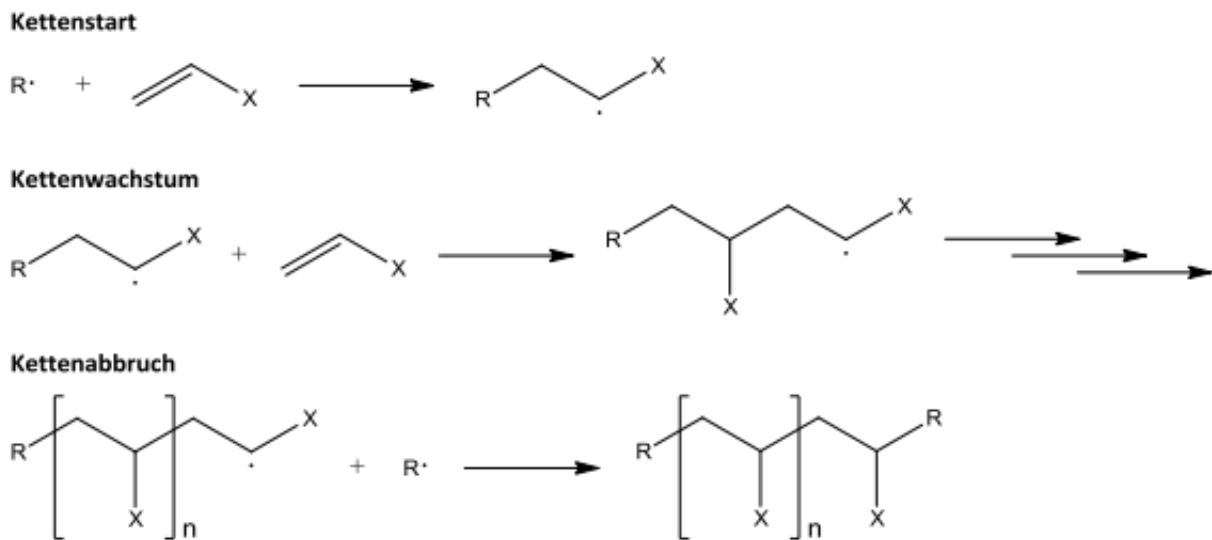


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation (SCHWARTZE 2013).

2.3 Füllstoffe und Additive

Gemäß DIN 55943 („Farbmittel – Begriffe“) wird bei der Bezeichnung von festen Verbindungen, die Lackmischungen zugegeben werden, zwischen den Begriffen Füllstoffe und Pigmente unterschieden. Beide sind – im Gegensatz zu Farbstoffen – im umgebenden Medium unlöslich, wobei Pigmente „als Farbmittel oder wegen ihrer korrosionshemmenden, magnetischen, elektrischen oder elektromagnetischen Eigenschaften“ und Füllstoffe „zur Vergrößerung des Volumens, zur Erzielung oder Verbesserung technischer Eigenschaften und/oder zur Beeinflussung optischer Eigenschaften“ eingesetzt werden (DIN 55943, SOMBORN 2002). So wird beispielsweise Aluminiumoxid in der Lackindustrie häufig als Füllstoff eingesetzt, wohingegen Eisenoxide eher als farbgebende Pigmente Verwendung finden. Diese Anwendungszwecke sind jedoch für die vorliegende Arbeit nicht bzw. nur von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend ist stattdessen die Erzielung bestimmter Analytgehalte. Daher wird in dieser Arbeit vereinfachend stets die Bezeichnung Füllstoff verwendet, womit alle zu diesem Zweck eingesetzten festen Stoffe sowie auch metallorganische Ölstandards gemeint sind.

Neben Füllstoffen werden Lacken sehr häufig Additive zugesetzt. Dabei handelt es sich laut DIN EN ISO 4618 („Beschichtungsstoffe – Begriffe“) um Substanzen, die „einem Beschichtungsstoff in kleinen Mengen zugesetzt [werden], um eine oder mehrere Eigenschaft(en) zu verbessern oder anders zu modifizieren“ (DIN EN ISO 4618). Diese Eigenschaften sowie die

Art der Substanzen können sehr unterschiedlich sein. Weiterhin muss die optimale Einsatzmenge jedes Additivs üblicherweise je nach Zusammensetzung der Lackformulierung, gewünschtem Effekt und Fragestellung in Versuchsreihen experimentell ermittelt werden (NANETTI 2009, SOMBORN 2003). Die Hersteller von Additiven geben jedoch meist Empfehlungen für die einzusetzenden Mengenbereiche an.

Die in dieser Arbeit verwendeten Additive gehören zu den Gruppen der Entschäumer, der Oberflächenadditive sowie der Netz- und Dispergieradditive. Entschäumer werden ihrem Namen entsprechend eingesetzt, um die Schaumbildung, die vor allem bei Dispergiervorgängen durch die Einarbeitung von Luft stattfindet, abzuschwächen bzw. im Optimalfall vollständig zu unterbinden. Entstandene Schaumbläschen werden mit Hilfe der Entschäumer an die Oberfläche transportiert und destabilisiert, sodass sie platzen und die eingeschlossene Luft entweichen kann (BROCK ET AL. 2000, SOMBORN 2003). Wichtig ist dies, um Störungen wie kleine Löcher, die sonst in den applizierten Lackschichten entstehen, zu verhindern.

Mit Oberflächenadditiven – häufig auch als Verlaufsmittel bezeichnet – lassen sich verschiedene Oberflächenstörungen beheben. Dazu zählen unter anderem ein schlechter Verlauf, eine unzureichende Untergrundbenetzung, Zugluftempfindlichkeit und Kraterbildungen (BROCK ET AL. 2000). In dieser Arbeit werden in einigen Fällen Oberflächenadditive eingesetzt, um die Oberflächenspannung bestimmter Lackmischungen zu reduzieren und damit die Oberflächenglätte zu erhöhen sowie die Bildung von Kratern zu verhindern.

Der Einsatz von Netz- und Dispergieradditiven spielt in dieser Arbeit bei der Erzielung möglichst homogener Verteilungen der Füllstoffe in der Polymermatrix eine wichtige Rolle. Diese Gruppe von Additiven kann in Lacken das Erreichen folgender Ziele vereinfachen: die Benetzung der Füllstoffoberflächen mit dem Bindemittel, die mechanische Zerkleinerung der Füllstoffagglomerate und -aggregate, die gleichmäßige Verteilung der Füllstoffteilchen sowie die Stabilisierung des dispergierten Zustandes (WINKLER 2010, SOMBORN 2003).

Füllstoffe, die in Lackmischungen eingebracht werden sollen, liegen meist nicht als einzelne Primärpartikel, sondern in Form von Aggregaten oder Agglomeraten vor. Bei Aggregaten handelt es sich um über gemeinsame Oberflächen sehr fest verbundene Primärteilchen. Der Begriff Agglomerat bezeichnet eine Ansammlung schwach gebundener Partikel und/oder Aggregate, in der die resultierende Oberfläche ähnlich der Summe der Oberflächen der ein-

zelen Bestandteile ist (DIN EN ISO 4618, NANETTI 2009). Die Größe von Agglomeraten kann dabei beachtlich sein und bis zu 100 µm und mehr betragen (NANETTI 2009, BROCK ET AL. 2000).

Das Ziel einer erfolgreichen Dispergierung ist das möglichst vollständige Zerteilen der Füllstoffagglomerate in Primärteilchen und Aggregate. Darüber hinaus muss der dispergierte Zustand anschließend stabilisiert werden, um die sogenannte Flokkulation zu verhindern. Hierbei bilden sich Füllstoffflokulate, die sich von den ursprünglichen Agglomeraten dadurch unterscheiden, dass ihre Hohlräume nicht mehr mit Luft, sondern mit dem Lacksystem gefüllt sind (NANETTI 2009, BROCK ET AL. 2000). Ein Sonderfall ist die sogenannte Co-Flokkulation, mit der die Flokkulation unterschiedlicher Füllstoffe zu gemeinsamen Flokkulaten bezeichnet wird. Begünstigt wird dies durch verschiedene Einflussfaktoren (vgl. auch Kapitel 6.1), darunter vor allem das Vorliegen ungleichnamiger Oberflächenladungen zweier Füllstoffe.

Die Wirkung der meisten Netz- und Dispergieradditive beruht vor allem darauf, dass sie eine grenzflächenaktive Tensid-Struktur mit sowohl polaren als auch unpolaren Enden aufweisen. Sie benetzen somit die Oberfläche der Füllstoffe und stabilisieren diese in der Polymermatrix. Ferner bewirken viele Netz- und Dispergieradditive eine Reduzierung der Viskosität. Bei den Mechanismen der Stabilisation lässt sich zwischen einer elektrostatischen, einer sterischen und einer elektrosterischen Stabilisierung der Partikel im Lack unterscheiden. Eine schematische Darstellung dieser Mechanismen zeigt Abbildung 2.7.

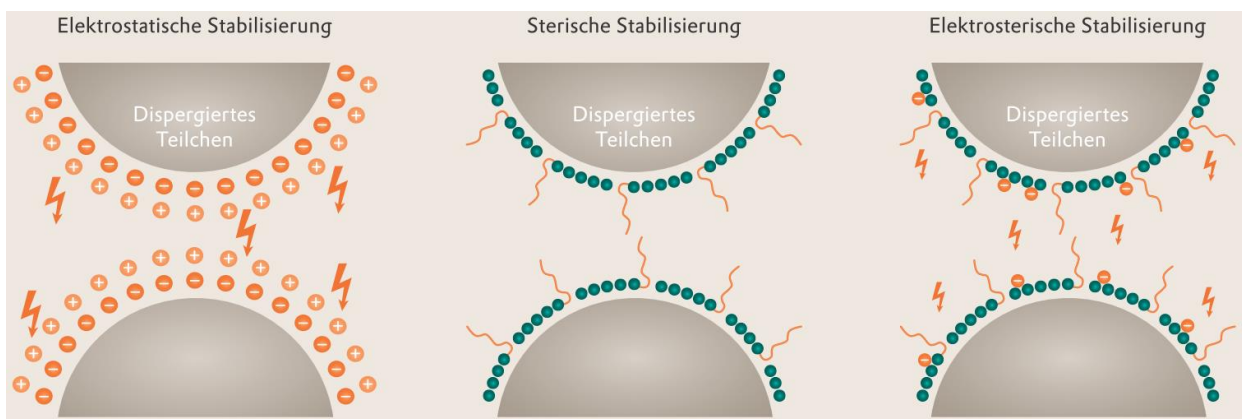


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Mechanismen der elektrostatischen, der sterischen und der elektrosterischen Stabilisation (TEGO 2015).

Die Stabilisierung durch rein elektrostatische Abstoßung kommt meist in wässrigen Lacksystemen zum Einsatz und beruht auf der Ausbildung gleichnamiger elektrischer

Oberflächenladungen der dispergierten Teilchen. Bei der sterischen Stabilisierung, deren Einsatz in hydrophoben Lackmischungen sinnvoll ist, ragen unpolare organische Molekülgruppen in das die Füllstoffe umgebende Medium hinein und sorgen für eine Stabilisierung aufgrund sterischer Abstoßung. Eine häufig sehr effektive Kombination beider Mechanismen bietet die elektrosterische Stabilisierung (SOMBORN 2003, TEGO 2015, BROCK ET AL. 2000, MÜLLER & POTTH 2003).

2.4 Dispergiermethoden

Zum Dispergieren von Lackmischungen kann auf eine Vielzahl von Dispergiergeräten, denen unterschiedliche Funktionsprinzipien zugrunde liegen, zurückgegriffen werden. Beispiele für in der Lackindustrie häufig eingesetzte Geräte sind Dissolver, Walzenstühle (Dreiwalzen), Knetter, Extruder und Kugelmöhlen. Davon eignen sich viele jedoch nicht oder nur bedingt für den Einsatz im kleinen Labormaßstab, insbesondere da oft ein Mindestvolumen von einigen hundert Millilitern benötigt wird. In dieser Arbeit wurden nur Lackmischungen mit Volumina von max. 60 ml angesetzt, welche unter Einsatz einer Ultra-Turrax-Dispergiereinheit, eines Ultraschallprozessors und einer Planetenkugelmühle dispergiert wurden.

Das Gerät ULTRA-TURRAX TUBE DRIVE CONTROL ist ein von der Firma IKA-WERKE GMBH & CO. KG (Staufen) vorrangig für die Probenvorbereitung bei chemischen Analysen entwickeltes kleines Tischgerät, das bereits in den Arbeiten von SCHAUMANN 2011 und SCHWARTZE 2013 für die Dispergierung von Füllstoffen in strahlenhärtenden Lackmischungen verwendet wurde. Auf die Antriebseinheit des Gerätes werden Einweg-Dispergiergefäße aufgesteckt. In deren Inneren befinden sich ein Rotor und ein Stator, die jeweils mit nach oben zeigenden „Zähnen“ versehen sind. Durch Rotation des Rotors mit bis zu 6000 min^{-1} entstehen im sogenannten Scherspalt zwischen Rotor und Stator starke Scherkräfte, die für eine Dispergierung sorgen (vgl. schematische Darstellung in Abb. 2.8 oben). Alternativ können Rotor und Stator auch entfernt werden, sodass nur ein Rührstab zurück bleibt. Werden nun einige 6 mm große Mahlkugeln aus Glas oder Edelstahl hinzugegeben, ist auch ein Mahlvorgang möglich (vgl. Abb. 2.8 unten).

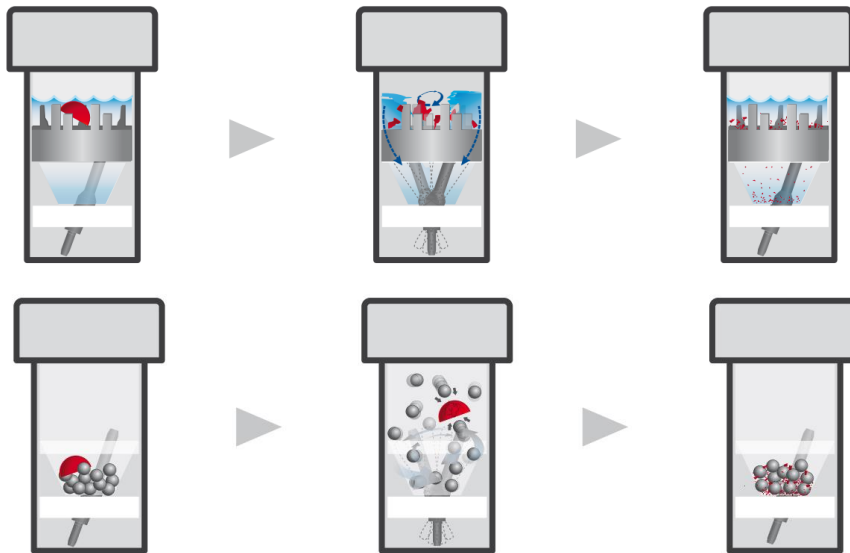


Abb. 2.8: Schematische Darstellungen des Dispergiergefäßes einer Ultra-Turrax-Dispergiereinheit mit Rotor und Stator (oben) bzw. mit Mahlkugeln (unten) (IKA-Werke GmbH & Co. KG 2015).

Die Verwendung der Ultra-Turrax-Dispergiereinheit erfolgte in dieser Arbeit häufig in Zusammenarbeit mit einem Ultraschallprozessor, indem dessen Sonotrode durch eine Membran in die Dispergiergefäße eingeführt wurde. Das Prinzip der Ultraschalldispergierung wird in der Literatur zur Verarbeitung von Lackmischungen wenig beschrieben, findet aber dennoch Anwendung (BITTMANN ET AL. 2009, SCHAUMANN 2011, POHL ET AL. 2004). Das Einbringen hochfrequenter Schallwellen in das flüssige Medium führt zu einem Effekt, der als Kavitation bezeichnet wird. Hierbei entstehen alternierend Hoch- und Niederdruckzyklen, die zur Entstehung und zur darauffolgenden Implosion kleinster Vakuubläschen führen. Dabei können kurzzeitig lokal sehr hohe Temperaturen und Drücke entstehen, welche wiederum zur Dispersion des Lacksystems beitragen (ASHOKKUMAR & MASON 2007, SCHAUMANN 2011).

In der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Planetenkugelmühle wird ein Mahlbecher mit Mahlkugeln und dem zu homogenisierenden Mahlgut befüllt und verschlossen. Der Mahlbecher rotiert um seine eigene Achse und zugleich in entgegengesetzter Richtung um eine zentrale Achse als Mittelpunkt einer Kreisbahn innerhalb der Planetenkugelmühle. Dabei entstehen u.a. Zentrifugal- und Corioliskräfte. Durch häufige Kontakte der Mahlkugeln mit den Füllstoffpartikeln wird aufgrund von Schlag-, Scher- und Druckkräften eine Zerkleinerung der Partikel bewirkt (SCHAUMANN 2011, JOHN & VOCK 1965).

Eine Möglichkeit, bereits während des Dispergiervorgangs – und nicht erst nach erfolgter Applikation und Aushärtung – einen ersten Hinweis auf die Güte der Dispergierung zu erhalten, bietet sich in der Verwendung eines sogenannten Grindometers. Nach DIN EN ISO 1524 kann damit die Mahlfeinheit bestimmt werden, indem ein Tropfen der Lackmischung auf dem Ende einer keilförmig verlaufenden Vertiefung eines Stahlkörpers aufgetragen und mit einem Schaber über die gesamte Länge ausgestrichen wird. Bei Anwesenheit größerer Partikel in der Lackmischung können dann streifen- oder punktförmige Spuren in der Vertiefung erkannt werden (DIN EN ISO 1524). Die Arbeit mit einem Grindometer ist jedoch stark von der subjektiven Beurteilung des Betrachters abhängig, weshalb die exakten Homogenitätsprüfungen in dieser Arbeit immer mittels festkörperspektroskopischer Analysemethoden an den ausgehärteten Polymerschichten erfolgten.

2.5 Applikationsmethoden

Die Applikation der flüssigen Lackmischungen kann mittels verschiedener Techniken erfolgen. Eine davon ist der auch als Rakeltechnik bezeichnete Vorgang, bei dem mit Hilfe einer in einem Automatischen Filmaufziehgerät eingespannten Spiralarakel ein dünner Film auf das Substrat gestrichen wird. Die Spiralarakel besteht aus einem Metallstab, der spiralförmig von einem Draht umwickelt ist (Abb. 2.9 links). Je nach Dicke dieses Drahtes sind unterschiedlich große Zwischenräume vorhanden. Wird die Spiralarakel über ein mit Lack benetztes Substrat gezogen, bleibt aufgrund dieser Zwischenräume somit ein Teil der Lackmischung auf dem Substrat zurück. Dadurch entstehen zunächst Streifen, die im Idealfall innerhalb kürzester Zeit vollständig zu einer ebenen Schicht zusammenfließen. Je nach Rakelgröße lassen sich auf diese Weise Schichtdicken im zwei- bis dreistelligen Mikrometerbereich erzeugen. Als Substrat können dabei unter anderem sogenannte Lackprüfkarten dienen, welche in der Industrie zur Qualitätskontrolle von Lacken, z.B. zur Prüfung der Deckkraft verwendet werden.

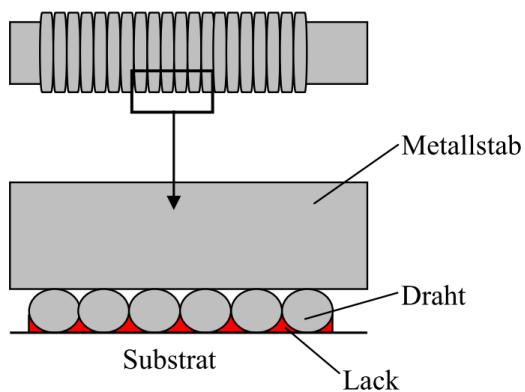


Abb. 2.9: Schematische Darstellung einer Spiralrakel (links; SCHAUMANN 2011), die in Verbindung mit einem Automatischen Filmaufziehgerät (rechts; BYK-GARDNER GMBH 2015o) eingesetzt wird.

Eine andere, ebenfalls in dieser Arbeit verwendete Applikatonsmethode, mit der sich noch dünnere Lackschichten applizieren lassen, ist das Rotationsbeschichtungsverfahren (engl. *Spin Coating*). Dessen Prinzip besteht darin, dass die flüssige Lackmischung in der Mitte eines festen Substrats aufgetragen wird, welches anschließend in Rotation versetzt wird. Aufgrund der Zentrifugalkraft wird ein Teil der Mischung entfernt und der Rest bleibt als ebene Schicht zurück (vgl. schematische Darstellung in Abb. 2.10).

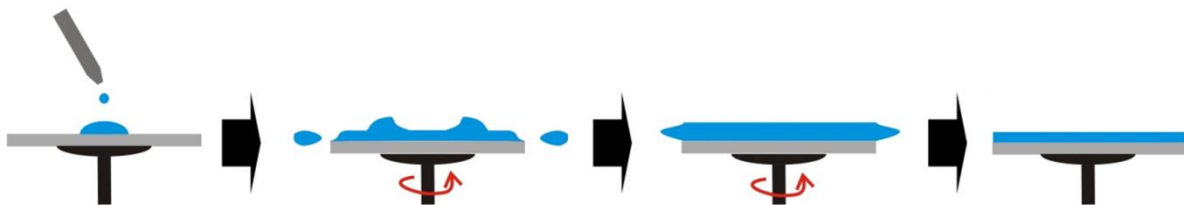


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des Rotationsbeschichtungsverfahrens (verändert nach LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION 2015).

Die bei der Rotationsbeschichtung entstehenden Schichtdicken hängen von vielen Einflussfaktoren wie unter anderem der Viskosität der Lackmischungen und den Parametern des verwendeten Rotationsbeschichtungsprogrammes ab; darunter die Beschleunigung, die erreichte Rotationsgeschwindigkeit und die Zeitdauer der einzelnen Programmschritte.

2.6 Verwendete Analysemethoden

In dieser Arbeit kamen die folgenden Analysetechniken zum Einsatz: Lichtmikroskopie, Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Massenspektro-

metrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) – sowohl für Flüssigmessungen als auch gekoppelt mit Laserablation (LA-ICP-MS) –, Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgendetektion (REM-EDX), Partikelinduzierte Röntgenemissionspektrometrie (PIXE), Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA), Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse (Synchrotron-RFA), Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS bzw. XANES), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) sowie Sekundärionenmassenspektrometrie gekoppelt mit Rastersondenmikroskopie (SIMS-SPM).

Bei der Lichtmikroskopie und der ICP-OES handelt es sich um in der analytischen Chemie äußerst etablierte Techniken. Da zudem keine außergewöhnlichen Modifikationen oder Geräteeinstellungen, welche ausführlicher Erläuterungen bedurft hätten, verwendet wurden, wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung der theoretischen Grundlagen dieser Analyseverfahren verzichtet.

Die ICP-MS ist ebenfalls eine sehr etablierte Analysetechnik. Sie wird daher nur kurz erläutert, wobei insbesondere auf besondere Modifikationen wie die verwendete Kollisionszelle und die Kopplung mit der Laserablation eingegangen wird (Kapitel 2.6.1). Im Anschluss folgt in Kapitel 2.6.2 eine Beschreibung der Sekundärionenmassenspektrometrie sowie deren neu entwickelter Kopplung mit Rastersondenmikroskopie-Techniken.

Wie in Kapitel 3.3.3 erläutert wird, konnten die PIXE- und den REM-EDX-Messungen nicht wie geplant für Homogenitätsprüfungen verwendet werden. Daher wird auf die theoretische Erläuterung der Funktionsweise dieser Geräte verzichtet.

Die eingesetzten röntgenspektroskopischen Techniken μ -RFA und Synchrotron-RFA sowie NEXAFS werden in den Kapiteln 2.6.3 und 2.6.4 erläutert.

2.6.1 (LA-)ICP-MS

Die qualitative und quantitative Analyse mittels Massenspektrometrie (MS) beruht auf der Trennung von Ionen anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses mit anschließender Detektion. Der grundsätzliche Aufbau eines Massenspektrometers besteht aus einem Proben-einführungssystem, einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem oder mehreren Detektoren mit dem dazugehörigen Datenverarbeitungssystem. Die einzelnen Bauteile existieren jeweils in verschiedenen Ausführungen.

Verschiedene Probeneinführungssysteme erlauben eine Messung sowohl flüssiger als auch fester und gasförmiger Proben. Eine der für flüssige Proben am häufigsten eingesetzten Techniken ist die Überführung in ein Aerosol mit Hilfe eines Zerstäubers und eines inerten Trägergases, wie z.B. Argon. Daneben kam in dieser Arbeit auch die Kopplung mit der Laserablation zum Einsatz, wodurch eine orts aufgelöste Analyse fester Proben ermöglicht wird. Mit Hilfe eines gepulsten Laserstrahls hoher Kohärenz wird bei der Laserablation ein Energieeintrag in die Probe realisiert. Die Ablationskammer (siehe Abb. 2.11), wird meist in einer Schutzgasatmosphäre (in dieser Arbeit mit Helium) unter Atmosphärendruck betrieben. Der Laserstrahl wird auf einen definierten Bereich der Probenoberfläche fokussiert. Durch den Energieeintrag der Photonen erhitzt sich die bestrahlte Oberfläche und Probenbestandteile verdampfen. Dabei kommt es oberhalb der Probe zur Bildung eines Plasmas, bestehend aus dem Heliumgas sowie aus Ionen, Elektronen und Neutralteilchen des ablatierten Materials (BECKER 2007).

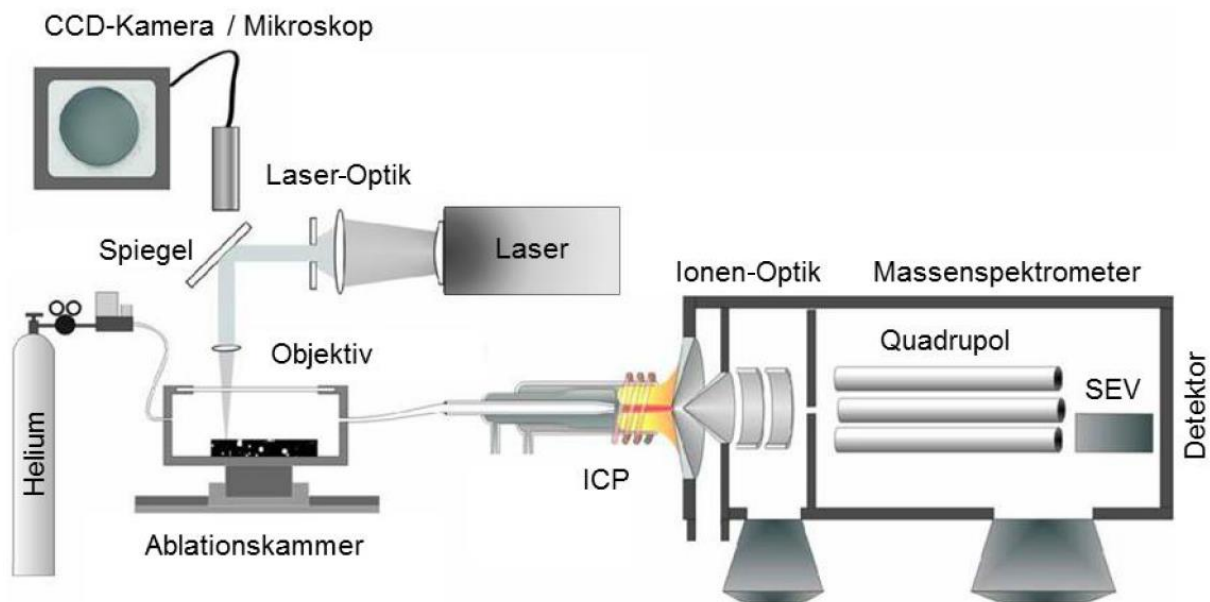


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Geräteaufbaus zur Kopplung der Laserablation an ein ICP-MS (THIELEKE 2013, verändert nach GÜNTHER & HATTENDORF 2005).

Das ablatierte Material liegt in Form einer Mischung aus Gas, geschmolzenen Tröpfchen und kleinen Partikeln, je nach Wellenlänge des Lasers mit einem Durchmesser um $1\ \mu\text{m}$, vor (HERBERT & JOHNSTONE 2003). Es wird anschließend mit Hilfe des Trägergasstroms in das MS überführt. Die Ionisierung der Probenkomponenten kann dort je nach Fragestellung mit vielen unterschiedlichen Ionisationstechniken erreicht werden. Für die Elementanalytik wird sehr häufig ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP, engl. *inductively coupled plasma*; Abb.

2.12) verwendet. Durch eine aus drei konzentrischen Quarzrohren bestehende Plasmafackel wird ein Argongasstrom geleitet, aus dem mit Hilfe einer Induktionsspule eines Hochfrequenzgenerators ein Plasma erzeugt wird. Nach der Zündung, meist durch den Funken einer Teslaspule, bildet sich durch Stoßionisation der im elektromagnetischen Wechselfeld beschleunigten Elektronen sowie Rekombinationsprozesse ein dynamisches Ionisationsgleichgewicht aus, bei dem das Plasma insgesamt nach außen hin elektrisch neutral ist. Die im Zentrum des Plasmas herrschenden hohen Temperaturen von ca. 6000–8000 °C machen einen der größten Vorteile des ICP für die Elementanalytik aus, denn alle Bestandteile der Probe werden nahezu vollständig atomisiert.

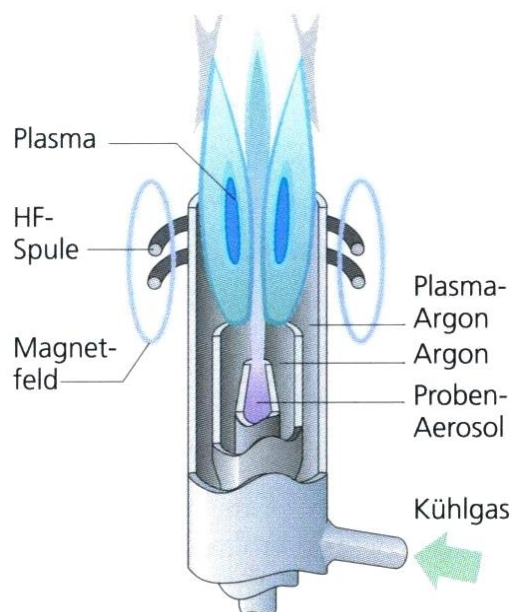


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des Aufbaus eines ICP (SCHWEDT 2008).

Über ein sogenanntes *Interface*, bestehend aus einem *Sampler-Cone* und einem *Skimmer-Cone*, die in der Mitte jeweils eine kleine Öffnung besitzen, werden die Ionen in den unter Hochvakuum stehenden Massenanalysator überführt. Dieser ist häufig, wie auch in dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät, ein sogenannter Quadrupol – ein Bauteil aus vier parallelen Metallstäben, zwischen denen die Ionen durch Anlegung von Gleich- und Wechselspannungen auf spiralförmige Flugbahnen gezwungen werden können. Durch Variation dieser Spannungen gelangen immer nur die Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses bis zum Austrittsspalt; sie werden somit getrennt.

Je nach Einsatzgebiet bieten sich unterschiedliche Detektionssysteme an. Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) trifft der Ionenstrahl auf eine Konversionsdynode, wobei Elektronen herausgeschlagen werden. Diese werden entlang einer Kaskade aus weiteren Dynoden, an denen jeweils ein etwas positiveres Potential angelegt ist, beschleunigt, wobei die Anzahl herausgeschlagener Elektronen jeweils vervielfacht wird. Am Ende der Kaskade treffen die Elektronen schließlich auf einen Kollektor, wobei ein elektrisches Signal entsteht.

In dieser Arbeit kam in einigen Fällen eine Kollisionszelle zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen Hexapol, in den ein Kollisions- oder Reaktionsgas, z.B. Helium, Wasserstoff, Methan, Sauerstoff o.ä., eingeleitet werden kann. Entwickelt wurden Kollisionszellen vor allem zur Verringerung von Molekülinterferenzen, da sie beispielsweise die Intensität von im Plasma gebildeten Molekülionen wie $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, welches die Messung von $^{56}\text{Fe}^+$ stört, verringern (THOMAS 2002, TANNER ET AL. 2002, FELDMANN ET AL. 1999). Dabei kommt es im Allgemeinen zu einer Verringerung der gemessenen Signalintensitäten insbesondere leichter Ionen. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit unter Verwendung des inerten Kollisionsgases Helium ausgenutzt, um sehr hohe Signalintensitäten bei der LA-ICP-MS zur Schonung des Detektors abzuschwächen.

2.6.2 SIMS und SIMS-SPM

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ist eine moderne massenspektrometrische Methode der Festkörperanalytik, die auf dem Beschuss mit Primärionen und der Detektion von aus der Probe ausgesandten Sekundärionen basiert. Der Aufbau eines SIMS wird im Folgenden mit Fokus auf die in dieser Arbeit verwendeten Modifikationen des TOF-SIMS⁵ (Fa. ION-TOF GMBH, Münster) erläutert. Eine schematische Übersicht des Aufbaus gibt die Abbildung 2.13.

Die zu analysierenden Proben werden in ein Hochvakuum (10^{-6} – 10^{-10} mbar) eingebracht und mit einem fokussierten Primärionenstrahl mit einer Energie zwischen 5 keV und 20 keV bestrahlt (SKOOG ET AL. 2013). Mögliche Primärionenquellen sind Elektronenstoßionisationsquellen (EI, engl. *electron impact*) z.B. für Ar^+ , O_2^+ , SF_5^+ , C_{60}^+ , Duoplasmatronquellen für O_2^+ und O^+ , Oberflächenionisationsquellen (SI, engl. *surface ionization*) vor allem für Cs^+ und Flüssigmetallionenquellen (LMIG, engl. *liquid metal ion gun*) für Ga^+ , In^+ , Au_n^+ und Bi_n^{m+} (mit $n = 1-7$, $m = 1-3$) (VAN DER HEIDE 2014).

Mit einer LMIG können die am stärksten fokussierten Primärionenstrahlen mit Durchmessern von bis zu < 10 nm sowie hohen Stromdichten erzeugt werden (VAN DER HEIDE 2014, PACHOLSKI & WINOGRAD 1999). Sie eignet sich daher gut zur Analyse mit hoher Ortsauflösung und Empfindlichkeit und wurde auch bei den SIMS-Messungen in dieser Arbeit verwendet. Ihrem Namen entsprechend werden Flüssigmetallionenquellen betrieben, indem das enthaltene

Metall bis zum Schmelzpunkt erhitzt wird. Die Emission des Primärionenstrahls erfolgt dann im Hochvakuum an einer sehr feinen, positiv geladenen Metallspitze (VAN DER HEIDE 2014).

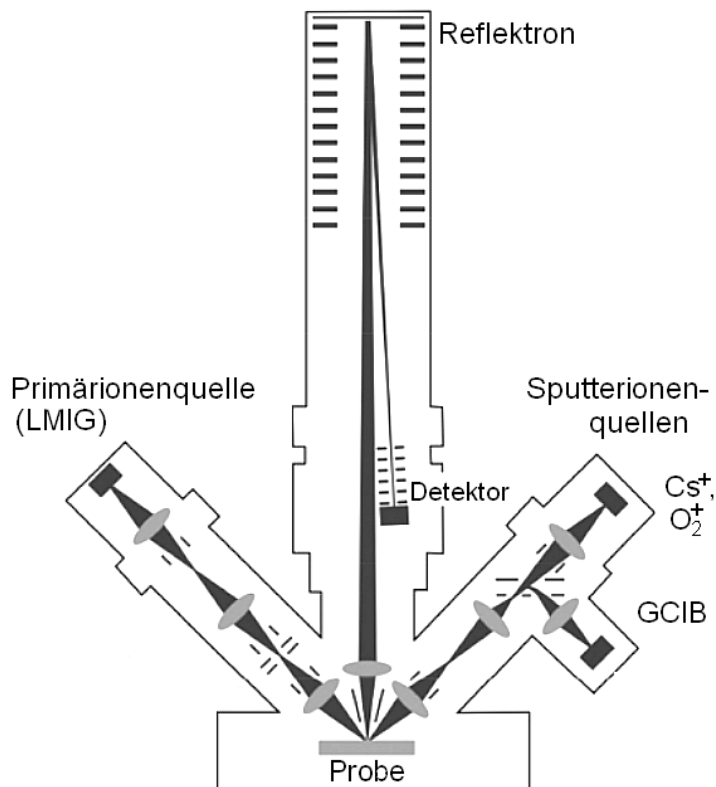


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des Geräteaufbaus des TOF-SIMS⁵ der Fa. ION-TOF GMBH (Münster) (verändert nach VAN DER HEIDE 2014).

Das Auftreffen der Primärionen auf die Probenoberfläche induziert eine Reihe komplexer Vorgänge. Die Energie der Primärionen wird über elastische und inelastische Stöße an die Probenatome abgegeben, wobei Kollisionskaskaden in Gang gesetzt werden. Es kommt zur Anregung von elektronischen sowie Vibrations- und Rotationszuständen und zu chemischen und strukturellen Veränderungen der oberen Atomlagen des Festkörpers. Aus der Probe werden Neutralteilchen, Elektronen und Sekundärionen emittiert (SCHWARTZE 2013, CAMMANN 2001, BUBERT & JENETT 2003).

Die Sekundärionen, welche in Abhängigkeit der Probenkomposition und der Art der genutzten Primärionen sowohl positiv als auch negativ geladen sein können, werden in einem Massenanalysator separiert und anschließend detektiert. Ein Flugzeitanalysator (TOF, engl. *time of flight analyser*), welcher auch in dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät verbaut ist, ist ein leistungsfähiger Massenanalysator, der die Sekundärionen anhand ihrer unterschiedli-

chen Flugzeiten nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis separiert. Die Größe des detektierten Massenbereiches ist dabei variabel und es können sowohl alle Elemente des Periodensystems als auch organische Moleküle zeitgleich gemessen werden.

In der Literatur wird zwischen zwei möglichen Betriebsmodi unterschieden: der statischen und der dynamischen SIMS. Die statische SIMS ist eine nahezu zerstörungsfreie Technik zur Oberflächenanalyse, d.h. es wird davon ausgegangen, dass nur die obersten Monolagen einer Probe analysiert werden. Dies wird durch gepulste Primärionenstrahlen mit sehr geringen Ionenstrahldichten erreicht. Die Übergänge zur dynamischen SIMS sind eigentlich fließend; in der Literatur wird meist eine Ionenstrahldichte von $< 1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ als Voraussetzung für die statische SIMS angegeben (BUBERT & JENETT 2003, VAN DER HEIDE 2014). Bei hohen Primärionenstrahlintensitäten kommt es dagegen zum signifikanten Abtrag der Probenoberfläche. Dies kann alternativ auch im sogenannten *Dual-Beam*-Modus erreicht werden. Hierbei wird ein zusätzlicher Ionenstrahl als Sputterstrahl über die Probe gerastert, wodurch ein schnellerer, kontrollierter Probenabtrag stattfindet. Auf diese Weise ist eine dreidimensionale Analyse unter Aufnahme von Tiefenprofilen dünner Schichten zwischen 1 nm und $> 10 \mu\text{m}$ möglich.

Der Probenabtrag durch den Sputterionenstrahl im *Dual-Beam*-Modus erfolgt alternierend zum Abrastern der Probenoberfläche mit dem Primärionenstrahl, um die Analyse der Sekundärionen nicht zu beeinflussen. Dabei sollte darauf geachtet werden, die Kantenlängen des Sputterkraters mindestens zwei- bis dreimal so groß wie die Kantenlängen des Analysenrasters zu wählen. Dies vermeidet bzw. minimiert Messfehler, die durch eine zu nah am Krater rand stattfindende Analyse entstehen könnten.

Ebenso wie für den Primärionenstrahl existiert auch für den Sputterionenstrahl eine Vielzahl möglicher Ionenquellen. Einige Geräte wie das hier verwendete TOF-SIMS⁵ (Fa. ION-TOF GMBH, Münster) beinhalten mehrere Quellen nebeneinander, sodass je nach Analysenproblem die jeweils am besten geeigneten Sputterionen ausgewählt werden können. Die im TOF-SIMS⁵ verbaute *Dual-Source-Column* beinhaltet eine Quelle für Cs^+ -Ionen sowie eine Quelle für O_2^+ -Ionen. Cs^+ -Ionen eignen sich besonders, wenn im Modus der negativen Polarität gemessen wird, da sie die Ausbeute negativ geladener Sekundärionen erhöhen. Die Ausbeute positiv geladener Sekundärionen, welche vor allem von unedlen Metallionen gebildet werden, lässt sich durch die Verwendung von O_2^+ -Ionen erhöhen.

Eine dritte mögliche Sputterquelle ist die sogenannte GCIB (engl. *gas cluster ion beam*), in der große Gasclusterionen aus Argon gebildet werden. Die Bildung der Cluster basiert auf der Expansion von Argongas hohen Drucks in ein Vakuum, wobei das Gas abkühlt und zu Clustern mit mittleren Größen von einigen hundert bis einigen tausend Argonatomen kondensiert. Anschließend werden diese Argoncluster durch Elektronenstoßionisation ionisiert und als Sputterionenstrahl auf die Probe geleitet. Für die Tiefenprofilierungen der polymeren Multischichten in dieser Arbeit fiel die Entscheidung bei der Wahl der Clusterionenquelle aufgrund folgender Vorteile auf die GCIB: Die Argoncluster sind chemisch inert und es findet praktisch keine Deposition der Sputterionen auf der Probe statt. Außerdem ist die GCIB besonders für die Tiefenprofilierung von organischen Proben wie Polymeren geeignet (MAHONEY 2010). Die Informationen auch größerer organischer Moleküle werden gut erhalten. Zudem können mit der GCIB die größten Tiefenaufösungen erreicht werden (MAHONEY 2013). Ferner konnte wiederholt gezeigt werden, dass die Verwendung von Clusterionenquellen gegenüber anderen Sputterionenquellen zu einer deutlichen Abschwächung von Aufladungseffekten führt. Erklärt wird dies mit einem Anstieg der Sekundärionenausbeute. Aufladungseffekte treten bei nichtleitenden Proben vor allem dann auf, wenn ein Ungleichgewicht vorliegt, bei dem die Anzahl der auf die Probe treffenden Primärionen und Sputterionen die Anzahl der die Probe verlassenden Sekundärionen übersteigt. Aufgrund der bei der Verwendung von Clusterionenquellen höheren Sekundärionenausbeute werden Aufladungseffekte demnach minimiert (MAHONEY 2010, XU ET AL. 2004).

Bei den meisten nichtleitenden Proben ist dennoch eine gewisse Ladungskompensation nötig. Für diesen Zweck wird eine sogenannte *Floodgun* aktiviert, mit der niederenergetische Elektronen in einem breiten, unscharfen Bereich auf die zu analysierende Probenfläche befördert werden (BUBERT & JENETT 2003, GILMORE & SIAH 2002).

Mittels SIMS erreichbare Nachweisgrenzen liegen üblicherweise im Bereich zwischen ca. $10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $10^3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (CAMMANN 2001). Die von den Herstellern sowie in der Literatur angegebenen weiteren Spezifikationen von TOF-SIMS-Geräten nennen beeindruckende Werte wie eine Massenauflösung > 10000 , eine Massengenauigkeit von 1–10 ppm, einen hohen Massenbereich bis 10000 u, eine laterale Auflösung $< 100 \text{ nm}$, eine Tiefenauflösung bis $< 1 \text{ nm}$ und erreichbare Sputterraten bis zu $10 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$.

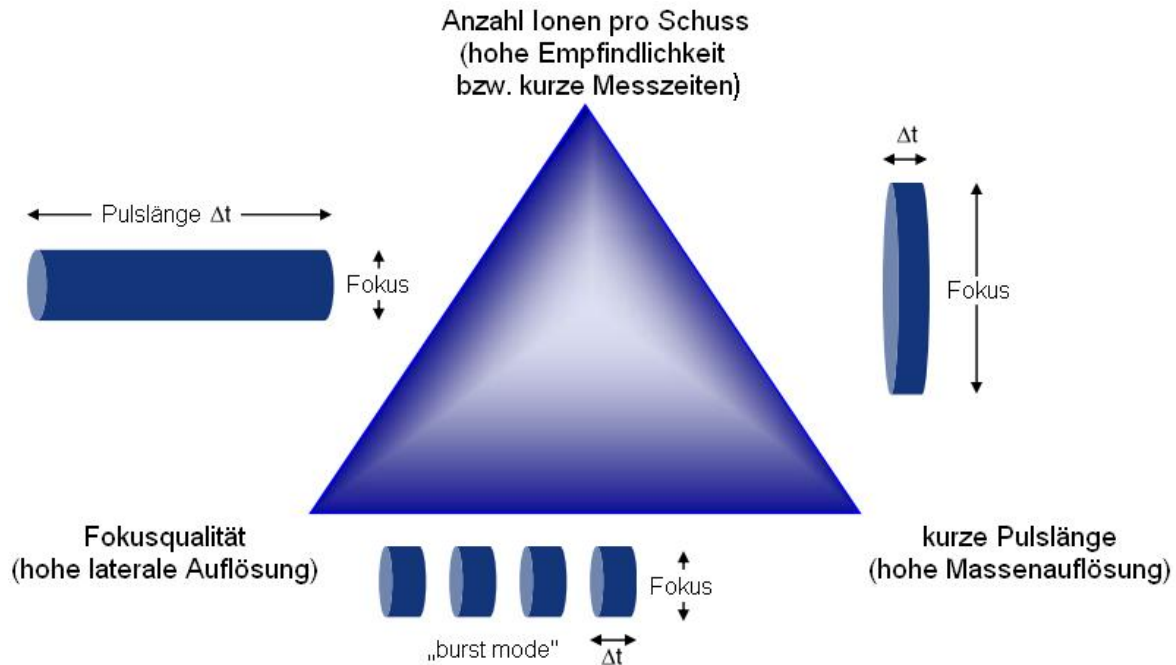


Abb. 2.14: Schema zur Erläuterung des in der SIMS zu wählenden Kompromisses zwischen hoher Empfindlichkeit, hoher Massenauflösung und hoher Ortsauflösung.

Es sollte jedoch beachtet werden, dass diese Spezifikationen niemals alle zeitgleich unter den gleichen Messbedingungen erreicht werden können. Stattdessen existieren in der Praxis verschiedene Betriebsmodi, wobei immer ein Kompromiss aus einer hohen Massenauflösung, guten Ortsauflösungen und einer ausreichenden Empfindlichkeit bei realistischen Messzeiten eingegangen werden muss. Abbildung 2.14 veranschaulicht dies schematisch. Für eine hohe Massenauflösung werden stets kurze Primärionenpulse benötigt, während eine hohe laterale Auflösung nur mit stark fokussierten Primärionenstrahlen erreicht werden kann. Das TOF-SIMS⁵ bietet zwar mit dem speziellen, patentierten *burst-mode*-Betriebsmodus eine Möglichkeit der Kombination von kurzen Pulsängen mit einer guten Fokusqualität. Dies führt jedoch zu geringen Intensitäten und damit einhergehenden schlechten Nachweisgrenzen und/oder sehr langen Messzeiten.

SIMS-SPM

Wie erläutert, ist die SIMS eine moderne, leistungsstarke Methode zur orts aufgelösten Festkörperanalytik. Sie stößt jedoch gewissermaßen an ihre Grenzen, wenn reale Proben, die eine Topografie aufweisen, gemessen werden sollen, denn hierüber kann die SIMS keinerlei Informationen sammeln. Die Abbildung 2.15 veranschaulicht dies anhand eines einfachen,

schematischen Modells einer Probe, die aus drei Elementen besteht und eine initiale Topografie wie z.B. eine gewisse Oberflächenrauigkeit aufweist. Bei der 3D-SIMS-Analyse einer solchen Probe wird das Resultat wie in der Abbildung rechts dargestellt aussehen, da die Software annimmt, dass die Oberfläche glatt sei. Sie projiziert somit alle Atome, die im gleichen Raster gescannt werden, in die gleiche flache Ebene.

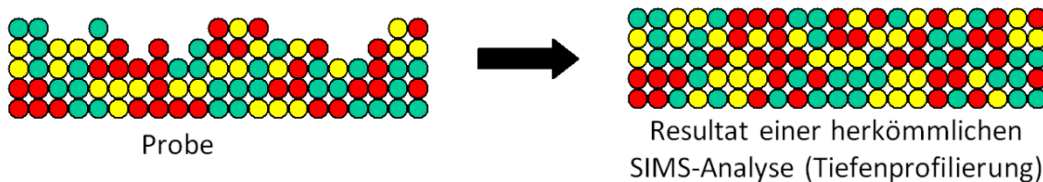


Abb. 2.15: Schematisches Modell zur Veranschaulichung der 3D-SIMS-Analyse einer Probe, die eine Topografie aufweist (verändert nach WIRTZ ET AL. 2012).

WIRTZ ET AL. 2012 hatten daher die Idee, SIMS mit Rastersondenmikroskopie-Techniken (SPM, engl. *surface probe microscopy*), welche Informationen über die Oberflächentopografie liefern, zu verknüpfen. Eine Kombination der Informationen beider Techniken kann ein korrigiertes 3D-Resultat liefern (Abb. 2.16).

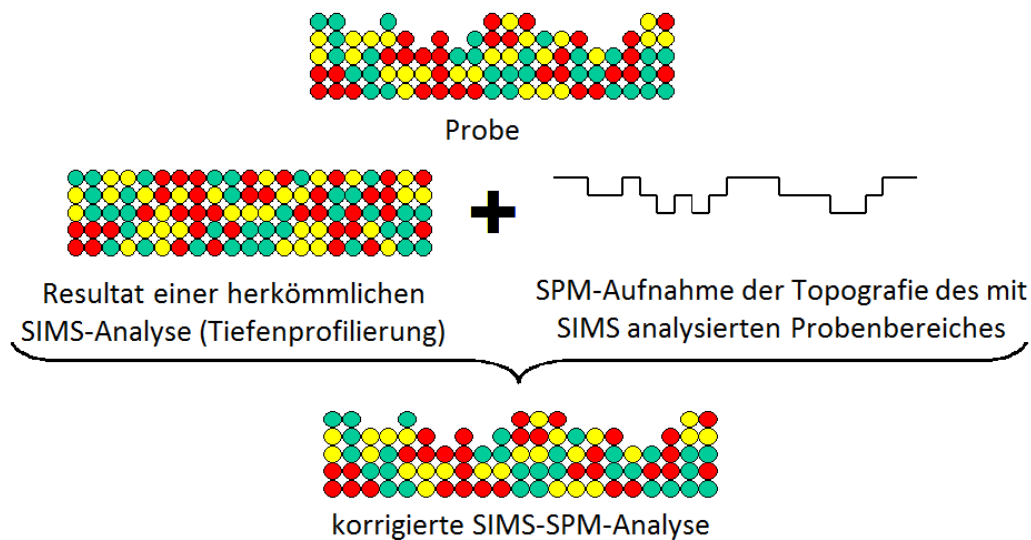


Abb. 2.16: Schematisches Modell zur Veranschaulichung der kombinierten SIMS-SPM-Analyse einer Probe, die eine Topografie aufweist (verändert nach WIRTZ ET AL. 2012).

Dabei ist es aus diversen Gründen für eine korrekte Rekonstruktion sehr von Vorteil, wenn die SIMS- und SPM-Analysen nicht nacheinander in verschiedenen Geräten, sondern in situ in einem kombinierten Gerät erfolgen. Zum einen kann eine exakte Relokalisierung des gemessenen Probenbereiches beim Transfer zwischen zwei Geräten schwierig sein. Zum ande-

ren können so nur vor und nach, nicht aber während der SIMS-Analyse SPM-Informationen erhalten werden. Des Weiteren beinhaltet die Übertragung zwischen zwei Instrumenten u.a. die Gefahr der Kontamination und Oxidation, weil die Proben kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt sind. Ferner sind die unterschiedlichen Messbedingungen – zum Beispiel unterschiedliche Drücke und Temperaturen – bei der SIMS und der SPM zu berücksichtigen. Nicht zuletzt bringt die Kombination zweier Techniken in einem Gerät auch eine Zeitersparnis mit sich (WIRTZ ET AL. 2012).

Die Arbeitsgruppe um WIRTZ ET AL. 2012 konstruierte daher ein neues Modul für die SIMS, das aus einer hochpräzisen Probenplattform mit passendem SPM-Kopf für Rasterkraftmikroskopie-(AFM-)Messungen besteht. Durch Drehung der Plattform um 180° kann jederzeit zwischen SIMS- und SPM-Messmodus gewechselt werden, sodass vor, während und nach der SIMS-Analyse topografische Informationen erhalten werden können. Diese können anschließend mit Hilfe einer speziellen 4D-Rekonstruktionssoftware kombiniert werden (WIRTZ ET AL. 2012).

Korrektore 3D-Verteilungsaufnahmen der Analyten liefert die SIMS-SPM-Technik nicht nur für Proben, welche eine initiale Topografie aufweisen, sondern auch wenn es erst durch den Sputterprozess während der SIMS-Analyse zur Ausbildung einer Topografie kommt. Ein solcher Effekt kann auftreten, da die Sputterrate, d.h. der Materialabtrag pro Zeiteinheit, stark zwischen verschiedenen Materialien variiert und von diversen Parametern wie der Dichte, der Analytspezies und deren molarer Masse abhängt. Ferner führt auch der Sputterprozess selbst meist zur Ausbildung einer gewissen Oberflächenrauigkeit. Es kann sich somit auch bei eigentlich flachen, glatten Proben, wie den in dieser Arbeit präparierten Schichtsystemen, während der Messung eine Topografie ausbilden. Dies kann mittels SIMS-SPM detektiert und korrigiert werden.

2.6.3 μ -RFA und Synchrotron-RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist ein weit verbreitetes Analysenverfahren, welches auf der Anregung von Atomen durch die Einstrahlung von Röntgenstrahlung beruht. Kernnahe Elektronen der Probenatome können aufgrund der Absorption von Röntgenphotonen genügend hoher Energie emittiert werden. Die dadurch entstehende Vakanz kann durch die

zwei konkurrierenden Prozesse des Auger-Effektes und der Röntgenfluoreszenz wieder aufgefüllt werden. Der Auger-Effekt tritt insbesondere bei Elementen niedriger Ordnungszahl auf und führt zur Übertragung der überschüssigen Energie des angeregten Atoms auf ein Elektron aus einer höheren Schale, welches dann als sogenanntes Auger-Elektron emittiert wird. Bei schweren Elementen überwiegt der Prozess der Röntgenfluoreszenz. Er beinhaltet die Relaxation eines Elektrons einer höheren Schale, wobei die Vakanz aufgefüllt und die Energiedifferenz der beiden elektronischen Zustände in Form eines Röntgenphotons emittiert wird. Je nachdem aus welcher Schale (K-, L- bzw. M-Schale) das Elektron herausgeschlagen wird, werden die resultierenden charakteristischen Röntgenlinien als K-, L- und M-Linien bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der charakteristischen Frequenz der Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl der Elemente wird durch das Moseley'sche Gesetz bestimmt (CAMMANN 2001):

$$\nu = R \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ν : Frequenz der Röntgenstrahlung

R : Rydberg-Konstante

Z : Ordnungszahl des Elementes

σ : Abschirmungskonstante

n_1, n_2 : Hauptquantenzahlen des Elektronenübergangs

Die Einstrahlung der Röntgenstrahlung aus der Anregungsquelle auf die Probe erfolgt meist in einem Winkel von ca. 45°. Ebenso wird die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung häufig in einem Winkel von etwa 45° in Richtung des Detektors geleitet. Zur Detektion können bei energiedispersiven Systemen verschiedene Detektoren wie beispielsweise Löschgazähler, Szintillationszähler oder Halbleiterdetektoren eingesetzt werden. Die Anzahl der detektierten Röntgenphotonen eines Analyten steigt dabei mit zunehmendem Gehalt dieses Analyten in der Probe, sodass prinzipiell auch quantitative Aussagen möglich sind. (Vgl. auch Kapitel 4.3.4 zur Beschreibung der quantitativen RFA unter Einsatz von Fundamentalparametermodellen.) Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Gerät wird ein Si(Li)-Detektor verwendet, bei dem Elektronen des Siliciums durch Energieübertragung von den eingestrahnten Röntgenphotonen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Die daraus resultierende Erhöhung der Leitfähigkeit verursacht bei Anlegung einer Spannung einen Stromimpuls. Ein Rauschen des Detektors durch die thermische Anregung der Elektronen wird dabei in der Praxis meist durch eine Kühlung minimiert (SCHWEDT 2008).

Die bei den Arbeiten zu dieser Dissertation eingesetzte vergleichsweise hohe laterale Ortsauflösung der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) wird erreicht, indem der Durchmesser des anregenden Röntgenstrahls, der bei herkömmlichen RFA-Systemen bei mehreren Millimetern bis Zentimetern liegt, mit Hilfe von Einzel- oder Polykapillaroptiken auf einige 10 μm fokussiert wird. Die Aufnahme von Elementverteilungsbildern, die die Verteilung von Analyten in der Probe wiedergeben, wird durch ein Abrastern der Probenoberfläche ermöglicht.

Die Informationstiefe reicht bei der RFA von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern, wobei sie bei schweren Analytelementen in leichten Matrices üblicherweise am größten ist (JANSSENS ET AL. 2000). Die Intensität der Anregungsstrahlung I_0 nimmt dabei in einer Probe der Dichte ρ gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell mit der Eindringtiefe d auf die Intensität I ab:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d}$$

Der Massenabsorptionskoeffizient μ ist von der Anregungsenergie und der Elementzusammensetzung der Probe abhängig. Neben der Eindringtiefe der Anregungsstrahlung ist für die Informationstiefe auch die Schwächung der Fluoreszenzstrahlung vor dem Austritt aus der Probe entscheidend. Dabei spielen wiederum die Energie der Strahlung und die Probenmatrix eine Rolle. Die größten Informationstiefen werden demnach bei schweren Analyten in leichten Matrices erreicht (JANSSENS ET AL. 2000).

Nachweisgrenzen, die mittels μ -RFA erreicht werden können, liegen im Bereich von etwa $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ bis $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Bei niedrigen Ordnungszahlen ist die Fluoreszenzausbeute gering und bei schweren Elementen spielt die Absorption der Röntgenfluoreszenzstrahlung vor dem Austritt aus der Probe eine größere Rolle. Zudem können bei schweren Elementen mehr Elektronenschalen (L- und M-Schalen) mit mehreren Niveaus angeregt werden, sodass sich die Gesamtintensität der Fluoreszenzstrahlung im Spektrum auf viele kleine Signale verteilt. Daher liegt das Optimum der Nachweisgrenzen bei mittleren Ordnungszahlen und Elemente mit Ordnungszahlen < 11 sind im Allgemeinen mittels μ -RFA nicht messbar (JANSSENS ET AL. 2000, SCHWEDT 2008).

Die Erzeugung der primären Röntgenstrahlung wird in der RFA üblicherweise mit Hilfe von Röntgenröhren realisiert. Möglich ist jedoch auch die Nutzung von Synchrotronstrahlung. Sie

kann in Speicherringen erzeugt werden und besitzt einige Vorteile gegenüber der in Röntgenröhren erzeugten Röntgenstrahlung. Speicherringe erzeugen ein sehr breites, kontinuierliches Spektrum im Bereich von Infrarot- bis hin zu harter Röntgenstrahlung, wobei die Strahlung polarisiert und kollimiert ist. Zudem ist die Intensität um einige Größenordnungen höher als bei herkömmlichen Röntgenröhren, wodurch sich niedrigere Nachweisgrenzen ergeben (LOMBI & SUSINI 2009, FALTA & MÖLLER 2010).

2.6.4 NEXAFS

Hinter der Abkürzung NEXAFS (engl. *near-edge x-ray absorption fine structure*) verbirgt sich der deutsche Begriff Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie. Alternativ findet sich in der Literatur auch häufig die Abkürzung XANES (engl. *X-ray absorption near-edge structure spectroscopy*), welche im Allgemeinen synonym verwendet wird, wobei die Bezeichnung XANES etwas häufiger bei der Analyse von Feststoffen und anorganischen Komplexen verwendet wird, NEXAFS dagegen öfter im Zusammenhang mit Analysen von Oberflächen und dünnen Schichten (STÖHR 1996). Im Folgenden wird nur der Begriff NEXAFS verwendet.

Zusammen mit der EXAFS (engl. *extended x-ray absorption fine structure*) gehört die NEXAFS zur Röntgenabsorptionsspektroskopie. Wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird auch hier Röntgenstrahlung auf eine Probe eingestrahlt und dort absorbiert, wobei Elektronen aus kernnahen Atomschalen in höhere, unbesetzte Zustände angeregt oder als Photoelektronen emittiert werden können. Die entstandene kernnahe Vakanz kann durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt werden, wobei die überschüssige Energie, wie bereits im vorangegangenen Kapitel 2.6.3 erläutert, durch die Emission entweder eines Röntgenphotons oder eines Auger-Elektrons abgegeben werden kann.

Die Besonderheit der Röntgenabsorptionsspektroskopie ist die hochaufgelöste Aufnahme eines Absorptionsspektrums durch

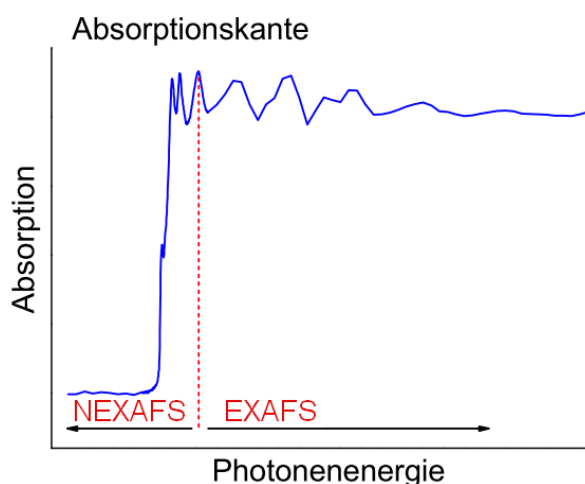


Abb. 2.17: Röntgenabsorptionsspektrum an einer Absorptionskante mit den Bereichen für NEXAFS und EXAFS (verändert nach SCHAUMANN 2011).

Variation der primären Röntgenstrahlung im Energiebereich kurz vor und hinter einer Absorptionskante eines Analytelements. Absorptionskanten äußern sich durch einen sprunghaften Anstieg des Absorptionsquerschnittes, welcher als Zahl der pro Zeiteinheit angeregten Elektronen geteilt durch die Zahl der einfallenden Röntgenphotonen definiert ist. Der sprunghafte Anstieg kommt zustande, wenn die für das vollständige Herauslösen eines kernnahen Elektrons benötigte Energie der eingestrahnten Röntgenphotonen erreicht wird. Abbildung 2.17 zeigt eine solche Absorptionskante. Mit NEXAFS-Messungen wird der Bereich vor der Absorptionskante bis ca. 50 eV dahinter abgedeckt. Die EXAFS schließt hieran an und reicht meist bis ca. 1 keV hinter die Absorptionskante (SCHAUMANN 2011, HÄHNER 2006).

In den Bereichen um die Absorptionskanten existieren Feinstrukturen, die bei hochauflösenden Aufnahmen von Absorptionsspektren in diesen Bereichen sichtbar werden. Hierfür ist der Einsatz streng monochromatisch durchstimmbarer Röntgenstrahlung hoher Intensität und Brillanz erforderlich. Die einfallende Photonenenergie muss kontrolliert werden können und die Energieauflösung des Monochromators sollte im meV-Bereich liegen. Daher werden solche Experimente meist mit Synchrotronstrahlung (siehe auch Kapitel 2.6.3) durchgeführt (POLLAKOWSKI 2011, SCHAUMANN 2011). Durch Auswertung der Feinstrukturen im EXAFS-Bereich lassen sich mögliche Bindungspartner der Analytotope in den Proben einschränken sowie Bindungsabstände berechnen. Die mittels NEXAFS-Messungen erfassten Feinstrukturen geben Hinweise auf die Oxidationsstufen sowie die lokale geometrische Umgebung der Analyten (SCHAUMANN 2011, STÖHR 1996).

Die exakte Struktur des Spektrums um die Absorptionskanten ist äußerst komplex und kann selbst bei genauer Kenntnis der Probenzusammensetzung kaum vorhergesagt werden. Es existieren mehrere Ansätze zur theoretischen Modellierung von NEXAFS-Strukturen, für die umfassende quantenmechanische Betrachtungen nötig sind. Eine Reihe charakteristischer Resonanzen, die in NEXAFS-Spektren auftreten, sind auf Übergänge von gebundenen Elektronen aus den K-, L- und M-Elektronenschalen in unbesetzte elektronische Zustände, die in der Nähe der Absorptionskante liegen, zurückzuführen. Diese lassen sich in einfachen Fällen mit Hilfe eines Molekülorbitalmodells interpretieren (POLLAKOWSKI 2011, HÄHNER 2006).

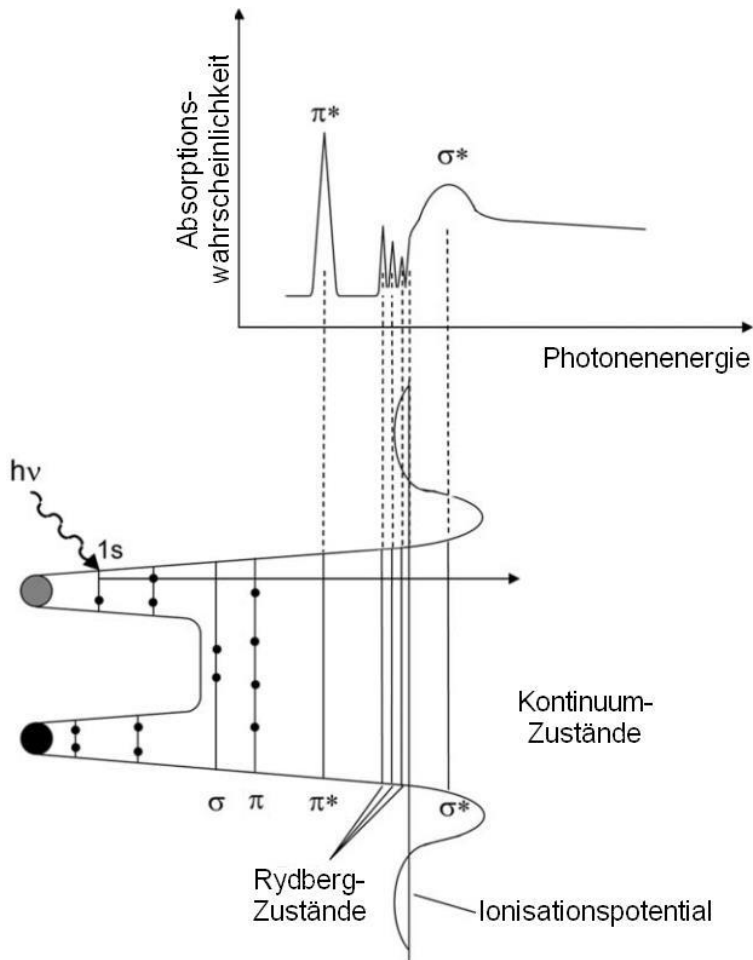


Abb. 2.18: Schematische Darstellung des Potentials (unten) und des korrespondierenden NEXAFS-K-Schalen-Spektrums (oben) eines zweiatomigen Moleküls (verändert nach HÄHNER 2006).

Für den simplen Fall eines zweiatomigen Moleküls enthält die Abbildung 2.18 eine schematische Darstellung des Potentials sowie des korrespondierenden NEXAFS-Spektrums der K-Schale. Unbesetzte Molekülorbitale werden entsprechend ihrer Symmetrie mit π^* bzw. σ^* gekennzeichnet. Das niederenergetischste unbesetzte Molekülorbital eines zweiatomigen Moleküls mit einer Doppelbindung ist üblicherweise ein π^* -Orbital, während σ^* -Orbitale bei höheren Energien gefunden werden. Letztere befinden sich häufig oberhalb der Absorptionskante. Der π^* -Zustand liegt aufgrund von Elektronen-Loch-Coulomb-Wechselwirkungen energetisch unterhalb des Ionisationspotentials. Sind in den Proben Bindungen zu Wasserstoffatomen vorhanden, so können zwischen den π^* - und σ^* -Resonanzen zusätzlich sehr scharfe, aber schwache Resonanzen auftreten, welche sich auf Anregungen in Rydberg-Zustände des Wasserstoffs zurückführen lassen. Die exakte Position und Feinstruktur der auftretenden Übergänge im NEXAFS-Spektrum hängt u.a. von der molekularen Umgebung

der Analytatomie ab. Auf diese Weise ist eine Speziation, wie in dieser Arbeit in Kapitel 4.3.5, möglich. Aufgrund der Komplexität der den Feinstrukturen zugrunde liegenden Zusammenhänge werden diese üblicherweise nur als eine Art „Fingerprint“ genutzt, wobei die Auswertung bzw. Interpretation der Messergebnisse auf dem Vergleich mit Referenzspektren beruht (HÄHNER 2006, POLLAKOWSKI 2011, STÖHR 1996).

3 Silberhaltige polymere Standards

3.1 Einleitung

Silber ist ein Element, das in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat und aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsgebiete insbesondere als „Nanosilber“ auch vermehrt in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt ist. Hierbei spielen die biologisch-medizinischen Eigenschaften des Silbers eine entscheidende Rolle. Bereits im Altertum war die antimikrobielle Wirkung des Silbers bekannt, welche sowohl zur Konservierung von Lebensmitteln als auch für medizinische Anwendungen genutzt wurde. Mit der Markteinführung von Antibiotika in den 1940er Jahren verlor sie an Bedeutung. Das vermehrte Auftreten von antibiotikaresistenten Keimen ließ die Verwendung von Silber in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren jedoch zunehmend wieder an Bedeutung gewinnen (DUNCAN 2011, ALEXANDER 2009).

Auch außerhalb des medizinischen Bereiches findet Silber zunehmend Anwendung in Gebrauchsgegenständen des Alltags, z.B. Sportbekleidung, Deodorants, Kosmetika und anderen. Silber wird für diese Anwendungszwecke als Beschichtung, in ionischer Form sowie in Form von elementaren Silbernanopartikeln genutzt, wobei es bei Silbernanopartikeln aufgrund der sehr großen Oberfläche zur vermehrten Bildung biologisch wirksamer Silberionen kommt (CHERNOUSOVA & EPPLE 2013). Medizinische Implantate und Instrumente werden häufig mit silberhaltigen Polymerschichten überzogen. Für die analytische Qualitätskontrolle dieser Materialien sowie bei Untersuchungen zur Freisetzung der Silberionen und deren Verteilung im menschlichen bzw. tierischen Gewebe bedarf es geeigneter Analysemethoden und passender Referenzmaterialien. Derartige Freisetzungsexperimente werden u.a. auch am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt (ABENDROTH 2013, RINNE 2014). In diesem Zusammenhang besteht Bedarf an der Entwicklung polymerer Referenzmaterialien in Form dünner Schichten mit variablen Silbergehalten im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - bis Gew.-%-Bereich. Dies ist daher Bestandteil der vorliegenden Dissertation und wird im Folgenden näher beschrieben.

Für die Realisierung möglichst homogener Silbergehalte in den Polymerstandards wurden Silbernanopartikel sowie verschiedene weitere silberhaltige Verbindungen als Füllstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen getestet. Die Basis der polymeren Matrix bestand aus

Mischungen von nieder- und hochviskosen UV-strahlenhärtenden Lacken. Zudem kamen diverse Additive und unterschiedliche Dispergiertechniken zum Einsatz.

3.2 Präparation der Schichtsysteme

3.2.1 Ansatz der Lackformulierungen

Für den Ansatz der Lackformulierungen sollten unterschiedliche Silberverbindungen als Füllstoffe getestet werden, um zu untersuchen, ob eine Präparation von Polymerstandards mit verschiedenen Silberspezies möglich ist. Zudem war es das Ziel, sowohl Silbergehalte im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich als auch hochkonzentrierte Standards mit etwa 2 Gew.-% Silber zu präparieren und dabei den Erfolg des Einsatzes der unterschiedlichen Füllstoffe insbesondere in Bezug auf die erzielte Homogenität der Silberverteilung zu vergleichen.

Die folgenden Füllstoffe kamen zum Einsatz: Silbernanopulver (deklarierte Partikelgröße $< 100 \text{ nm}$), Silber(I)-oxid, Silberchlorid (Fa. SIGMA ALDRICH, St. Louis, USA) und ein metallorganischer Silberstandard auf Ölbasis ($w(\text{Ag}) = 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Fa. SPETEC GMBH, Erding). Silberoxid und Silberchlorid waren nicht als Nanopulver erhältlich.

Die Basis für die Matrix der Polymerstandards bildete bei allen Proben eine Lackmischung aus 60 Gew.-% hochviskosem Glanzlack 54004 und 40 Gew.-% niederviskosem Glanzlack 4982700002 mit Viskositäten von $1350 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (bei Raumtemperatur) der Fa. SCHEKOLIN AG (Liechtenstein). Zur Optimierung der Eigenschaften und des Verhaltens bei der Dispergierung, der Applikation und des Aushärtvorgangs wurden das Netz- und Dispergierradditiv DISPERBYK-111, der Entschäumer BYK-1790 und das Verlaufsadditiv BYK-UV-3570 der Fa. BYK-GARDNER GMBH (Geretsried) den Lackmischungen zugesetzt.

Zunächst erfolgte der Ansatz der hochkonzentrierten Lackmischungen mit den festen Füllstoffen Silbernanopulver, Silber(I)-oxid und Silberchlorid nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Präparationsschema. Die Menge an Füllstoff wurde dabei jeweils so gewählt, dass sich ein Sollgehalt an Silber von 2 Gew.-% ergab. Der Silber-Ölstandard konnte zur Erzielung dieser hohen Silbergehalte nicht verwendet werden. Dies liegt darin begründet, dass er nur mit einem Silbergehalt von max. $5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ erhältlich ist und dass nur Lackmischungen mit einem Anteil des Ölstandards von maximal ca. 10 Gew.-% angesetzt werden können. Ein zu

hoher Ölanteil würde die Eigenschaften der Lackmischungen, insbesondere in Bezug auf das Aushärteverhalten, negativ beeinflussen.

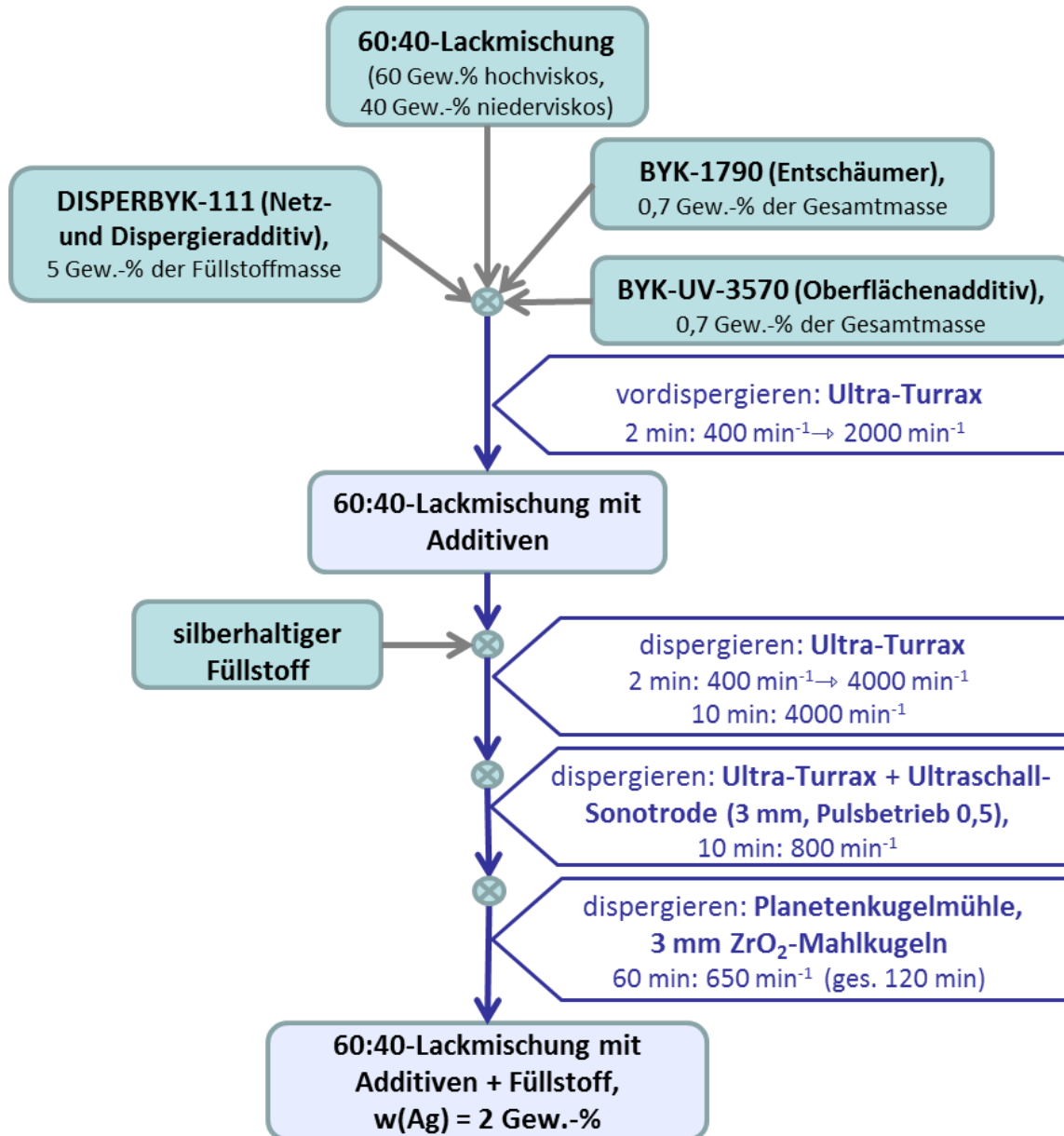


Abb. 3.1: Präparationsschema für den Ansatz der silberhaltigen Lackschichten mit den festen Füllstoffen Ag-NP (Nanopulver), Ag₂O und AgCl für Silbergehalte von 2 Gew.-%.

Wie das Fließschema (Abb. 3.1) zeigt, wurden zunächst die beiden Lacke mit den Additiven versetzt und vordispersiert. Dazu wurde das Dispergiergerät ULTRA-TURRAX TUBE DRIVE CONTROL der Fa. IKA-WERKE GMBH & Co. KG (Staufen) mit den 20 ml-Dispergiergefäßen DT-20 verwendet (vgl. auch Kapitel 2.4). Die Vordispersierung erfolgte für 2 min, wobei die Rührgeschwindigkeit allmählich von 400 min⁻¹ bis 2000 min⁻¹ erhöht wurde.

Nach anschließender Zugabe der Füllstoffe folgte die weitere sorgfältige Dispergierung. Hierfür wurde im ersten Schritt nur der Ultra-Turrax mit einer Rührgeschwindigkeit bis 4000 min^{-1} eingesetzt. In einem zweiten Schritt kam zusätzlich der Ultraschallprozessor UP100H (Fa. HIELSCHER ULTRASONICS GMBH, Teltow) zum Einsatz. Dessen 3 mm-Ultraschallsonotrode konnte durch die Membran im Deckel der Ultra-Turrax-Dispergiergefäße gestochen werden, sodass Kontakt mit der Umgebungsluft und evtl. Kontaminationen mit Staub o.ä. weitestgehend vermieden wurden. Um ein hinreichend tiefes Eintauchen der Ultraschallsonotrode in die Lackmischungen zu ermöglichen, wurde die Rührgeschwindigkeit in diesem Schritt auf 800 min^{-1} reduziert. Der Ultraschallprozessor wurde mit einer Amplitude von 100 % im Pulsbetrieb mit der Einstellung 0,5 betrieben, sodass der Ultraschall nur 50 % der Gesamtzeit aktiviert war. Letzteres war nötig, um ein zu starkes Aufheizen der Lackmischungen zu umgehen. Wie bereits in den Arbeiten von SCHAUMANN 2011 und SCHWARTZE 2013 dargestellt wurde, kommt es bei Temperaturen oberhalb von ca. $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu unerwünschten Nebenreaktionen der eingesetzten Lackmischungen, welche mit einer braun-gelblichen Verfärbung sowie deutlichen Verschlechterungen der Aushärtungseigenschaften einhergehen. Aus diesen Gründen wurde darauf geachtet, alle in dieser Arbeit präparierten Polymermischungen bis maximal $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erwärmen.

Den Homogenisierungen mittels Ultra-Turrax und Ultraschallsonotrode folgte ein weiterer Dispergierschritt unter Verwendung der Planetenkugelmühle PULVERISETTE 6 CLASSIC LINE (Fa. FRITSCH, Idar-Oberstein). Die Lackmischungen wurden in einen Zirkoniumdioxid-Mahlbecher überführt und unter Zuhilfenahme von Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm bei 650 min^{-1} vermahlen. Die Dauer des Mahlvorganges betrug insgesamt 120 min, wobei immer abwechselnd jeweils 10 min gemahlen und 10 min pausiert wurde. Diese Vorgehensweise war erforderlich, um auch hier ein zu starkes Aufheizen der Lackmischungen zu verhindern.

Aus den dispergierten Lackmischungen mit 2 Gew.-% Silber konnten durch Verdünnung mit weiterer Lack-Additiv-Mischung weiterhin Polymerstandards mit unterschiedlichen festen Füllstoffen und Silbergehalten von $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ erhalten werden (vgl. Präparationsschema in Abb. 3.2). Dabei wurde zunächst jeweils eine Mischung aus hochviskosem Glanzlack, niedrigviskosem Glanzlack und den Additiven BYK-1790 und BYK-UV-3570 im Ultra-Turrax-Gefäß vorgelegt und vordispergiert. Auf den erneuten Zusatz des Dispergieradditives

DISPERBYK-111 konnte hier verzichtet werden, da dieses anteilig zum Füllstoff hinzugefügt wird und dementsprechend bereits in ausreichender Menge in den Lackformulierungen mit 2 Gew.-% Silber enthalten war. Letztere wurden nun in passender Menge zu den vordispersierten Lack-Additiv-Mischungen hinzugefügt, sodass sich nach ausgiebiger Dispergierung mittels Ultra-Turrax, Ultraschall-Sonotrode und Planetenkugelmühle die Endformulierungen mit $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Silber ergaben.

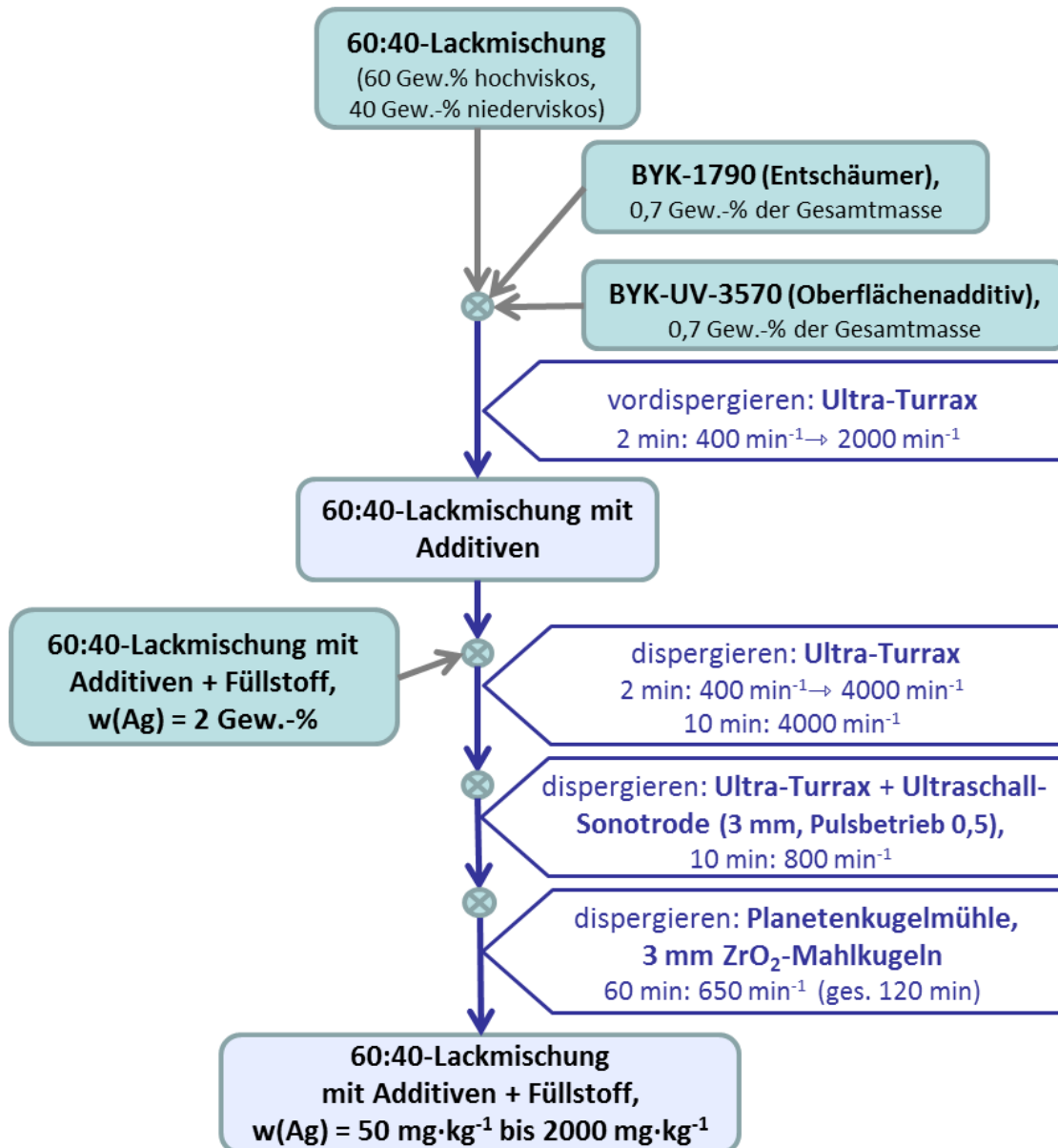


Abb. 3.2: Präparationsschema für den Ansatz der silberhaltigen Lackschichten mit den festen Füllstoffen Ag-NP, Ag₂O und AgCl für Silbergehalte zwischen $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Ebenfalls durch derartige Verdünnungen wurden zudem später weitere Lackmischungen für eine Kalibrierreihe mit Silbergehalten von $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ angesetzt. Dies ge-

schah nur mit dem Silbernanopulver als festem Füllstoff, da sich dieser von allen getesteten silberhaltigen Füllstoffen als am besten geeignet erwiesen hatte (vgl. Kapitel 3.3).

Neben den Polymerstandards mit festen Silberspezies als Füllstoffen wurden zudem Lackmischungen mit dem Silber-Ölstandard ($w(\text{Ag}) = 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Fa. SPETEC GMBH, Erding) angesetzt. Aufgrund der leichteren Dispergierbarkeit des Ölstandards im Vergleich zu den festen Füllstoffen konnte das Präparationsschema hier vereinfacht werden, indem auf den Einsatz der Ultraschall-Sonotrode und der Planetenkugelmühle verzichtet wurde (vgl. Abb. 3.3). Auf diese Weise erfolgte die Herstellung von Polymerstandards mit zunächst $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Silber sowie später für eine Kalibrierreihe zusätzlich mit $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Silber.

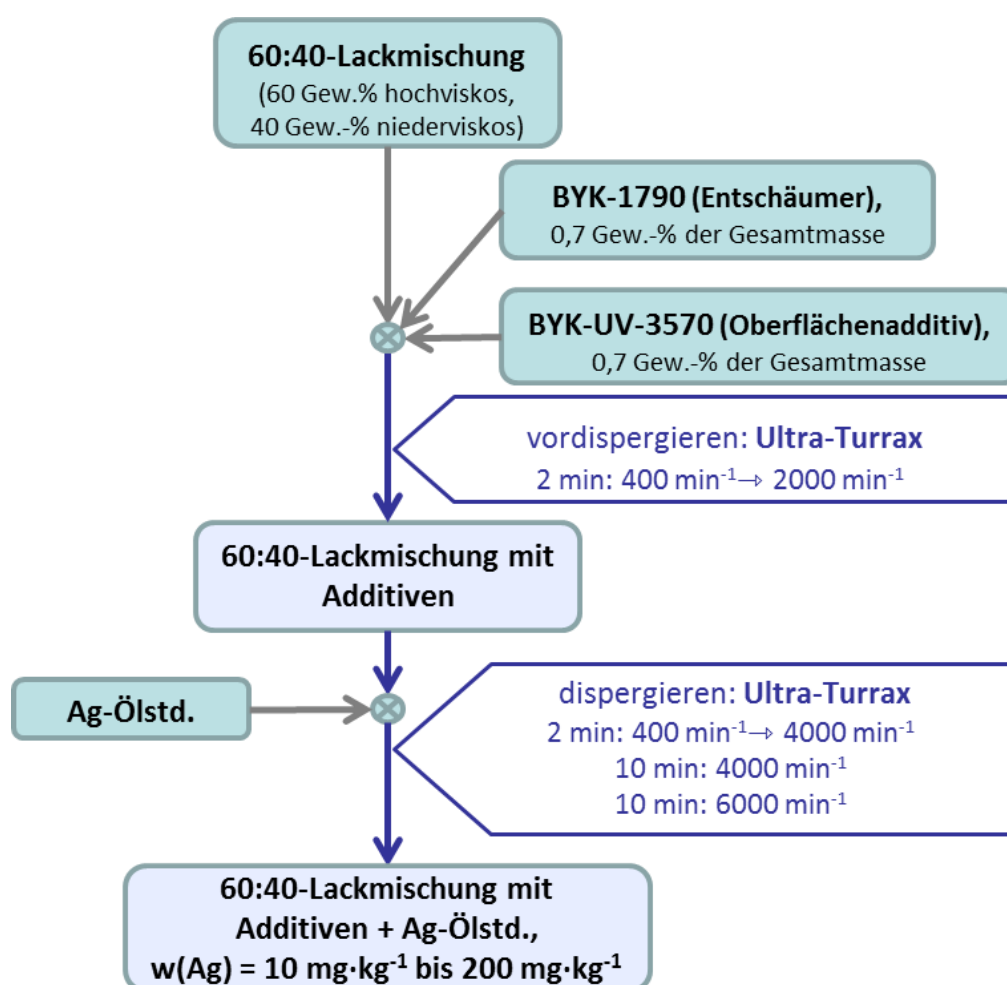


Abb. 3.3: Präparationsschema für den Ansatz der silberhaltigen Lackschichten mit dem Silber-Ölstandard als Füllstoff für Silbergehalte zwischen $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3.2.2 Applikation mittels Rakeltechnik

Die Applikation der silberhaltigen Lackmischungen mittels AUTOMATISCHEM FILMAUFZIEHGERÄT S (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) erfolgte unter Verwendung einer 15 µm-Spiralrakel auf Lackprüfkarten (Prüfkarten schwarz-weiß, B+, mit optischem Aufheller, DIN A6, Fa. TQC GMBH, Hilden) bei einer Aufziehggeschwindigkeit von $50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Zur Glättung von zunächst noch vorhandenen, durch die Spiralrakel bedingten, leichten streifenförmigen Unebenheiten (im Folgenden als Rakelstreifen bezeichnet) wurden die frisch applizierten Lackschichten zunächst 30 min unter Argonatmosphäre in einer hauseigenen UV-Aushärtekammer (Abb. 3.4) gelagert, sodass sich die Rakelstreifen durch vollständiges Zusammenfließen des Lackes glätteten.



Abb. 3.4: Hauseigene UV-Aushärtekammer.

Diese bereits von SCHWARTZE 2013 verwendete Kammer bestand aus einer hölzernen Box, an deren Oberseite von innen vier UV-Niederdruck-Quecksilberdampf-Leuchtstofflampen (PHILIPS ACTINIC BL TL 8W/10 1FM) montiert waren. Das von diesen Lampen emittierte Licht mit dem in Abb. 3.5 dargestellten Spektrum ist für die Radikalbildung des in den Glanzlacken enthaltenen Photoinitiators Benzophenon bei einem Maximum von 365 nm geeignet. Zur optimalen Ausleuchtung durch Reflexion des UV-Lichtes an den Innenwänden der Kammer waren diese mit Aluminiumfolie ausgekleidet.

Um eine Sauerstoffinhibierung bei den Aushärtevorgängen zu unterdrücken, war es nötig, selbige unter einer Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Für diesen Zweck wurde eine mit Argon gespülte Kunststoffbox mit UV-transparentem Deckel aus Acrylester-Styrol-Acrylnitril-Kunststoff (ASA) in der Aushärtekammer platziert. In diese wurden die Lackprüfkarten vor

der Aushärtung gelegt. Neben der Vermeidung der Sauerstoffinhibierung bot dies zudem den Vorteil einer verringerten Kontaminationsgefahr des noch flüssigen, applizierten Lacks mit Staubpartikeln u.ä. aus der Umgebungsluft.

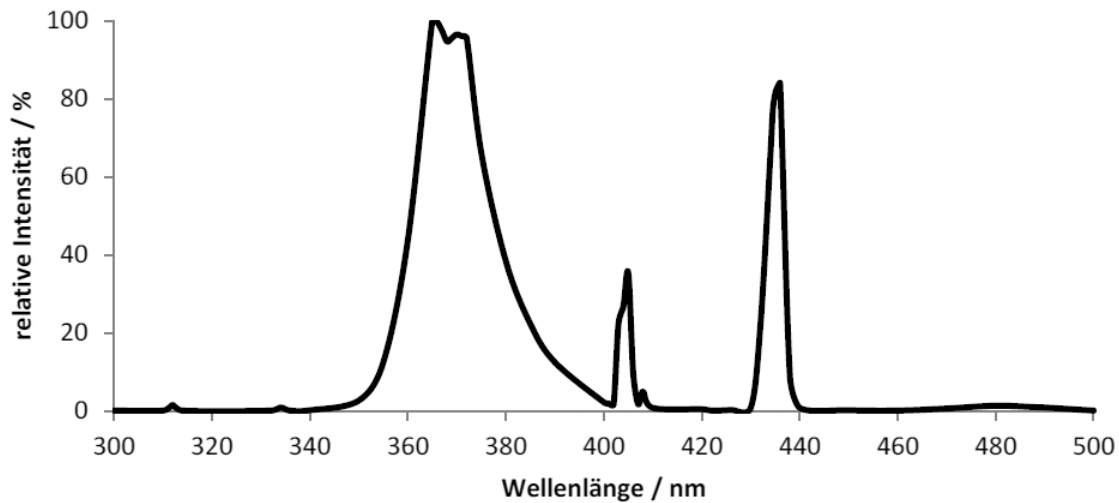


Abb. 3.5: Elektromagnetisches Spektrum (300–500 nm) der zur Aushärtung der Lackformulierungen verwendeten UV-Niederdruck-Quecksilberdampf-Leuchtstofflampen PHILIPS ACTINIC BL TL 8W/10 1FM. Spektralradiometer UVPAD (Fa. OPSYTEC, Karlsruhe) (SCHWARTZE 2013).

Im Anschluss an die Lagerung ohne Licht zur Glättung der Raketstreifen erfolgte die Aushärtung bei eingeschaltetem UV-Licht, wobei die nötige Aushärtezeit von ca. 5 min bei den Lackmischungen mit Silbernanopulver oder Silber-Ölstandard bis hin zur Aushärtung über Nacht bei der Verwendung von Silberoxid und Silberchlorid als Füllstoff variierte.

3.2.3 Applikation mittels Rotationsbeschichtung

Neben der Rakeltechnik erfolgten zusätzlich Applikationsversuche mittels Rotationsbeschichtungsverfahren, die zeigen sollten, ob die silberhaltigen Lackmischungen auch für dieses Applikationsverfahren geeignet sind. Hierzu wurden runde Aluminiumscheiben aus Reinaluminium Al99,8 (EN-Werkstoffnummer EN AW-1080A) mit einem Durchmesser von 6 cm und einer Höhe von 2 mm als Substratmaterial verwendet. Diese wurden mit Hilfe von MICRO-CUT-Siliziumcarbid-Schleifpapier mit einer Körnung von P2500 ($8,4 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$) vorbehandelt, mit METADI-Diamantsuspensionen mit Schleifpartikelgrößen von $9 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ (Fa. BUEHLER, Düsseldorf) feinpoliert und anschließend mit Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt. Un-

mittelbar vor der Applikation erfolgte zudem eine Reinigung der Substratoberfläche mit Aceton.

Die Rotationsbeschichtung erfolgte im SPIN COATER WS-400B-6NPP/LITE/AS der Firma LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION (North Wales, USA), wobei je ca. 0,5 ml der Lackformulierungen mit Hilfe einer Direktverdrängungspipette in der Mitte der Aluminiumsubstrate aufgetragen und sodann mit einem von SCHWARTZE 2013 entwickelten Applikationsprogramm des Rotationsbeschichters (siehe Tab. 3.1) gleichmäßig verteilt wurden. Das Applikationsprogramm bestand aus vier Schritten, wobei überschüssiges Polymermaterial im dritten Schritt mit Hilfe eines feinen Argongasstromes von 35 psi (\cong 2,41 bar) durch eine 0,8 mm-Kanüle in einer Breite von ca. 2–3 mm vom Rand des Substratmaterials abgetragen wurde. Auf diese Weise wurde die im Normalfall aufgrund von Kapillarkräften bei der Beschleunigung stattfindende Bildung eines Wellenbergs (engl. *edge bead*) am Substratrand verhindert. Dieser Schritt wird auch als Randentlackung (engl. *edge bead removal*) bezeichnet.

Tab. 3.1: Applikationsprogramm der Rotationsbeschichtung für die Präparation der Ag-haltigen Schichtsysteme

Programmschritt	Dauer / s	Rotationsgeschwindigkeit / $U \cdot \text{min}^{-1}$	Beschleunigung / $\text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	25	1000	2000
2	10	2000	3000
3	10	3000	3000
4	20	4000	2000

Im Anschluss folgten eine fünfminütige Lagerung unter Argonatmosphäre in der Aushärtekammer sowie der anschließende bis zu 60 min dauernde Aushärtevorgang unter UV-Licht. Zum Teil wurden nun noch weitere Lackschichten über der ersten Lackschicht appliziert und auf die gleiche Art und Weise wie die ersten Schichten ausgehärtet.

Insgesamt wurden fünf Aluminiumscheiben unter Verwendung der folgenden Lackformulierungen beschichtet: eine silberfreie Lackformulierung mit Additiven, aber ohne Füllstoffe sowie die beiden Lackmischungen, welche $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Silber in Form des Silbernanopulvers bzw. des Silber-Ölstandards enthielten. So wurden die folgenden Beschichtungen erhalten:

- 1.) Al-Substrat + silberfreie Lackschicht
- 2.) Al-Substrat + Ag-NP-haltige Lackschicht

- 3.) Al-Substrat + Ag-Ölstd.-haltige Lackschicht
- 4.) Al-Substrat + silberfreie Lackschicht + Ag-NP-haltige Lackschicht
- 5.) Al-Substrat + silberfreie Lackschicht + Ag-Ölstd.-haltige Lackschicht

3.3 Charakterisierung der Schichtsysteme

3.3.1 Quantifizierung der Elementgehalte

Mikrowellendruckaufschluss

Um zu überprüfen, ob die Sollgehalte des Silbers in den präparierten Proben tatsächlich erreicht wurden, erfolgte eine Quantifizierung mittels ICP-OES, ICP-MS und PIXE. Für die Flüssigmessungen mittels ICP-OES und ICP-MS war zunächst ein Mikrowellendruckaufschluss nötig. Da die ausgehärteten Lackschichten zu dünn waren und zu stark am Substrat hafteten, um sie abzulösen, wurden hierfür die noch flüssigen Lackmischungen verwendet. Da die Systeme nahezu lösemittelfrei sind, sind Änderungen der Elementgehalte während des Aushärtvorgangs vernachlässigbar klein. Bereits SCHWARTZE 2013 konnte zeigen, dass der relative Gewichtsverlust beim Aushärten je nach Probensystem nur zwischen 0,3 % und 1,6 % liegt.

Für die Aufschlüsse wurde das Gerät TURBOWAVE der Firma MLS GMBH (Leutkirch) genutzt. Hierzu wurden jeweils 0,25 g der frisch dispergierten Lackmischungen mit 6 ml konzentrierter Salpetersäure (65 Gew.-%, *subboiled*) und 1 ml Wasserstoffperoxid (30 Gew.-%, p.a.) eingewogen und dem in Abb. 3.6 dargestellten Aufschlussprogramm unterzogen.

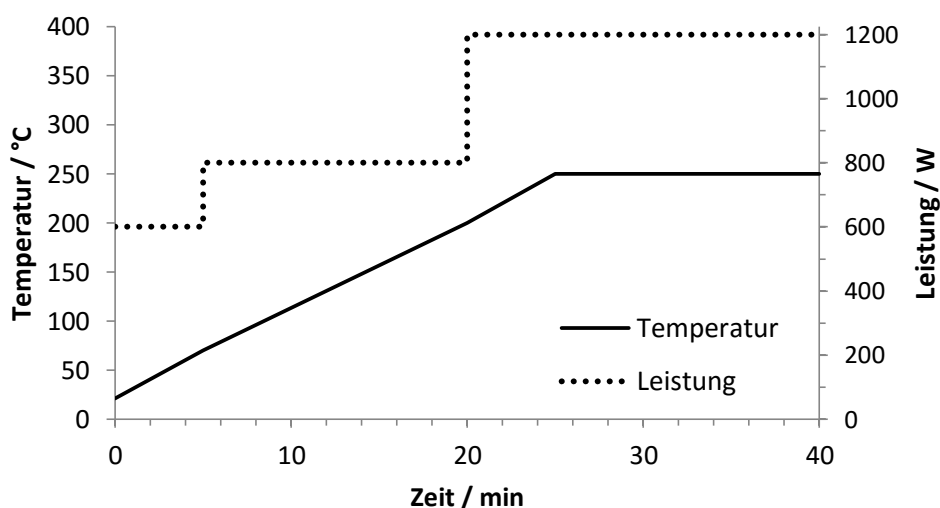


Abb. 3.6: Für den Aufschluss der silberhaltigen Lacksysteme verwendetes Mikrowellendruckaufschlussprogramm.

Dabei wurde der Druck erst nach einer Abkühlphase bei 25 °C wieder abgelassen, um zu vermeiden, dass leichtflüchtige Analyten mit der Dampfphase entfernt werden. Nach Beendigung des Aufschlussprogramms wurden die Aufschlusslösungen in 60 ml-HDPE-Gefäßen mit Reinstwasser auf 60 g aufgefüllt und je nach Gehalten und Bestimmungsmethode im Anschluss ggf. noch weiter verdünnt.

Messungen mittels ICP-OES und ICP-MS

Die ICP-OES-Messungen erfolgten am Gerät SPECTRO ARCOS (Fa. SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS, Kleve) mit den in Tabelle 11.1 im Anhang aufgeführten Messparametern. Die Bestimmung der Silbergehalte in den verdünnten Aufschlusslösungen erfolgte mit Hilfe von acht äquidistanten Kalibrierstandards mit Silbergehalten im Bereich zwischen $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Diese wurden aus Reinstwasser, konz. Salpetersäure (65 Gew.-%, *subboiled*) und dem ICP-Einzelementstandard Silber $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (SPEX CERTIPREP LTD., Stanmole, Großbritannien) angesetzt. Dabei wurde der Gehalt an Salpetersäure zur Matrixanpassung so gewählt, dass er mit dem in den verdünnten Aufschlusslösungen übereinstimmte.

Bei der Betrachtung der erhaltenen Spektren der Messungen fiel auf, dass teilweise einige andere Elemente als Verunreinigungen in den Probenlösungen vorhanden waren. Aus diesem Grund wurden weiterführende Messungen der Elemente Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, P, S, Sb, Si, Y und Zn durchgeführt. Zunächst erfolgte eine semiquantitative Messung mit zwei Kalibrierstandards aus Reinstwasser, konz. Salpetersäure (65 Gew.-%, *subboiled*) und der ICP-Multielementstandardlösung IV (MERCK KGAA, Darmstadt) sowie verschiedenen Einzelementstandards (Tab. 11.2 im Anhang). Die anschließende genauere Quantifizierung erfolgte mit acht äquidistanten Kalibrierlösungen, die die in Tabelle 11.3 (im Anhang) aufgeführten Elementgehalte enthielten. Für eine Matrixanpassung wurden zudem wieder Salpetersäure (65 Gew.-%, *subboiled*) sowie Silber im bereits genannten Konzentrationsbereich zugesetzt.

Die Auswahl der für die Auswertung herangezogenen Emissionslinien (Tab. 3.3) erfolgte unter Berücksichtigung von auftretenden Spektrallinienüberlagerungen sowie anhand der jeweiligen Messempfindlichkeiten und sich daraus ergebenden Bestimmungsgrenzen. Weitere Spektrallinien wurden ebenfalls gemessen, jedoch nicht für die Auswertung verwendet.

Tab. 3.3: Für die Auswertung herangezogene Spektrallinien der Messungen am ICP-OES SPECTRO ARCOS

Element	Wellenlängen der für die Auswertung verwendeten Spektrallinien / nm
Ag	328,068
Cr	283,563
P	177,495
S	180,731
Si	288,158
Zr	343,823

Da die Aufschlusslösungen eines Teils der Proben Silbergehalte aufwiesen, die für eine genaue Bestimmung mittels ICP-OES zu niedrig waren, erfolgte in diesen Fällen eine massenspektrometrische Bestimmung am Gerät XSERIE II ICP-MS (Fa. THERMO FISHER SCIENTIFIC GMBH, Bremen). Die Aufschlusslösungen wurden hierfür so verdünnt, dass die theoretischen Silbergehalte bei ca. $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ lagen, und mit einer Kalibrierreihe aus acht äquidistanten Silberstandardlösungen im Bereich zwischen $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $1,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Silber gemessen. Es wurden beide Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag erfasst. Da die sich daraus ergebenden Ergebnisse unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche jeweils übereinstimmen, sind in Tabelle 3.4 nur die anhand des Isotops ^{107}Ag erhaltenen Ergebnisse angegeben.

Für die Quantifizierungen erfolgte jeweils eine Erstellung von Kalibrierfunktionen sowie die Ermittlung der jeweiligen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 38402 Teil 51. Zudem wurde zu jedem quantifizierten Elementgehalt der dazugehörige Vertrauensbereich (VB) mit einer statistischen Sicherheit bzw. dem Vertrauensniveau P von 95 % nach DIN 32645 berechnet.

Die ermittelten Elementgehalte der silberhaltigen Lackformulierungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die gemessenen Silbergehalte weichen zum Teil deutlich von den Sollgehalten ab. Für diese Abweichungen existieren mehrere mögliche Ursachen. Wie in der Bachelorarbeit von ROBERG 2014 beschrieben, erfolgte die Einwaage der Lackmischungen für die Mikrowellenaufschlüsse nicht direkt nach dem Ansetzen und Dispergieren, sondern einige Tage später nach einem erneuten, jedoch kürzeren Dispergiervorgang von nur wenigen Minuten. Letzterer könnte unzureichend gewesen sein, sodass Teile der Lackmischungen eingewogen wurden, deren Elementgehalte nicht exakt repräsentativ für die Gesamtmenge der Mischungen waren. Längere Dispergierzeiten vor der Einwaage in die Mikrowellenauf-

schlussgefäße – oder eine Einwaage bereits unmittelbar nach der Dispergierung zum Zeitpunkt der Präparation der Proben – wären hier sinnvoll gewesen.

Tab. 3.4: Mittels ICP-OES bzw. ICP-MS bestimmte Elementgehalte mit dazugehörigen Vertrauensbereichen (VB) in den silberhaltigen Lackformulierungen

Füllstoff	$w(\text{Ag})_{\text{Soll}}$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$(w(\text{Elemente})_{\text{gemessen}} \pm \text{VB}) / \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					
		Ag	Cr	P	S	Si	Zr
Ag-NP	20000	19552 ± 345	< NWG	< NWG	< NWG	*	< NWG
Ag ₂ O	20000	17814 ± 343	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
AgCl	20000	2454 ± 363	< NWG	< NWG	< NWG	*	< NWG
Ag-NP	200	238,5 $\pm 3,2$	20,9 $\pm 0,3$	91,8 $\pm 6,5$	70,4 $\pm 0,7$	649,4 $\pm 7,7$	22,1 $\pm 0,7$
Ag ₂ O	200	110,3 $\pm 3,6$	21,5 $\pm 0,4$	134,1 $\pm 7,3$	71,9 $\pm 0,8$	618,3 $\pm 8,9$	46,2 $\pm 0,9$
AgCl	200	71,1 $\pm 3,7$	22,5 $\pm 0,4$	75,7 $\pm 7,5$	72,2 $\pm 0,8$	1381,4 $\pm 9,6$	31,5 $\pm 0,8$
Ag-Öl	200	164,0 $\pm 3,7$	20,5 $\pm 0,4$	188,5 $\pm 7,7$	137,3 $\pm 0,9$	940,7 $\pm 9,3$	< NWG
Ag-NP	2000	1696,0 $\pm 40,1$	< NWG	< NWG	63,9 $\pm 12,7$	*	*
Ag-NP	1000	646,7 $\pm 19,8$	*	< NWG	70,4 $\pm 6,2$	594,1 $\pm 120,2$	*
Ag-NP	50	42,4 $\pm 2,6^a$	20,2 $\pm 0,6$	*	71,3 $\pm 1,1$	519,9 $\pm 22,2$	14,5 $\pm 0,8$
Ag-Öl	150	67,1 $\pm 7,8^a$	19,3 $\pm 0,6$	*	124,6 $\pm 1,1$	600,6 $\pm 21,9$	< NWG
Ag-Öl	100	43,4 $\pm 5,7^a$	19,2 $\pm 0,6$	*	101,8 $\pm 1,1$	521,6 $\pm 22,4$	< NWG
Ag-Öl	50	43,3 $\pm 2,5^a$	20,6 $\pm 0,6$	*	90,9 $\pm 1,1$	561,7 $\pm 22,4$	< NWG
Ag-Öl	10	6,9 $\pm 0,6^a$	19,4 $\pm 0,6$	*	47,7 $\pm 1,1$	469,6 $\pm 22,1$	< NWG

*: nachgewiesen, jedoch < BG.

^a: Bestimmt mittels ICP-MS.

Eine andere mögliche Erklärung für die auftretenden Abweichungen sind mögliche Analytverluste im Zuge des Mikrowellenaufschlusses bzw. ein unvollständiger Aufschluss. Diese Erklärung ist jedoch unwahrscheinlicher, da bei Analytverlusten während des Mikrowellenaufschlusses eine ähnliche Wiederfindungsrate zu erwarten wäre. Stattdessen sind die Ab-

weichungen zwischen gemessenem Gehalt und Sollgehalt unterschiedlich groß und insbesondere bei den schlecht dispergierbaren Analytspezies wie AgCl hoch.

Die Gehalte der Elemente Chrom, Phosphor, Schwefel, Silicium und Zirkonium konnten ebenfalls mittels ICP-OES in einigen Lackmischungen bestimmt werden (vgl. Tab. 3.4). Eine Ausnahme bilden hier die Mischungen mit Silbergehalten über 1 Gew.-%, da diese für die spektroskopischen Messungen des Silbergehaltes so weit verdünnt wurden, dass die Gehalte der Verunreinigungen unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen lagen.

Die Ursache der Verunreinigungen unterscheidet sich je nach Element und lässt sich wie folgt erklären: Das Zirkonium konnte nur in allen Lackmischungen, die in der Planetenkugelmühle dispergiert worden waren, nachgewiesen werden. Dies zeigte sich insbesondere bei denselben Lackmischungen, die einmal vor und einmal nach der Dispergierung in der Planetenkugelmühle aufgeschlossen wurden. (Für die weiteren gemessenen Gehalte vor der Dispergierung siehe Anhang, Tab. 11.4). Dies zeigt eindeutig, dass der Mahlvorgang mit dem Zirkoniumdioxid-Mahlbecher sowie den ebenfalls aus Zirkoniumdioxid bestehenden Mahlkugeln zu einem in den Lackmischungen verbleibenden Abrieb führte.

Als Quelle für die Verunreinigungen mit Chrom konnte der hochviskose Glanzlack identifiziert werden. Die Chromgehalte in den zu etwa 60 Gew.-% aus hochviskosem Glanzlack bestehenden Lackmischungen entsprechen einem Betrag von ca. 60 % des Chromgehaltes im reinen hochviskosen Glanzlack ($33,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; vgl. Tabelle 11.4).

Schwefel hingegen konnte sowohl im reinen hochviskosen als auch im reinen niederviskosen Glanzlack mit $61,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bzw. $94,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bestimmt werden, was aufgrund des 60:40-Mischungsverhältnisses einem theoretischen Schwefelgehalt von ca. $74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in den Lackmischungen entspricht und etwa mit den meisten tatsächlich gemessenen Gehalten übereinstimmt. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse auf, dass der vom Hersteller als schwefelfrei deklarierte Silber-Ölstandard eine zusätzliche Quelle von Schwefelverunreinigungen darstellt.

Weiterhin fanden sich in einigen Proben Siliciumgehalte bis zu $1381 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hier stellt das silikonhaltige Oberflächenadditiv BYK-UV-3570 eine Quelle dar. Zusätzlich sind Verunreinigungen durch Rückstände aus dem Reinigungsprozess der Mahlkugeln und des Mahlbechers wahrscheinlich, da deren Reinigung u.a. mit Quarzsand erfolgte. Zudem ist zu erkennen, dass

der Siliciumgehalt in den Proben mit steigender Menge hinzugefügten Silber-Ölstandards ansteigt, sodass dieser als weiterer Faktor für die Verunreinigungen mit Silicium identifiziert werden kann.

Lediglich die Ursache für die schwankenden Phosphorgehalte in den Proben konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Ein zunächst vermuteter Zusammenhang mit den verwendeten Aufschlusschemikalien konnte nicht bestätigt werden, da zwar in einigen Blindproben, nicht aber in anderen, zeitgleich mit den gleichen Chemikalien aufgeschlossenen Proben Phosphor gefunden wurde. Möglicherweise waren die verwendeten Gefäße unterschiedlich stark mit Phosphor kontaminiert, wenngleich sowohl alle verwendeten HDPE-Gefäße als auch die Aufschlussgefäße vorher gereinigt wurden.

3.3.2 Schichtdickenbestimmungen

Wie bereits in Kapitel 2.5 erläutert, fällt die Schichtdicke der Polymerschichten auf dem Substrat immer geringer aus als die Spaltgröße der verwendeten Spiralraket. Zudem können die Zusammensetzungen der Lackmischungen und insbesondere auch die Art der Füllstoffe einen Einfluss auf die Schichtdicken haben. Daher wurde die Schichtdicke jeder präparierten silberhaltigen Polymerschicht überprüft. Zudem wurde geprüft welchen Einfluss die unterschiedlichen Silbergehalte, die Art der Füllstoffe und der Dispergiervorgang in der Planetenkugelmühle auf die Schichtdicke haben.

Von jeder Probe wurde ein kleines Teilstück (ca. 1,5 cm x 1,5 cm) aus der Mitte der beschichteten Lackprüfkarte ausgeschnitten und in einem Zweikomponenten-Epoxidharzsystem (EPOTHIN, Fa. BUEHLER GMBH, Düsseldorf) eingebettet. Nach der Aushärtung über Nacht folgte die Zerteilung mittig und senkrecht zur Substratoberfläche mit einer Diamanttrennscheibe (ISOMET DIAMOND WAFERING BLADE 30HC, Fa. BUEHLER GMBH, Düsseldorf) an der Präzisionssäge ISOMET 1000 (Fa. BUEHLER GMBH, Düsseldorf). Die so erhaltenen Schnittflächen wurden mit Hilfe verschiedener Schleifpapiere (P320 und P2500) bzw. Poliertücher und Diamantsuspensionen (Schleifpartikelgrößen 9 µm und 1 µm) zunächst grob und dann fein bis zum Erhalt einer sehr glatten, spiegelnden Oberfläche an der Poliermaschine PHOENIX BETA (Fa. BUEHLER GMBH, Düsseldorf) geglättet.

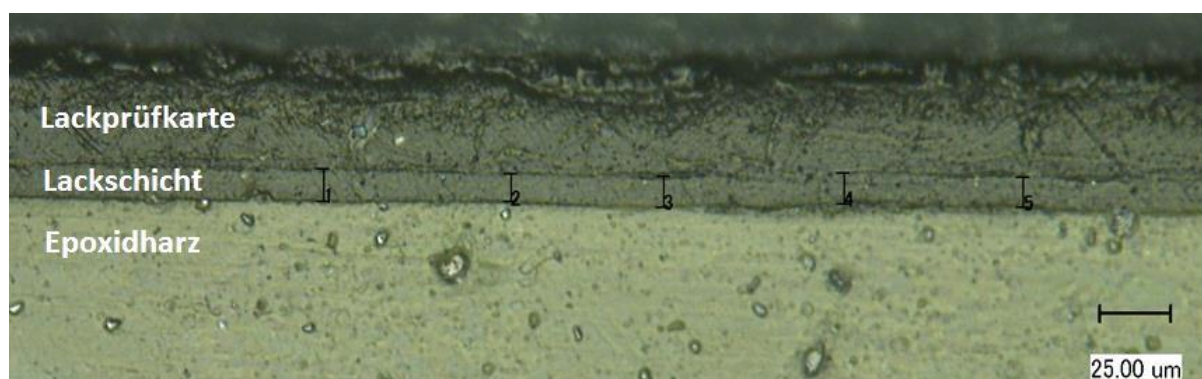


Abb. 3.7: Beispiel eines zur Schichtdickenbestimmung mittels digitalen Lichtmikroskops verwendeten Bildabschnittes der Probe „Ag-NP 2 Gew.-% vor PM“; Bildabschnitt 6, Vergrößerung 700x.

Die wie beschrieben präparierten Querschnittsflächen ermöglichten ein Ausmessen der Schichtdicken am digitalen Lichtmikroskop VHX-600 (Fa. KEYENCE DEUTSCHLAND GMBH, Neu-Isenburg). Die Messungen erfolgten in Anlehnung an DIN EN ISO 1463, welche die Schichtdickenmessung mit Hilfe mikroskopischer Verfahren an Metall- und Oxidschichten beschreibt. Entlang jeder Kante wurden 30 Messungen an sechs Bildabschnitten mit je fünf Einzelmesswerten pro Bildabschnitt durchgeführt. Abbildung 3.7 zeigt beispielhaft einen solchen Bildabschnitt. Aus den Messwerten wurden jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

Tab. 3.5: Vergleichende Gegenüberstellung einiger gemessener Schichtdicken verschiedener silberhaltiger Polymerschichten zur Beurteilung des Einflusses der Art der Füllstoffe, des Silbergehaltes und des Dispergiervorgangs (vor und nach Dispergieren mit der Planetenkugelmühle (PM))

Füllstoff	w(Ag) _{Soll} / mg·kg ⁻¹	(Schichtdicke ± SD (n = 30)) / µm	
		vor PM	nach PM
Ag-NP	200	9,21 ± 0,21	9,32 ± 0,56
	20000	9,36 ± 0,35	9,05 ± 0,20
Ag ₂ O	200	9,49 ± 0,64	9,27 ± 0,26
	20000	9,07 ± 0,42	9,40 ± 0,67
AgCl	200	9,03 ± 0,49	9,00 ± 0,30
	20000	8,99 ± 0,37	9,32 ± 0,44
Ag-Öl	200	9,03 ± 0,49	

Die tabellarische Gegenüberstellung der ermittelten Schichtdicken verschiedener silberhaltiger Polymersysteme (Tab. 3.5) lässt weder einen signifikanten Einfluss der Art des Füllstoffes noch des Silbergehaltes oder der Art der Dispergierung (mit oder ohne Planetenkugelmühle) erkennen.

3.3.3 Homogenitätsprüfungen

Zum Zwecke der Überprüfung der für die Anwendung als Referenzmaterial äußerst wichtigen Homogenität der Elementverteilung in den silberhaltigen Polymerstandards kamen die Techniken LA-ICP-MS, μ -RFA, PIXE und REM-EDX zum Einsatz, wobei die letzteren drei Techniken aufgrund diverser Messprobleme keine bzw. nur bedingt verwertbare Ergebnisse erbrachten. So war zum Zeitpunkt der entsprechenden PIXE-Messungen an der Hochenergie-Ionen-Nanosonde LIPSION an der Universität Leipzig nur ein Detektor niedriger Auflösung verfügbar. Dieser konnte die entstehenden Röntgenpeaks des Silbers (Energie der L_{α} -Strahlung = 2,99 eV) und des im Substrat enthaltenen Calciums (Energie der K_{α} -Strahlung = 3,69 eV) nur unzureichend trennen, sodass das Silbersignal im Spektrum nur als Schulter des Calciumsignals erhalten wurde. Zudem führte das hohe Calciumsignal zu einer langen Totzeit des Detektors, was die Messzeit erheblich erhöht hätte.

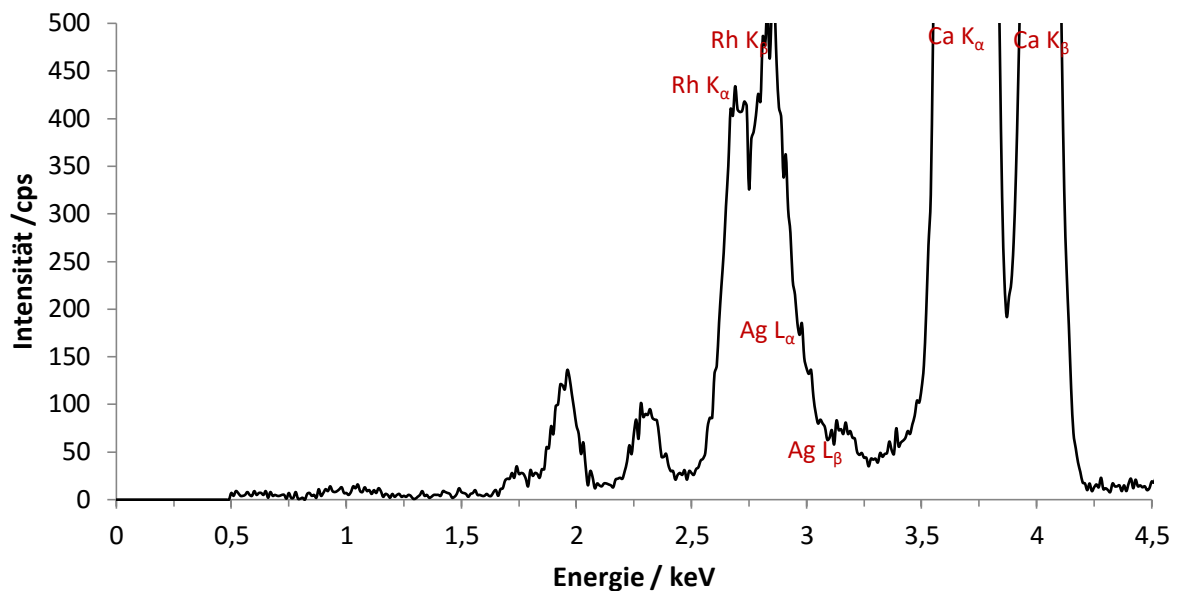


Abb. 3.8: Röntgenspektrum der μ -RFA-Messung einer Polymerschicht mit 2 Gew.-% Silber in Form von Silber-Nanopulver. Punktmessung, Messzeit live 30 s, Anregungsspannung 40 keV, Stromstärke 340 μ A.

Ein ähnliches Problem ergab sich bei den Messungen an der μ -RFA (EAGLE μ -PROBE II, Fa. EDAX Inc., Mahwah, USA). Zur Ermittlung der optimalen Messparameter für die Elementverteilungsaufnahmen durchgeführte Punktmessungen zeigten hier, dass bei einer Probe mit dem höchsten präparierten Silbergehalt von 2 Gew.-% kein klar erkennbarer Silber-Peak im Röntgenspektrum resultierte (Abb. 3.8). Das hohe Calciumsignal war hier ebenfalls vorhanden und führte wie bereits bei den PIXE-Messungen zu einer hohen Totzeit des Detektors. Das größere Problem stellte hier jedoch das Signal der Rhodium- K_{α} - und K_{β} -Röntgenlinien, die

das Silbersignal im Spektrum direkt überlagerten, dar. Da dieses Signal auf die eingesetzte Röntgenröhre mit einer Rhodiumanode zurückzuführen ist, lässt es sich ohne aufwendige Gerätemodifikationen nicht umgehen. Selbst bei einer Messzeit von 30 s pro Messpunkt, welche in einer unrealistisch hohen Messzeit der Elementverteilungsbilder resultiert hätte, waren die Röntgensignale des Silbers nicht eindeutig zu erfassen.

Neben den bereits genannten Techniken wurde weiterhin versucht, Homogenitätsprüfungen an einem Rasterelektronenmikroskop JSM-6610LV der Firma JEOL LTD. (Tokio, Japan) mit energiedispersivem Röntgendetektor QUANTAX der Firma BRUKER CORPORATION (Billerica, USA) durchzuführen. Im Gegensatz zu den beiden bisher genannten Techniken μ -RFA und PIXE war es am REM-EDX möglich, zumindest bei Proben mit 2 Gew.-% Silber bei ausreichend langer Messzeit ein erkennbares Silbersignal im Spektrum zu erhalten (Abb. 3.9).

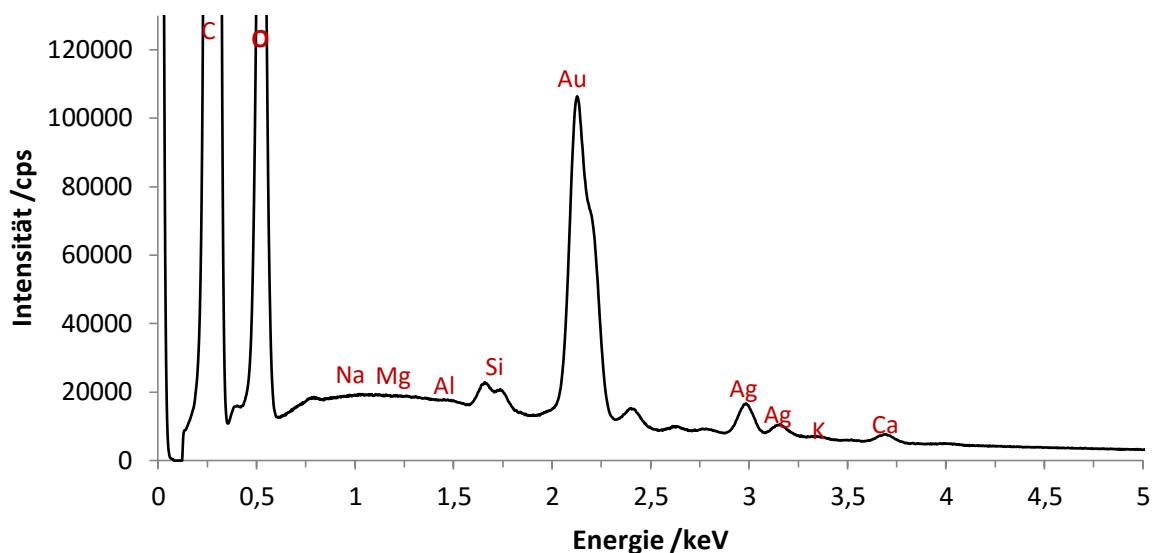


Abb. 3.9: Röntgenspektrum einer REM-EDX Messung der Polymerschicht „Ag₂O 2 Gew.-% nach PM“, Messzeit 502 s, Anregungsspannung 10 keV, Elementverteilungsaufnahme über 2 μm x 1,5 μm , Vergrößerung 1000 x.

Aufgrund der zu geringen Leitfähigkeit der Proben mussten deren Oberflächen vor den Messungen allerdings mit Gold besputtert werden, um die REM-Messungen zu ermöglichen. Dies geschah für eine Dauer von 30 s bei einer Stromstärke von 30 mA am SPUTTER COATER 108AUTO (Fa. EO ELEKTRONEN-OPTIK-SERVICE GMBH, Dortmund). Wie sich jedoch bei den anschließenden REM-EDX-Messungen herausstellte, war die Probe nicht wie zu erwarten nur von einer sehr dünnen, gleichmäßigen Goldschicht bedeckt, sondern es fanden sich einzelne, mehrere Mikrometer große Goldpartikel auf der Probenoberfläche wieder. Beispielhaft zu erkennen ist

dies in der REM-EDX-Elementverteilungsaufnahme der mit Gold besputterten Polymer-
schicht „Ag-NP 2 Gew.-% Ag, vor PM“ (Abb. 3.10).

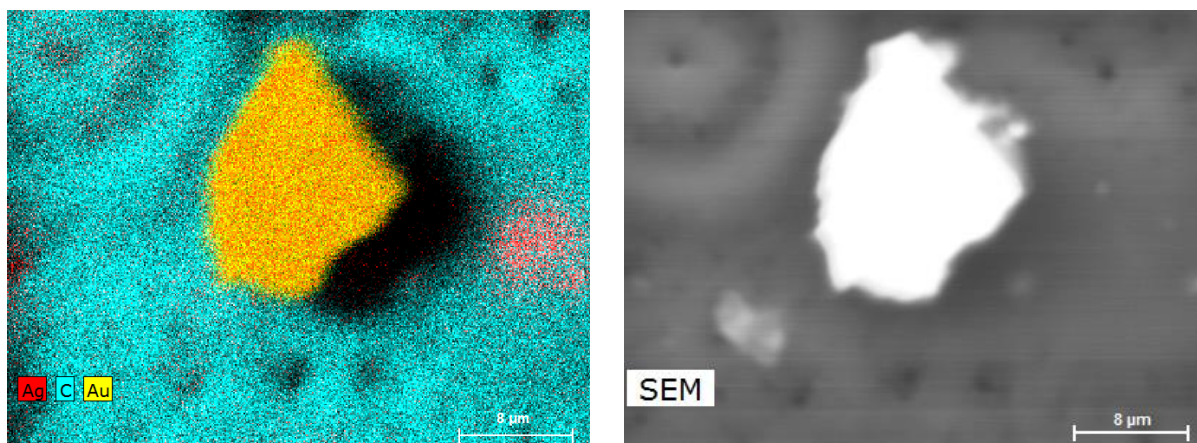


Abb. 3.10: REM-EDX-Messung der mit Gold besputterten silberhaltigen Polymerschicht „Ag-NP 2 Gew.-% Ag, vor PM“, Messzeit 908 s, Anregungsspannung 20 keV, Elementverteilungsaufnahme über 400 x 300 Pixel, Vergrößerung 4000x. Überlagerte Darstellung der Elementverteilungsbilder der Elemente Silber, Kohlenstoff und Gold (links) und SE-Bild (rechts).

Außerdem fällt auf, dass Kohlenstoff in der Abbildung nicht sehr homogen dargestellt ist. Dies lässt sich damit begründen, dass die Probenoberfläche bei 4000-facher Vergrößerung nicht absolut eben ist und kleine Löcher oder Vertiefungen somit dunkler erscheinen. Weiterhin sind aufgrund der Oberflächentopografie teilweise Schatteneffekte vorhanden (rechts neben dem Goldpartikel in Abb. 3.10 links), die dadurch hervorgerufen werden, dass sich der EDX-Detektor vom Bild aus gesehen links bis links oben befindet. Rechts am Bildrand ist zudem eine Silberanhäufung zu erkennen, was auf Inhomogenitäten in der Silberverteilung in dieser Probe hinweist.

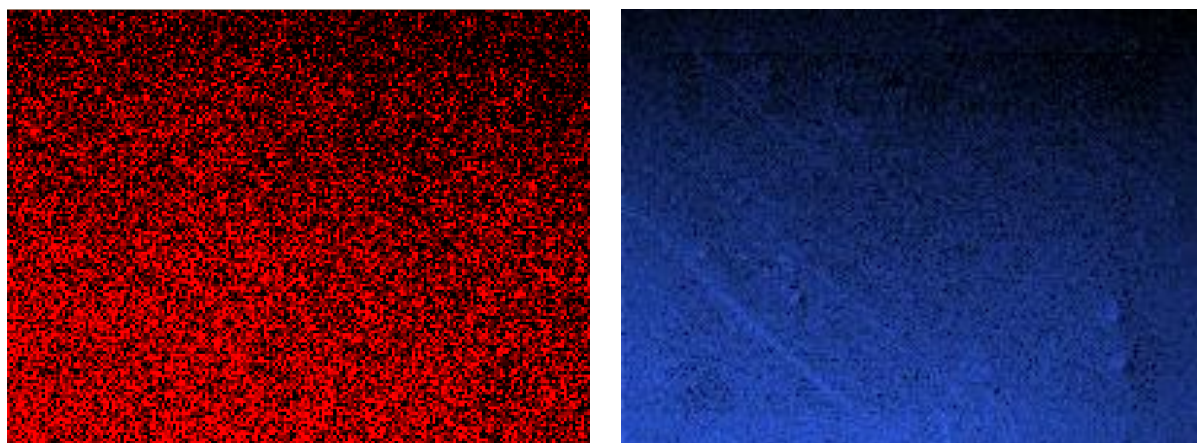


Abb. 3.11: REM-EDX-Messung der mit Gold besputterten silberhaltigen Polymerschicht „Ag₂O 2 Gew.-% Ag, nach PM“, Messzeit 5026 s, Anregungsspannung 10 keV, Elementverteilungsaufnahmen über 2 µm x 1,5 µm, Vergrößerung 1000x. Elementverteilungsbilder des Silbers (links) und des Kohlenstoffs (rechts).

Es wurde sodann versucht, Elementverteilungsbilder an Stellen einer Probe, auf denen sich keine Goldpartikel befanden, zu generieren. Bei diesen Aufnahmen (Abb. 3.11) fällt auf, dass das Kohlenstoff-Elementverteilungsbild wieder die Struktur der Probenoberfläche wiederzugeben scheint.

In Bezug auf die Elementverteilungsaufnahme des Silbers tritt in diesem Fall ein Problem auf, das bereits bei der Messung von elementdotierten Chitosanfolien erkannt wurde (DREYER 2012). Die Tatsache, dass die verwendete Gerätesoftware keine Untergrundkorrektur zulässt, führt dazu, dass unklar ist ob das Bild die reale Silberverteilung wiedergibt oder nur entstanden ist, weil die Gerätesoftware aufgrund zu geringer Intensitäten der Peaks im Spektrum fälschlicherweise das Untergrundsignal als Analytsignal ausgewertet hat. Letzteres ist wahrscheinlich, da die Elementverteilungsbilder einiger anderer Elemente denen des Silbers sehr ähneln, obwohl diese teilweise nicht in relevanter Konzentration in den Proben enthalten waren (vgl. Abb. 11.1 im Anhang). Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass Einflüsse wie Aufladungseffekte, die Lage des EDX-Detektors oder eine leichte Schiefelage der Probe in der Messkammer dazu führen können, dass die gemessenen Signalintensitäten wie in Abb. 3.11 von einem Bildrand zum anderen abzunehmen scheinen. Ein Dickegradient der Polymerschichten kommt aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls als Erklärung für diesen Effekt nicht in Frage. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff in den Proben immer sehr homogen verteilt ist, wäre theoretisch eine pixelweise Korrektur der Silberaufnahmen mit den Kohlenstoffaufnahmen möglich. Hierfür wurde jedoch noch keine Möglichkeit der praktischen, digitalen Umsetzung gefunden.

Aufgrund der genannten Probleme wurden die Messungen mittels REM-EDX zur Überprüfung der Homogenität der Silberverteilung in den Polymerschichten ausgeschlossen.

Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS

Die orts aufgelöste Messung mittels LA-ICP-MS erwies sich im Gegensatz zu den drei oben genannten Techniken als geeignete Analysenmethode zur Überprüfung der Homogenität der silberhaltigen Polymerschichten. Die Vorgehensweise der Messungen wurde in Anlehnung an die von THIELEKE 2013 entwickelte Methode zur Beurteilung der Homogenität von Laserablationsstandards und Pflanzenproben gewählt und optimiert.

Die Ablation der Proben erfolgte entlang von Linienscans durch einen ns-Laser (UP-213-2078, Fa. NEW WAVE RESEARCH INC., Fremont, USA) in einer hauseigenen, von LEHMANN 2011 konstruierten Laserablationskammer unter Verwendung eines Laserstrahldurchmessers von 100 μm , einer Schussfrequenz von 10 Hz und einer erreichten Laserfluenz von ca. $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Von der Laserablationskammer aus transportierte ein Heliumgasstrom das ablatierte Probenmaterial in das Massenspektrometer XSERIE II (Fa. THERMO FISHER SCIENTIFIC GMBH, Bremen), in dem die Analyse der beiden Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag sowie des Kohlenstoffisotops ^{13}C folgten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Messungen erfolgten diese unter Einsatz einer Kollisionszelle mit Helium als Kollisionsgas, was die gemessenen Signalintensitäten deutlich verringert. Zudem wurde nur das ^{13}C -Isotop, das mit seiner geringen Isotopenhäufigkeit zu einer niedrigeren Signalintensität als das ^{12}C -Isotop führt, gemessen. Durch diese Maßnahmen wurde eine Überlastung des Detektors vermieden. Dennoch konnten nur die Proben mit Silbergehalten im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich gemessen werden, da die Signalintensitäten des Silbers in den Proben mit Gehalten im Gew.-%-Bereich trotz Verwendung der Kollisionszelle zu hoch gewesen wären.

Die Messungen des ^{13}C -Isotops dienen als Referenzsignal zur Normierung der Analytsignale, um Schwankungen der Messwerte, die nicht auf Variationen der Silbergehalte zurückzuführen sind, herauszurechnen. Eine derartige Normalisierung von Signalintensitäten wird wie in der Literatur beschrieben häufig durchgeführt, um Gerätedriften, Schwankungen in der Ablationsrate und Matrixeffekte zu korrigieren (THIELEKE 2013, ZORIY ET AL. 2008, KINDNESS ET AL. 2003, HARE ET AL. 2009). Dies geschieht unter der Annahme, dass der Kohlenstoff als Matrixbestandteil einer homogenen Verteilung in den Proben unterliegt. Abbildung 3.12 illustriert beispielhaft die gemessenen Signalverläufe eines Linienscans auf der Probe „Ag-Öl $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Ag}$ “.

Da sich insbesondere bei langen Messzeiten die Höhen der Untergrundsignale ändern können, wurde stets eine Untergrundkorrektur wie folgt durchgeführt: Es wurden je Linienscan drei Bereiche definiert: Untergrund 1 vor der Ablation im Bereich von 2 s bis 20 s, Untergrund 2 nach der Ablation im Bereich von 200 s bis 218 s und der Mittelwert des Linienscan-Plateaus im Bereich zwischen 45 s und 140 s. Der Untergrund 2 nach der Ablation wurde dabei bewusst mit einem gewissen Abstand gesetzt, um eine ausreichende Auswaschzeit zu berücksichtigen. Bei der Auswertung wurde nun für jedes Analytsignal der Mittelwert beider

Untergründe von dem Mittelwert des Linienscan-Plateaus subtrahiert. Anschließend erfolgte wie oben erläutert die Normierung der Silbersignale auf das ^{13}C -Signal.

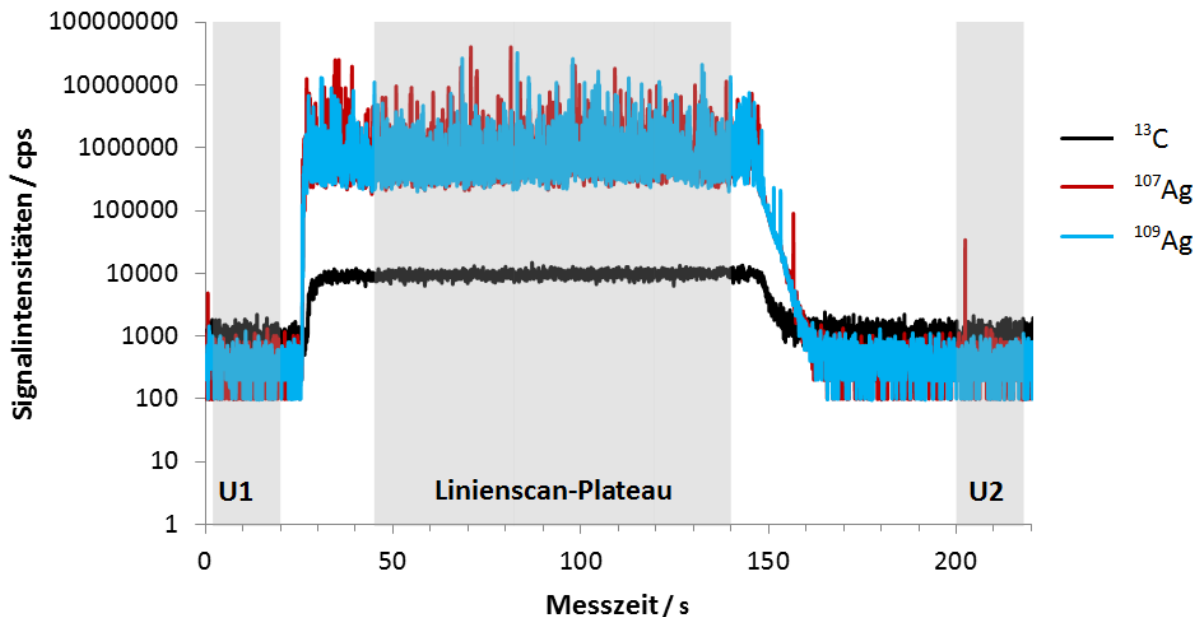


Abb. 3.12: LA-ICP-MS-Messung: Linienscan (3 mm) der Probe „Ag-Öl 200 mg·kg⁻¹ Ag“. Laserstrahldurchmesser 100 μm , Laserschussfrequenz 10 Hz, Laserfluenz ca. 0,5 J·cm⁻², Scangeschwindigkeit 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, Auswaschzeit 60 s. Grau markiert sind die drei Bereiche Untergrund 1, Linienscan-Plateau und Untergrund 2.

Mit einer Laserscangeschwindigkeit von 25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ wurden jeweils fünf parallele Linienscans mit einer Länge von je 3 mm und einem Abstand von 0,5 mm zueinander in ein bzw. zwei Regionen auf den Proben gemessen. Für die somit je fünf untergrundkorrigierten und auf ^{13}C normierten Mittelwerte der Linienscans beider Silberisotope wurden jeweils die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen gebildet. Letztere dienen letztendlich als Maß für die Inhomogenität der Silberverteilung in den gemessenen Proben, d.h. je kleiner diese relative Standardabweichung ist, desto homogener ist das Silber in der jeweiligen Probe verteilt. Da diese Werte von verschiedensten Parametern wie den Ablationsbedingungen, den Messbedingungen des Massenspektrometers, den Gasflüssen, den Analytgehalten, der Probendicke usw. abhängen, sind sie nicht als absolute Werte zu verstehen, sondern dienen als relative Vergleichswerte für den Vergleich der Homogenitäten unterschiedlicher Proben, wenn die genannten Parameter möglichst identisch gehalten werden.

Tabelle 3.6 gibt die bedeutendsten Ergebnisse dieser Messungen zusammenfassend wieder. Da hier alle Messparameter gleich gehalten wurden und die Analytgehalte sowie weitere Probeneigenschaften wie die Schichtdicken nahezu identisch sind (vgl. Abschnitt 3.3.2), las-

sen sich Rückschlüsse auf den Einfluss der verwendeten Füllstoffe sowie der Dispergiermethoden auf die Silberhomogenität in den Proben ziehen. Bei der Präparation mit Dispergierung ohne Planetenkugelmühle liegt die beste Homogenität in den Proben mit dem Silber-Ölstandard vor. Dies lässt sich mit der generell guten Dispergierbarkeit der Ölstandards im Vergleich zu festen Füllstoffen in den Lackmischungen erklären. Ähnliche Unterschiede in der Dispergierbarkeit konnten bereits von SCHWARTZE 2013 aufgezeigt werden. Beim Vergleich der Ergebnisse beider Silberisotope fällt auf, dass diese geringe Abweichungen zueinander aufweisen, was sich vermutlich auf gerätebedingte Schwankungen sowie die sequentielle Messweise des verwendeten Massenspektrometers zurückführen lässt.

Tab. 3.6: Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen silberhaltiger Polymerschichten mittels LA-ICP-MS: Relative Standardabweichungen (RSD) aus je fünf Linienscans

Füllstoff	w(Ag) _{soll} / mg·kg ⁻¹	vor PM		nach PM		nach 2. Mal PM	
		RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD
		¹⁰⁷ Ag/ ¹³ C / %	¹⁰⁹ Ag/ ¹³ C / %	¹⁰⁷ Ag/ ¹³ C / %	¹⁰⁹ Ag/ ¹³ C / %	¹⁰⁷ Ag/ ¹³ C / %	¹⁰⁹ Ag/ ¹³ C / %
Ag- Ölstd.	200	2,33	2,16				
Ag-NP	200	10,12	11,21	2,71	2,01		
Ag ₂ O	200	7,87	8,11	5,19	4,95	2,99	3,09
AgCl	200	152,30	157,9	46,36	47,46		
AgCl vorge- mahlen	200			32,73	34,00		

Unter den festen Füllstoffen führt das Silber(I)-oxid zunächst zu der besten Homogenität, gefolgt von dem Silbernanopulver. Das Silberchlorid führt im Vergleich dazu zu einer äußerst inhomogenen Silberverteilung in den Proben. Dies konnte bereits während der Präparation beobachtet werden, wobei sich zeigte, dass sich das Silberchlorid nur sehr ungleichmäßig im Ultra-Turrax verteilte und häufig an den Gefäßwänden haftete. Dieser Umstand bietet auch eine weitere mögliche Erklärung für die starken Abweichungen der gemessenen Silbergehalte von den Sollgehalten beim Silberchlorid (vgl. Abschnitt 3.3.1). Auffällig ist, dass bei allen Füllstoffen mit Hilfe der Nassvermahlung in der Planetenkugelmühle eine deutliche Verbesserung der Homogenität erzielt werden konnte. Beim Silbernanopulver konnte damit sogar eine bessere Homogenität als beim Silber(I)-oxid erzielt werden. Diese ist zudem nur wenig schlechter als die des Silber-Ölstandards.

Anhand des Füllstoffes Silberoxid wurde exemplarisch getestet ob ein weiterer Dispergiervorgang in der Planetenkugelmühle die Homogenität noch weiter verbessert. Diese Frage kann anhand der Ergebnisse (Tab. 3.6) bejaht werden. In der Praxis ist jedoch der nicht unerhebliche Zeitaufwand dieses Vorgehens zu berücksichtigen, da ein einzelner Dispergiervorgang bereits 2 h dauert. Hinzu kommen die Zeiten für Vor- und Nachbereitung inkl. Reinigung der Mahlutensilien. Ferner ist die Kontamination der Polymermischungen mit Zirkonium und Silicium (vgl. Kapitel 3.3.1) zu bedenken.

Das Silberchlorid ließ sich nicht nur wie bereits erwähnt sehr schlecht in den Lackmischungen dispergieren, sondern war auch bereits vorher in reiner Form sehr grobkörnig. Aus diesem Grund wurde eine weitere Lackformulierung mit diesem Füllstoff angesetzt, wobei er vor der Zugabe mit Hilfe eines Achatmörser vorgemahlen wurde. Die anschließende LA-ICP-MS-Messung wurde nur an der nach Nassvermahlung in der Planetenkugelmühle präparierten Probe durchgeführt, da die vorangegangenen Messungen bereits eindeutig gezeigt hatten, dass diese die Homogenität verbessert. Im Vergleich zum ersten Ansatz mit ermittelten relativen Standardabweichungen von $RSD(^{107}\text{Ag}/^{13}\text{C}) = 46,4\%$ bzw. $RSD(^{109}\text{Ag}/^{13}\text{C}) = 47,5\%$ wies dieser zweite Ansatz mit dem bereits vorgemahlenen Silberchlorid mit $RSD(^{107}\text{Ag}/^{13}\text{C}) = 32,7\%$ bzw. $RSD(^{109}\text{Ag}/^{13}\text{C}) = 34,0\%$ eine verbesserte Homogenität auf.

Neben den hier beschriebenen Ergebnissen wurde die Homogenität einiger weiterer silberhaltiger Proben mittels LA-ICP-MS geprüft; darunter die in den Abschnitten 3.2.1 und 3.3.1 erwähnten Polymerschichten mit unterschiedlichen Silbergehalten für eine Kalibrierreihe. Sie alle wiesen einstellige relative Standardabweichungen der korrigierten Intensitäten der je fünf Linienscans auf und können damit als relativ homogen eingestuft werden. Die gewissenhafte Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen von Proben mit deutlich unterschiedlichen Analytgehalten ist aber wie bereits erläutert nur bedingt gegeben, weshalb die Ergebnisse hier nicht näher dargestellt werden.

4 Aluminium-, eisen- und magnesiumhaltige Schichtsysteme

4.1 Einleitung

Der Markt für Medizinprodukte besitzt eine enorme weltweite Bedeutung und hohe Wachstumsraten. Über eine Milliarde medizinische Objekte werden weltweit jährlich in Patienten implantiert; einige davon nur kurzzeitig, andere sind für den permanenten Einsatz vorgesehen. Trotz fortschreitender technischer Entwicklungen existiert dabei jedoch immer noch eine unerwünscht hohe Komplikationsrate, u.a. bedingt durch eine unzureichende Biokompatibilität oder Qualität der Produkte oder durch Infektionen, welche im Zusammenhang mit der Implantation entstehen. Für viele medizinische Objekte wie beispielsweise Koronarstents und Knochenimplantate besteht ein Mangel an verlässlichen und zerstörungsfreien, leistungsfähigen Analyseverfahren. In der Forschung sowie in der Industrie kommen zur Prüfung von Medizinprodukten häufig Tiefenprofilierungsverfahren zum Einsatz, wobei Korrelationen zwischen den Tiefenprofilen und den physikochemischen Eigenschaften der Proben studiert werden. Verschiedene analytische Methoden für die zwei- und dreidimensionale Analyse von Biomaterialien und biologischen Proben sind derzeit weltweit in der (Weiter-)Entwicklung. Dazu zählen beispielsweise die 3D- μ -RFA, die NEXAFS und die SIMS. Hier bedarf es jedoch noch einiger Weiterentwicklungen und Optimierungen, um den zuverlässigen, schnellen und möglichst kostengünstigen Einsatz dieser oder ähnlicher Techniken für die Qualitätskontrolle und sonstige Analysen von Medizinprodukten zu ermöglichen (EURAMET 2015).

Die Existenz geeigneter Referenzmaterialien ist zum einen ein entscheidender Faktor bei der korrekten und präzisen orts aufgelösten Quantifizierung von Elementen in komplexen organischen Matrices mit bereits etablierten Analysemethoden, wie beispielsweise bei der Analyse von Abbauprodukten von Implantaten in menschlichem oder tierischem Gewebe. Zum anderen werden auch für die Entwicklung, Optimierung und Validierung von neuen 2D- und 3D-Festkörperanalytikverfahren genau definierte Referenzmaterialien benötigt. Hierfür geeignete Referenzmaterialien sind jedoch bisher kaum verfügbar (vgl. Kapitel 2.1).

Das Projekt IND56 Q-AIMDS der EURAMET (*European Association of National Metrology Institutes*), das den Titel „*Chemical metrology tools for manufacture of advanced biomaterials in the medical device industry*“ trägt, befasst sich mit der (Weiter-)Entwicklung und Validie-

rung von Messtechniken für die orts aufgelöste Analyse dünner Schichten im Zusammenhang mit medizinischen Implantaten. Teil der vorliegenden Promotionsarbeit war es, als einer der Projektpartner dieses Projektes hierfür geeignete Referenzmaterialien zu präparieren und zu charakterisieren.

Die Analyten, die diese auf polymerer Matrix basierenden Referenzmaterialien enthalten sollten, sind die Elemente Eisen, Aluminium und Magnesium, da diese bei der Analyse von medizinischen Implantaten eine wichtige Rolle spielen. So bildet Magnesium beispielsweise den Hauptbestandteil vieler bioresorbierbarer Implantate, welche wiederum häufig mit polymeren Beschichtungen versehen werden, um die Abbaurate zu kontrollieren und die Biokompatibilität zu erhöhen (XU & YAMAMOTO 2012, DRÜCKER 2015, VANO HERRERA 2015). Eisen und Aluminium sind ebenfalls häufige Legierungsbestandteile in Implantatmaterialien (NINOMI 2002, SEMLITSCH & WILLERT 1995, MORAVEJ & MANTOVANI 2011). Für die Entwicklung bzw. Optimierung speziessensitiver Analysentechniken wie NEXAFS war zudem der Einsatz jeweils zwei verschiedener Verbindungsformen der drei genannten Elemente gewünscht.

Die Zielgehalte der Elemente Eisen, Aluminium und Magnesium in den polymeren Standards sollten zwischen ca. 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-% liegen. Die Proben sollten sowohl als Mono- als auch als Multischichtsysteme mit jeweils Einzelschichtdicken zwischen 10 μm und 50 μm präpariert werden. Neben idealen, homogenen Referenzmaterialien waren zudem auch gezielt inhomogenere Proben erwünscht. Letztere sollten unter anderem zeigen, ob die Messtechniken, mit denen sich das EURAMET-Projekt beschäftigt, auch solche imperfekten Systeme zufriedenstellend analysieren können.

4.2 Präparation der Schichtsysteme

Die folgende Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht über 25 verschiedene Schichtsysteme, die für das EURAMET-Projekt geschaffen wurden. Die Vorgehensweise bei der Präparation wurde dabei zum Teil variiert und optimiert und wird in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

Tab. 4.1: Übersicht über die für das EURAMET-Projekt präparierten Al-, Fe- und Mg-haltigen Schichtsysteme

Proben-Nr.	Analyt	w(Analyt) _{soll} / Gew.-% (Schichtabfolge: obere/mittlere/ untere Schicht)	Analytspezies	Anzahl Schichten	gewünschte Homogenität (ggf. Schicht- abfolge: obere/ mittlere/ untere Schicht)
00	-	-	-	1	homogen
01	Fe	0,9	Fe ₂ O ₃	1	homogen
02	Al	0,9	Al ₂ O ₃	1	homogen
03	Mg	0,9	Mg(OH) ₂	1	homogen
04	Fe	0,3	Fe ₂ O ₃	1	homogen
05	Al	0,3	Al ₂ O ₃	1	homogen
06	Mg	0,3	Mg(OH) ₂	1	homogen
07	Al	1,0	ASE-M	1	homogen
08	Fe	1,2	Fe(III)-Acrylat	1	homogen
09	Mg	0,8	Mg-Acrylat	1	homogen
10	Al	0,9	Al ₂ O ₃	3	homogen
		0,9	Al ₂ O ₃		homogen
		0,3	Al ₂ O ₃		homogen
11	Al	0,9	Al ₂ O ₃	3	homogen
		0,9	Fe ₂ O ₃		homogen
12	Fe	0,9	Fe ₂ O ₃	3	homogen
		0,9	Fe ₂ O ₃		homogen
		0,3	Fe ₂ O ₃		homogen
13	Fe	0,9	Fe ₂ O ₃	3	homogen
		0,9	Mg(OH) ₂		homogen
14	Mg	0,9	Mg(OH) ₂	3	homogen
		0,9	Mg(OH) ₂		homogen
		0,3	Mg(OH) ₂		homogen
15	Mg	0,9	Mg(OH) ₂	3	homogen
		Mg: 0,8	Mg-Acrylat		homogen
16	Mg, Fe	Fe: 1,2	Fe(III)-Acrylat	3	homogen
		1,2	Fe(III)-Acrylat		homogen
17	Fe	0,9	Fe ₂ O ₃	3	homogen
		0,8	Mg-Acrylat		homogen
		0,9	Mg(OH) ₂		homogen
18	Mg	0,8	Mg-Acrylat	3	homogen
		0,9	Mg(OH) ₂		homogen

Proben-Nr.	Analyt	w(Analyt) _{Soll} / Gew.-% (Schichtabfolge: obere/mittlere/untere Schicht)	Analytspezies	Anzahl Schichten	gewünschte Homogenität (ggf. Schichtabfolge: obere/mittlere/untere Schicht)
19	Al	0,5	Al ₂ O ₃	1	<u>inhomogen</u>
20	Fe	1,0	Fe ₂ O ₃	1	<u>inhomogen</u>
21	Mg	0,9	Mg(OH) ₂	1	<u>inhomogen</u>
22	Al	0,5	Al ₂ O ₃	3	<u>inhomogen</u>
		0,5	Al ₂ O ₃		<u>inhomogen</u>
		1,0	Fe ₂ O ₃		<u>inhomogen</u>
23	Fe	0,9	Fe ₂ O ₃	3	homogen
		0,8	Mg-Acrylat		homogen
		0,9	Mg-Acrylat		<u>inhomogen</u>

4.2.1 Ansatz der Lackformulierungen

Die Matrix der Polymerstandards beinhaltete den hochviskosen Glanzlack 54004 und den niederviskosen Glanzlack 4982700002 mit Viskositäten von 1350 mPa·s und 40 mPa·s (bei Raumtemperatur) der Fa. SCHEKOLIN AG (Liechtenstein). Als Additive wurden außerdem der Entschäumer BYK-1790 sowie die Netz- und Dispergieradditive DISPERBYK-111 und DISPERBYK-2155 der Fa. BYK-GARDNER GMBH (Geretsried) zugesetzt.

Als eine der jeweils zwei gewünschten Verbindungsformen, in denen die Analyten vorliegen sollten, wurden zunächst die folgenden Nanopulver der Fa. SIGMA ALDRICH (St. Louis, USA) ausgewählt, da die geringen Partikelgrößen eine homogene Verteilung in der Polymermatrix begünstigen sollten: Al₂O₃-Nanopulver, Fe₂O₃-Nanopulver und Mg(OH)₂-Nanopulver. Beim Magnesium wurde auf das Hydroxid zurückgegriffen, da Magnesiumoxid nicht als Nanopulver erhältlich war. Die vom Hersteller deklarierten Partikelgrößen der Nanopulver betragen < 50 nm für das Al₂O₃ und das Fe₂O₃ und < 100 nm für das Mg(OH)₂. Wie spätere REM-Analysen zeigten, lagen die eingesetzten Nanopulver jedoch bereits vor der Zugabe zum Lack größtenteils in Form von Agglomeraten bzw. Aggregaten mit Größen im Mikrometer-Bereich vor, sodass sie nicht die deklarierten Partikelgrößen aufwiesen.

Als weitere Spezies kamen Magnesiumacrylat, Eisen(III)-acrylat und ASE-M (Acetessigester-Aluminium-di-sec-butoxid-Komplex, engl. *aluminium di-sec-butoxide acetoacetic ester chela-*

te; im Folgenden als ASE-M bezeichnet) zum Einsatz. Wie die Strukturformeln (Abb. 4.1) zeigen, ist zu erwarten, dass diese Verbindungen eine Polarität aufweisen, die der der Lackmatrix deutlich ähnlicher ist als es bei den anorganischen Oxiden der Fall ist. Dies sollte theoretisch eine leichtere Dispergierbarkeit in den Lackmischungen ermöglichen. Zu beachten ist jedoch, dass diese drei Verbindungen im Gegensatz zum Al_2O_3 , Fe_2O_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nicht als Nanopulver erhältlich waren.

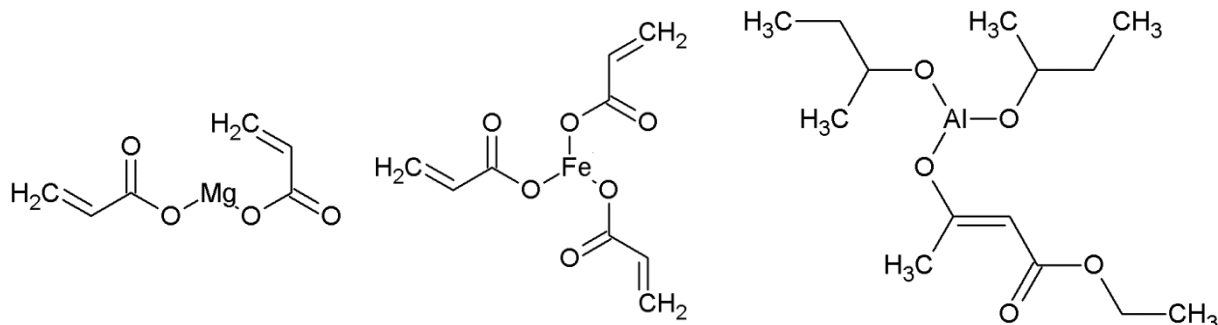


Abb. 4.1: Strukturformeln der Verbindungen Magnesiumacrylat (links), Eisen(III)-acrylat (Mitte) und ASE-M (rechts). Gezeichnet mit der Software CHEMSKETCH.

Für die Herstellung der Lackformulierungen mit den Nanopulvern der anorganischen Verbindungen Aluminiumoxid, Eisen(III)-oxid und Magnesiumhydroxid wurden zunächst Konzentrate mit einem hohen Anteil an Füllstoff angesetzt. Der Ansatz solcher Konzentrate ist nicht nur in der Lackindustrie häufig geläufig, sondern hatte sich auch in vorangegangenen Arbeiten als vorteilhaft in Bezug auf die Güte der Dispergierung erwiesen (SCHWARTZE 2013). Dies lässt sich damit begründen, dass bei der Dispergierung höherer Füllstoffgehalte eine höhere Anzahl an Stoßkontakten zwischen den Partikelagglomeraten und dem Dispergiergerät auftritt. Der Anteil an Füllstoff betrug 35 Gew.-% beim Eisen(III)-oxid und beim Magnesiumhydroxid bzw. 15 Gew.-% beim Aluminiumoxid. Bei letzterem war der Ansatz höher konzentrierter Lackmischungen nicht erfolgreich, da eine hochviskose Paste entstand, die die Dispergierung entscheidend erschwerte.

Die Fließschemata in den Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die Vorgehensweise beim Ansatz der Konzentrate mit den Füllstoffen Aluminiumoxid, Eisen(III)-oxid und Magnesiumhydroxid sowie bei deren anschließender Verdünnung. Für die Konzentrate wurde zunächst nur der niederviskose Glanzlack 4982700002 eingesetzt, um die Dispergierung durch eine geringe Viskosität zu erleichtern. Zusammen mit den Additiven BYK-1790 und DISPERBYK-111 wurde der Lack kurz im Ultra-Turrax vordispergiert. Nach Zugabe der Füllstoffe folgte die gründliche

Dispergierung mit Hilfe des Ultra-Turrax und des Ultraschallprozessors (3 mm Sonotrode, Pulsbetrieb 0,5). Zur Überprüfung des Dispergierfortschrittes wurden dabei regelmäßig ca. 0,5 ml der Lackmischung entnommen und mit dem Grindometer nach DIN EN ISO 1524 auf die Kornfeinheit geprüft. Sobald keine Agglomerate mit Größen $> 1 \mu\text{m}$ mehr nachgewiesen werden konnten, wurde der Dispergiervorgang beendet.

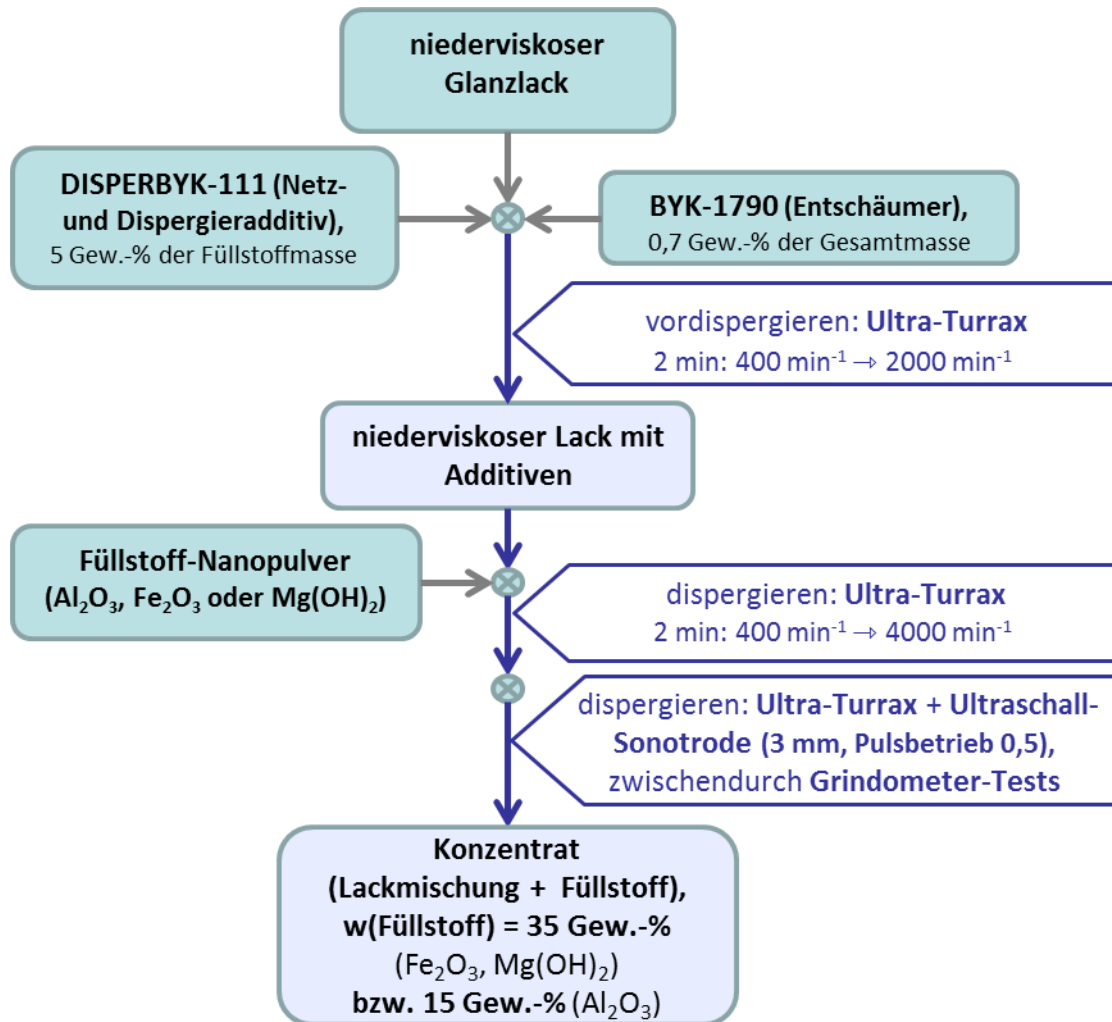


Abb. 4.2: Präparationsschema für den Ansatz der Al-, Fe- und Mg-haltigen Lack-Füllstoff-Konzentrate mit den anorganischen Nanopulver-Füllstoffen Al₂O₃, Fe₂O₃ und Mg(OH)₂.

Die Verdünnung der Konzentrate zum Erhalt der Lackmischungen mit den gewünschten Analytgehalten (vgl. Abb. 4.3) erfolgte im Anschluss unter Verwendung einer Mischung aus 75 Gew.-% hochviskosem- und 25 Gew.-% niederviskosem Lack, um die für die Applikation nötige Endviskosität zu erreichen. Der Dispergiervorgang verlief analog zu dem der Konzentrate. Zusätzlich folgte hier jedoch als letzter Schritt die Nassvermahlung in der Planetenkugelmühle PULVERISETTE 6 CLASSIC LINE (Fa. FRITSCHE, Idar-Oberstein). Dafür wurden die Lackformulierungen in einem Zirkoniumdioxid-Mahlbecher mit Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln der Größe

3 mm bei 650 min^{-1} dispergiert. Der Dispergiervorgang dauerte insgesamt 120 min, wobei zur Vermeidung einer zu starken Aufheizung der Lackmischungen abwechselnd jeweils 10 min gemahlen und 10 min pausiert wurde.

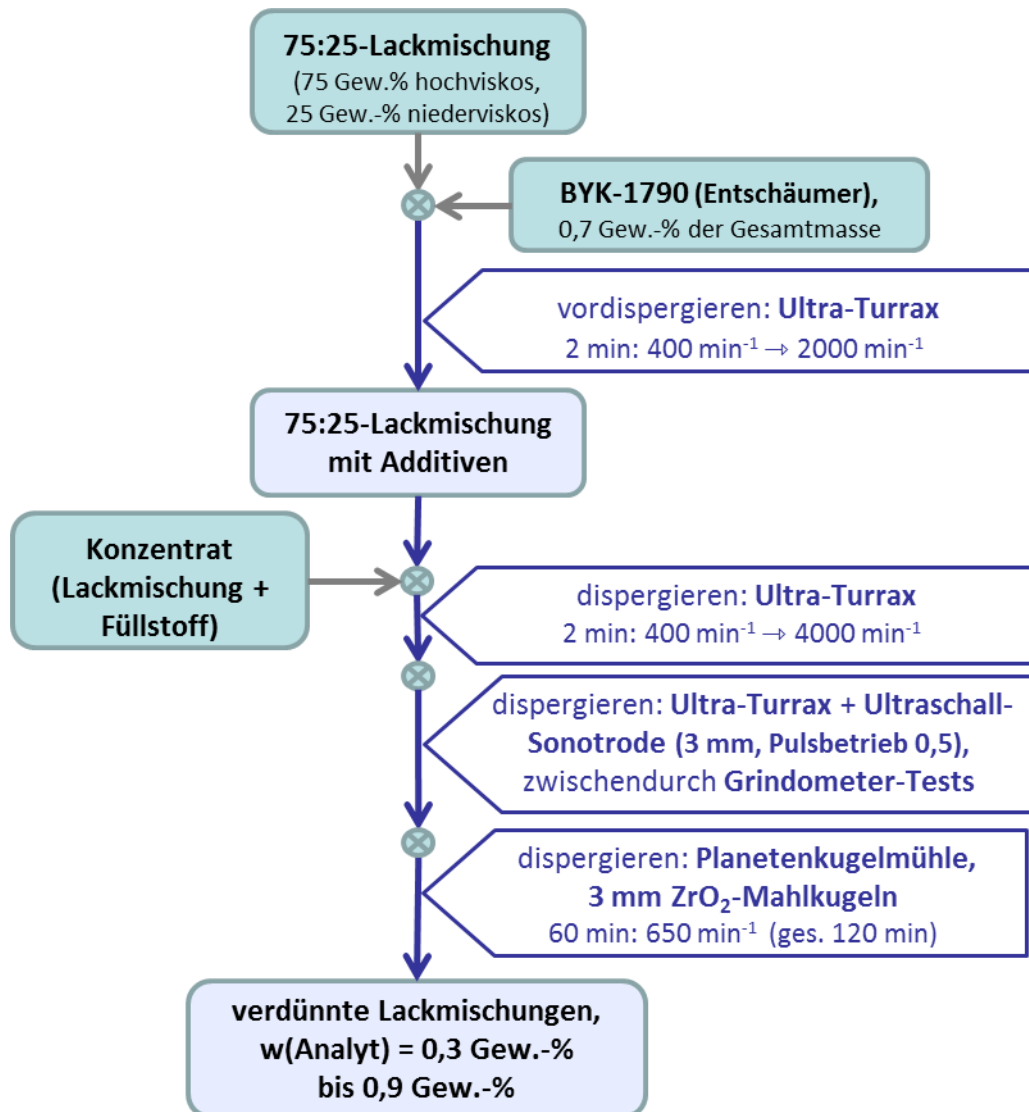


Abb. 4.3: Präparationsschema für den Ansatz der verdünnten Al-, Fe- und Mg-haltigen Lackmischungen mit den anorganischen Nanopulver-Füllstoffen Al_2O_3 , Fe_2O_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Wie in dem Präparationsschema in Abbildung 4.4 veranschaulicht, wurden die Lackformulierungen mit den metallorganischen Füllstoffen ASE-M, Eisen(III)-acrylat und Magnesiumacrylat direkt in einem Schritt, d.h. ohne Füllstoffkonzentrat, angesetzt. Der Ansatz eines Konzentrates wäre hier wegen des höheren Molekulargewichtes der Füllstoffe problematisch, da sich größere Mengen schlechter dispergieren lassen. Die Vorgehensweise beim Dispergieren glich ansonsten der bei dem Ansatz der Lackmischungen mit den anorganischen Füllstoffen. Anstelle des Netz- und Dispergieradditives DISPERBYK-111 wurde hier jedoch DISPERBYK-

2155 ersetzt, da es für metallorganische Füllstoffe besser geeignet ist, wohingegen der Hersteller DISPERBYK-111 vor allem für anorganische Oxide empfiehlt.

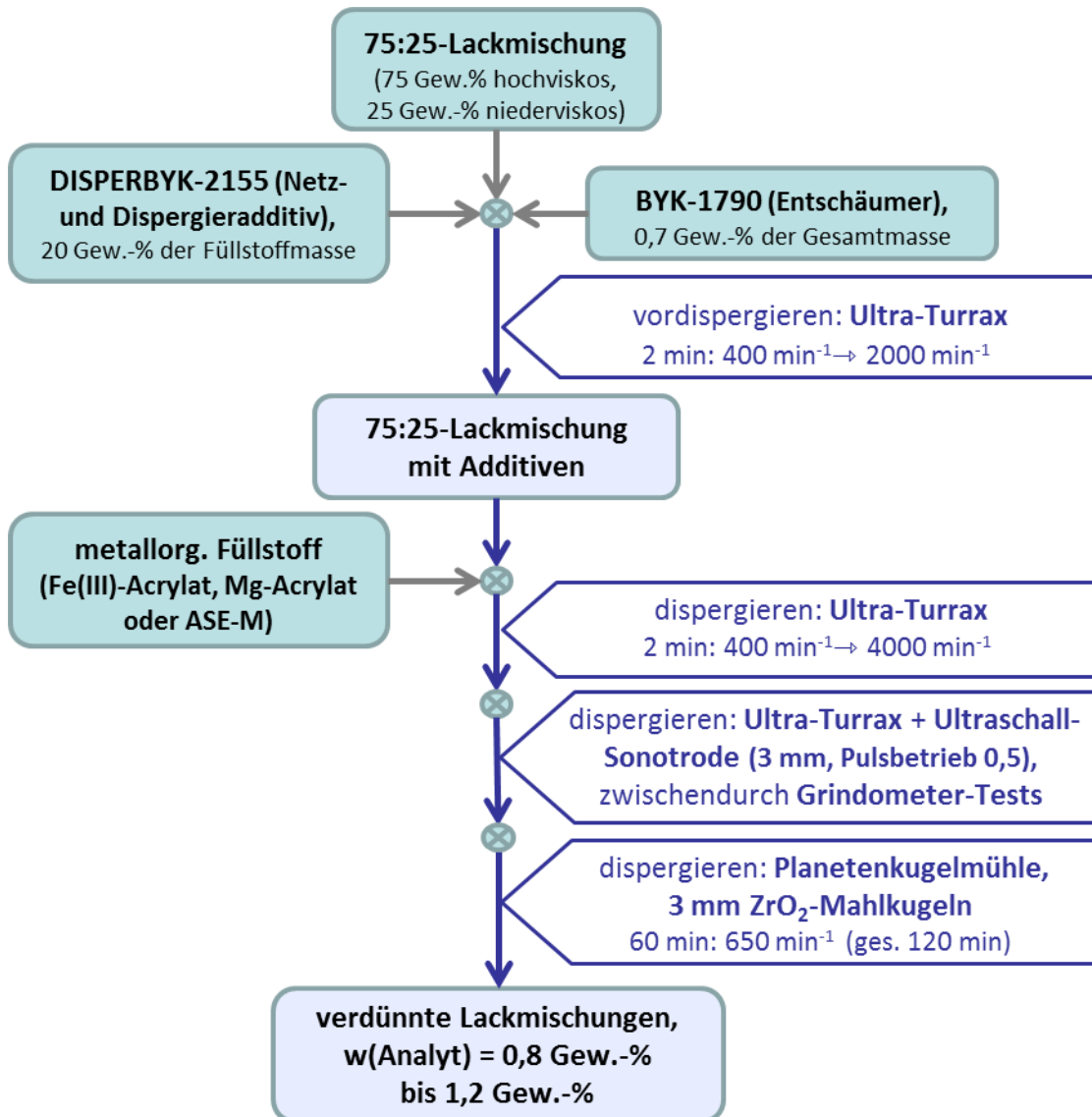


Abb. 4.4: Präparationsschema für den Ansatz der verdünnten Al-, Fe- und Mg-haltigen Lackmischungen mit den metallorganischen Füllstoffen ASE-M, Fe(III)-Acrylat und Mg-Acrylat.

Für die Präparation der polymeren Schichtsysteme mit gezielt inhomogener Verteilung der Analyten kam ein Präparationsschema mit kürzerem Dispergiervorgang (Abb. 4.5) zur Anwendung. Auf die Dispergierung mittels Ultraschallsonotrode sowie auf die anschließende Nassvermahlung in der Planetenkugelmühle wurde in diesen Fällen bewusst verzichtet.

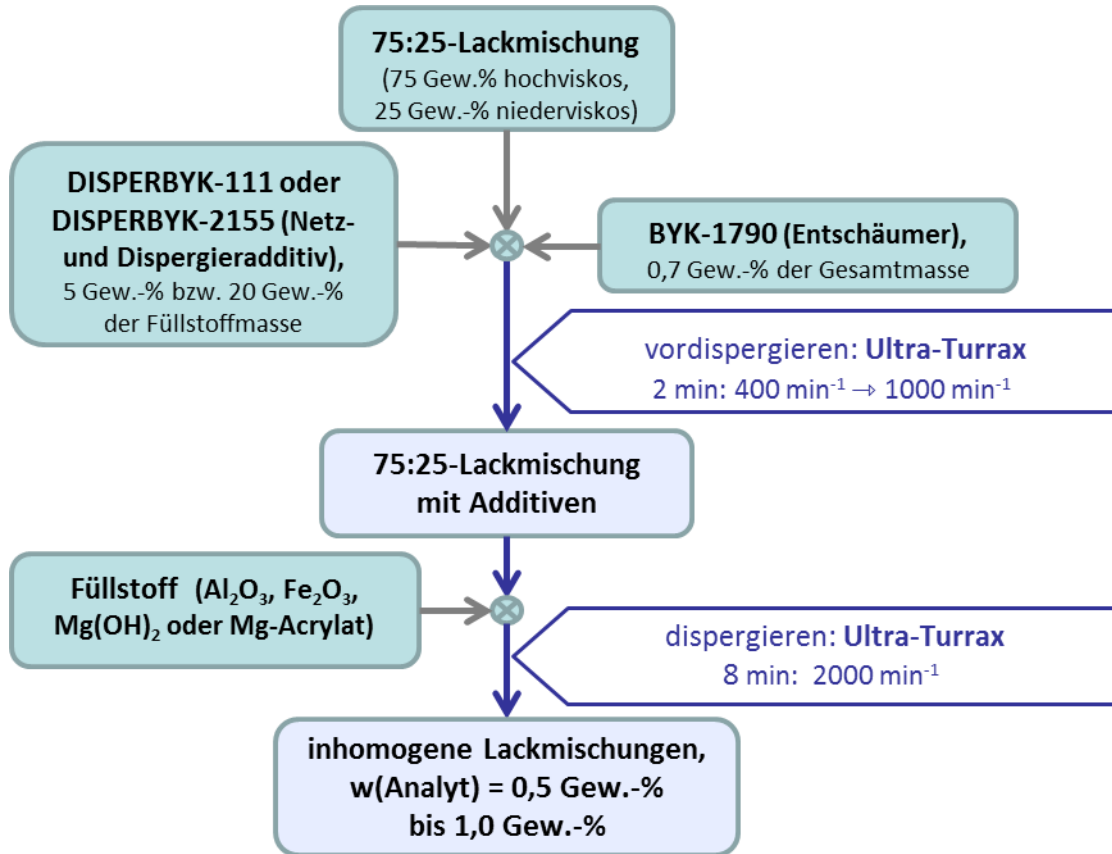


Abb. 4.5: Präparationsschema für den Ansatz der inhomogenen Al-, Fe- und Mg-haltigen Lackmischungen mit den Füllstoffen Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Mg-Acrylat.

4.2.2 Applikation mittels Rakeltechnik

Unmittelbar im Anschluss an den jeweils letzten Dispergierschritt erfolgte die Applikation der Lackmischungen auf Lackprüfkarten. Hierfür wurde das AUTOMATISCHE FILMAUFZIEHGERÄT S mit einer $30\ \mu\text{m}$ -Spiralrakel (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) bei einer Aufziehggeschwindigkeit von $50\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ betrieben.

Nach erfolgter Applikation wurden die Lackprüfkarten in die mit Argon gespülte Kunststoffbox in der UV-Aushärtekammer gelegt, in der sie zur Glättung noch vorhandener Rakelstreifen zunächst einige Zeit verweilen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Schließlich wurde das UV-Licht eingeschaltet, sodass die Lackmischungen aushärteten. Die Präparation der Monoschichten war mit diesem Schritt abgeschlossen. Bei den Multischichtsystemen folgten analog die Applikation und Aushärtung weiterer Schichten auf die bereits ausgehärteten Schichten. Zudem wurde jede einen Füllstoff enthaltende Einzelschicht der Multischichtsysteme zusätzlich als Monoschicht auf einer weiteren Lackprüfkarte präpariert. Anhand dieser Monoschichten sollten einige Analysen wie Homogenitätsprüfungen zur Qualitätskontrolle, welche mit den

verwendeten Methoden LA-ICP-MS und (2D-)μ-RFA nicht direkt an den Multischichten durchgeführt werden konnten, vorgenommen werden.

4.3 Charakterisierung der Schichtsysteme

4.3.1 Quantifizierung der Elementgehalte

Mikrowellendruckaufschluss

Die für die exakten Gehaltsbestimmungen nötigen Mikrowellendruckaufschlüsse der aluminium-, eisen- und magnesiumhaltigen Lackmischungen wurden analog zu denen der silberhaltigen Lackmischungen wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben durchgeführt.

Messungen mittels ICP-OES

Bei der Bestimmung der Analytgehalte kam wie auch bei den silberhaltigen Lackmischungen das ICP-OES SPECTRO ARCOS (Fa. SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS, Kleve) unter Anwendung der in Tabelle 11.1 (im Anhang) aufgeführten Messparameter zum Einsatz.

Tab. 4.2: Für die Auswertung der Gehaltsbestimmungen in den Al-, Fe- und Mg-haltigen Lackmischungen herangezogene Spektrallinien der Messungen am ICP-OES SPECTRO ARCOS

Element	Wellenlängen der für die Auswertung verwendeten Spektrallinien / nm
Al	396,152
Fe	261,187
Mg	280,270

Für die Kalibrierreihen wurden jeweils acht äquidistante, matrixangepasste Kalibrierlösungen mit Aluminium-, Eisen- und Magnesiumgehalten zwischen $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ angesetzt. Gemäß DIN 38402 Teil 51 und DIN 32 645 wurden die Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen bzw. die Vertrauensbereiche (VB) mit einer statistischen Sicherheit bzw. dem Vertrauensniveau P von 95 % berechnet. Es wurden zunächst je Analyt mehrere Spektrallinien gemessen, wobei die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Vertrauensbereiche übereinstimmten und daher im Folgenden nur die anhand der in Tabelle 4.2 angegebenen Linien ermittelten Ergebnisse angegeben werden.

Die ermittelten Aluminium-, Eisen- und Magnesiummassenanteile in den einzelnen Schichten aller 25 Schichtsysteme sind zusammenfassend in der folgenden Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.3: Mittels ICP-OES bestimmte Analytgehalte mit dazugehörigen Vertrauensbereichen (VB) der Al-, Fe- und Mg-haltigen Schichtsysteme

Proben-Nr.	Analyt	(w(Analyt) _{gemessen} ± VB) / Gew.-% (Schichtabfolge: obere/mittlere/untere Schicht)	Analytspezies	gewünschte Homogenität (ggf. Schichtabfolge: obere/mittlere/untere Schicht)
00	-	-	-	homogen
01	Fe	0,89 ± 0,01	Fe ₂ O ₃	homogen
02	Al	0,89 ± 0,01	Al ₂ O ₃	homogen
03	Mg	0,94 ± 0,01	Mg(OH) ₂	homogen
04	Fe	0,308 ± 0,007	Fe ₂ O ₃	homogen
05	Al	0,284 ± 0,003	Al ₂ O ₃	homogen
06	Mg	0,266 ± 0,003	Mg(OH) ₂	homogen
07	Al	0,99 ± 0,01	ASE-M	homogen
08	Fe	1,20 ± 0,04	Fe(III)-Acrylat	homogen
09	Mg	0,84 ± 0,05	Mg-Acrylat	homogen
10	Al	0,89 ± 0,01	Al ₂ O ₃	homogen
		0,89 ± 0,01	Al ₂ O ₃	homogen
		0,284 ± 0,003	Al ₂ O ₃	homogen
11	Al	0,89 ± 0,01	Al ₂ O ₃	homogen
		0,89 ± 0,01	Fe ₂ O ₃	homogen
12	Fe	0,89 ± 0,01	Fe ₂ O ₃	homogen
		0,308 ± 0,007	Fe ₂ O ₃	homogen
13	Fe	0,89 ± 0,01	Fe ₂ O ₃	homogen
		0,94 ± 0,01	Mg(OH) ₂	homogen
14	Mg	0,94 ± 0,01	Mg(OH) ₂	homogen
		0,266 ± 0,003	Mg(OH) ₂	homogen
		0,94 ± 0,01	Mg(OH) ₂	homogen
15	Mg	0,94 ± 0,01	Mg(OH) ₂	homogen
16	Mg, Fe	Mg: 0,84 ± 0,05	Mg-Acrylat	homogen
		Fe: 1,20 ± 0,04	Fe(III)-Acrylat	homogen
		1,20 ± 0,04	Fe(III)-Acrylat	homogen
17	Fe	0,89 ± 0,01	Fe ₂ O ₃	homogen
		0,84 ± 0,05	Mg-Acrylat	homogen
18	Mg	0,9 ± 0,01	Mg(OH) ₂	homogen

Proben-Nr.	Analyt	(w(Analyt) _{gemessen} ± VB) / Gew.-% (Schichtabfolge: obere/mittlere/untere Schicht)	Analytspezies	gewünschte Homogenität (ggf. Schichtabfolge: obere/mittlere/untere Schicht)
19	Al	0,49 ± 0,04	Al ₂ O ₃	<u>inhomogen</u>
20	Fe	0,98 ± 0,05	Fe ₂ O ₃	<u>inhomogen</u>
21	Mg	0,88 ± 0,03	Mg(OH) ₂	<u>inhomogen</u>
		0,49 ± 0,04	Al ₂ O ₃	<u>inhomogen</u>
22	Al			
		0,49 ± 0,04	Al ₂ O ₃	<u>inhomogen</u>
		0,98 ± 0,05	Fe ₂ O ₃	<u>inhomogen</u>
23	Fe			
		0,89 ± 0,01	Fe ₂ O ₃	homogen
		0,84 ± 0,05	Mg-Acrylat	homogen
24	Mg			
		0,88 ± 0,03	Mg-Acrylat	<u>inhomogen</u>

4.3.2 Schichtdickenbestimmungen

Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Schichtdicken der Monoschichtsysteme glich der bereits in Kapitel 3.3.2 für die silberhaltigen Lackschichten beschriebenen. Bei den Multischichtsystemen (Proben Nr. 10 bis 18 und 22 bis 24) trat hierbei das Problem auf, dass die Grenzen der Einzelschichten unter dem Lichtmikroskop nur sehr schlecht bis gar nicht zu erkennen waren. Dies war insbesondere bei den farblosen Füllstoffen und geringen Füllstoffgehalten der Fall. Im späteren Verlauf der vorliegenden Dissertation wurde hierfür eine Lösung gefunden, wie die Schichten bei Multischichtsystemen mit einem andere Analysen wenig störenden Farbstoff eingefärbt werden können (siehe Kapitel 8). Zum Zeitpunkt der Schichtdickenbestimmungen an den hier beschriebenen Proben wurde jedoch wie folgt vorgegangen:

Bei der Präparation der Multischichtsysteme wurde zunächst nur die erste Schicht appliziert und ausgehärtet. Vor der Applikation der zweiten Schicht wurde bereits ein kleines Teilstück der Probe herausgeschnitten und für die Schichtdickenbestimmung in Epoxidharz eingebettet. Nun folgte die Applikation der zweiten Schicht und das erneute Herausschneiden und Einbetten eines Teilstückes. Analog wurde mit allen folgenden Schichten verfahren. Am Lichtmikroskop konnten somit später die Schichtdicken der ersten Schicht, der Summe der ersten und der zweiten Schicht, der Summe aus erster bis dritter Schicht usw. gemessen

werden (siehe Abb. 4.6). Aus den Differenzen ist schließlich die Bestimmung der Schichtdicken der zweiten, der dritten und ggf. aller noch folgenden Schichten möglich.

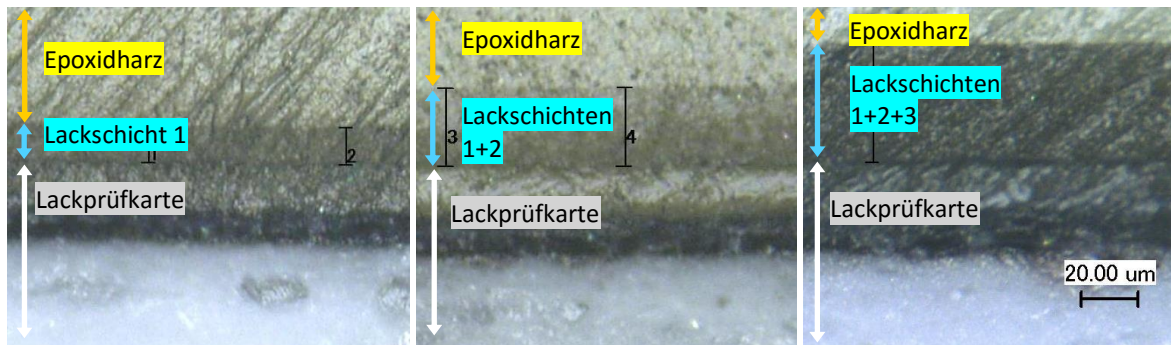


Abb. 4.6: Beispiel für Lichtmikroskopaufnahmen eines eingebetteten Multischichtsystems. Erste Lackschicht mit dem Füllstoff Al_2O_3 (links); erste und zweite Lackschicht (zweite Schicht = nur Lack ohne Füllstoff) (Mitte); erste bis dritte Lackschicht (dritte Schicht mit Al_2O_3) (rechts).

Übersichten über die ermittelten Schichtdicken der Mono- (Proben Nr. 00 bis 09 und 19 bis 21) und Multischichtsysteme (Proben Nr. 10 bis 18 und 22 bis 24) geben die Tabellen 4.4 und 4.5 wieder.

Tab. 4.4: Schichtdicken der Al-, Fe- und Mg-haltigen Monoschichtsysteme, bestimmt nach Einbetten, Sägen, Schleifen und Polieren mittels digitaler Lichtmikroskopie

Proben-Nr.	Füllstoff	(Schichtdicke \pm SD (n = 30)) / μm	gewünschte Homogenität
00	-	$12,5 \pm 0,2$	homogen
01	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	$13,3 \pm 0,5$	homogen
02	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	$14,3 \pm 0,3$	homogen
03	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	$13,6 \pm 0,3$	homogen
04	Fe_2O_3 (0,3 Gew.-% Fe)	$13,4 \pm 0,5$	homogen
05	Al_2O_3 (0,3 Gew.-% Al)	$14,0 \pm 0,4$	homogen
06	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,3 Gew.-% Mg)	$14,0 \pm 0,4$	homogen
07	ASE-M (1,0 Gew.-% Al)	$12,8 \pm 0,2$	homogen
08	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	$12,4 \pm 0,2$	homogen
09	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	$12,6 \pm 0,4$	homogen
19	Al_2O_3 (0,5 Gew.-% Al)	$14,6 \pm 0,7$	inhomogen
20	Fe_2O_3 (1,0 Gew.-% Fe)	$12,5 \pm 0,2$	inhomogen
21	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	$13,6 \pm 0,5$	inhomogen

Es fällt auf, dass die Schichten mit den anorganischen Füllstoffen Fe_2O_3 , Al_2O_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durchschnittlich ca. $1 \mu\text{m}$ dicker sind als die Schichten mit den Füllstoffen ASE-M, Eisen(III)-acrylat und Magnesiumacrylat. Dies könnte darauf hinweisen, dass letztere aufgrund ihres metallorganischen, unpolaren Aufbaus besser in die polymere Struktur des Lackes eingefügt werden.

Tab. 4.5: Schichtdicken der Al-, Fe- und Mg-haltigen Multischichtsysteme, bestimmt nach Einbetten, Sägen, Schleifen und Polieren mittels digitaler Lichtmikroskopie

Proben-Nr.	Füllstoff	(Schichtdicke ± SD (n = 30)) / μm (Schichtabfolge: obere/mittlere/ untere Schicht)	gewünschte Homogenität (ggf. Schichtabfolge: obere/mittlere/ untere Schicht)
10	Al ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Al)	13,0 ± 0,8	homogen
		14,4 ± 0,8	
11	Al ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Al)	13,5 ± 0,5	homogen
	Al ₂ O ₃ (0,3 Gew.-% Al)	12,8 ± 0,8	homogen
12		13,5 ± 0,7	
	Al ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Al)	12,5 ± 0,3	homogen
13	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	14,1 ± 1,2	homogen
		11,1 ± 0,3	
14	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	13,2 ± 0,1	homogen
	Fe ₂ O ₃ (0,3 Gew.-% Fe)	12,6 ± 1,1	homogen
15		13,2 ± 0,6	
	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	13,0 ± 0,1	homogen
16	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	13,3 ± 0,6	homogen
		13,4 ± 0,3	
17	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	12,9 ± 0,3	homogen
	Mg(OH) ₂ (0,3 Gew.-% Mg)	12,1 ± 0,4	homogen
18		13,1 ± 0,7	
	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	12,6 ± 0,3	homogen
19	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	14,0 ± 0,6	homogen
		11,6 ± 1,2	
20	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	13,2 ± 1,1	homogen
	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	13,3 ± 0,7	homogen
21		13,5 ± 0,5	
	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	12,7 ± 0,4	homogen
22	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	14,0 ± 0,6	homogen
		13,1 ± 0,3	
23	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	12,5 ± 0,2	homogen
	Al ₂ O ₃ (0,5 Gew.-% Al)	17,1 ± 0,7	<u>inhomogen</u>
24		13,7 ± 0,5	
	Al ₂ O ₃ (0,5 Gew.-% Al)	13,8 ± 0,4	<u>inhomogen</u>
25	Fe ₂ O ₃ (1,0 Gew.-% Fe)	18,0 ± 1,1	<u>inhomogen</u>
		12,5 ± 0,6	
26	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	12,7 ± 0,1	homogen
	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	17,0 ± 1,1	homogen
27		13,9 ± 0,5	
	Mg-Acrylat (0,9 Gew.-% Mg)	13,3 ± 0,3	<u>inhomogen</u>

Da die Schichtdicken der jeweils oberen und mittleren Schichten der Multischichtsysteme wie bereits erläutert durch Differenzbildung aus mehreren Messungen ermittelt wurden, ergeben sich für diese Schichten größere Standardabweichungen.

Tab. 4.6: Vergleich der Schichtdicken der jeweils mittleren, füllstofffreien Schichten der Al-, Fe- und Mg-haltigen Multischichtsysteme

Proben-Nr.	(Schichtdicke (mittlere Schicht) ± SD (n = 30)) / µm
10	14,4 ± 0,8
11	13,5 ± 0,7
12	11,1 ± 0,3
13	13,2 ± 0,6
14	13,4 ± 0,3
15	13,1 ± 0,7
16	11,6 ± 1,2
17	13,5 ± 0,5
18	13,1 ± 0,3
22	13,7 ± 0,5
23	12,5 ± 0,6
24	13,9 ± 0,5
Mittelwert / µm	13,1
SD / µm	0,9
RSD / %	6,9

Alle hier dargestellten Multischichtsysteme bestehen aus drei Einzelschichten, wobei die mittlere Schicht jeweils aus einem Lacksystem besteht, dem keinerlei Füllstoff hinzugefügt wurde. Ein Vergleich der Schichtdicken aller mittleren Schichten (siehe Tabelle 4.6) kann daher Auskunft darüber geben wie reproduzierbar die Applikation der Schichten in Bezug auf ihre Dicke ist. Aufgrund der Tatsache, dass jede Einzelschicht vor der Applikation der darauffolgenden Schichten vollständig ausgehärtet wurde, kann ein Einfluss der vorhergehenden und der nachfolgenden Schichten mit den verschiedenen Füllstoffen auf die Schichtdicke der dazwischen liegenden Schicht ausgeschlossen werden.

Bei einer mittleren Schichtdicke von 13,1 µm zeigen diese Schichtdicken untereinander eine relative Standardabweichung von 6,9 %, entsprechend 0,9 µm. Bei der Bewertung dieses Vergleiches muss jedoch der zusätzliche Fehler, der aufgrund der Berechnungen der Schichtdicken anhand der Differenzbildung aus der jeweils ersten und zweiten Schicht entsteht, bedacht werden. Bei einem Vergleich jeweils nur der untersten Schichten der Multischichtsysteme ist dies nicht der Fall. Tabelle 4.7 beinhaltet daher zwei Vergleiche der untersten Schichten derjenigen Proben, die jeweils den gleichen Gehalt an homogen verteiltem Eisen(III)-oxid bzw. Magnesiumhydroxid enthalten. Die Schichten mit Eisen(III)-oxid (0,89 Gew.-% Fe) und Magnesiumhydroxid (0,94 Gew.-% Mg) wurden ausgewählt, da hier fünf bzw. vier Schichten für den Vergleich zur Verfügung stehen.

Tab. 4.7: Vergleiche der Schichtdicken der jeweils unteren Schichten der Proben 01, 12, 13, 17 und 23 bzw. 03, 14, 15 und 18

Füllstoff Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)		Füllstoff Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	
Proben-Nr.	(Schichtdicke (untere Schicht) ± SD (n = 30)) / µm	Proben-Nr.	(Schichtdicke (untere Schicht) ± SD (n = 30)) / µm
01	13,3 ± 0,5	03	13,6 ± 0,3
12	13,2 ± 0,1	14	12,9 ± 0,3
13	13,0 ± 0,1	15	12,6 ± 0,3
17	12,7 ± 0,4	18	12,5 ± 0,2
23	12,7 ± 0,1		
Mittelwert / µm	13,0	Mittelwert / µm	12,9
SD / µm	0,2	SD / µm	0,4
RSD / %	1,9	RSD / %	3,3

Bei diesem Vergleich ergeben sich relative Standardabweichungen der Schichtdicken der Eisen(III)-oxid-haltigen bzw. Magnesiumhydroxid-haltigen Schichten untereinander von nur 1,9 % bzw. 3,3 %. Die absoluten Standardabweichungen der Dicken der verschiedenen Schichten zueinander liegen in demselben Größenbereich wie die Abweichungen, die bei den Messungen einer Einzelschichtdicke auftreten. Die Applikation der Schichten mittels Spiralraketel und Automatischem Filmaufziehgerät kann daher als reproduzierbar bezeichnet werden.

4.3.3 Homogenitätsprüfungen

Für die Beurteilung der Homogenität der Analytverteilung in den Al-, Fe- und Mg-haltigen Schichtsystemen wurden Messungen mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, Partikel-induzierter Röntgenemissionsspektrometrie sowie Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma gekoppelt mit Laserablation herangezogen. In den folgenden Abschnitten wird hierauf jeweils näher eingegangen.

Homogenitätsprüfungen mittels µ-RFA

Im Gegensatz zu den µ-RFA-Messungen (am Gerät EAGLE µ-PROBE II, Fa. EDAX INC., Mahwah, USA) an den silberhaltigen Polymerschichten (vgl. Kapitel 3.3.3) traten bei den Al-, Fe- und Mg-haltigen Proben keine relevanten Peaküberlagerungen in den µ-RFA-Spektren auf, die


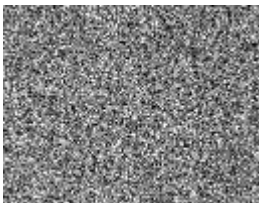
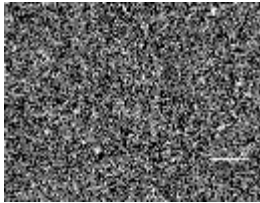
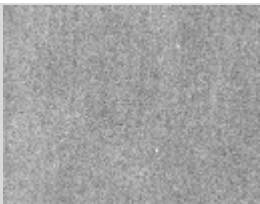

die Möglichkeit der Charakterisierungen mit dieser Technik ausgeschlossen hätten. Ein Problem stellten hier lediglich die teilweise sehr geringen Signalintensitäten insbesondere der leichten Analyten Aluminium und Magnesium dar. Sie erforderten die Wahl einer relativ langen Messdauer mit vier Sekunden pro Messpunkt (exklusive Totzeit) bei der Aufnahme der Elementverteilungsbilder. Diese erfolgten mit jeweils 128 x 100 Messpunkten, wobei die Größe der gemessenen Probenfläche mit ca. 6,4 mm x 5 mm so gewählt wurde, dass die einzelnen Messpunkte, deren Durchmesser 50 µm betrug, genau aneinander grenzten. Inklusive Totzeit betrug die Messzeit so ca. 19,7 h für ein Elementverteilungsbild. Trotz der langen Messzeiten konnten aufgrund der geringen Signalintensitäten keine aussagekräftigen Elementverteilungsbilder der Polymerschichten mit den geringen Analytgehalten $\leq 0,3$ Gew.-% generiert werden.

Die Elementverteilungsaufnahmen wurden mit Hilfe der Gerätesoftware der μ -RFA in Graustufenbilder umgewandelt, wobei die Helligkeit der Messpunkte mit der jeweils gemessenen Signalintensität des Analyten korreliert. Über die Erstellung von Histogrammen zu diesen Graustufenverteilungen lässt sich für jedes Bild eine relative Standardabweichung der Graustufenverteilung berechnen. In dieser Arbeit wurde dafür die Software IMAGEJ verwendet. Wurden für alle Bilder identische Messparameter gewählt und sind die Eigenschaften der Proben wie Schichtdicke, Elementgehalte usw. gleich, dann lassen sich durch den Vergleich dieser relativen Standardabweichungen Rückschlüsse darauf ziehen, wie sich die Homogenitäten der Proben unterscheiden. Je kleiner der Wert der relativen Standardabweichung ist, desto homogener ist die Analytverteilung in den Proben.

Um für das EURAMET-Projekt so homogene Proben wie möglich präparieren zu können, wurden zu Beginn zunächst verschiedene Präparationsverfahren mit unterschiedlichen Dispergiermethoden getestet. Dazu gehörten u.a. die Dispergierung mit Ultra-Turrax und Ultraschallprozessor sowie die anschließende zusätzliche Dispergierung in der Planetenkugelmühle. Wie eine Gegenüberstellung der μ -RFA-Elementverteilungsbilder (Tabelle 4.8) veranschaulicht, führte die Nassvermahlung in der Planetenkugelmühle zu einer deutlichen Verbesserung der Homogenität der Füllstoffe Fe_2O_3 , Al_2O_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Die relativen Standardabweichungen der Graustufenverteilungen verbesserten sich von 11,5 % auf 8,0 %, von 20,2 % auf 12,1 % bzw. von 60,2 % auf 13,9 %. Aus diesem Grund wurden alle Lackformulie-

rungen für das EURAMET-Projekt, mit Ausnahme derer, bei denen absichtlich eine schlechte Homogenität gewünscht war, in der Planetenkugelmühle dispergiert.

Tab. 4.8: μ -RFA-Elementverteilungsbilder¹ und RSD der Graustufenverteilungen einiger unter Verwendung unterschiedlicher Dispergiervverfahren präparierter Al-, Fe- und Mg-haltiger Polymer-schichten

dispergiert mit Ultra-Turrax + Ultraschall- sonotrode			
	Fe₂O₃ (0,9 Gew.-% Fe) RSD = 11,5 %	Al₂O₃ (0,9 Gew.-% Al) RSD = 20,2 %	Mg(OH)₂ (0,9 Gew.-% Mg) RSD = 60,2 %
	dispergiert mit Ultra-Turrax + Ultraschall- sonotrode + Planetenkugel- mühle		
	Fe₂O₃ (Probe 01) (0,9 Gew.-% Fe) RSD = 8,0 %	Al₂O₃ (Probe 02) (0,9 Gew.-% Al) RSD = 12,1 %	Mg(OH)₂ (Probe 03) (0,9 Gew.-% Mg) RSD = 13,9 %

¹: Messbedingungen: Spannung 20 kV, Messzeit pro Punkt 4 s, 128 x 100 Pixel, Anregungsstrahldurchmesser 50 μ m, gemessene Probenfläche ca. 6,4 mm x 5 mm.

Wie in Abbildung 4.7 ersichtlich, belegen die Graustufenverteilungen der μ -RFA-Messungen eine deutlich schlechtere Homogenität der Füllstoffe Eisen(III)-acrylat und Magnesiumacrylat im Vergleich zu den anorganischen Füllstoffen Eisen(III)-oxid und Magnesiumhydroxid (vgl. Tab. 4.8).

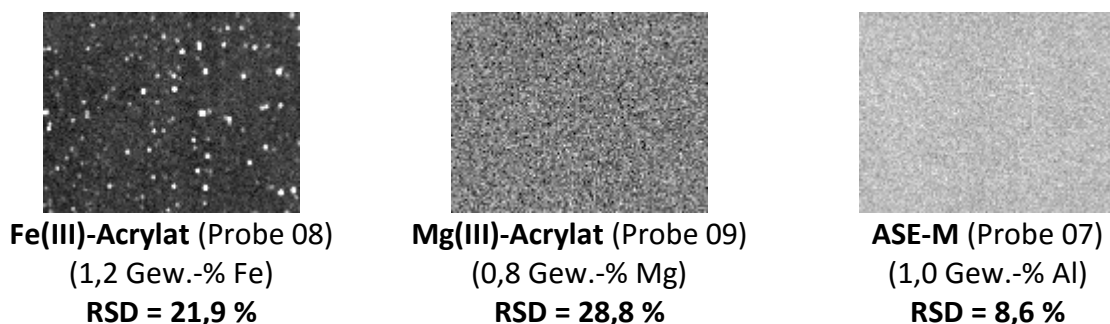


Abb. 4.7: μ -RFA-Elementverteilungsbilder und RSD der Graustufenverteilungen von Polymer-schichten mit den Füllstoffen Fe(III)-Acrylat, Mg-Acrylat und ASE-M. Spannung 20 kV, Messzeit pro Punkt 4 s, 128 x 100 Pixel, Anregungsstrahldurchmesser 50 μ m, gemessene Probenfläche ca. 6,4 mm x 5 mm.

Aufgrund der dem Acrylatlack ähnlichen organischen Molekülreste (vgl. Abb. 4.1) wurde eine bessere Dispergierbarkeit des Eisen(III)-acrylates und des Magnesiumacrylates erwartet. Jedoch waren diese Füllstoffe im Gegensatz zu den Oxiden und dem Hydroxid nicht als Nanopulver erhältlich, sodass aufgrund der größeren Partikelgrößen vermutlich auch trotz langer Dispergierzeiten noch relativ viele größere Feststoffpartikel in den Lackmischungen vorlagen. Das Elementverteilungsbild der Schicht mit dem Füllstoff ASE-M zeigt dahingegen eine gute Homogenität, die sogar besser ist als die des Al_2O_3 -Nanopulvers. Dies lässt sich damit erklären, dass das ASE-M bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegt. Es kann somit deutlich erfolgreicher im flüssigen Lack dispergiert werden und bildet kaum Agglomerate.

Tab. 4.9: Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA an den Al-, Fe- und Mg-haltigen Multischichtsystemen: RSD der Graustufenverteilungen der Elementverteilungsbilder

Proben-Nr.	Füllstoff	RSD (μ -RFA) / %
10	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	12,6
	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	12,6
11	Al_2O_3 (0,3 Gew.-% Al)	< NWG
	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	12,2
12	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	8,3
	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	8,3
13	Fe_2O_3 (0,3 Gew.-% Fe)	< NWG
	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	7,8
14	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	14,3
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	14,3
15	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,3 Gew.-% Mg)	< NWG
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	14,9
16	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	31,0
	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	29,5
17	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	29,7
	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	8,3
18	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	30,0
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	14,5

Insgesamt kann also festgehalten werden, dass Nanopulver sowie flüssige Füllstoffe gut geeignet scheinen, um homogene Lackformulierungen herzustellen. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den Beobachtungen von SCHWARTZE 2013.

Für die Homogenitätsprüfungen an den Multischichtsystemen wurde bei der Präparation nach der Applikation der ersten Schicht ein kleines Teilstück der Schicht herausgeschnitten bevor die nächste Schicht appliziert wurde. Bestanden die erste und die dritte Schicht aus derselben Lackformulierung, wurde nur die erste Schicht vermessen. Da die Schichten jeweils zeitnah aus denselben Lackformulierungen appliziert wurden, kann von einer gleichbleibenden Homogenität ausgegangen werden. Tabelle 4.9 zeigt die relativen Standardabweichungen der Graustufenbilder der Multischichtsysteme (mit Ausnahme der bewusst inhomogen präparierten Schichten).

Tab. 4.10: Vergleich der Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA der jeweils unteren Schichten der Proben 01, 12, 13 und 17 bzw. 03, 14, 15 und 18

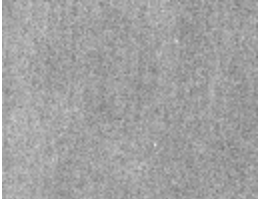


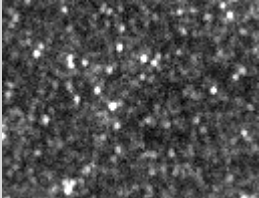
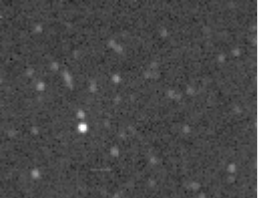
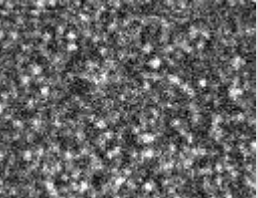
Füllstoff Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)		Füllstoff $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	
Proben-Nr.	RSD (μ -RFA)/ %	Proben-Nr.	RSD (μ -RFA)/ %
01	8,0	03	13,9
12	8,3	14	14,3
13	7,8	15	14,9
17	8,3	18	14,5
Mittelwert / %	8,1	Mittelwert / %	14,4
SD / %	0,2	SD / %	0,4
RSD / %	2,6	RSD / %	2,5

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, beinhaltet das EURAMET-Projekt auch die Präparation einiger Schichtsysteme mit bewusst inhomogener Verteilung der Füllstoffe Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Mg-Acrylat. Ob bzw. in welchem Ausmaß das hierfür abgewandelte Präparationsverfahren (vgl. Schema in Abb. 4.5, Kapitel 4.2.1) zu einer schlechteren Homogenität führt, wurde ebenfalls mit Hilfe der Aufnahme von μ -RFA-Elementverteilungsbildern geprüft.

Die Bilder in der folgenden Tabelle 4.11 veranschaulichen die deutlichen Homogenitätsunterschiede mit erkennbaren Agglomeraten in den inhomogenen Proben 20, 19 und 21. Die relativen Standardabweichungen der Graustufenverteilungen haben sich bei den drei inho-

mogen verteilten Füllstoffen Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Vergleich zu den homogen präparierten Proben jeweils etwa verdoppelt.

Tab. 4.11: μ -RFA-Elementverteilungsbilder¹ und RSD der Graustufenverteilungen einiger präparierter homogener und inhomogener Al-, Fe- und Mg-haltiger Polymerschichten

homogen			
	Fe_2O_3 (Probe 01) (0,9 Gew.-% Fe) RSD = 8,0 %	Al_2O_3 (Probe 02) (0,9 Gew.-% Al) RSD = 12,1 %	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Probe 03) (0,9 Gew.-% Mg) RSD = 13,9 %
<u>inhomogen</u>			
	Fe_2O_3 (Probe 20) (1,0 Gew.-% Fe) RSD = 16,2 %	Al_2O_3 (Probe 19) (0,5 Gew.-% Al) RSD = 24,2 %	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Probe 21) (0,9 Gew.-% Mg) RSD = 29,4 %

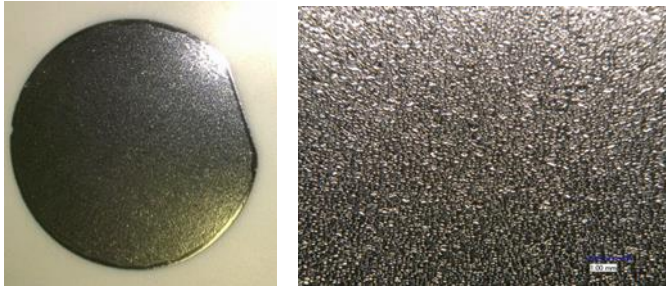
¹: Messbedingungen: Spannung 20 kV, Messzeit pro Punkt 4 s, 128 x 100 Pixel, Anregungsstrahldurchmesser 50 μm , gemessene Probenfläche ca. 6,4 mm x 5 mm.

Homogenitätsprüfungen mittels SIMS-SPM

Für zwei ausgewählte Magnesiumhydroxid-haltige Proben erfolgten zusätzlich SIMS-SPM-Messungen am Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann, Département Science et Analyse des Matériaux (SAM) in Luxemburg. Diese konnten jedoch nicht an den auf Lackprüfkarten applizierten Originalproben des EURAMET-Projektes durchgeführt werden. Stattdessen wurden die entsprechenden Lackmischungen neu angesetzt und in jeweils einer dünnen Schicht mittels Spin-Coating auf Siliciumwafer appliziert. Auf diese Weise entstanden je eine homogene und eine inhomogene Polymerschicht mit 1 Gew.-% Magnesium in Form von Magnesiumhydroxid. Die gewünschten Homogenitätsunterschiede zeigten sich hier bereits deutlich anhand von Lichtmikroskopaufnahmen (Abb. 4.8).



Mg(OH)₂, homogen (1,0 Gew.-% Mg)
Vergrößerung 5x (links) bzw. 30x (rechts)



Mg(OH)₂, inhomogen (1,0 Gew.-% Mg)
Vergrößerung 5x (links) bzw. 30x (rechts)

Abb. 4.8: Lichtmikroskopaufnahmen der für SIMS-SPM-Messungen präparierten Mg-haltigen Polymerschichten auf Siliciumwafern.

Die bei den SIMS-SPM-Messungen der beiden Proben entstandenen Sekundärionenbilder (Abb. 4.9 und 4.10) belegen die unterschiedlich homogene Verteilung des Magnesiumhydroxids ebenfalls. Beim Vergleich der Abbildungen ist es wichtig deren unterschiedliche Kantenlänge zu berücksichtigen. So wurden bei der Messung der inhomogenen Probe ca. 10 µm große magnesiumhaltige Agglomerate gefunden, wohingegen die Sekundärionenbilder der homogenen Probe nur deutlich kleinere Partikel (< 1 µm) zeigen.

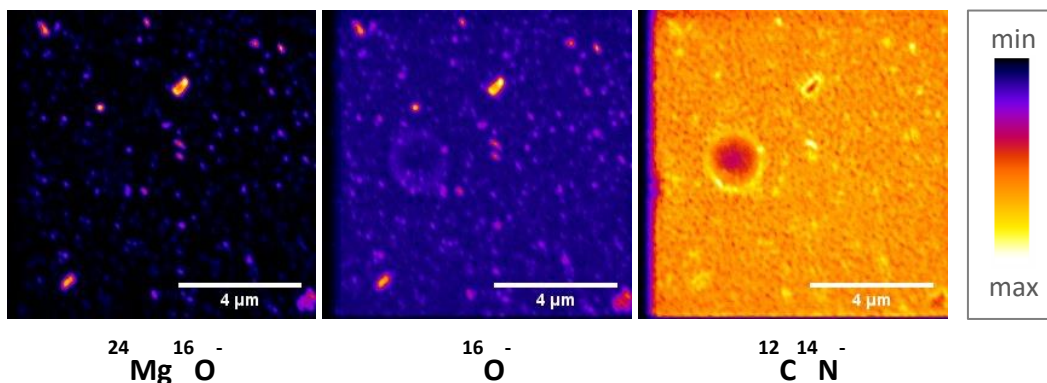
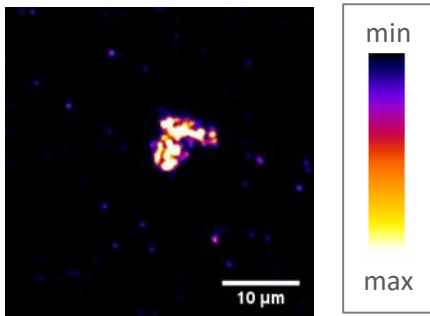


Abb. 4.9: SIMS-Bilder der SIMS-SPM-Messungen an der homogenen, Mg-haltigen Probe auf einem Siliciumwafer. SI-Intensitäten der Ionen $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^-$, $^{16}\text{O}^-$ und $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, integriert über das gesputterte Volumen; gemessene Probenfläche $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.



$^{24}\text{Mg}^+$

Abb. 4.10: SIMS-Bild der SIMS-SPM-Messungen an der inhomogenen, Mg-haltigen Probe auf einem Siliciumwafer. SI-Intensität des Ions $^{24}\text{Mg}^+$, integriert über das gesputterte Volumen; gemessene Probenfläche $45 \times 45 \mu\text{m}^2$.

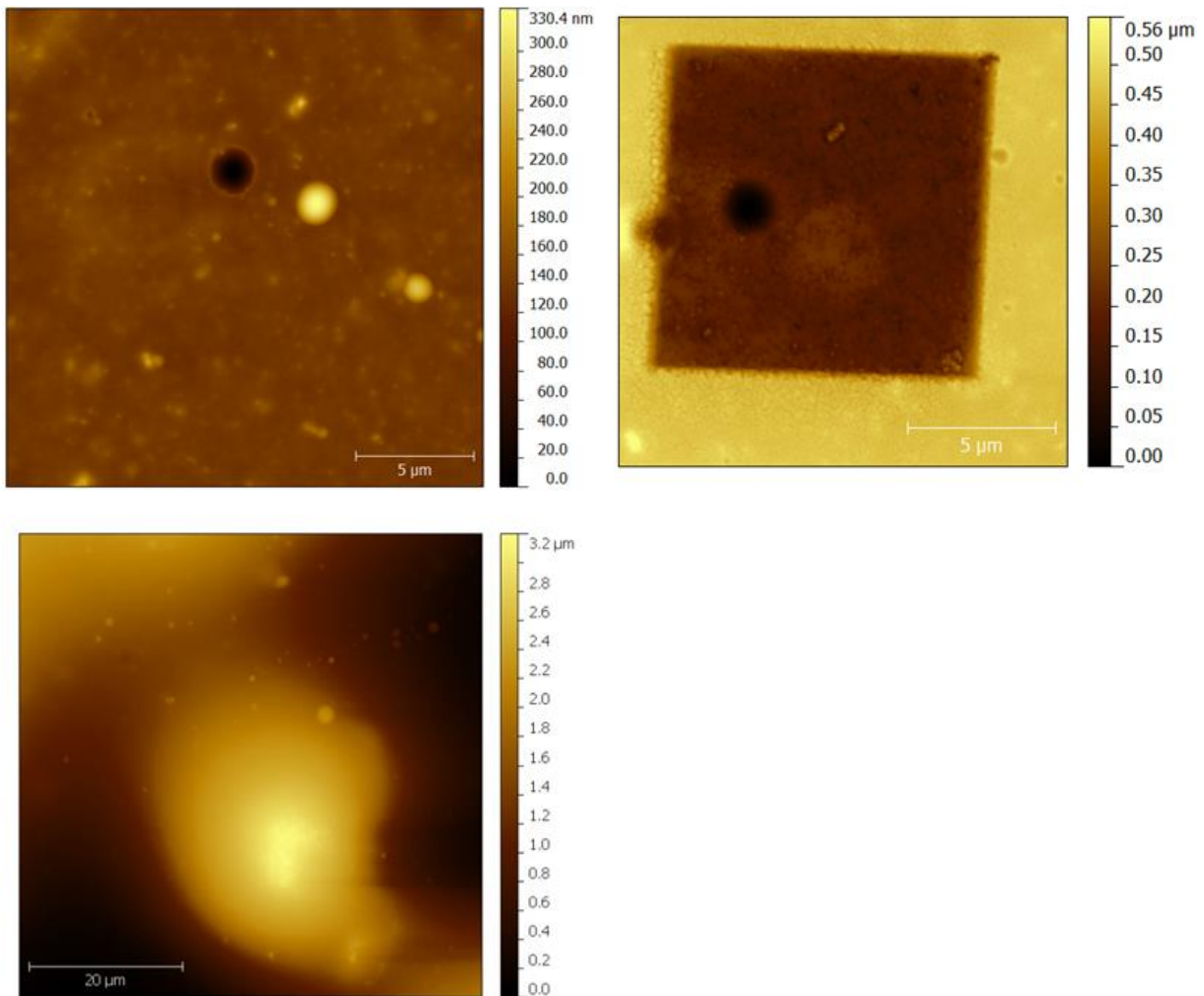


Abb. 4.11: Topografische Bilder der Oberfläche der homogenen, Mg-haltigen Probe vor (oben links) bzw. nach (oben rechts) der SIMS-Tiefenprofilierung ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) und topografisches Bild der Oberfläche der inhomogenen, Mg-haltigen Probe ($60 \times 60 \mu\text{m}^2$; unten).

Die mittels AFM aufgenommenen topografischen Bilder vor und nach der SIMS-Tiefenprofilierung (Abb. 4.11 oben) zeigen, dass dabei eine Kratertiefe von im Mittel ca. $0,4 \mu\text{m}$ erreicht wurde. Die topografischen Informationen der inhomogenen Probe (Abb. 4.11 unten) zeigen zudem, dass die Feststoffpartikel teilweise zu einer an der entsprechenden Stelle gewölbten Probenoberfläche führen. Dunkle Punkte wie in den beiden Bildern der homogenen Probe zeigen dagegen Löcher, die vermutlich auf bei der Präparation entstandene Luftbläschen zurückzuführen sind.

Wie in Kapitel 2.6.2 erläutert, liegt eine Besonderheit der am Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann in Luxemburg entwickelten SIMS-SPM-Technik in der Möglichkeit der Erstellung von topografisch korrigierten 3D-SIMS-SPM-Rekonstruktionen. Die Abbildung 4.12 zeigt einen Ausschnitt aus einer dreidimensionalen Darstellung einer solchen Rekonstruktion des MgO-Sekundärionensignals in der homogenen Polymerprobe mit 1 Gew.-% Mg als Magnesiumhydroxid. Erkennbar sind Partikel, welche relativ gleichmäßig über den gemessenen Probenbereich verteilt sind und Größen von deutlich $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen. Da diese 3D-Rekonstruktion nicht für die inhomogenere Probe vorliegt, kann ein Vergleich an dieser Stelle nicht vorgenommen werden. Anzunehmen ist aber, dass in der entsprechenden Darstellung deutlich größere Agglomerate zu erkennen wären.

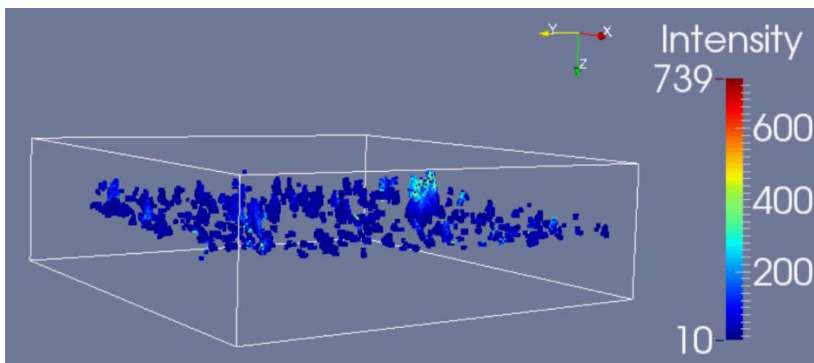


Abb. 4.12: 3D-SIMS-SPM-Rekonstruktion (MgO-Signal) der homogenen Probe mit 1 Gew.-% Mg als $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $10 \times 10 \times 0,3 \mu\text{m}^3$.

Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS

Neben den Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA und den beiden SIMS-SPM-Messungen wurden die Al-, Fe- und Mg-haltigen Proben auch mit Hilfe der LA-ICP-MS charakterisiert. Dies bietet einerseits Vergleichswerte zu den μ -RFA-Ergebnissen, ermöglichte zudem aber

auch erst die Prüfung der Homogenität derjenigen Proben, deren Analytgehalte für die μ -RFA-Elementverteilungsaufnahmen zu gering waren.

Die Durchführung erfolgte wieder in Form von Linienscans durch einen ns-Laser (UP-213-2078, Fa. NEW WAVE RESEARCH INC., Fremont, USA) in der hauseigenen Laserablationskammer unter Verwendung eines Laserstrahldurchmessers von 100 μ m und einer Laserschussfrequenz von 10 Hz. Im an das Laserablationssystem gekoppelten Massenspektrometer XSERIE II (Fa. THERMO FISHER SCIENTIFIC GMBH, Bremen) erfolgte die Analyse des ablatierten Probenmaterials unter Verwendung der Kollisionszelle mit Helium (Reinheit $\geq 99,999$ Vol.%) als Kollisionsgas.

Die Auswahl der zu messenden Isotope fiel auf ^{13}C , ^{26}Mg , ^{27}Al und ^{54}Fe und erfolgte aus folgenden Gründen: Wie bereits bei den LA-ICP-MS-Messungen der silberhaltigen Polymer-schichten (vgl. Kapitel 3.3.3) wurde das ^{13}C -Isotop als Referenzsignal für die Normierung gewählt, da es aufgrund seiner geringen Isotopenhäufigkeit zu einer kleineren Signalintensität als das ^{12}C -Isotop führt und somit den Detektor weniger belastet. Aus demselben Grund wurde auf die Messung von Magnesium- und Eisenisotopen mit einer großen Isotopenhäufigkeit (^{24}Mg , ^{56}Fe) verzichtet. Eine Ausnahme bildete das Aluminium, da es als anisotopes Element keine andere Alternative als das Isotop ^{27}Al bot. Des Weiteren waren isobare Interferenzen zu berücksichtigen. Tabelle 4.12 enthält eine Übersicht über einige mögliche Interferenzen, die bei der Messung der drei Analytelemente mittels ICP-QMS auftreten können.

Tab. 4.12: Al-, Fe- und Mg-Isotope mit ihren Isotopenhäufigkeiten und möglichen isobaren Interferenzen in der ICP-QMS

Isotop	Isotopen- häufigkeit / %	isobare Interferenzen
^{27}Al	100	$^{14}\text{N}+^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}+^{11}\text{B}$, $^{15}\text{N}+^{12}\text{C}$
^{54}Fe	5,8	$^{40}\text{Ar}+^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}+^{40}\text{Ca}$
^{56}Fe	91,8	$^{40}\text{Ar}+^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}+^{40}\text{Ca}$, $^{16}\text{O}+^1\text{H}+^{39}\text{K}$
^{57}Fe	2,1	$^{16}\text{O}+^1\text{H}+^{40}\text{Ar}$, $^{16}\text{O}+^1\text{H}+^{40}\text{Ca}$, $^1\text{H}+^{56}\text{Fe}$
^{58}Fe	0,3	^{58}Ni , $^{16}\text{O}+^1\text{H}+^{41}\text{K}$, $^1\text{H}+^{57}\text{Fe}$
^{24}Mg	79,0	$^{12}\text{C}+^{12}\text{C}$, $^1\text{H}+2^3\text{Na}$, $^{16}\text{O}+^1\text{H}+^7\text{Li}$
^{25}Mg	10,0	$^{12}\text{C}+^{13}\text{C}$, $^1\text{H}+^{24}\text{Mg}$
^{26}Mg	11,0	$^{14}\text{N}+^{12}\text{C}$, $^{16}\text{O}+^1\text{H}+^9\text{Be}$

Beim Magnesium fiel die Wahl auf das Isotop ^{26}Mg , da bei ^{25}Mg Interferenzen durch $^{12}\text{C}+^{13}\text{C}$ und $^1\text{H}+^{24}\text{Mg}$ auftreten, welche bei der vorliegenden organischen Probenmatrix häufig sind

und somit die Analyse gestört hätten. Für Eisen musste das Isotop ^{54}Fe gewählt werden, da die Isotope ^{57}Fe und ^{58}Fe nur geringe Signalintensitäten aufwiesen.

Eine genaue Beschreibung und Erläuterung der Vorgehensweise bei der Messung der Linien-scans mittels LA-ICP-MS sowie der anschließenden Auswertung inklusive Untergrundkorrektur und Normierung der Signalintensitäten findet sich bereits in Kapitel 3.3.3; sie wurde bei den Al- Fe- und Mg-haltigen Proben ebenfalls angewendet.

Tab. 4.13: Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS (relative Standardabweichungen (RSD) aus je fünf Linienscans) an den Al-, Fe- und Mg-haltigen Monoschichtsystemen sowie Vergleich mit den μ -RFA-Ergebnissen

Proben-Nr.	Füllstoff	RSD (LA-ICP-MS) / %	RSD (μ -RFA) / %	gewünschte Homogenität
01	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	3,2	8,0	homogen
02	Al ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Al)	4,8	12,1	homogen
03	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	3,3	13,9	homogen
04	Fe ₂ O ₃ (0,3 Gew.-% Fe)	2,6	< NWG	homogen
05	Al ₂ O ₃ (0,3 Gew.-% Al)	1,8	< NWG	homogen
06	Mg(OH) ₂ (0,3 Gew.-% Mg)	1,2	< NWG	homogen
07	ASE-M (1,0 Gew.-% Al)	2,6	8,6	homogen
08	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	2,0	21,9	homogen
09	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	3,2	28,8	homogen
19	Al ₂ O ₃ (0,5 Gew.-% Al)	6,6	24,2	<u>inhomogen</u>
20	Fe ₂ O ₃ (1,0 Gew.-% Fe)	5,6	16,2	<u>inhomogen</u>
21	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	11,2	29,4	<u>inhomogen</u>

Die sich aus den Messungen ergebenden relativen Standardabweichungen der je fünf Linienscans sind für die Mono- und Multischichtsysteme in den Tabellen 4.13 und 4.14 aufgeführt, wobei als Vergleich noch einmal die Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA mit angegeben sind. Es ist jedoch zu beachten, dass die sich bei beiden Techniken ergebenden relativen Standardabweichungen auf vollständig unterschiedlichen Mess- und Auswertprinzipien beruhen und die Absolutwerte sich daher deutlich voneinander unterscheiden. Die mittels LA-ICP-MS ermittelten relativen Standardabweichungen liegen bei den homogenen Mono- und Multischichten zwischen 0,8 % und 4,8 % und bei den inhomogenen Schichten zwischen 5,6 % und 14,3 %. Das Ziel bei den Proben mit gezielt inhomogener Analytverteilung war es, dass diese bei den einzelnen Füllstoffen jeweils inhomogener ist als bei den homogenen Proben mit den jeweils gleichen Füllstoffen. Die Daten belegen, dass nicht nur dies erreicht wurde, sondern dass ferner alle inhomogen gewünschten Proben unabhängig von der Art des Füllstoffes inhomogener als alle homogen präparierten Schichten sind.

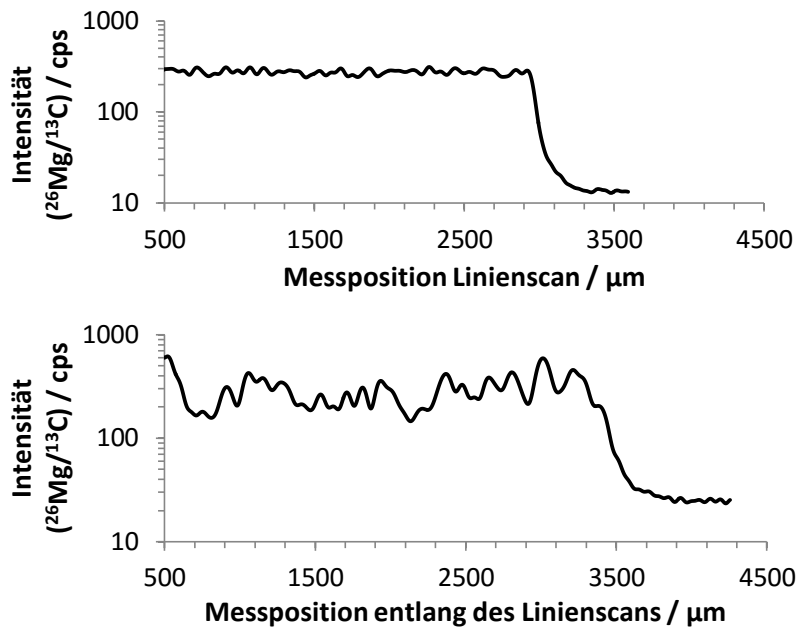


Abb. 4.13: $^{26}\text{Mg}/^{13}\text{C}$ -Signalverlauf des LA-ICP-MS-Linienscans der homogenen Probe 03 (oben) und der inhomogenen Probe 21 (unten). Länge der Linienscans 3 mm, ^{26}Mg -Signal, Laserfluenz $1,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, Laserfrequenz 10 Hz, Laserstrahldurchmesser $100 \mu\text{m}$, Scangeschwindigkeit $15 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Diagramme in Abbildung 4.13 zeigen den auch anschaulich anhand der gemessenen Intensitätsverläufe der Linienscans erkennbaren Homogenitätsunterschied beispielhaft an jeweils einem gemessenen Linienscan der Proben 03 und 21.

Tab. 4.14: Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS (relative Standardabweichungen (RSD) aus je fünf Linienscans) an den Al-, Fe- und Mg-haltigen Multischichtsystemen sowie Vergleich mit den μ -RFA-Ergebnissen

Proben-Nr.	Füllstoff	RSD (LA-ICP-MS) / %	RSD (μ -RFA) / %	gewünschte Homogenität
10	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	1,0	12,6	homogen
	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	1,0	12,6	homogen
11	Al_2O_3 (0,3 Gew.-% Al)	2,6	< NWG	homogen
	Al_2O_3 (0,9 Gew.-% Al)	2,9	12,2	homogen
12	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	1,2	8,3	homogen
	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	1,2	8,3	homogen
13	Fe_2O_3 (0,3 Gew.-% Fe)	2,6	< NWG	homogen
	Fe_2O_3 (0,9 Gew.-% Fe)	2,9	7,8	homogen
14	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	1,0	14,3	homogen
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,9 Gew.-% Mg)	1,0	14,3	homogen

Proben-Nr.	Füllstoff	RSD (LA-ICP-MS) / %	RSD (μ -RFA) / %	gewünschte Homogenität
15	Mg(OH) ₂ (0,3 Gew.-% Mg)	3,2	< NWG	homogen
	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	1,2	14,9	homogen
16	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	0,8	31,0	homogen
	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	1,7	29,5	homogen
17	Fe(III)-Acrylat (1,2 Gew.-% Fe)	2,7	29,7	homogen
	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	2,4	8,3	homogen
18	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	2,8	30,0	homogen
	Mg(OH) ₂ (0,9 Gew.-% Mg)	1,8	14,5	homogen
22	Al ₂ O ₃ (0,5 Gew.-% Al)	7,8	23,0	<u>inhomogen</u>
	Al ₂ O ₃ (0,5 Gew.-% Al)	7,8	23,0	<u>inhomogen</u>
23	Fe ₂ O ₃ (1,0 Gew.-% Fe)	11,6	12,4	<u>inhomogen</u>
	Fe ₂ O ₃ (0,9 Gew.-% Fe)	2,1	7,3	homogen
24	Mg-Acrylat (0,8 Gew.-% Mg)	2,7	19,5	homogen
	Mg-Acrylat (0,9 Gew.-% Mg)	14,3	22,8	<u>inhomogen</u>

Beim Vergleich der RSDs der homogenen Schichten untereinander fällt auf, dass die metallorganischen Füllstoffe laut den LA-ICP-MS-Homogenitätsprüfungen nicht deutlich inhomogener verteilt sind als die Nanopulver (Al₂O₃, Fe₂O₃ und Mg(OH)₂). Bei den μ -RFA-Ergebnissen traf dies nur auf das ASE-M zu und konnte mit dessen flüssigem Aggregatzustand und der daraus resultierenden besseren Dispergierbarkeit in den Lackmischungen erklärt werden.

Bei der Beurteilung der LA-ICP-MS-Ergebnisse spielt möglicherweise die Tatsache, dass die Messungen an unterschiedlichen Messtagen durchgeführt wurden, eine Rolle. Im Vergleich zur μ -RFA erfordert das gekoppelte LA-ICP-MS-System die Einstellung und Optimierung einer höheren Anzahl an Messparametern, welche zum Teil an unterschiedlichen Messtagen nicht exakt identisch sind. So war beispielsweise der Heliumgasstrom, welcher die Laserablationskammer durchspülte, nur an einem analogen Massendurchflussregler mit stark schwankender Anzeige abzulesen und einzustellen. Zudem war die Laserfluenz trotz gleicher Einstellungen nicht immer gleichbleibend. Dies könnte Erklärungen dafür bieten weshalb die an einem anderen Messtag gemessenen Eisen(III)-acrylat- und Magnesiumacrylat-haltigen Proben bei

den LA-ICP-MS-Messungen ähnliche Homogenitätswerte wie die Nanopulver-Füllstoffe liefern. Ein noch wichtigerer Faktor ist jedoch sicherlich die Tatsache, dass die μ -RFA-Elementverteilungsbilder jeweils eine Probenfläche von ca. 6,4 mm x 5mm (32 mm²) umfassen, wohingegen bei den LA-ICP-MS-Messungen nur je fünf Linienscans der Länge 3 mm gemessen wurden. Die Breite der Linienscans war dabei aufgrund des Durchmessers des Laserstrahls auf 100 μ m begrenzt und die Linien mussten in einem gewissen Abstand von 0,5 mm zueinander gesetzt werden, um Einflüsse von bei der Ablation der jeweils vorher gemessenen Linien verstreutem Probenmaterial auszuschließen. Somit ergeben sich gemessene Probenflächen von 32 mm² bei den μ -RFA-Messungen und nur 1,5 mm² bei den LA-ICP-MS-Messungen. Letztere weisen somit eine deutlich schlechtere Statistik auf und es kann insbesondere bei ohnehin inhomogenen Proben dazu kommen, dass zufällig Probenbereiche mit mal mehr und mal weniger Agglomeraten gemessen werden.

Es ist also davon auszugehen, dass die Ergebnisse der μ -RFA-Homogenitätsprüfungen in diesem Fall im Zweifel verlässlicher sind als die der LA-ICP-MS. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass ein Vergleich der Ergebnisse der Schichten verschiedener Proben mit gleichem Füllstoff, wie er bereits bei der Diskussion der μ -RFA-Ergebnisse vorgenommen wurde (vgl. Tabelle 4.10), eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit der LA-ICP-MS-Messungen belegt. Die relativen Standardabweichungen zwischen den Homogenitätswerten der verschiedenen Proben mit gleichen Schichten liegen nicht wie bei der μ -RFA bei nur 2,6 % und 2,5 %, sondern bei 31,5 % und 49,4 % (Tabelle 4.15).

Tab. 4.15: Vergleiche der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS der jeweils unteren Schichten der Proben 01, 12, 13 und 17 bzw. 03, 14, 15 und 18

Füllstoff Fe₂O₃ (0,9 Gew.-% Fe)		Füllstoff Mg(OH)₂ (0,9 Gew.-% Mg)	
Proben-Nr.	RSD (LA-ICP-MS) / %	Proben-Nr.	RSD (LA-ICP-MS) / %
01	3,2	03	3,3
12	1,2	14	1,0
13	2,9	15	1,2
17	2,4	18	1,8
Mittelwert / %	2,4	Mittelwert / %	1,8
SD / %	0,8	SD / %	0,9
RSD / %	31,5	RSD / %	49,4

Tab. 4.16: Vergleiche der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS in fünf verschiedenen Regionen der Probe 01

Messregion Nr.	RSD (LA-ICP-MS) / %
1	3,8
2	3,5
3	4,0
4	2,5
5	1,2
Mittelwert / %	3,0
SD / %	1,0
RSD / %	34,5

Zur Überprüfung dieser Beobachtungen wurden zu einem späteren Zeitpunkt erneut Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS durchgeführt, wobei an einem größeren Teilstück der Probe 01 (mit 0,9 Gew.-% Fe als Fe_2O_3) je fünf Linienscans à 3 mm Länge in fünf gleichmäßig verteilten Regionen gemessen wurden. Der Abstand zwischen den Regionen betrug dabei jeweils ca. 1 cm. Die sich daraus ergebenden Messergebnisse in Tabelle 4.16 zeigen, dass auch hier eine ähnlich schlechte Reproduzierbarkeit vorliegt.

Aufgrund der hohen Nachweisgrenzen bei den μ -RFA-Elementverteilungsaufnahmen stellen die LA-ICP-MS-Homogenitätsprüfungen dennoch weiterhin eine wichtige Alternative dar.

Ein wesentliches Mittel zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Verlässlichkeit der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS wäre eine deutliche Vergrößerung der gemessenen Probenflächen bei zukünftigen Messungen. Dies führt jedoch auch zu längeren Messzeiten.

4.3.4 RFA-Messungen am BESSY II

Im Rahmen des EURAMET-Projektes IND56 Q-AIMDS wurden Teilstücke aller aluminium-, eisen- und magnesiumhaltigen Proben an die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Berlin als Projektpartner weitergegeben. Hier erfolgten RFA- und NEXAFS-Messungen unter Einsatz von Synchrotronstrahlung am BESSY II. (Zur Erläuterung von Funktionsweise und Aufbau der Instrumentierungen siehe Kapitel 2.6.3 und 2.6.4.)

Die Aufnahme der RFA-Spektren erfolgte zunächst bei einer Anregungsenergie von 1622 eV. Die Abbildung 4.14 zeigt die gemessenen Spektren der Proben 00 bis 04. Deutlich erkennbar sind die Übereinstimmungen bei den Kohlenstoff- und Sauerstoff- $K_{\alpha 1}$ -Peaks bei 277 eV bzw. 525 eV. Um 1050 eV zeigt sich zudem der Summenpeak der Sauerstoff- $K_{\alpha 1}$ -Energie. Der Peak bei 1622 eV ist die Streulinie, die durch elastische Streuung der anregenden Photonen verursacht wird. Im Bereich zwischen ca. 600 eV und ca. 1500 eV zeigen sich die Einflüsse der in

den Proben enthaltenen Füllstoffe auf die Spektren. Die Peaks der $K_{\alpha 1}$ -Energien von Aluminium und Magnesium bei 1486 eV bzw. 1254 eV sind in den Spektren der Al_2O_3 - bzw. $Mg(OH)_2$ -haltigen Proben 02 und 03 eindeutig zu identifizieren.

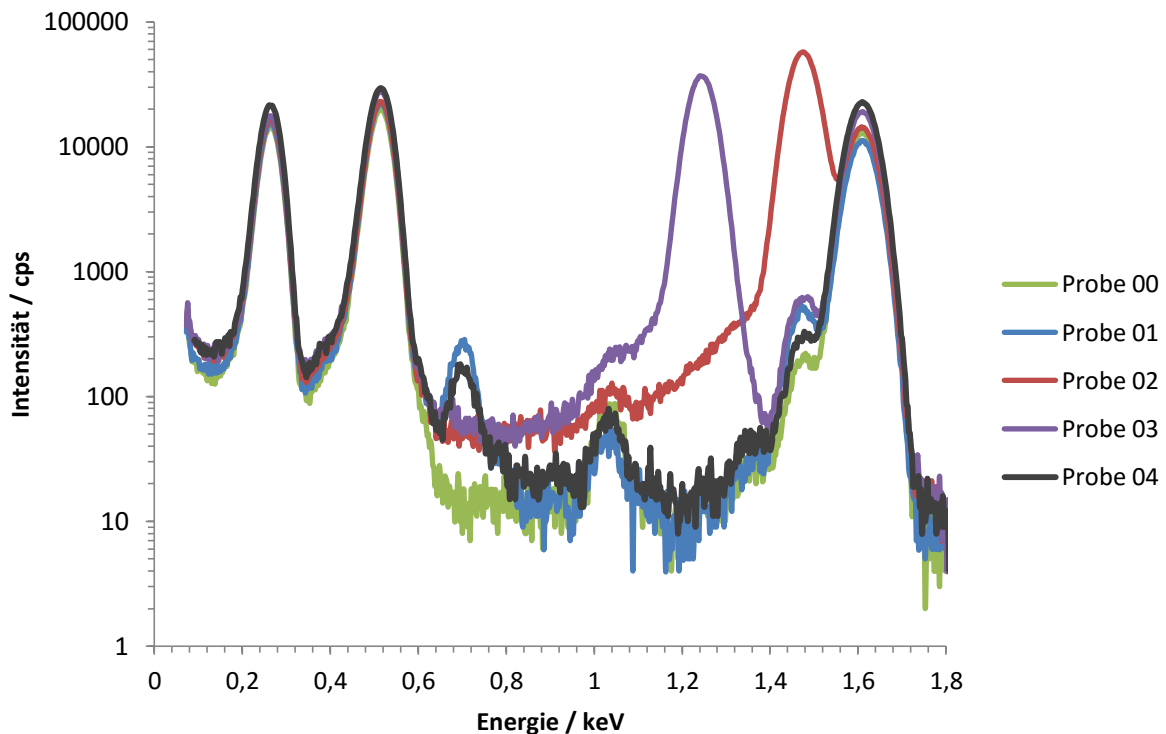


Abb. 4.14: Am BESSY II bei 1622 eV Anregungsenergie gemessene RFA-Spektren von Probe 00 (ohne Füllstoff), Probe 01 (Fe_2O_3 , 0,9 Gew.-% Fe), Probe 02 (Al_2O_3 , 0,9 Gew.-% Al), Probe 03 ($Mg(OH)_2$, 0,9 Gew.-% Mg) und Probe 04 (Fe_2O_3 , 0,3 Gew.-% Fe).

Da die Energien der K-Linien des Eisens bei 6405 eV ($K_{\alpha 1}$) und 7059 eV ($K_{\beta 1}$) liegen, wurden diese bei den Messungen mit der Anregungsenergie 1622 eV nicht erfasst. Stattdessen zeigen sich die Fe- $L_{\alpha 1}$ - und $L_{\beta 1}$ -Übergänge bei 705 eV und 718 eV, wobei sich der unterschiedliche Eisengehalt von 0,9 Gew.-% bzw. 0,3 Gew.-% der Proben 01 und 04 erwartungsgemäß in den unterschiedlichen Intensitäten widerspiegelt. Beide Peaks besitzen jedoch im Vergleich zu den Aluminium- und Magnesiumsignalen nur eine geringe Intensität, was sich mit der geringeren Übergangswahrscheinlichkeit der L-Linien im Vergleich zu den K-Linien erklären lässt. Die geringen Intensitäten stellen ein Problem bei der standardfreien Quantifizierung dar. Die Informationstiefe der Fe-L-Strahlung ist insbesondere bei den Multischichtsystemen kleiner als die Schichtdicke der Proben. Somit stößt diese Analysenmethode bei den vorliegenden Proben an ihre Grenzen. Bei dünneren Schichtsystemen mit Schichtdicken im Nanometerbereich sollte eine Messung mit Auswertung der Fe-L-Strahlung erfolgreicher sein.

Eine Möglichkeit, die standardfreie Quantifizierung an den eisenhaltigen Proben dennoch durchführen zu können, bot sich in der erneuten Messung unter Verwendung einer höher-energetischen Anregungsstrahlung von 9000 eV. Auf diese Weise konnten auch die Fe-K-Linien bei 6405 eV bzw. 7059 eV erfasst werden. In den entsprechenden RFA-Spektren der eisenhaltigen Proben 01, 04, 08, 12 und 16 (Abb. 4.15) sind sie klar erkennbar.

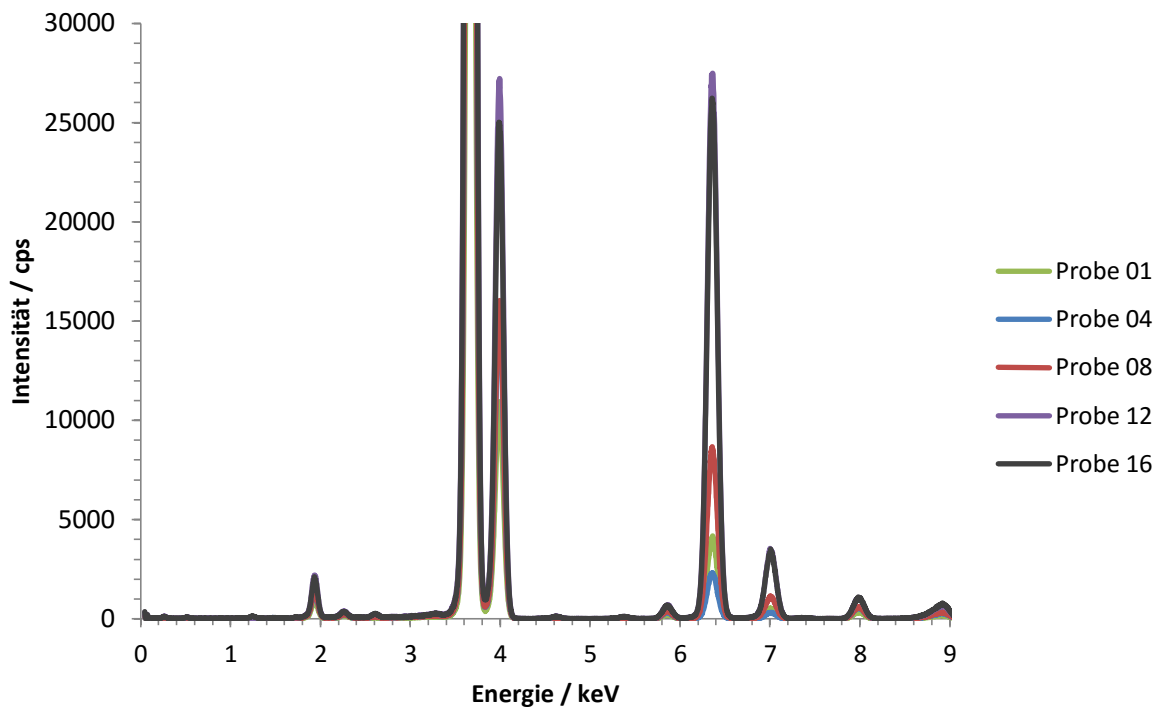


Abb. 4.15: Am BESSY II bei 9000 eV Anregungsenergie gemessene RFA-Spektren von Probe 01 (Fe_2O_3 , 0,9 Gew.-% Fe), Probe 04 (Fe_2O_3 , 0,3 Gew.-% Fe), Probe 08 (Fe(III)-Acrylat, 1,2 Gew.-% Fe), Probe 12 (Multischicht, obere + untere Schicht Fe_2O_3 , 0,9 Gew.-% Fe) und Probe 16 (Multischicht, untere Schicht Fe(III)-Acrylat, 1,2 Gew.-% Fe).

Zusätzlich wurden hier einige weitere Peaks erfasst, darunter vor allem die bei 3692 eV bzw. 4013 eV liegenden K_{α_1} - und K_{β_1} -Signale des in den Lackprüfkarten enthaltenen Calciums. Kleinere, vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführende Signale lassen sich den Elementen Mangan (K_{α_1} bei 5900 eV) und Kupfer (K_{α_1} bei 4046 eV) zuordnen. Des Weiteren zeigt sich auch in diesem Spektrum eine Streulinie der Anregungsstrahlung.

Das RFA-Spektrum der Probe 01 mit 0,9 Gew.-% Eisen weist erwartungsgemäß eine höhere Intensität der Fe-K α_1 - und K β_1 -Übergänge auf als das Spektrum der Probe 04, welche nur 0,3 Gew.-% Eisen enthält (vgl. Abb. 4.15). Im Vergleich zu diesen beiden Fe_2O_3 -haltigen Proben sind die beiden Eisen-Peaks in der Probe 08 mit Eisen(III)-Acrylat höher, da diese 1,2 Gew.-% Eisen enthält. Ferner ist die Informationstiefe und somit die gemessene Intensi-

tät der Fe- $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\beta 1}$ -Übergänge in der Probe 08 vermutlich aufgrund einer weniger starken Absorption der Röntgenstrahlung durch den metallorganischen als durch den anorganischen Füllstoff größer.

Probe 12 bringt im Vergleich die höchsten Eisenintensitäten hervor, da es ein Multischichtsystem mit zwei Schichten mit je 0,9 Gew.-% Eisen (als Fe_2O_3) ist. Ebenfalls intensiv sind die Eisensignale der Probe 16, welche ein Multischichtsystem mit nur einer eisenhaltigen Schicht, die jedoch 1,2 Gew.-% Eisen als Eisen(III)-Acrylat enthält, darstellt.

Im Zuge der RFA-Messungen am BESSY II wurde des Weiteren versucht, eine Quantifizierung der Analytelemente in den Proben vorzunehmen. Eine referenzfreie Quantifizierung ist auf der Grundlage sogenannter Fundamentalparametermodelle möglich, wenn einige fundamentale atomare Parameter sowie dem Messgerät zugrunde liegende instrumentelle Parameter bekannt sind. Die Methode basiert darauf, dass die gemessene Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung einer bestimmten Energie mit der Menge der in der Probe vorhandenen Atome des entsprechenden Elementes korreliert. Als Beispiele für die instrumentellen Parameter, die bekannt sein müssen, sind die Energie der Anregungsstrahlung, die Strahlgeometrie, der Detektionswinkel sowie weitere Eigenschaften des Detektors zu nennen. Zu den Fundamentalparametern gehören beispielsweise verschiedene Wirkungsquerschnitte oder die Übergangswahrscheinlichkeiten für bestimmte Röntgenlinien. Die Fundamentalparameter können aus Datenbanken entnommen oder unter Einsatz von Referenzproben experimentell bestimmt werden (BECKHOFF 2008, BECKHOFF ET AL. 2008, POLLAKOWSKI 2011, WOLFF 2009).

Auf der Basis einiger komplexer, auf SHERMAN 1955 zurückgehender mathematischer Gleichungen kann der Zusammenhang zwischen der gemessenen Fluoreszenzintensität und dem Analytgehalt beschrieben werden. Dies ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet; selbst bei genauer Kenntnis aller Parameter liegen die erreichbaren Unsicherheiten bei Proben aus dünnen Schichten leichter Matrix mit ein bis zwei enthaltenen Analytelementen im Bereich um ca. 5–7 % (KOLBE ET AL. 2005, BECKHOFF 2008).

Tab. 4.17: Ergebnisse der standardfreien Quantifizierung mittels RFA-Messungen an der PTB Berlin

Pro- ben-Nr.	Füllstoff	(w(Analyt) _{ICP-OES} ± VB) / Gew.-%	standardfreie Quantifizierung mittels RFA		
			w(Analyt) _{RFA} / Gew.-%	w(Kohlen- stoff) _{RFA} / Gew.-%	w(Sauer- stoff) _{RFA} / Gew.-%
00	-	-	-	89	11
01	Fe ₂ O ₃	0,89 ± 0,01	1,64 [0,094 ± 0,014] ¹	88 [89 ± 13] ¹	10,9 [11,5 ± 1,7] ¹
02	Al ₂ O ₃	0,89 ± 0,01	1,5 ± 0,2	88 ± 13	10,7 ± 1,6
03	Mg(OH) ₂	0,94 ± 0,01	1,21 ± 0,18	86 ± 13	12,5 ± 1,9
04	Fe ₂ O ₃	0,31 ± 0,01	0,59 [0,021 ± 0,003] ¹	89 [90 ± 13] ¹	10,4 [11,5 ± 1,7] ¹

¹: Bei den eisenhaltigen Proben beziehen sich die Ergebnisse auf die Messungen bei 9000 eV Anregungsenergie; zusätzlich in eckigen Klammern angegeben sind die Ergebnisse der Messungen bei 1622 eV.

Die Ergebnisse der standardfreien Quantifizierungen (Tab. 4.17) bei 1622 eV Anregungsenergie ergeben bei den Proben 02 und 03 Aluminium- bzw. Magnesiummassenanteile, die über den mittels ICP-OES bestimmten Gehalten liegen. Die Ergebnisse sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, insbesondere da sie unter der Annahme berechnet wurden, dass die Proben jeweils nur aus Kohlenstoff, Sauerstoff und dem jeweiligen Analytelement bestehen. Da Wasserstoff mittels RFA nicht gemessen werden kann, wird dieser hier nicht berücksichtigt. Allein der Füllstoff Magnesiumhydroxid in Probe 03 besteht jedoch zu ca. 3,5 Gew.-% aus Wasserstoff. Weiterhin enthält die organische Matrix einen aufgrund der von den Herstellern geheim gehaltenen Zusammensetzungen der Lacke und der Additive nicht genau bekannten Anteil Wasserstoffatome sowie weitere Atome wie beispielsweise Stickstoff, Schwefel und Silicium. Ferner zeigen die bei 9000 eV gemessenen RFA-Spektren (Abb. 4.15), dass auch das Calciumsignal aus den Lackprüfkarten erfasst wird, d.h. es wurde auch zumindest ein Teil des Substrates mit gemessen. Eine weitere Herausforderung bei den Berechnungen stellt die hohe Unsicherheit der Ergebnisse der Kohlenstoff- und Sauerstoffquantifizierungen dar.

Wie die in Tabelle 4.17 in eckigen Klammern angegebenen anhand der Messungen bei 1622 eV quantifizierten Eisengehalte zeigen, liegen diese jeweils etwa eine Größenordnung unterhalb der erwarteten Gehalte. Dies kann auf die bereits erläuterte geringe Informations-tiefe und die damit zusammenhängenden geringen Intensitäten der Fe-L-Strahlung zurückgeführt werden. Die anhand der bei 9000 eV gemessenen Fe-K-Intensitäten berechneten Eisengehalte sind ungefähr doppelt so hoch wie die mittels ICP-OES bestimmten Massenantei-

le. Diese Ergebnisse stimmen somit besser mit den erwarteten Werten überein. Jedoch sind auch sie aufgrund der oben erläuterten Gründe mit gewissen Fehlern behaftet.

4.3.5 NEXAFS-Messungen am BESSY II

Neben den RFA-Messungen wurden einige Proben des EURAMET-Projektes IND56 Q-AIMDS am BESSY II auch mittels NEXAFS-Messungen untersucht. Zwei dabei entstandene Spektren der Messung an der Probe 02 sind in der folgenden Abbildung 4.16 dargestellt.

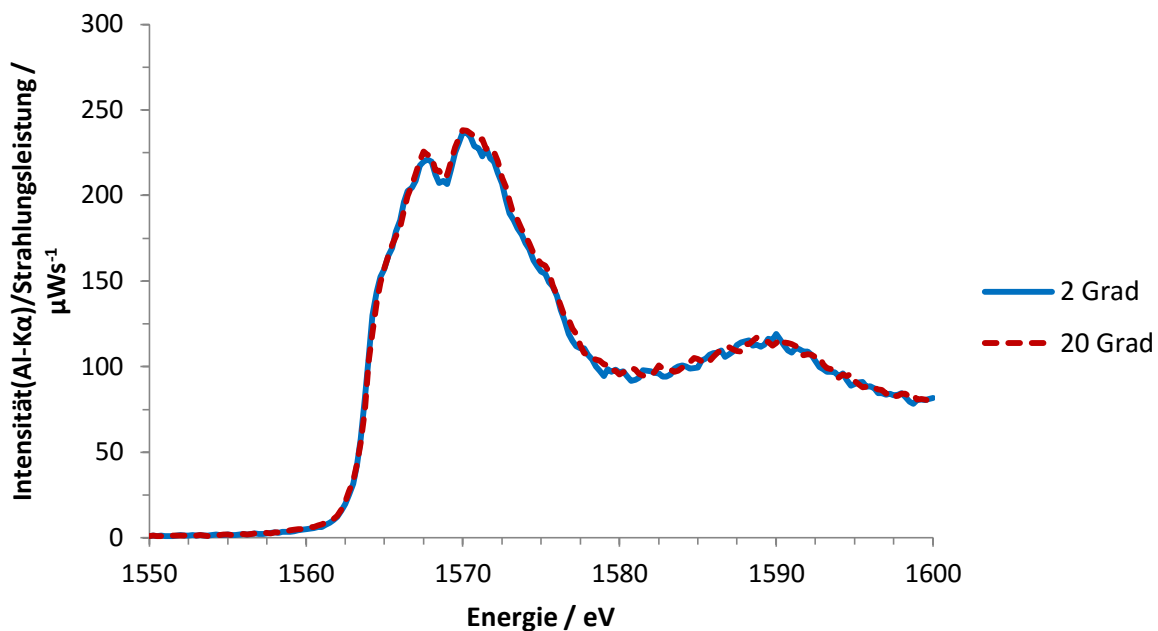


Abb. 4.16: Am BESSY II gemessene NEXAFS-Spektren von Probe 02 (Al_2O_3 , 0,9 Gew.-% Al), aufgenommen bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln der Anregungsstrahlung.

Eine genaue Erklärung der Verläufe der XANES-Spektren soll hier nicht gegeben werden, da hierfür umfassende physikalische Betrachtungen notwendig wären, die nicht dem Ziel dieser Arbeit dienen. Die beiden Spektren der Polymermonoschicht, der 0,9 % Gew.-% Al in Form von Al_2O_3 -Nanopulver zugesetzt wurde, wurden bei zwei unterschiedlichen Einfallswinkeln der Anregungsstrahlung (2 Grad und 20 Grad) aufgenommen. Die Tatsache, dass die beiden Spektrenverläufe sich kaum voneinander unterscheiden, deutet auf eine homogene Verteilung des Analyten in der Probenmatrix hin. Interessant wäre es in diesem Zusammenhang, zukünftig weitere Messungen in analoger Weise an Proben, die absichtlich inhomogen präpariert wurden, wie zum Beispiel der Probe 19, durchzuführen.

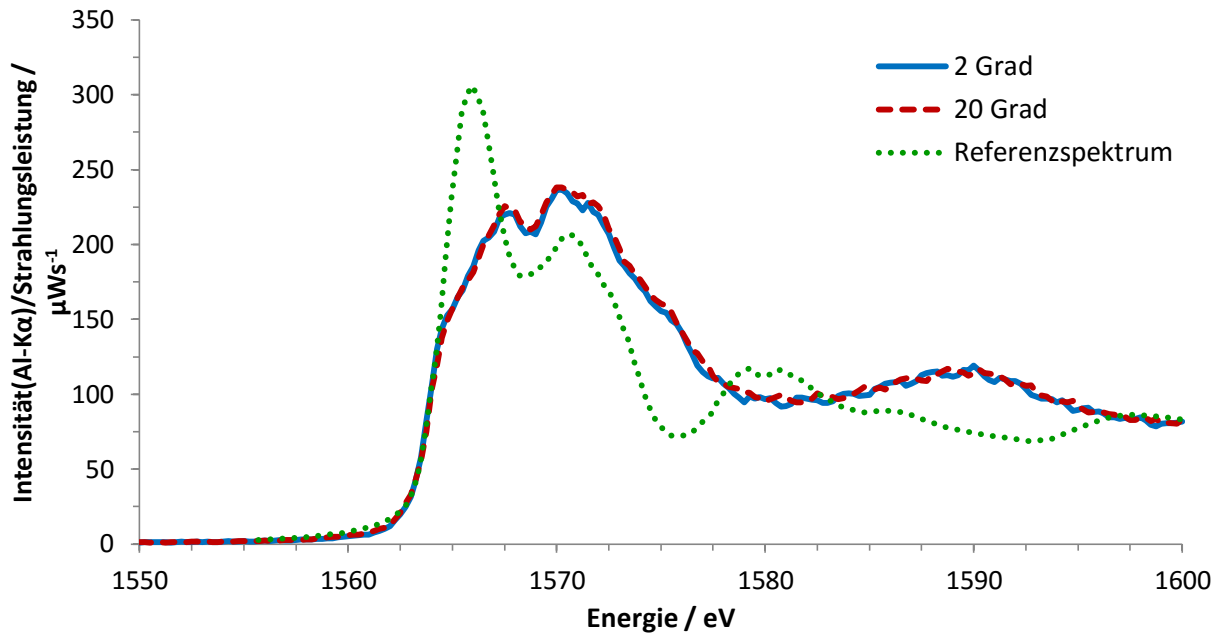


Abb. 4.17: Vergleich der am BESSY II gemessenen NEXAFS-Spektren von Probe 02 (Al_2O_3 , 0,9 Gew.-% Al), aufgenommen bei zwei verschiedenen Winkeln, mit einem normierten Referenzspektrum von reinem Al_2O_3 .

Ein Vergleich mit einem ebenfalls am BESSY II gemessenen Referenzspektrum (Abb. 4.17) von reinem Al_2O_3 (Al_2O_3 -Einkristall, Reinheit 99,99 %, Fa. MATECK GMBH, Jülich) zeigt in diesem Fall auf, dass es sich um nicht-stöchiometrisches Aluminiumoxid zu handeln scheint, d.h. nicht um reines Al_2O_3 . Hier stellt sich die Frage ob bereits der eingesetzte Rohstoff, d.h. das Al_2O_3 -Nanopulver, eine abweichende Stöchiometrie aufwies bzw. ob sich möglicherweise während der Lagerung und Verarbeitung beispielsweise durch Luftfeuchtigkeit und ähnliche Einflüsse eine Änderung ergeben hat, da möglicherweise OH-Gruppen angelagert wurden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass im Zuge der Dispergierung in der Lackmischung oder bei der Aushärtung unter UV-Licht eine Reaktion stattgefunden hat, bei der sich die Stöchiometrie des Aluminiumoxids veränderte. Um hierüber näheren Aufschluss zu geben wäre es sinnvoll, unter gleichen Messbedingungen ein NEXAFS-Spektrum des eingesetzten Füllstoff-Rohmaterials (Aluminiumoxid-Nanopulver der Fa. SIGMA ALDRICH (St. Louis, USA), Partikelgröße < 50 nm) aufzunehmen. Aufgrund der begrenzten Messzeiten am BESSY II war dies bis zum Abschluss der vorliegenden Dissertation nicht möglich.

Neben Probe 02 wurde auch an der Probe 03, einer Monoschicht mit 0,9 Gew.-% Magnesium als $\text{Mg}(\text{OH})_2$, eine NEXAFS-Messung durchgeführt. Das Spektrum (Abb. 4.18) ermöglicht unter Zuhilfenahme von Referenzspektren eine chemische Speziation, die besagt, dass das

Magnesium wie erwartet als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vorliegt (YOSHIMURA ET AL. 2013, TRCERA ET AL. 2007, OGAWA ET AL. 2013).

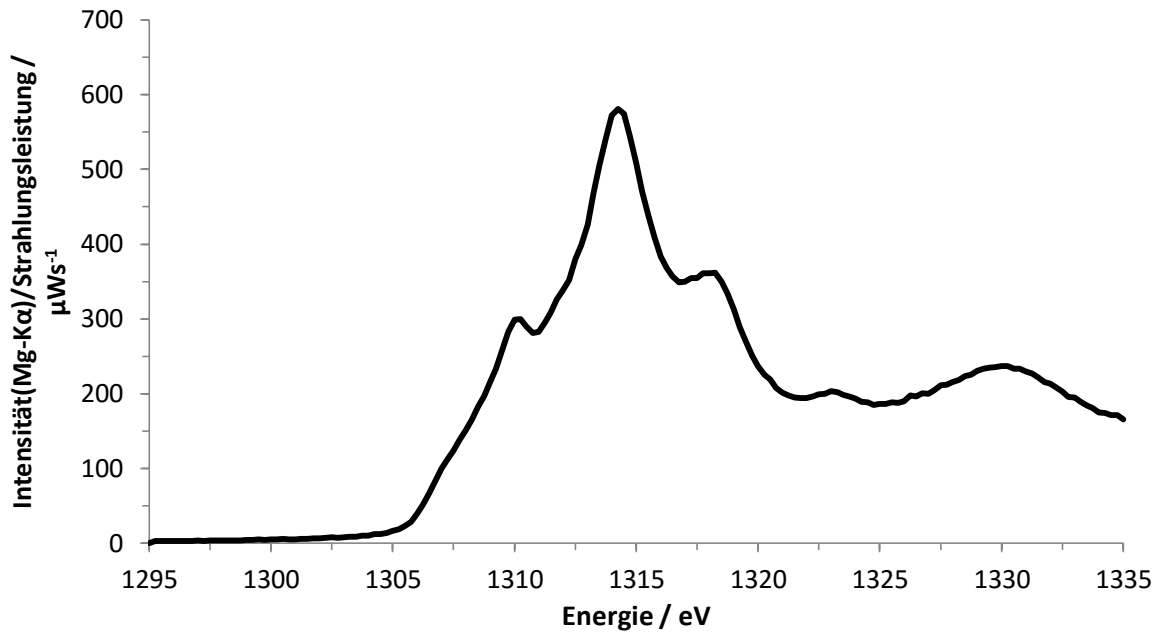


Abb. 4.18: Am BESSY II gemessenes NEXAFS-Spektrum von Probe 03 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0,9 Gew.-% Mg).

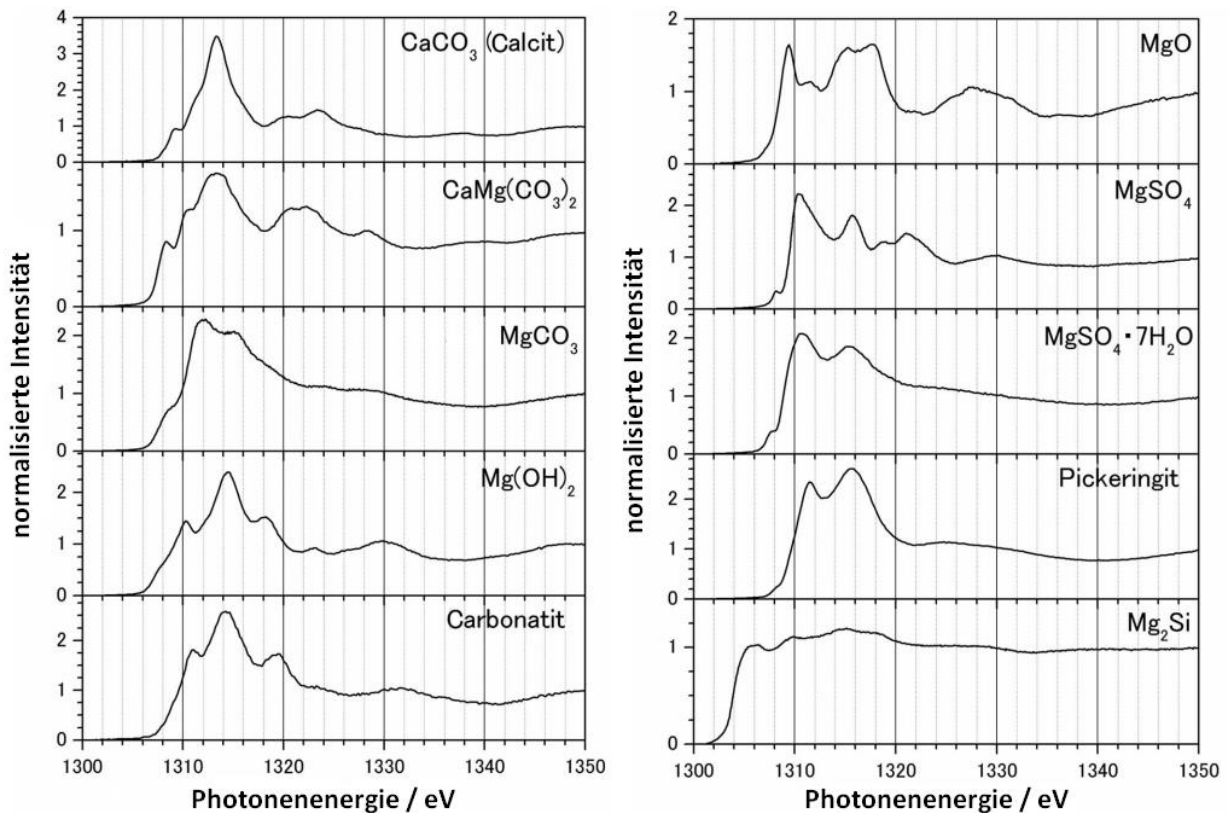


Abb. 4.19: NEXAFS-Spektren verschiedener Magnesiumspezies (verändert nach YOSHIMURA ET AL. 2013).

Einige NEXAFS-Referenzspektren verschiedener Magnesiumspezies zeigt die Abbildung 4.19 von YOSHIMURA ET AL. 2013. Hier zeigt sich die gute Übereinstimmung zwischen dem in Abbildung 4.18 dargestellten Spektrum der Probe aus dieser Arbeit mit dem Mg(OH)_2 -Spektrum.

5 TOF-SIMS-Messungen an lithiumhaltigen Multischichtsystemen

5.1 Einleitung

Die Anwendungsmöglichkeiten der Sekundärionenmassenspektrometrie (vgl. auch Kapitel 2.6) waren ursprünglich vor allem auf die Detektion von Atomen und sehr kleinen organischen Molekülen auf Oberflächen beschränkt. Erst mit der Entwicklung von Clusterionenquellen und TOF-Massenanalytoren für die SIMS etwa um das Jahr 2002 ergab sich die Möglichkeit, auch intakte komplexe organische Moleküle zu analysieren (GRIFFITHS 2008). Ein entscheidender Vorteil der SIMS gegenüber anderen festkörperspektroskopischen Analysetechniken ist somit die zeitgleiche, schnelle Gewinnung der Informationen über die Verteilung sowohl von einzelnen Elementen als auch von großen organischen Molekülen in einer Probe. Tiefenprofilierungen ermöglichen dabei eine dreidimensionale Ortsauflösung.

Die Anwendungsgebiete der SIMS sind somit sehr vielfältig und reichen von der Analyse verschiedenster biologischer Proben über die Charakterisierung unterschiedlicher Polymerwerkstoffe, der Grenzschichtanalyse von Verbundmaterialien und der Qualitätskontrolle von Halbleitermaterialien bis hin zur Isotopenanalytik von Radionukliden (GRIFFITHS 2008, REN ET AL. 2012, MALMBERG & NYGREN 2008, WALKER 2008, ESAKA ET AL. 2004, WIRTZ ET AL. 2015).

Ein Nachteil der SIMS besteht in Schwierigkeiten bei der Quantifizierung. Diese sind vor allem darin begründet, dass die Sekundärionenausbeuten schwierig vorhersagbar sind und sehr stark von Matrixeffekten abhängen. Standardfreie Quantifizierungen wie bei der RFA sind hier deshalb nicht üblich, sodass die Konzentrationen von Analyten erst unter Zuhilfenahme der Analyse von bekannten Proben bzw. Referenzstandards ähnlicher Zusammensetzung ermittelt werden können. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, die Entwicklung geeigneter Referenzmaterialien auch für die SIMS voranzutreiben. Insbesondere die Verfügbarkeit von Standards aus polymeren Schichtsystemen mit anorganischen Analyten, deren Zusammensetzung mit der Tiefe variiert, ist aktuell noch nicht zufriedenstellend. SCHWARTZE befasste sich in seiner Dissertation bereits mit dieser Aufgabe, wobei er unter anderem ein Schichtsystem aus sechs Einzelschichten mit unterschiedlichen Lithiumgehalten präparierte (SCHWARTZE 2013). Lithium wurde dabei als ein Analyt gewählt, der insbesondere im Zusammenhang mit neuen Entwicklungen auf dem Forschungsgebiet der Lithium-Polymer-Akkumulatoren von großem Interesse ist. Zudem ist die orts aufgelöste

Analyse von Lithium mittels SIMS von besonderer Bedeutung, da es zwar mittels LA-ICP-MS, nicht aber mit vielen anderen festkörperspektroskopischen Analysenverfahren wie der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmbar ist.

167 mg·kg ⁻¹ Li
Polymer ohne Li
500 mg·kg ⁻¹ Li
Polymer ohne Li
167 mg·kg ⁻¹ Li
Polymer ohne Li
Substrat (Aluminiumscheibe)

Abb. 5.1: Schematische Illustration des Querschnittes des von SCHWARTZE 2013 präparierten Multischichtsystems „SC1“ mit alternierenden Schichten aus reinem Polymer und Polymer mit verschiedenen Li-Gehalten.

Abbildung 5.1 stellt den Aufbau des von SCHWARTZE präparierten lithiumhaltigen Multischichtsystems „SC1“ schematisch im Querschnitt dar. Es besteht aus sechs alternierenden Schichten aus lithiumfreiem und lithiumhaltigem Polymer auf einem Aluminium-Substrat. Das Lithium wurde dabei in Form eines Ölstandards zudosiert, wobei die Lithiumgehalte im mittleren mg·kg⁻¹-Bereich der Leistungsfähigkeit und Nachweisstärke der SIMS Rechnung tragen sollten. Die Schichtdicken der

Einzelsschichten liegen im einstelligen Mikrometer-Bereich, da größere Schichtdicken mittels SIMS schwierig zu analysieren sind.

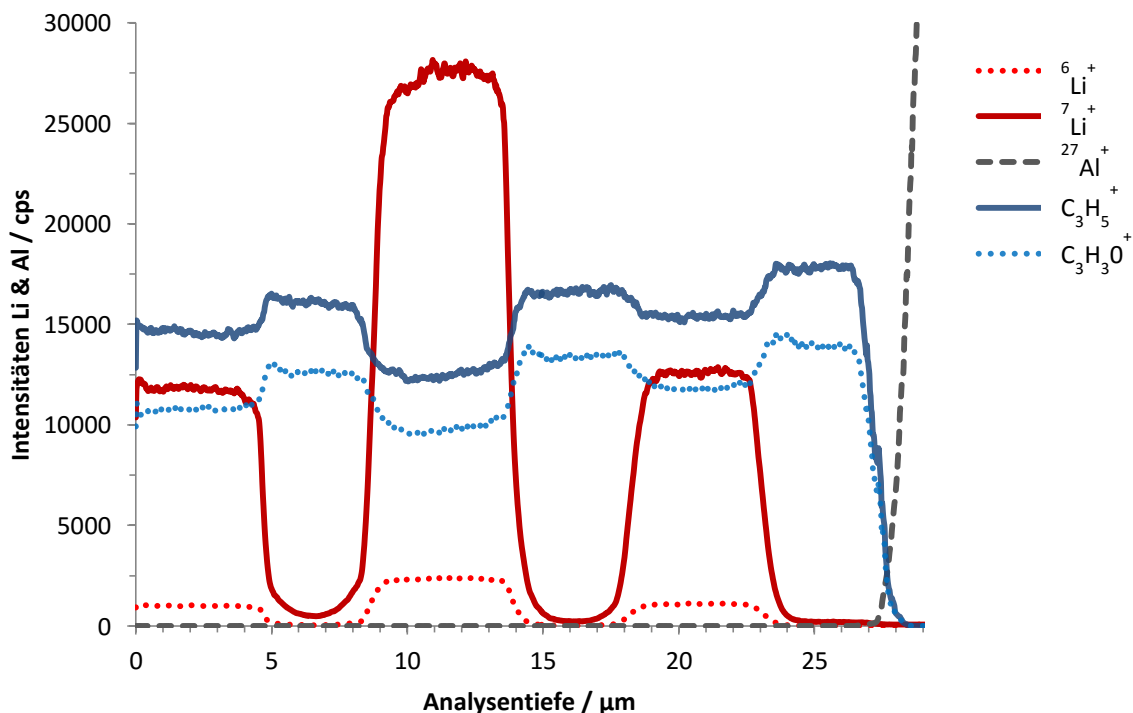


Abb. 5.2: Mittels TOF-SIMS gemessenes Tiefenprofil des von SCHWARTZE präparierten Multischichtsystems „SC1“ mit alternierenden Schichten aus reinem Polymer und Polymer mit verschiedenen Li-Gehalten. TOF-SIMS⁵ (Fa. ION-TOF GMBH, Münster), positive Polarität, Dual-Beam-Modus: Bi³⁺-Analysequelle (15 keV, 0,3 pA), Ar-Clusterquelle (10 keV, 8 nA), Sputterfläche 400 x 400 µm² (SCHWARTZE 2013).

Im mittels TOF-SIMS-Messung erhaltenen Tiefenprofil dieser Probe (Abb. 5.2) spiegelt sich dessen Schichtaufbau gut wieder. Aufgetragen sind die gemessenen Signalintensitäten der Sekundärionen der beiden stabilen Lithiumisotope ^6Li und ^7Li und des ^{27}Al -Isotops sowie zweier organischer Molekülfragmentationen, welche aus der Polymermatrix stammen. Erwartungsgemäß gibt die mittlere der drei lithiumhaltigen Schichten, deren Sollgehalt mit $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dreimal so hoch ist wie der der anderen beiden (mit $167\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), ein entsprechend höheres Sekundärionensignal der beiden Lithiumisotope wider. In den lithiumfrei präparierten Schichten sind die Signalintensitäten der organischen Molekülfragmentationen C_3H_5^+ und $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$, die aus der Lackmatrix stammen, geringfügig erhöht, da in diesen Schichten der Anteil des Lackes an der Gesamtmasse etwas höher ist als in den Schichten, denen der Lithium-Ölstandard zugegeben wurde. Das zum Ende des Tiefenprofils hin ansteigende $^{27}\text{Al}^+$ -Signal ist dem Substrat zuzuordnen.

Bei der Betrachtung des von SCHWARTZE gemessenen Tiefenprofils und insbesondere beim Vergleich mit den Tiefenprofilen ähnlicher Multischichtsysteme mit anderen Analyten fiel jedoch folgende Besonderheit auf: Der Verlauf der Signalintensitäten ist an den Schichtgrenzen nicht scharf definiert, sondern abgerundet. SCHWARTZE führte als mögliche Begründung die Vermutung an, dass dies mit Diffusionsvorgängen des Lithiums innerhalb des Polymers zusammenhängt (SCHWARTZE 2013). Dies würde bedeuten, dass die Langzeitstabilität ausgewählter Bestandteile des Schichtaufbaus der lithiumhaltigen polymeren Referenzmaterialien beeinträchtigt wird. Ein Ziel der vorliegenden Dissertation war es daher, diesem Anhaltspunkt nachzugehen und die Vermutung von SCHWARTZE anhand weiterer Untersuchungen zu belegen oder zu widerlegen.

Diffusionsvorgänge, die den beschriebenen Signalverlauf erklären könnten, müssten in der Zeitspanne zwischen der Präparation des Schichtsystems und dessen Analyse mittels TOF-SIMS stattgefunden haben. Zu vermuten ist, dass anfangs scharf definierte Schichtgrenzen durch die Diffusion mit zunehmendem Alter „verschwimmen“ und das Lithium immer weiter in die lithiumfreien Lackschichten hinein diffundiert. Um dies zu überprüfen, wurde entschieden, mehrere Proben, deren Aufbau dem des lithiumhaltigen Multischichtsystem „SC1“ von SCHWARTZE 2013 entspricht, zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu präparieren. Die Proben sollten dabei identisch sein und sich nur in ihrem Herstellungsdatum unterscheiden.

Spätere nahezu zeitgleiche Tiefenprofilierungen mittels TOF-SIMS unter Verwendung identischer Messbedingungen würden demzufolge zeigen, ob sich der Schichtaufbau mit zunehmendem Probenalter durch Diffusionsvorgänge ändert.

5.2 Präparation der Schichtsysteme

5.2.1 Ansatz der Lackformulierungen

Der Ansatz der Lackformulierungen für die Präparation der lithiumhaltigen Schichtsysteme (Schema in Abb. 5.3) orientierte sich an der Vorgehensweise von SCHWARTZE 2013.

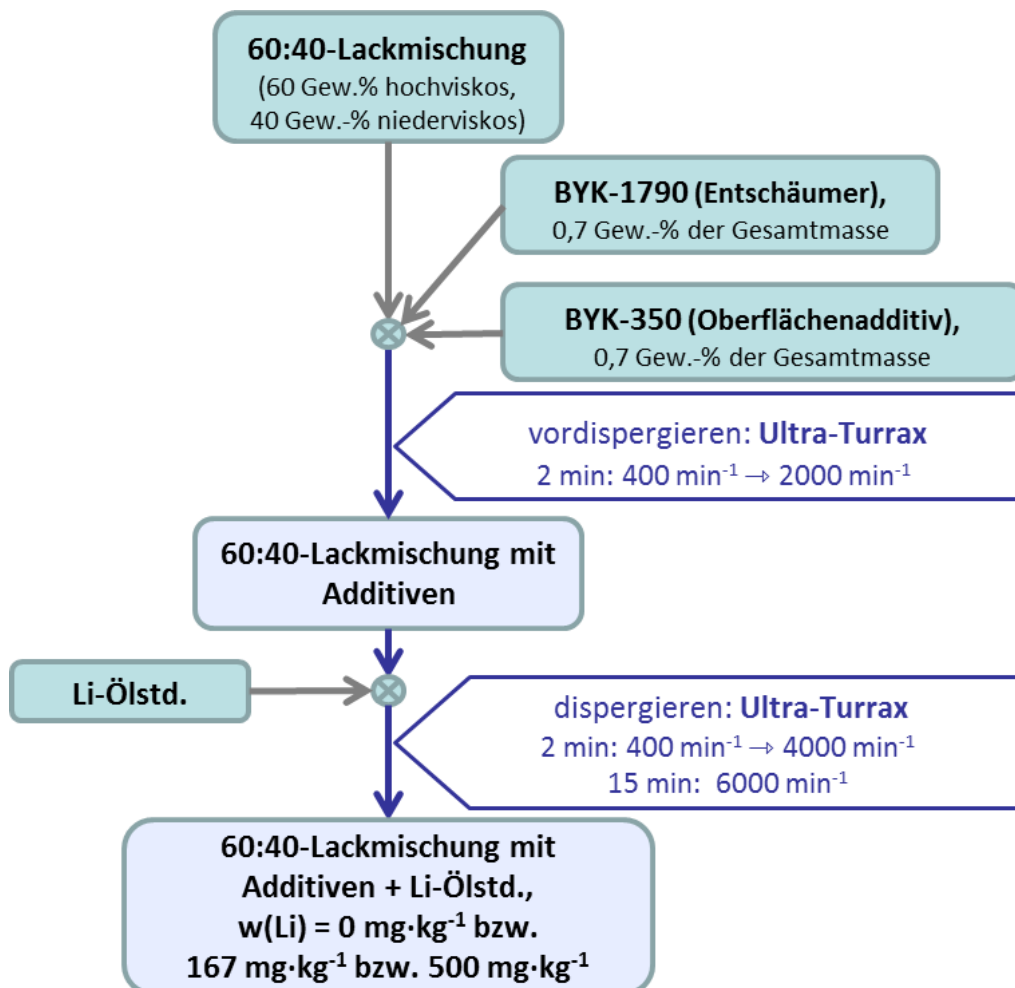


Abb. 5.3: Präparationsschema für den Ansatz der Lackmischungen mit dem Lithium-Ölstandard als Füllstoff.

Die Grundlage bildete eine Mischung aus 60 Gewichtsteilen hochviskosem Glanzlack 54004 und 40 Gewichtsteilen niederviskosem Glanzlack 4982700002 der Fa. SCHEKOLIN AG (Liechtenstein). Dieses Mischverhältnis ergibt eine Viskosität von 825 mPa·s bei Raumtemperatur und hat sich für die Applikation dünner Schichten im einstelligen Mikrometer-Bereich mittels

Rotationsbeschichtungsverfahren bewährt. Weiterhin wurden die Additive BYK-1790 als Entschäumer sowie BYK-350 (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) als Verlaufsadditiv zugesetzt. Nach kurzer Vordispersierung in der Ultra-Turrax-Rührereinheit erfolgte die Zugabe der nötigen Mengen eines Lithium-Ölstandards ($w(\text{Li}) = 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Fa. SPETEC GMBH, Erding). Anschließend wurde erneut gründlich im Ultra-Turrax dispergiert.

Auf diese Weise wurden drei Lackmischungen mit den Sollgehalten $0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium angesetzt. Um sicherzustellen, dass die zu unterschiedlichen Zeitpunkten präparierten Schichtsysteme abgesehen von ihrem Alter identisch waren, wurde dabei jeweils eine ausreichende Menge angesetzt, die für alle späteren Applikationen mittels Rotationsbeschichtung wiederverwendet und nur frisch dispergiert wurde.

5.2.2 Applikation mittels Rotationsbeschichtung

Das Rotationsbeschichtungsverfahren (vgl. Kapitel 2.5) kam bei der Präparation der Multischichtsysteme für die SIMS zum Einsatz, da es sich für die Applikation dünner Schichten im einstelligen Mikrometer-Bereich eignet.

Als Substratmaterial hatte SCHWARTZE 2013 Aluminiumscheiben mit einem Durchmesser von 6 cm und einer Höhe von 2 mm aus Reinaluminium Al99,8 (EN-Werkstoffnummer EN AW-1080A) verwendet. Der Durchmesser von 6 cm war damals bewusst gewählt worden, da zuvor festgestellt worden war, dass bei einem Durchmesser von 2,5 cm ein großer Anteil der applizierten Schicht keine einheitliche Schichtdicke aufwies. Stattdessen kam es bei der Rotationsbeschichtung zur Ausbildung einer konzentrischen Verdickung in Form eines Wellenberges (engl. *edge bead*) am Rand des Substrates (SCHWARTZE 2013). Durch die Wahl des größeren Durchmessers wurde somit sichergestellt, dass eine ausreichend große Fläche mit konstanter Schichtdicke zur Verfügung stand.

Die Verwendung der Aluminiumscheiben als Substratmaterial ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden: Zum einen beanspruchen diese wie von SCHWARTZE 2013 beschrieben eine Vorbehandlung, bei der sie mit Hilfe einer Schleif- und Poliermaschine mit Siliciumcarbid-Schleifpapier mit verschiedenen Körnungen geschliffen und anschließend mittels Diamantsuspensionen verschiedener Kornfeinheiten feingepoliert werden müssen bis eine reflektierende, spiegelähnliche Oberfläche entsteht. Neben dem hohen Aufwand führt dies zur

erhöhten Gefahr einer Kontamination und der Möglichkeit, dass die Oberfläche dennoch nicht perfekt glatt ist. Möglich ist zudem, dass beim Schleifvorgang eine Seite der Scheiben stärker abgeschliffen wird als die andere, was durch die Höhenunterschiede später zu ungleichmäßigen Schichtdicken bei der Rotationsbeschichtung führen würde. Kontaminationen und Ungleichmäßigkeiten der Schichtdicke sind jedoch im Hinblick auf die Empfindlichkeit und Tiefenauflösung der TOF-SIMS sowie die gewünschte hohe Reproduzierbarkeit des Präparationsverfahrens unter allen Umständen zu vermeiden. Eine Alternative wäre die Verwendung kommerziell erhältlicher, reiner Siliciumwafer, welche jedoch mit höheren Kosten verbunden sind.

Je nach beabsichtigter späterer Anwendung der polymeren Referenzmaterialien könnte auch das Material des Aluminiums selbst zu Problemen führen, da es beispielsweise bei röntgenspektroskopischen Messverfahren zu einem starken Signal im gemessenen Spektrum führt. Rein organische Substratmaterialien besitzen diesen Nachteil hingegen nicht.

Der für die Anwendung in dieser Arbeit bedeutendste Nachteil der Aluminiumsubstrate ist jedoch ihre unzureichende Verarbeitbarkeit nach erfolgter Rotationsbeschichtung. Wie in Kapitel 5.1 erläutert, war es von zentraler Bedeutung, mehrere Proben so zeitnah wie möglich mit identischen Messbedingungen in dem TOF-SIMS zu messen. Aufgrund der Empfindlichkeit des Messsystems führt jedoch jedes Aus- und Einschleusen des Probenhalters aus dem bzw. in das Hochvakuum zu Variationen verschiedener Messparameter. Aus diesem Grund sollten möglichst alle Proben zeitgleich eingeschleust werden und bis zum Abschluss aller Messungen im Gerät verbleiben. Bedingt durch die Größe des Probenhalters und die Anzahl der Proben müssen letztere dafür auf eine Größe von ca. 1 cm x 1 cm zugeschnitten werden. Ein präzises Zuschneiden der bereits beschichteten Aluminiumscheiben war jedoch mit den gegebenen Mitteln ohne eine Beschädigung und/oder Kontamination der Polymer-schichten nicht durchführbar.

Aus den genannten Gründen bot sich die Verwendung dünner, organischer Substratmaterialien an, welche nach erfolgter Applikation der Lackschichten ein problemloses Heraustrennen kleinerer Probenstücke ermöglichen. Zu nennen sind hier die bereits für die Applikation mittels Automatischen Filmaufziehgerätes bewährten Lackprüfkarten sowie dünne Folien beispielsweise aus Polyester. Zu beachten ist hier jedoch, dass Substrate für die Rotationsbeschichtung üblicherweise mechanisch stabil und nicht verformbar sein müssen, da sie mit

Hilfe eines Vakuums punktuell an die Spannvorrichtung des Rotationszylinders gesaugt werden. Ein Versuch am SPIN COATER WS-400B-6NPP/LITE/AS (Fa. LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION, North Wales, USA) bestätigte, dass sich Lackprüfkarten und Polyesterfolien dabei verbiegen. Abhilfe schaffte die Anschaffung einer speziellen porösen Vakuum-Spannvorrichtung (*high porosity vacuum chuck*, Fa. LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION, North Wales, USA). Durch die Verteilung des das Substrat ansaugenden Vakuums auf eine größere, poröse Fläche wird auch die Verwendung dünner, flexibler Substrate ermöglicht. Diese müssen eine Größe von ca. 5 cm x 5 cm aufweisen. Da die bisher für die Rakeltechnik bewährten Lackprüfkarten nach dem Zuschneiden auf diese Größe unbeschichtete Kanten aufweisen, an denen die flüssigen Lackmischungen während des Rotationsbeschichtungsvorganges in das Cellulosematerial eindringen könnten, wurden stattdessen 100 µm dicke Polyesterfolien (*byko-charts, clear polyester 4-mil*, Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) verwendet. Sie besitzen zudem gegenüber den Lackprüfkarten den Vorteil, dass mittels µ-RFA, LA-ICP-MS sowie ICP-OES nach Mikrowellendruckaufschluss keine Calcium-Kontaminationen in ihnen nachgewiesen werden konnten.

Unmittelbar vor der Applikation der Lackmischungen wurden die auf eine Größe von ca. 5 cm x 5 cm zugeschnittenen Polyesterfolien mit in Ethanol (absolut, AnalaR NORMAPUR zur Analyse, Fa. VWR INTERNATIONAL GMBH, Darmstadt) getränkten fusselfarmen Labor-Wischtüchern (*light-duty tissue wipers*, Fa. VWR INTERNATIONAL GMBH, Darmstadt) von ggf. anhaftendem Staub und Kontaminationen sowie Fingerabdrücken befreit. Sodann wurden sie mittels Vakuum auf der o.g. porösen Vakuum-Spannvorrichtung im SPIN COATER WS-400B-6NPP/LITE/AS (Fa. LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION, North Wales, USA) befestigt. Mit Hilfe einer 1000 µl-Direktverdrängungspipette (RAININ POS-D, Fa. METTLER-TOLEDO, Columbus, USA) wurden ca. 0,8 ml der frisch dispergierten Lackmischung für die unterste Schicht auf die Mitte des Substrates gegeben. Nun wurde das von SCHWARTZE 2013 entwickelte Applikationsprogramm des Rotationsbeschichters (Tab. 5.1) gestartet. Nach Ablauf dessen wurden die benetzten Polyesterfolien jeweils 5 min unter Argonatmosphäre in der UV-Aushärtungskammer gelagert und anschließend 10 min unter UV-Licht ausgehärtet.

Auf die ausgehärtete Schicht wurden bei den Multischichtsystemen in analoger Weise nacheinander alle weiteren Schichten appliziert, wobei jede Lackmischung unmittelbar vor der Applikation mittels Ultra-Turrax redispergiert wurde.

Tab. 5.1: Applikationsprogramm der Rotationsbeschichtung für die Präparation der Li-haltigen Schichtsysteme

Programmschritt	Dauer / s	Rotationsgeschwindigkeit / U·min ⁻¹	Beschleunigung / min ⁻¹ ·s ⁻¹
1	25	1000	2000
2	10	2000	3000
3	10	3000	3000
4	20	4000	2000

Neben den Multischichten wurde zudem mit jeder der drei Lackmischungen (0 mg·kg⁻¹, 167 mg·kg⁻¹ bzw. 500 mg·kg⁻¹ Lithium) je eine Monoschicht auf einem Substrat appliziert.

Tabelle 5.2 enthält eine Übersicht über alle auf diese Weise präparierten Schichtsysteme. Angegeben sind jeweils das Datum der Präparation, das Datum der endgültigen TOF-SIMS-Messung sowie das sich daraus ergebende Alter der Proben zum Messzeitpunkt.

Tab. 5.2: Liste aller präparierten Li-haltigen Schichtsysteme mit dazugehörigen Daten der Präparation und der TOF-SIMS-Messung sowie sich daraus ergebende Alter zum Messzeitpunkt in Tagen

Probenname	Herstellungsdatum	Datum der TOF-SIMS-Messung	Alter zum Messzeitpunkt / d
Mono_Blind_050515	05.05.2014	10.07.2015	431
Mono_Li167_050515	05.05.2014	10.07.2015 + 13.07.2015	431 bzw. 434
Mono_Li500_050515	05.05.2014	10.07.2015	431
SC1_050514	05.05.2014	10.07.2015	431
SC1_210115	21.01.2015	10.07.2015	170
SC1_200215	20.02.2015	13.07.2015	143
SC1_200315	20.03.2015	10.07.2015	112
SC1_210415	21.04.2015	13.07.2015	83
SC1_220515	22.05.2015	10.07.2015	46
SC1_080715	08.07.2015	10.07.2015	2

5.3 Charakterisierung der Schichtsysteme

5.3.1 Analyse mittels LA-ICP-MS

Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS-Linienscans

Um sicherzustellen, dass die späteren, über den Zeitverlauf von einigen Monaten präparierten lithiumhaltigen Multischichtsysteme eine gute Homogenität aufweisen würden, wurde die Homogenität der Lithiumverteilung bereits zu Beginn dieser präparativen Arbeiten an-

hand der beiden lithiumhaltigen Monoschichten (Proben Mono_Li167_050515 und Mono_Li500_050515) überprüft. Da Lithium mittels röntgenspektroskopischer Analysetechniken nicht messbar ist, wurde hierfür nur auf die LA-ICP-MS zurückgegriffen.

Die Vorgehensweise bei der Messung der je fünf Linienscans sowie bei der Auswertung inklusive Untergrundkorrektur und Normierung der Signalintensitäten glich der bei der LA-ICP-MS-Messung der silberhaltigen sowie der magnesium-, aluminium- und eisenhaltigen Polymerschichten. Deren Erläuterung findet sich bereits in Kapitel 3.3.3 (und 4.3.3) und wird daher an dieser Stelle nicht wiederholt.

Die Ergebnisse in Form der aus den je fünf Linienscans berechneten relativen Standardabweichungen finden sich in der nebenstehenden Tabelle 5.3. Die relativen Abweichungen zwischen beiden jeweils gemessenen Lithiumisotopen betragen unter 1 % und sind damit zu vernachlässigen bzw. auf leichte gerätebedingte Schwankungen zurückzuführen.

Tab. 5.3: Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen lithiumhaltiger Polymerschichten mittels LA-ICP-MS: Relative Standardabweichungen (RSD) aus je fünf Linienscans

$w(\text{Li})_{\text{Soll}} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	RSD ${}^6\text{Li}/{}^{13}\text{C} / \%$	RSD ${}^7\text{Li}/{}^{13}\text{C} / \%$
167	2,87	2,85
500	2,97	2,95

Die Unterschiede zwischen den relativen Standardabweichungen der Probe mit $167 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Lithium (2,87 % bzw. 2,85 %) und derjenigen mit $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Lithium (2,97 % und 2,95 %) sind ebenfalls sehr gering und zusätzlich auf die unterschiedlichen Gesamtmengen an homogen zu verteilendem Lithium zurückzuführen.

Insgesamt ähneln die ermittelten Werte denen der Probe mit dem Silber-Ölstandard (Kapitel 3.3.3). Sie zeugen von einer guten Homogenität der Proben.

Tiefenprofilierung mittels LA-ICP-MS-Punktmessungen

Neben den Linienscans an den lithiumhaltigen Monoschichten wurde ferner untersucht, ob auch eine Tiefenprofilierung eines der Multischichtsysteme mittels LA-ICP-MS möglich ist. Zu diesem Zweck wurden diverse Punktmessungen an einem Teilstück der Probe SC1_050514 durchgeführt. Zunächst konnte kein zufriedenstellendes Tiefenprofil mit drei erkennbaren lithiumhaltigen Schichten erhalten werden. Deshalb folgte eine Optimierung der Messbedingungen für eine derartige Tiefenprofilierung unter Variation folgender Parameter: Laser-

schussfrequenz, Laserschussmodus (Einzelschüsse oder kontinuierlich), Laserstrahldurchmesser, Laserleistung, Punktmesszeit und Heliumflussgeschwindigkeit.

Von besonderer Bedeutung für die Tiefenprofilierung war die Verringerung der Laserschussfrequenz auf 2 Hz. Bei höheren Frequenzen tritt das Problem auf, dass die strahlungsfreie Zeit zwischen zwei Laserpulsen nicht ausreicht, um das jeweils ablatierte Probenmaterial aus dem Krater vollständig an die Probenoberfläche zu befördern. Vor allem bei großen Kratertiefen kommt es ansonsten zur Vermischung von ablatiertem Material verschiedener Proben-tiefen, wenn der nächste Laserpuls zu früh erfolgt. Die Folge ist ein Verschwimmen der Schichtstrukturen im gemessenen Intensitätsverlauf des Tiefenprofils.

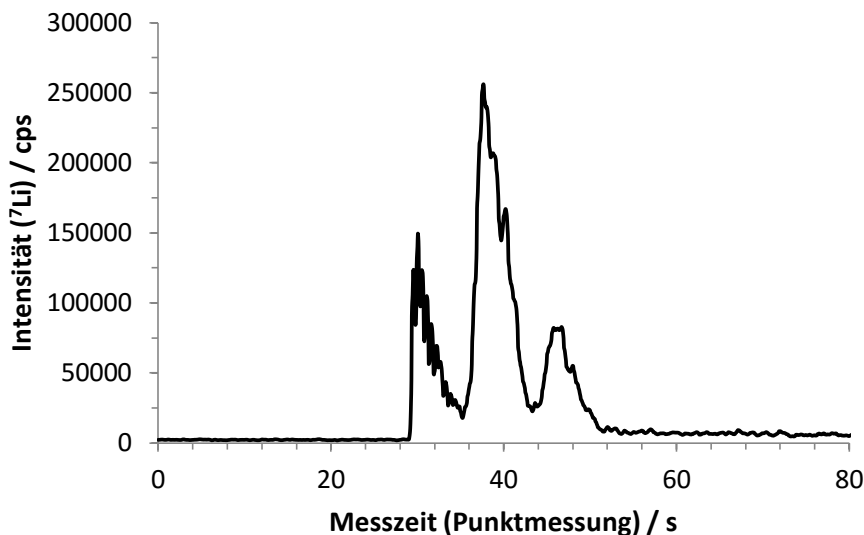


Abb. 5.4: Mittels LA-ICP-MS gemessener Intensitätsverlauf einer Tiefenprofilierung durch Punktmessung des Multischichtsystems SC1_050514. Laserstrahldurchmesser 50 μm , Laserschussfrequenz 2 Hz, Laserleistung 100 %, Einzelschussmodus, Heliumflussgeschwindigkeit 0,7 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$.

Die Abbildung 5.4 zeigt den Signalverlauf des ^7Li -Isotops einer LA-ICP-MS-Punktmessung der Probe SC1_050514. Es sind deutlich drei lokale Maxima zu erkennen, welche den drei lithiumhaltigen Einzelschichten zugeordnet werden können. Das mittlere Maximum besitzt dabei aufgrund des höchsten Lithiumgehaltes ($500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) die größte Intensität. Das im Diagramm linke Maximum, welches von der obersten Schicht der Probe stammt, ist jedoch etwas höher als das rechte Maximum, obwohl die Lithiumgehalte beider Schichten identisch sind. Zudem sind keine geraden Plateaus der Schichten zu erkennen, sondern leicht asymmetrische Peaks. Des Weiteren fällt das Signal in den lithiumfreien Schichten nicht bis auf null bzw. den Ausgangswert ab.

Diese Beobachtungen, d.h. die abfallende Tendenz des Lithiumsignals entlang des Schichtverlaufs und das scheinbare „Verschwimmen“ der Schichtstruktur, sind unter anderem auf die im Vergleich zu anderen Systemen, wie beispielsweise der SIMS, schlechte Tiefenauflösung der LA-ICP-MS zurückzuführen. Ein Grund ist das oben erläuterte Problem der Vermischung von ablatiertem Material unterschiedlicher Probentiefen. Kritisch ist in dieser Hinsicht auch das Aspektverhältnis, d.h. das Verhältnis zwischen Laserstrahldurchmesser und Kratertiefe. Je kleiner es wird, desto schlechter wird die Tiefenauflösung, da das ablatierte Probenmaterial schlechter vom Kraterboden an die Oberfläche und ins Massenspektrometer befördert wird.

Des Weiteren ist der Ablationskrater nicht perfekt zylinderförmig, sondern wird mit zunehmender Tiefe schmaler. THIELEKE konnte die Entstehung von nach unten hin spitz zulaufenden Ablationskratern bei der Ablation von sehr ähnlichen Polymerproben mittels LA-ICP-MS belegen (THIELEKE 2013). Dies führt zu einer zeitgleichen Ablation von Probenmaterial unterschiedlicher Tiefen und somit zu einer stark verminderten Tiefenauflösung.

Einige der genannten Probleme, die die Tiefenauflösung bei der Tiefenprofilierung mittels LA-ICP-MS betreffen, würden sich durch den Einsatz eines Femtosekunden- anstelle des Nanosekundenlasers vermindern lassen (PISONERO & GÜNTHER 2008, MARGETIC ET AL. 2000, CHICHKOV ET AL. 1996, MARGETIC ET AL. 2000).

5.3.2 Analyse mittels TOF-SIMS

Ermittlung optimaler Messparameter

Ähnlich wie bei der Tiefenprofilierung mittels LA-ICP-MS-Punktmessungen (Kapitel 5.3.1) mussten auch für die SIMS-Messungen zunächst optimale Messparameter für die Tiefenprofilierungen gefunden werden, bevor die Durchführung der eigentlichen Messungen möglich war. Die bei den Messungen von SCHWARTZE 2013 verwendeten Messparameter konnten dabei nicht übernommen werden bzw. nur als grobe Anhaltspunkte dienen, da sie erstens nicht alle genau bekannt waren, zweitens nicht an demselben Gerät wie dem in dieser Arbeit verwendeten durchgeführt wurden und drittens auf die Verwendung eines anderen Probenhalters und der Proben mit den Aluminiumsubstraten optimiert waren. Insbesondere letzteres

ist ein entscheidender Punkt, denn die Leitfähigkeit der Proben bzw. des Substrates hat in der SIMS einen wichtigen Einfluss auf die Messbedingungen.

Die SIMS-Messungen in dieser Arbeit wurden an dem am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) der Leibniz Universität Hannover neu installierten Gerät TOF-SIMS⁵ der Firma ION-TOF GMBH (Münster) durchgeführt. Nach jedem Systemstart wurden dabei zunächst diejenigen Messparameter eingestellt, die unabhängig von der Art des Probensystems optimiert werden müssen. Als Kontrolle diente dabei u.a. das zertifizierte Referenzmaterial „BAM-L200“ (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin). Dabei handelt es sich um den Querschnitt eines anorganischen Schichtsystems aus GaAs, Al_(0,70)Ga_(0,30)As und In_(0,20)Ga_(0,80)As, dessen nanoskaliges Streifenmuster u.a. die Prüfung der lateralen Auflösung im Bereich zwischen 2 nm und 600 nm ermöglicht (BAM 2015c). Repräsentativ ist eines der gemessenen 2D-Sekundärionenbilder des Analyten Aluminium in Abb. 11.2 im Anhang dargestellt. Es belegt das Erreichen einer guten lateralen Auflösung < 1 µm.

Anschließend wurde damit begonnen, optimale Messparameter für die Tiefenprofilierung der lithiumhaltigen polymeren Multischichtsysteme zu finden. Die Tiefenprofilierungen erfolgten im *Dual-Beam*-Modus mittels Bi-LMIG-Analysenquelle und Ar-Cluster(GCIB)-Sputterquelle sowie einer sogenannten Floodgun zur Kompensation elektrischer Aufladungseffekte. Die Optimierung betraf u.a. die folgenden Parameter, deren Einfluss auf die erhaltenen Tiefenprofile anhand diverser Messungen evaluiert und verbessert wurde:

LMIG: Bi₃⁺ oder Bi⁺, Heizstrom, Spannung, Stromstärke, Zykluszeit, Massenbereich, Analysenrasterauflösung und -größe, Rastermodus, Anzahl Schüsse pro Pixel, optimale Korrektur des Strahlverlaufs mit Hilfe der Aperturen, Fokus, Abstand zur Probenoberfläche, Massenklibrierung

Floodgun: Energie der Elektronen, Reflektorspannung

GCIB: Spannung, Stromstärke, Sputterrastergröße, Sputterzeit, Pausenzeit, optimale Korrektur des Strahlverlaufs mit Hilfe der Aperturen, Fokus, Clustergröße

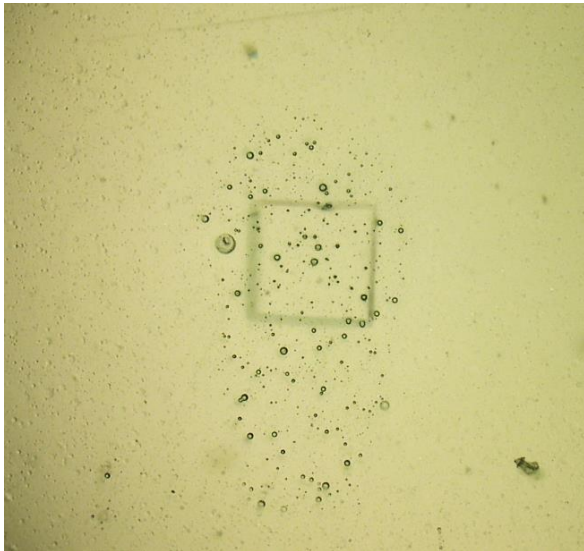


Abb. 5.5: Lichtmikroskop-Aufnahme der Oberfläche der Probe SC1_050514 nach erfolgter SIMS-Tiefenprofilierung. Kantenlänge des Sputterkraters 400 µm; Vergrößerung 100x.

Insbesondere nach längeren SIMS-Messungen konnten teilweise leichte oberflächliche Schäden an den Proben beobachtet werden. Abbildung 5.5 zeigt beispielhaft eine Lichtmikroskopaufnahme (digitales Lichtmikroskop VHX-600, Fa. KEYENCE DEUTSCHLAND GMBH, Neu-Isenburg) der Oberfläche der Probe SC1_050514 nach beendeter SIMS-Tiefenprofilierung. Erkennbar ist eine ovale Ansammlung von Löchern bzw. kleinen Schäden auf der Probenoberfläche um den 400 x 400 µm² großen Sputterkrater herum. Diese sind vermutlich mit dem Einfluss der Flood-

gun zu erklären. Die Floodgun schießt niederenergetische Elektronen auf die Probenoberfläche, um die Ausbildung elektrischer Ladungen, welche sich aufgrund des Beschusses mit den Primärionen und den Sputterionen und der Emission der Sekundärionen bei nichtleitenden Proben bilden, zu kompensieren.

Trotz zum Teil anderslautender Angaben der Gerätehersteller („no radiation damage of organic adsorbates“ durch die Floodgun, ION-TOF 2015) konnten von der Floodgun verursachte Schäden an empfindlichen Proben bereits in verschiedenen Studien nachgewiesen werden (GILMORE & SIAH 2002, GILMORE & SIAH 2003, HAVELUND ET AL. 2014). Die Abbildung 5.6 von HAVELUND ET AL. 2014 zeigt das mittels SIMS gemessene summierte Sekundärionenbild sowie das Sekundärionenbild eines für die Probe charakteristischen Ions der Oberfläche der organischen Probe Irganox 3114, nachdem diese für 3 h mit Elektronen aus der Floodgun bei 25 µA und 20 eV bestrahlt worden war. Es beweist, dass Schäden auftreten, welche zu verringerten Sekundärionenausbeuten führen. In diesem Fall betraf es eine leicht ovale Fläche von ca. 1–2 mm². Nachfolgende Tiefenprofilierungen zeigten zudem, dass auch die Sputterraten leicht verringert wurden (HAVELUND ET AL. 2014).

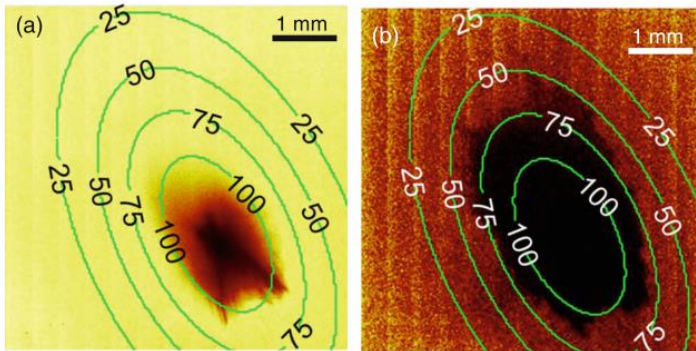


Abb. 5.6: Mittels SIMS gemessenes summiertes Sekundärionenbild (links) und Sekundärionenbild eines charakteristischen Ionensignals ($m/z = 784$ u) (rechts) der organischen Probe Irganox 3114 nach Bestrahlung mit Elektronen durch die Floodgun über 3 h. Die überlagerten Konturen zeigen die geschätzten lokalen Elektronendosen in 10^{21} Elektronen/ m^2 (1000 Elektronen/ nm^2) (HAVELUND ET AL. 2014).

Die Fluenz der Floodgun sollte daher insbesondere bei empfindlichen, organischen Proben so hoch wie nötig, aber so niedrig wie möglich gewählt werden. Die von der Floodgun verursachten Schäden haben jedoch glücklicherweise bei Tiefenprofilierungen üblicherweise nur eine geringe Bedeutung, da das Material hier meist abgetragen wird bevor eine kritische Elektronendosis erreicht wird (HAVELUND ET AL. 2014). Zu berücksichtigen ist jedoch auch, dass die beschädigte Fläche größer als die Sputter- und die Analysenfläche ist (vgl. Abb. 5.5), weshalb nachfolgende weitere Analysen beeinflusst werden können, wenn deren Position auf der Probenoberfläche nicht in ausreichender Entfernung zu vorherigen Messpositionen gewählt wird.




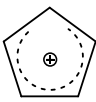
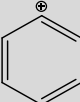
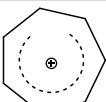
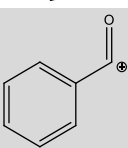
Die oben aufgelisteten Messparameter wurden in diversen Testmessungen so optimiert, dass gut aufgelöste Tiefenprofile mit ausreichenden Signalintensitäten und einer nicht zu geringen Anzahl an Messpunkten in einer adäquaten Messzeit erhalten wurden.

Massenspektrum und Wahl der Sekundärionen als Analyten

Für die Generierung der SIMS-Tiefenprofile wurden die in Tabelle 5.4 aufgeführten Sekundärionen in Anlehnung an die Messungen von SCHWARTZE 2013 als Analyten ausgewählt. Bei den gemessenen Sekundärionen handelt es sich um die Kationen der beiden Lithiumisotope sowie um diverse organische Molekülfragmentationen. Sie entstehen in der SIMS, da durch den Sputtervorgang und den Beschuss mit Primärionen Abbau- bzw. Fragmentierungsreaktionen

in den Komponenten des Polymersystems initiiert werden. Dabei immer wiederkehrende Fragmentierungsmuster führen zu charakteristischen Fragmentionen, die anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (vgl. Tab. 5.4) im Massenspektrum identifiziert werden können. Eine nähere Erläuterung der auftretenden Fragmentierungsreaktionen findet sich in SCHWARTZE 2013.

Tab. 5.4: Liste der als Analyten gewählten Sekundärionen der SIMS-Messungen an den lithiumhaltigen polymeren Schichtsystemen

m/z / u	Summenformel	Struktur der organischen Fragmente	Name der Fragmentionen
6	${}^6\text{Li}^+$		Lithium-Kation
7	${}^7\text{Li}^+$		Lithium-Kation
41	C_3H_5^+		2-Propenyl-Kation
51	C_4H_3^+		Cyclobutadien-Kation
55	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$		1-Oxo-2-propenyl-Kation
65	C_5H_5^+		Cyclopentadienyl-Kation
77	C_6H_5^+		Phenyl-Kation
91	C_7H_7^+		Tropylium-Kation
102	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$		Benzoyl-Kation

So entsteht beispielsweise das 2-Propenyl-Kation häufig bei der Allyl-Spaltung einer Verbindung mit einer allylischen Doppelbindung der Acrylate enthaltenden Probenmatrix. Es führt zu dem Signal bei $m/z = 41$ u mit der höchsten Intensität im gemessenen Massenspektrum (Abb. 5.7). Der in UV-strahlenhärtenden Lacken enthaltene Photoinitiator Benzophenon kann in einer CO-Eliminierungsreaktion zum Benzoyl-Kation, zum Phenyl-Kation und zum Cyclobutadien-Kation reagieren. Das 1-Oxo-2-propenyl-Kation entsteht als Fragment bei der α -Spaltung an Acrylsäureestern. Ferner entstehen die Fragmente mit den Masse-zu-Ladungs-

Verhältnissen 91 u und 65 u, d.h. die Tropylium-Kationen und Cyclopentadienyl-Kationen, als Produkte bei der Spaltung von im Polymer enthaltenen Benzyl-Verbindungen.

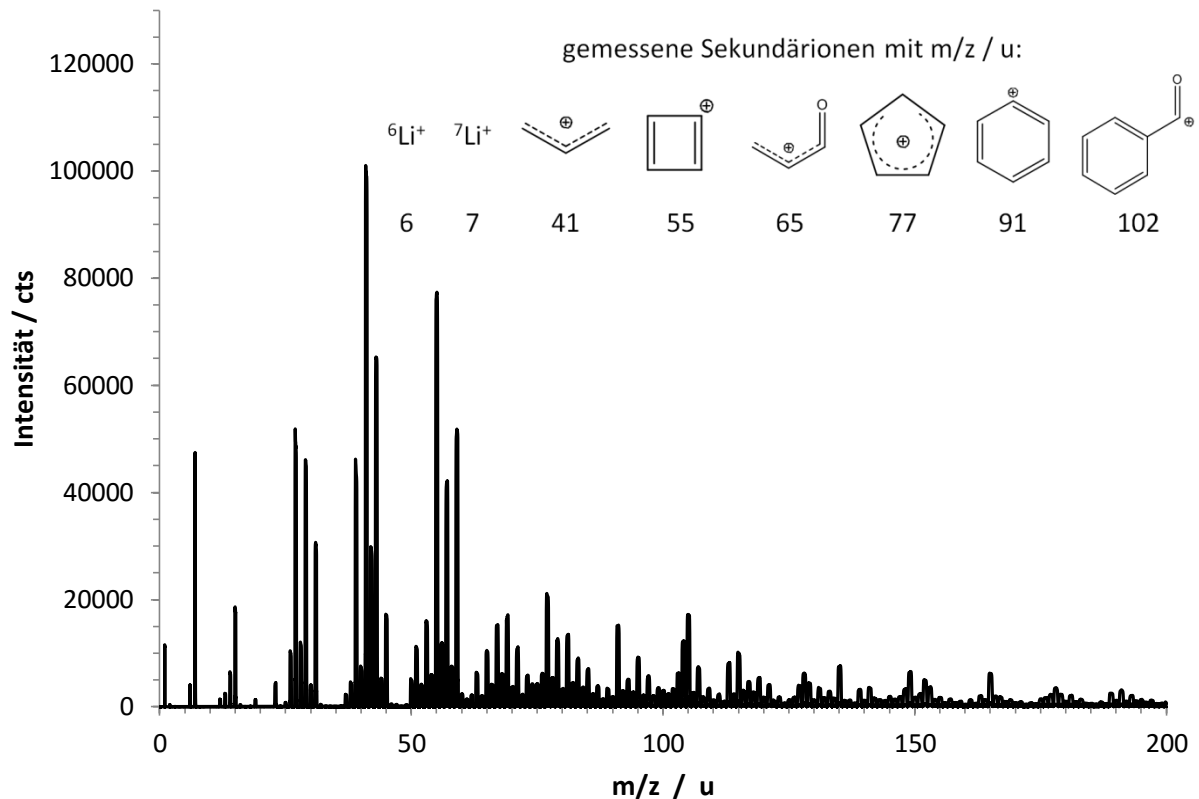


Abb. 5.7: Summiertes Massenspektrum der SIMS-Tiefenprofilierung der Probe SC1_080715. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus, PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

Tiefenprofilierungen und Bestimmung der Sputterraten

Wie bereits erläutert sollten für eine Beurteilung der Lithiumdiffusionseffekte alle vorhandenen Einflussparameter gleich gehalten werden, d.h. die Art der Präparation, die Lagerbedingungen und die Messungen der Proben sollten identisch sein, sodass lediglich das Alter der Proben zum Messzeitpunkt variiert. Für den Vergleich der Messungen verschiedener Proben sollten die Messbedingungen so gut wie möglich übereinstimmen. Einige Geräteparameter des SIMS müssen jedoch bei jedem Systemstart und/oder nach dem Aus- und Einschleusen des Probenhalters an dem SIMS neu justiert bzw. optimiert werden. Zudem sollten die Messungen aller Proben möglichst zeitnah nacheinander erfolgen, um weitere äußere Einflüsse wie beispielsweise durch Unterschiede in der Raumtemperatur und Luftfeuch-

tigkeit bei der Lagerung kurz vor der Messung auszuschließen. Die genaue Messung aller präparierten Proben erfolgte daher zeitnah an aufeinanderfolgenden Messtagen, wobei alle Proben zeitgleich eingeschleust wurden und der Probenhalter bis zum Abschluss der Messungen nicht mehr ausgeschleust wurde. Abbildung 5.8 zeigt den sogenannten *Backmount*-Probenhalter mit einer eingebauten Probe. Alle weiteren Proben (vgl. Tab. 5.2) wurden in die anderen freien Positionen des Probenhalters eingefügt.

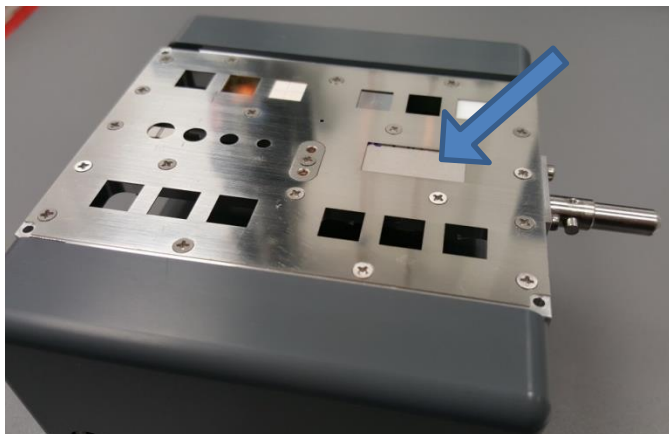


Abb. 5.8: *Backmount*-Probenhalter des TOF-SIMS⁵ mit einer eingebauten Probe eines polymeren Multischichtsystems auf einem Polyestersubstrat.

Die bei den TOF-SIMS-Tiefenprofilierungen erhaltenen Signale können zunächst keiner Probentiefe zugeordnet werden, da die SIMS hierzu keinerlei Informationen generiert. Die Sekundärionenintensitäten können nur in Abhängigkeit von der Anzahl an Scans oder der Sputterzeit ausgegeben werden. Letztere kann jedoch in die Probentiefe umgerechnet werden, wenn die Sputterrate, d.h. die Geschwindigkeit des Probenabtrags in z-Richtung, bekannt ist.

Da die Sputterraten nicht nur von den Messparametern, sondern auch von der Probenzusammensetzung abhängen und auch in Abhängigkeit der Analytkonzentration variieren können, wurden diese für alle drei unterschiedlichen Schichten der Multischichtsysteme (lithiumfrei, mit $167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium und mit $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium) ermittelt. Hierfür erfolgten die Tiefenprofilierungen der drei Monoschichten Mono_Blind_050515, Mono_Li167_050515 und Mono_Li500_050515 (vgl. Tabelle 5.2) mit identischen Messparametern wie die der Multischichtsysteme. Während der laufenden Messungen wurde dabei der Verlauf der Sekundärionenintensitäten beobachtet und die Tiefenprofilierungen wurden jeweils sofort gestoppt sobald das Ende der Schicht und damit der Übergang zum Polyestersubstrat er-

reicht war. Ein Beispiel eines solchen Tiefenprofils repräsentiert das Diagramm in Abbildung 5.9.

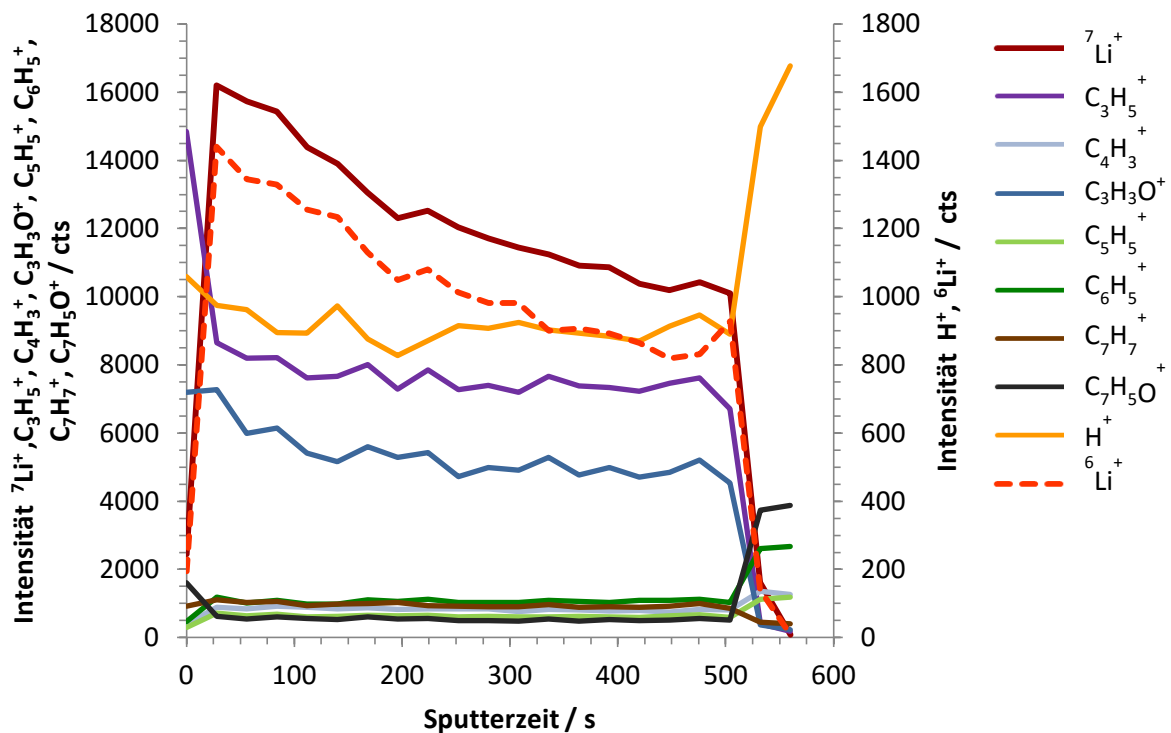


Abb. 5.9: Tiefenprofil der Monoschicht Mono_Li500_050515. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi⁺ 30 keV, 100x100 μm², 256x256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, 500x500 μm², Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 21 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

Die Intensitäten der jeweils ersten Messpunkte (ganz links im Diagramm in Abb. 5.9) geben wie bei den meisten SIMS-Tiefenprofilierungen üblich nicht die erwarteten, der Probenzusammensetzung entsprechenden Werte wider. Der Grund dafür ist, dass der erste Analysescan direkt ohne vorherigen Sputtervorgang auf der Probenoberfläche erfolgt. Hierbei werden nur die obersten Atomlagen der Probe erfasst, welche eine etwas andere Zusammensetzung aufweisen bzw. mit Kontaminationen behaftet sein können.

Das untere Ende der lithiumhaltigen Schicht ist klar zu erkennen, da beide Lithiumsignale hier steil abfallen. Andere Signale, vor allem das des Wasserstoffions, steigen dagegen mit Beginn des Polyestersubstrates an. Unklar ist, weshalb das Lithiumsignal innerhalb der Schicht kein gerades Plateau darstellt, sondern mit zunehmender Probentiefe leicht abfällt, obwohl der Lithiumgehalt innerhalb der Schicht konstant sein sollte. Hier stellt sich die Frage ob der Konzentrationsverlauf tatsächlich so in der Probe vorliegt oder ob es sich um einen

Effekt, der erst durch die Messung entsteht, handelt. Als Erklärung für ersteres ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass der Lithium-Ölstandard sich bei der Präparation der Proben während der wenigen Minuten zwischen der Applikation mittels Rotationsbeschichtung und der vollständigen Aushärtung leicht nach oben zur Oberfläche der jeweiligen Schicht hin abgesetzt haben könnte. Denkbar wäre dies aufgrund der Dichteunterschiede, da der Ölstandard eine geringere Dichte aufweist als die Lackmischungen. Dies sollte in zukünftigen Nachforschungen geprüft werden. Möglich wäre es dabei auch, eine Tiefenprofilierung des Multischichtsystems in umgekehrter Richtung, d.h. vom Substrat bis zur Oberfläche hin, durchzuführen. Dies würde zeigen ob der abfallende Signalverlauf auf einen durch die Messung bedingten Effekt oder tatsächlich auf den Konzentrationsverlauf in der Probe zurückzuführen ist.

Den Signalverläufen der erhaltenen Tiefenprofile der drei Monoschichten ist die Sputterzeit, d.h. die Zeitdauer vom Beginn der Messung bis zum Erreichen des Substrates, zu entnehmen. Die dabei erreichten Probentiefen, die den jeweils zweiten für die Bestimmung der Sputterraten nötigen Wert bilden, wurden durch Ausmessung der Tiefen der Sputterkrater mit Hilfe des Konfokalmikroskops LEICA DCM 3D (Fa. LEICA MICROSYSTEMS GMBH, Wetzlar) ermittelt. An jeder der je vier Kanten der quadratischen Sputterkrater erfolgte eine Dreifachbestimmung der Kratertiefe.

Tabelle 5.5 stellt die Sputterzeiten, die gemessenen Kratertiefen und die sich daraus ergebenden Sputterraten der drei Monoschichten gegenüber. Die Sputterraten nehmen mit steigendem Lithiumgehalt von $8,98 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ in der lithiumfreien Schicht über $9,22 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ in der Schicht mit $167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium bis zu $9,60 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ in der Schicht mit $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium stetig zu. Als kleines, mobiles und leicht zu ionisierendes Atom lässt sich Lithium vermutlich leichter abtragen als die Matrix der Proben. Der größere Anteil am Einfluss auf die Unterschiede zwischen den Sputterraten dürfte jedoch durch die Unterschiede im Ölgehalt der drei Monoschichten zustande kommen. Der lithiumfreien Schicht wurde kein Ölstandard zugegeben, während die Schicht mit dem höchsten Lithiumgehalt auch den höchsten Ölanteil aufweist. Die genaue Zusammensetzung des Ölstandards ist ebenso wie die der Lackmatrix und der Additive nicht bekannt, da sie der Geheimhaltung des Herstellers unterliegt. Es lässt sich jedoch schlussfolgern, dass das Öl mittels Argon-Clusterquelle bei den SIMS-Tiefenprofilierungen leichter abgetragen wird als der Rest der ausgehärteten Polymermatrix.

Darüber hinaus führt in der Lackmischung enthaltenes Öl möglicherweise zu einer geringeren Anzahl an Vernetzungen bei der Polymerisation, was wiederum dazu führt, dass das Polymer sich schneller mittels SIMS abtragen lässt.

Tab. 5.5: Gegenüberstellung der Sputterzeiten der TOF-SIMS⁵-Tiefenprofilierungen der drei Monoschichten mit unterschiedlichen Lithiumgehalten und deren mittels Konfokalmikroskop gemessenen Kratertiefen sowie die sich daraus ergebenden Sputterraten

Lithiumgehalt / mg·kg ⁻¹	Sputterzeit / s	(Kratertiefe ± RSD (n = 12)) / µm	Sputterrate / nm·s ⁻¹
0	518	4,65 ± 0,09	8,98
167	518	4,78 ± 0,10	9,22
500	518	4,97 ± 0,22	9,60

Mit Hilfe der ermittelten Sputterraten erfolgte die Umrechnung der Sputterzeit in die Proben tiefe bei den im Folgenden diskutierten Tiefenprofilen.

Vergleich und Diskussion der Tiefenprofile der Multischichtsysteme

Das Tiefenprofil des Multischichtsystems SC1_220515, welches zum Zeitpunkt der Messung 46 Tage alt war, ist in Abbildung 5.10 dargestellt. In dem Diagramm sind die Sekundärionenintensitäten aller Analyten (vgl. Tab. 5.4) gegen die Proben tiefe aufgetragen, wobei die Intensität des ⁶Li⁺-Ions zur besseren Darstellung auf einer zweiten Ordinatenachse aufgetragen ist. Die Tiefenprofile der übrigen sechs Multischichtsysteme befinden sich im Anhang (Abb. 11.3 bis 11.9).

Beim Vergleich mit dem von SCHWARTZE 2013 gemessenen Tiefenprofil in Abbildung 5.2 (Kapitel 5.1) fällt auf, dass der Signalverlauf weniger glatt erscheint. Dies liegt zum einen daran, dass in dieser Arbeit aufgrund der anderen Messparameter und der begrenzten Messzeit, in der alle Proben gemessen werden sollten, je Tiefenprofil nur 112 Scans statt 1331 Scans wie bei SCHWARTZE durchgeführt wurden. Die Anzahl der Messpunkte wurde demnach deutlich verringert. Zudem wurde in dieser Arbeit bewusst auf eine Glättung der Signalverläufe verzichtet, um diese insbesondere an den Schichtgrenzen im Hinblick auf die Diskussion der Lithiumdiffusion unbeeinflusst beurteilen zu können.

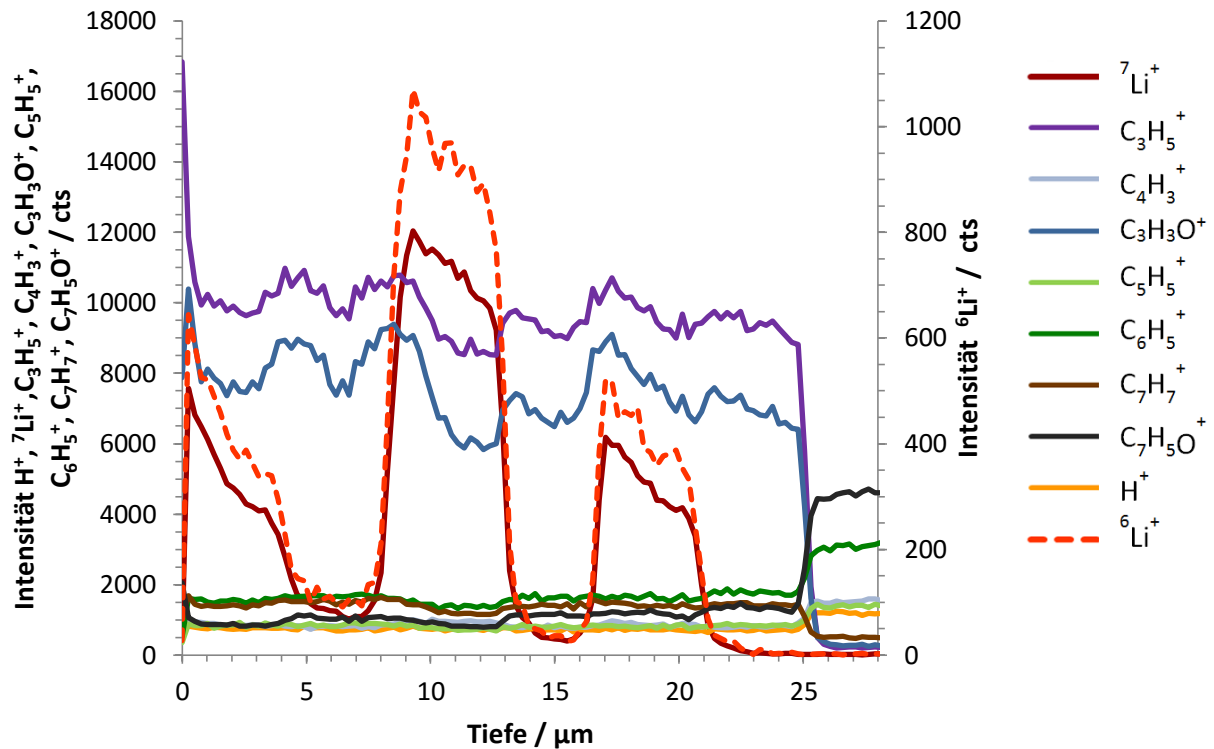


Abb. 5.10: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_220515. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi⁺ 30 keV, 100 x 100 µm², 256x256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, 500 x 500 µm², Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 µs; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, ist auch hier der Beginn des Tiefenprofils mit den ersten Messpunkten von Kontaminationen und der Oberflächenempfindlichkeit der SIMS geprägt und gibt daher nicht die exakte Zusammensetzung der Probe in dieser Schicht wieder. Das untere Ende des Schichtsystems mit dem Übergang zum Substrat ist klar erkennbar. Die Sekundärionenintensitäten von C₃H₅⁺ und C₃H₃O⁺ fallen hier steil ab. Die Signale anderer organischer Fragmentationen, vor allem des Benzoyl-Kations C₇H₅O⁺ und des daraus hervorgehenden Phenyl-Kations C₆H₅⁺ werden auch aus dem Polyester gebildet (WOOD ET AL. 2009, UNIVERSITY OF SURREY 2015). Sie steigen daher mit Erreichen des Substrates an.

Der Verlauf der beiden Lithiumsignale innerhalb der lithiumhaltigen Schichten ist mit zunehmender Probentiefe abfallend. Dies wurde ebenfalls bei den Monoschichten beobachtet und bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert.

Der Aufbau des Schichtsystems aus sechs Einzelschichten ist deutlich zu erkennen. Auch die unterschiedlichen Lithiumgehalte von 500 mg·kg⁻¹ in der dritten Schicht von oben sowie

$167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in der ersten und der fünften Schicht von oben spiegeln sich in der unterschiedlichen Höhe der Maxima wider.

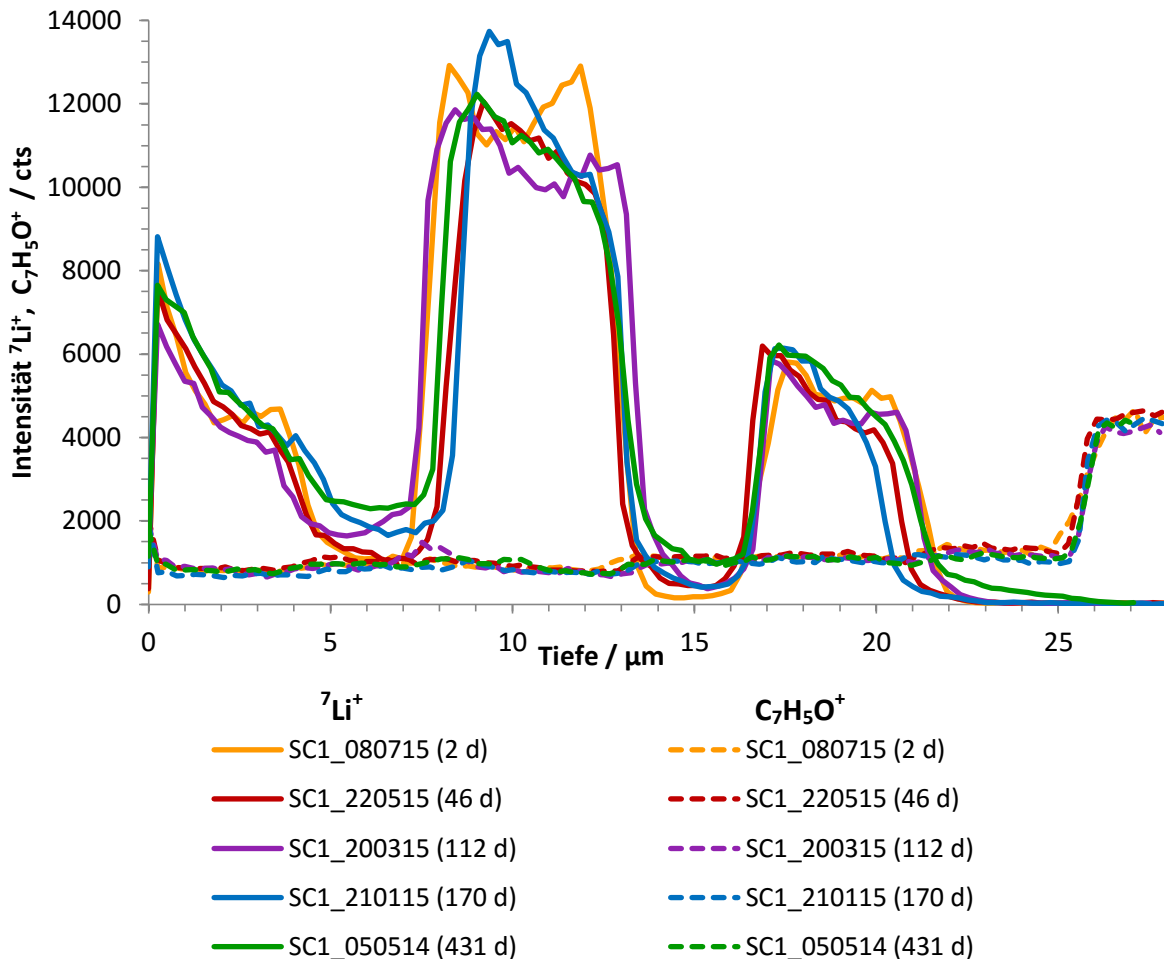


Abb. 5.11: Tiefenprofile einiger Multischichtsysteme unterschiedlichen Alters zum Messzeitpunkt. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

Zur Diskussion der Lithiumsignalverläufe im Hinblick auf mögliche Diffusionseffekte enthält die Abbildung 5.11 eine überlagerte Darstellung der Tiefenprofile der Proben unterschiedlichen Alters zum Messzeitpunkt. Aus Gründen der Darstellung und Übersichtlichkeit werden dabei nur die Signale der beiden Sekundärionen $^7\text{Li}^+$ und $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ der Proben SC1_080715, SC1_220515, SC1_200315, SC1_210115 und SC1_050514 überlagert.

Anhand der überlagerten Tiefenprofile ist erkennbar, dass die lithiumfrei präparierten Schichten, d.h. die zweite, vierte und sechste Schicht von oben, unterschiedlich hohe Lithiumsignale aufweisen. In der jüngsten Probe SC1_080715 sind sie am niedrigsten und in der

ältesten Probe SC1_050514 am höchsten. Dies ist ein Beleg für Diffusionseffekte, welche dazu führen, dass anfangs scharf definierte Schichtgrenzen während der Lagerung mit zunehmendem Probenalter „verschwimmen“ und das Lithium immer weiter in die anfangs kein Lithium enthaltenden Polymerschichten hinein diffundiert. Weiterhin sind die Plateaus der lithiumhaltigen Schichten bei den älteren Proben stärker abgerundet, was ebenfalls dafür spricht, dass hier bereits einige Lithiumionen vor allem die Randbereiche der lithiumreichen Schichten verlassen haben und sich nun in den dazwischenliegenden reinen Polymerschichten befinden.

Lithiumionen sind mit ihrer relativen Atommasse von 6,94 u und einem Ionenradius von nur 76 pm sehr leichte, kleine und mobile Ionen. Diese Eigenschaften werden beispielsweise auch beim Einsatz von Lithiumverbindungen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren genutzt. Sie spiegeln sich darin wider, dass die typischen Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen größer als die anderer Ionen sind. Die Literaturwerte für Diffusionskoeffizienten von Lithiumionen in Polymeren bewegen sich im Bereich von $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bis $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Einige typische Literaturwerte sind als Vergleich in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Tab. 5.6: Literaturwerte einiger Diffusionskoeffizienten

diffundierende Spezies	Medium	Temperatur / °C	Diffusionskoeffizient / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Quellenangabe
H ₂ O	Luft	25	0,282	CUSSLER 1997
Li ⁺	H ₂ O	25	$1,03 \cdot 10^{-5}$	ATKINS 2006
Luft	H ₂ O	25	$2,00 \cdot 10^{-5}$	CUSSLER 1997
He	H ₂ O	25	$6,28 \cdot 10^{-5}$	CUSSLER 1997
Saccharose	H ₂ O	25	$5,21 \cdot 10^{-6}$	ATKINS 2006
H ₂	Fe	10	$1,66 \cdot 10^{-9}$	CUSSLER 1997
H ₂	Fe	100	$124 \cdot 10^{-9}$	CUSSLER 1997
Al	Cu	20	$1,3 \cdot 10^{-30}$	CUSSLER 1997
Li	Polymere	30	10^{-7}	KAO ET AL. 2006
		25	10^{-8} bis 10^{-6}	SAITO ET AL. 2003
		90	10^{-8} bis 10^{-7}	MULLIN ET AL. 2011
		100	10^{-9}	DOYLE ET AL. 1994

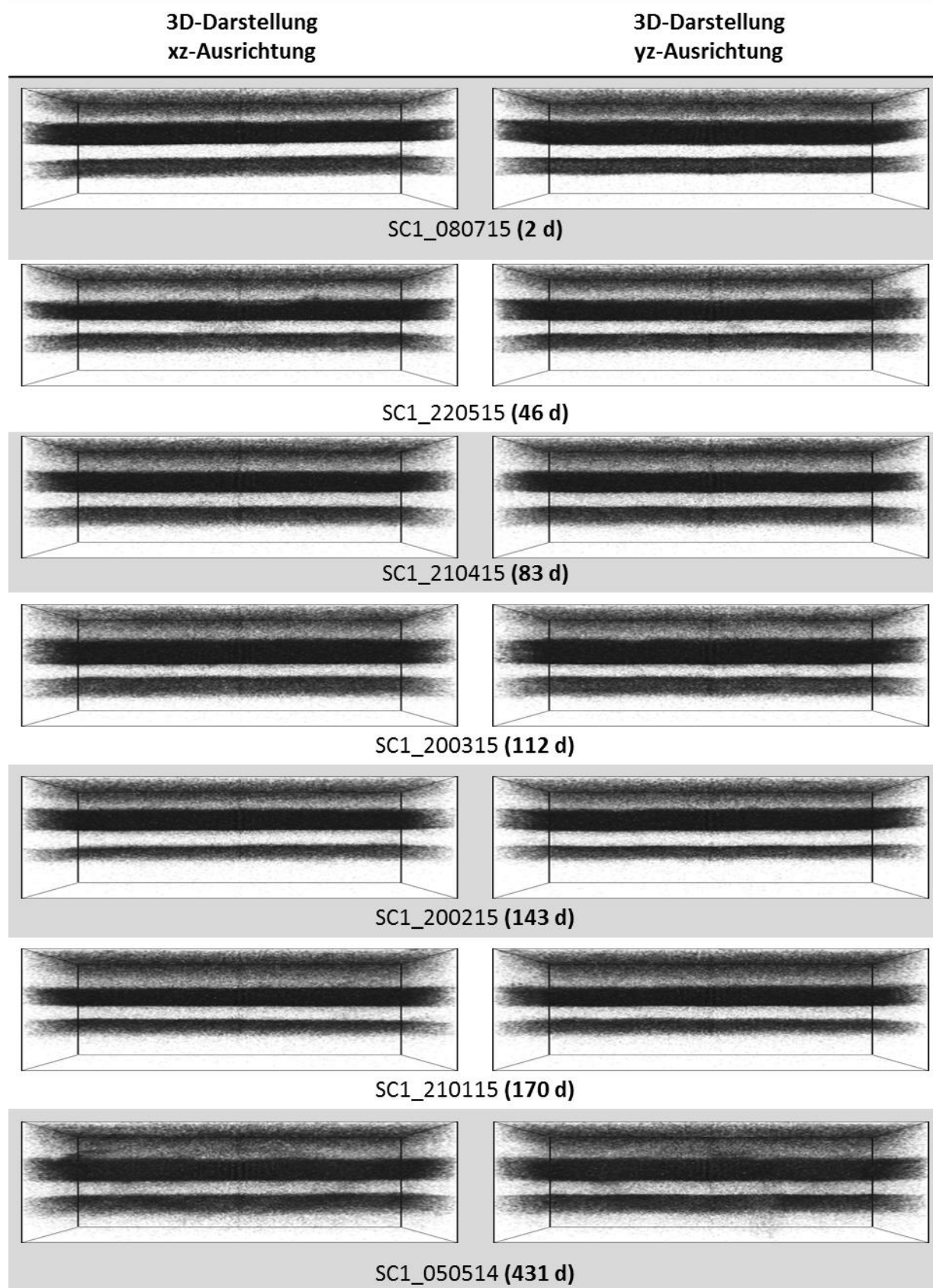
Die große Spanne der Literaturwerte über drei Größenordnungen für die Diffusionskoeffizienten von Lithium in Polymeren ist vorrangig damit zu erklären, dass es sich um sehr unterschiedliche Arten von Polymeren handelt. Zudem ist meist nicht angegeben, auf welche Art und Weise die Werte bestimmt wurden.

Unklar ist, weshalb die Lithiumsignale in der vierten Schicht von oben niedriger als in der zweiten Schicht von oben sind. Dies war bereits bei den Messungen von SCHWARTZE 2013 der Fall. Ferner zeigen die lithiumhaltigen Schichten keine geraden bzw. zumindest symmetrischen Plateaus, sondern mit zunehmender Probentiefe abfallende Signale. Eine mit zunehmender Kratertiefe abnehmende Messempfindlichkeit kommt hierfür als Erklärung nicht in Betracht, da die Summe aller gemessenen Sekundärionenintensitäten im Verlauf des Profils nicht abfällt. Zudem würden die beiden Schichten mit $167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dann deutlich unterschiedliche mittlere Signalintensitäten aufweisen, was nicht der Fall ist. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, käme als mögliche Erklärung in Betracht, dass der Lithium-Ölstandard sich bei der Präparation der Proben in der kurzen Zeit zwischen der Applikation mittels Rotationsbeschichtung und der vollständigen Aushärtung leicht nach oben zur Oberfläche der jeweiligen Schicht hin abgesetzt haben könnte. Möglicherweise bewegt sich der Ölstandard auch nach erfolgter Aushärtung noch geringfügig innerhalb des polymeren Schichtsystems.

Eine Quantifizierung der Diffusionsvorgänge mit Berechnung eines Diffusionskoeffizienten ist aufgrund unterschiedlicher Gründe an dieser Stelle problematisch. Zum einen bestehen die soeben erwähnten Unklarheiten. Insbesondere die nicht symmetrischen Signalverläufe der Schichten stellen ein Problem bei der Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten dar. Zum anderen ist die Anzahl an Messpunkten relativ gering, was sich in teilweise groben Sprüngen in den Kurvenverläufen bemerkbar macht.

In den bisher gezeigten Darstellungen der Tiefenprofile in Form einfacher 2D-Diagramme werden die Signale eines Scans, bei dem der Primärionenstrahl eine Probenfläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ in der x-y-Ebene abrastert, zu jeweils einem Datenpunkt zusammengefasst und gegen die Probentiefe, d.h. die z-Richtung, aufgetragen. So wurden bei den hier gezeigten Tiefenprofilen 112 Scans erhalten. Tatsächlich sind jedoch insgesamt ca. 7,34 Mio. Messpunkte generiert worden, die sich aus 112 Scans mit je 256×256 Pixeln ergeben. Eine Möglichkeit der Darstellung aller Messpunkte eines Sekundärions bietet die Gerätesoftware der TOF-SIMS⁵ in Form von dreidimensionalen Würfeln.

Tab. 5.7: 3D-Darstellungen der Summe der ${}^6\text{Li}^+$ - und ${}^7\text{Li}^+$ -Signale der mittels TOF-SIMS⁵ gemessenen Tiefenprofile der lithiumhaltigen Multischichtsysteme (mit Probenname und Alter zum Messzeitpunkt in Tagen)



Die Intensität eines ausgewählten Sekundärions (oder wie in diesem Fall die Summe der Intensitäten mehrerer Sekundärionen) wird dabei durch Helligkeitsunterschiede wiedergegeben. Je dunkler die 3D-Darstellung an einer Stelle ist, desto höher ist die dort gemessene Sekundärionenintensität. Eine Animation der 3D-Darstellungen lässt sich im Videoformat abspeichern. Für die vorliegende Dissertation wurden Abbilder der Ansichten dieser würfelförmigen Darstellungen von jeweils zwei Seiten generiert (Tabelle 5.7). Dabei wurden die Signale der beiden Lithiumisotope summiert. Die SIMS-Gerätesoftware gibt eine nicht maßstabsgetreue, verzerrte Darstellungsweise in Form eines Würfels, d.h. mit drei identischen Kantenlängen, aus. Die tatsächlichen Kantenlängen des analysierten Probenvolumens betragen je 100 μm in x- und y-Richtung und ca. 28 μm in z-Richtung. Daher wurden die Bilder für die Darstellung in dieser Arbeit gestaucht, sodass die Höhe der Bilder 28 % der Breite beträgt.

Diese Art der Darstellung belegt die bereits erläuterten Effekte der Lithiumdiffusion auf eine weitere, anschauliche Art und Weise. Es zeigt sich deutlich, dass die jüngste Probe SC1_080715 zum Messzeitpunkt noch relativ scharf definierte Schichtgrenzen aufwies. Die weiteren auf identische Art präparierten Proben, welche lediglich älter waren, weisen zunehmend verschwimmende Lithiumsignale auf. Am stärksten fällt dies bei dem mit 431 Tagen zum Zeitpunkt der Messung mit Abstand ältesten Multischichtsystem SC1_050514 auf.

Neben dem Probenalter wäre es interessant, in nachfolgenden Forschungsarbeiten weitere Einflussfaktoren wie beispielsweise Temperatur und Druck während der Probenlagerung zu untersuchen. Es ist wahrscheinlich, dass die beobachteten Diffusionseffekte bei gekühlter Lagerung geringer ausfallen, da Diffusionskoeffizienten im Allgemeinen temperaturabhängig sind. Speziell für Lithium konnten beispielsweise KAO ET AL. 2006 einen deutlichen Anstieg der Mobilität von Lithiumionen in organisch-anorganischen Hybrid-Elektrolyten bei Erhöhung der Temperatur nachweisen. Bei geringerer Temperatur bewegen sich die Ionen und Moleküle der Proben dagegen weniger, was die Diffusion erschwert. Auf diese Weise könnte auch die Langzeitstabilität der Schichtsysteme für die Anwendung als Referenzmaterialien verbessert werden.

Ferner wäre es sinnvoll, zu prüfen ob die unterschiedlichen Ölgehalte in den Schichten einen Einfluss auf die Diffusionseffekte haben. Um dies zu prüfen, könnte ein analytfreier „Blind“-Ölstandard der lithiumfreien Lackmischung und der Lackmischung mit 167 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium in

entsprechender Menge zugegeben werden, sodass alle Lackmischungen genauso viel Öl wie die Mischung mit $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Lithium enthalten.

6 Untersuchungen zur Co-Flokkulation von Füllstoffen in der Polymermatrix

6.1 Einleitung

In bisherigen Forschungsarbeiten zum Thema polymere Schichtsysteme als Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik wurden fast ausschließlich Schichtsysteme hergestellt, bei denen die Einzelschichten jeweils nur ein einziges Analytelement enthalten. Nur ein System aus der Dissertation von SCHWARTZE 2013 beinhaltete mit Eisen(III)-oxid und Kupfer(I)-oxid zwei Füllstoffe in derselben Schicht. Dabei stellte sich heraus, dass es hier vermehrt zu Inhomogenitäten kommt. Die Homogenität der beiden Füllstoffe in demselben System war schlechter als beim Vorliegen in separaten Schichten. Als Erklärung hierfür ist das Phänomen der sogenannten Co-Flokkulation zu nennen. Es beschreibt das gemeinsame Zusammenballen von unterschiedlichen Füllstoffen zu Flokkulaten.

Für die Verwendung als Referenzmaterialien ist es jedoch wichtig, auch polymere Schichtsysteme mit mehreren Füllstoffen in einer Schicht herstellen zu können. Zum einen bietet dies eine Verringerung des Aufwandes, wenn die Kalibrierung mehrerer Analyten gewünscht ist. Des Weiteren ist eine Matrixanpassung der Referenzmaterialien bei der Messung realer Proben von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Analyseergebnisse. Die wenigsten realen Proben enthalten neben dem Analyten keine weiteren störenden Elemente. Um Matrixeffekte zu vermeiden bzw. diese zwischen den Standards und den Proben anzugleichen, kann es sinnvoll und notwendig sein, der organischen Matrix der Referenzmaterialien weitere Füllstoffe hinzuzufügen.

Der vorhandene Literaturstand zum Thema Co-Flokkulation von Füllstoffen in Polymeren ist gering und es besteht noch Forschungsbedarf zu den exakten Hintergründen der Co-Flokkulation, der Frage wann diese auftritt und wie sie optimal verhindert werden kann. Grundsätzlich gilt, dass je nach System diverse Einflussfaktoren eine Rolle spielen. Zu nennen sind beispielsweise die Zusammensetzung, die Polarität und die Viskosität der Lackformulierung. Die Art und Konzentration der Füllstoffe ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Eine höhere Konzentration sowie z.B. das Vorliegen von Partikeln mit ungleichnamigen Oberflächenladungen erhöhen die Wahrscheinlichkeit der Co-Flokkulation. Einen Hinweis auf die Oberflächenladungen kann das Zeta-Potential der Verbindungen geben. Für die in dieser Arbeit verwendeten Füllstoffe finden sich beispielsweise Literaturangaben der Zeta-Potentiale

von -17,3 mV für Eisen(III)-oxid-Nanopulver und +31,0 mV für Kupfer(II)-oxid-Nanopulver (KARLSSON ET AL. 2008). Diese Werte beziehen sich allerdings auf Suspensionen der Partikel in Wasser und lassen sich nicht direkt auf Polymermischungen übertragen. Außerdem spielen nicht nur elektrostatische Wechselwirkungen durch Oberflächenladungen, sondern z.B. auch van-der-Waals-Kräfte und andere Wechselwirkungen eine Rolle.

Eine Möglichkeit, Einfluss auf die Bildung von Flokkulaten zu nehmen, ist der Zusatz von Additiven. Netz- und Dispergieradditive können eine sterische, elektrostatische oder elektrosterische Stabilisierung der Partikel im Lack bewirken (vgl. Kapitel 2.3). Bedauerlicherweise werden die Inhaltsstoffe der Additive von den Herstellerfirmen größtenteils geheim gehalten. Doch selbst bei genauer Kenntnis der Zusammensetzungen der verwendeten Lackmischungen und der Additive lässt sich nicht immer vorhersagen, welches Additiv die gewünschte Wirkung hat und wie dessen optimale Konzentration ist. Hier ist häufig nur ein Erproben in experimentellen Testreihen hilfreich.

Um die Co-Flokkulation näher zu studieren und die Präparation von polymeren Schichtsystemen mit mehreren Füllstoffen in derselben Schicht zu erproben und zu optimieren, wurden in dieser Arbeit zunächst verschiedene Einflussfaktoren am Modell von Lackmischungen mit zwei festen Füllstoffen mit 2 Gew.-% Eisen als Eisen(III)-oxid und 2 Gew.-% Kupfer als Kupfer(II)-oxid untersucht.

Anschließend folgte die Beantwortung der Frage, ob ähnliche Effekte auch bei Proben, die geringe Analytgehalte auf der Basis von Ölstandards enthalten, auftreten. Hierfür wurden Cadmium, Nickel und Blei als drei Elemente ausgewählt, die als Ölstandards verfügbar waren und sich gut zwecks Homogenitätsprüfung mittels LA-ICP-MS messen lassen.

6.2 Co-Flokkulation bei festen Füllstoffen

6.2.1 Präparation der Schichtsysteme

Bei den ersten Ansätzen der Lackformulierungen mit Nanopulvern der Verbindungen Eisen(III)-oxid und Kupfer(II)-oxid (Partikelgrößen < 50 nm, Fa. SIGMA ALDRICH, St. Louis, USA) galt es zunächst einige praktische Probleme zu lösen, da sich die Mischungen mit den beiden

Füllstoffen deutlich anders als füllstofffreie Lackmischungen verhielten, was zu Problemen bei der Applikation führte.

Bei Applikationsversuchen mittels Automatischem Filmaufziehgerät mit einer 75 µm-Spiralraketel auf einer Lackprüfkarte wurde zunächst eine augenscheinlich perfekte, ebene Schicht erhalten. Beim Aushärten kam es aber unabhängig von der Aushärtedauer stets zum sogenannten Orangenhaut-Effekt mit einer sehr unebenen Oberfläche (Abb. 6.1 links). Dieser Effekt trat bei Lackmischungen, die keine Füllstoffe enthielten, aber ansonsten identisch waren, nicht auf. Wahrscheinlich wird er bei hohen Füllstoffkonzentrationen ausgelöst, da das braune Fe₂O₃ und das schwarze CuO einen großen Teil des UV-Lichtes absorbieren. Bei dicken Schichten kommt es dann zu einer langsamen, ungleichmäßigen oder unvollständigen Aushärtung.



Abb. 6.1: Lackschichten (Fe₂O₃- und CuO-haltig) auf Lackprüfkarten nach der Applikation mittels Spiralraketel und UV-Aushärtung: Orangenhaut-Effekt nach Applikation mittels 75 µm-Raketel (links); Raketelstreifen nach Applikation mittels 30 µm-Raketel (Mitte); Löcher nach Applikation mittels 30 µm-Raketel und ca. 40 min Wartezeit vor der UV-Aushärtung (rechts).

Bei der Applikation mit Hilfe einer kleineren 30 µm-Raketel trat dieser Orangenhaut-Effekt nicht auf. Stattdessen erschien jedoch das Problem, dass bei der geringeren Schichtdicke nun streifenförmige Unebenheiten durch die Spiralraketel (im Folgenden als Raketelstreifen bezeichnet) zurückblieben (Abb. 6.1 Mitte). Außerdem bildeten sich Löcher bzw. Krater in der Schicht, an denen die Lackprüfkarte nicht mehr benetzt war. Bei Einführung einer Wartezeit von ca. 40 min zwischen Applikation und UV-Aushärtung flossen die entstandenen Raketelstreifen etwas zusammen und bildeten sich somit zurück. Dabei vergrößerten sich die Löcher im Lack jedoch gravierend, der Lack perlte stark von der Oberfläche ab (Abb. 6.1 rechts).

Als nächster Schritt folgte der Austausch der Lackprüfkarten durch Polyesterfolien (*byko-charts, clear polyester 4-mil*, 100 µm Dicke, Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried), um zu tes-

ten, ob die Oberflächenbenetzung auf diesen Substraten besser ist. Bei Verwendung der 75 µm-Rakel ergab sich das gleiche Verhalten wie auf den Lackprüfkarten (Abb. 6.2 links). Mit der 30 µm-Rakel entstanden wieder die Rakelstreifen, jedoch keine Krater in der Schicht, auch nicht nach längerer Wartezeit vor dem Aushärten zur Verringerung der Streifen (Abb. 6.2 rechts).



Abb. 6.2: Lackschichten (Fe_2O_3 - und CuO -haltig) auf Polyesterfolien nach der Applikation mittels Spiralrakel und UV-Aushärtung: Orangenhaut-Effekt nach Applikation mittels 75 µm-Rakel (links); leichte Rakelstreifen, aber keine Löcher nach Applikation mittels 30 µm-Rakel und ca. 40 min Wartezeit vor der UV-Aushärtung (rechts).

Ein Nachteil der Polyesterfolien ist die gegenüber den Lackprüfkarten etwas schwierigere Handhabung, insbesondere bei den genutzten großen Rakelflächen, da sie dünner und instabiler sind. Um das Ziel, hier auch die Lackprüfkarten als Substrate verwenden zu können, zu erreichen, folgte der erneute Ansatz der Lackmischung unter Zusatz des Oberflächenadditives BYK-UV 3570 (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried). Es soll die Oberflächenspannung reduzieren und den Verlauf und die Oberflächenglätte verbessern. Bei der 75 µm-Rakel ergab sich dadurch keine Verbesserung des Orangenhaut-Effektes, weder auf den Lackprüfkarten noch auf den Polyesterfolien. Bei der 30 µm-Rakel bewirkte das Oberflächenadditiv, dass sich die Lackmischung auf den Lackprüfkarten nun ebenso positiv verhielt wie auf den Polyesterfolien, d.h. es bildeten sich keine Krater (Abb. 6.3). Allerdings waren die immer noch vorhandenen „Rakelstreifen“ noch unbefriedigend.

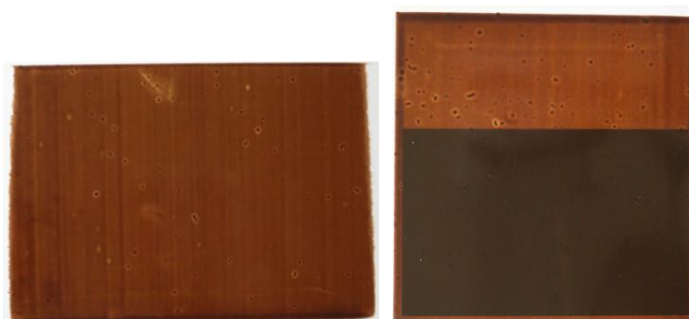


Abb. 6.3: Lackschichten (Fe_2O_3 - und CuO -haltig) inkl. Oberflächenadditiv BYK-UV 3570 nach der Applikation mittels 30 µm-Spiralrakel und ca. 40 min Wartezeit vor der UV-Aushärtung: Auf einer Polyesterfolie (links) und einer Lackprüfkarte (rechts) als Substrat. Wartezeit vor der UV-Aushärtung (rechts).



Abb. 6.4: Lackschicht (Fe_2O_3 - und CuO -haltig, inkl. Oberflächenadditiv BYK-UV 3570) mit niedrigerer Viskosität nach der Applikation mittels 30 μm -Spiralraketel und ca. 40 min Wartezeit vor der UV-Aushärtung.

Aus diesem Grund wurden schließlich die Anteile an niederviskosem Glanzlack 4982700002 (Viskosität 40 mPa·s bei Raumtemperatur) und hochviskosem Glanzlack 54004 (1350 mPa·s) (Fa. SCHEKOLIN AG, Liechtenstein) zu Gunsten des niederviskosen Lackes verändert. Dadurch zerfloss die Lackmischung nach der Applikation etwas besser, sodass nur noch geringe Rakelstreifen vorhanden waren (Abb. 6.4).

Das Präparationsschema für den Ansatz dieser Lackmischungen ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Basis bildete zunächst der niederviskose Glanzlack. Dem wurden der Entschäumer BYK-1790 (0,7 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Lackformulierung) und das Netz- und Dispergier-Additiv BYK-111 (5 Gew.-% bezogen auf die Füllstoffmasse) (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) zugesetzt.

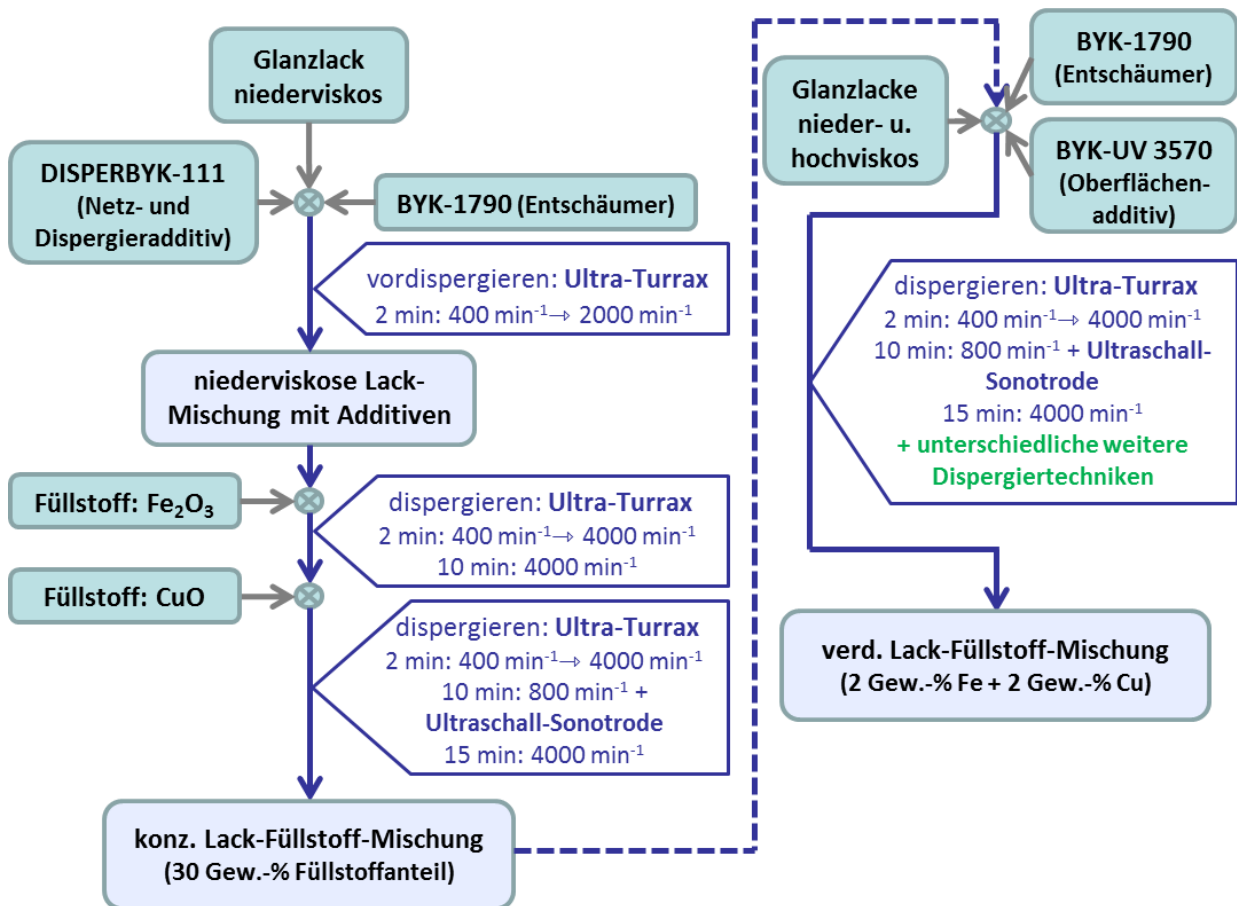


Abb. 6.5: Präparationsschema für den Ansatz der Lackmischungen mit den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Dispergiertechniken auf die Co-Flokkulation.

Diese Lack-Additiv-Mischung wurde kurz im Ultra-Turrax vordispersiert. Dann wurde der erste Füllstoff, das Fe_2O_3 -Nanopulver, zugegeben und mittels Ultra-Turrax dispersiert. Anschließend folgten die Zugabe des CuO -Nanopulvers sowie eine erneute Dispergierung, nun unter zusätzlichem Einsatz des Ultraschall-Prozessors mit der 3 mm-Sonotrode (Amplitude 100 %, Pulsbetrieb 0,5).

Eines der Ziele war es nun, den Einfluss des letzten und wichtigsten Dispergierschrittes auf die Co-Flokkulation zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden mehrere ansonsten identische Lackmischungen unter Variation der bei der Präparation verwendeten Dispergiertechniken angesetzt. Deren Effekte auf die Homogenität der Elementverteilung in den fertigen Lack-schichten wurden anschließend analysiert und bewertet. Folgende Kombinationen der Dispergiertechniken kamen zum Einsatz:

Tab. 6.1: Verwendete Kombinationen aus Dispergiertechniken (zur Überprüfung des Einflusses auf die Co-Flokkulation) mit jeweils angegebener Zeitdauer

	Ultra-Turrax + Ultraschall- Sonotrode	Ultra-Turrax mit Glaskugeln ($\phi = 6 \text{ mm}$)	Planetenkugelmühle mit ZrO_2 -Mahlkugeln ($\phi = 3 \text{ mm}$)	Planetenkugel- mühle mit ZrO_2 - Mahlkugeln ($\phi = 0,5 \text{ mm}$)
1.)	10 min + 15 min	–	–	–
2.a)	10 min + 15 min	30 min	–	–
2.b)	10 min + 15 min	60 min	–	–
3.a)	10 min + 15 min	–	60 min (ges. 120 min) ¹	–
3.b)	10 min + 15 min	–	120 min (ges. 240 min) ¹	–
4.a)	10 min + 15 min	–	–	60 min (ges. 120 min) ¹
4.b)	10 min + 15 min	–	–	120 min (ges. 240 min) ¹

¹: Bei den Mahlvorgängen in der Planetenkugelmühle wurde zwecks Abkühlung stets im Wechsel je 10 min gemahlen und 10 min pausiert.

Später wurde in weiteren Versuchsreihen im Zuge der Masterarbeit von SCHUBERT 2015 getestet, welche Netz- und Dispergieradditive sich am besten zur Vermeidung der Co-Flokkulation von Fe_2O_3 und CuO in den Lackmischungen eignen. Da die Planetenkugelmühle zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung stand, wurde im entsprechenden Präparations-

schema (Abb. 6.6) nur auf die Dispergierung mit Ultra-Turrax und Ultraschall-Sonotrode zurückgegriffen.

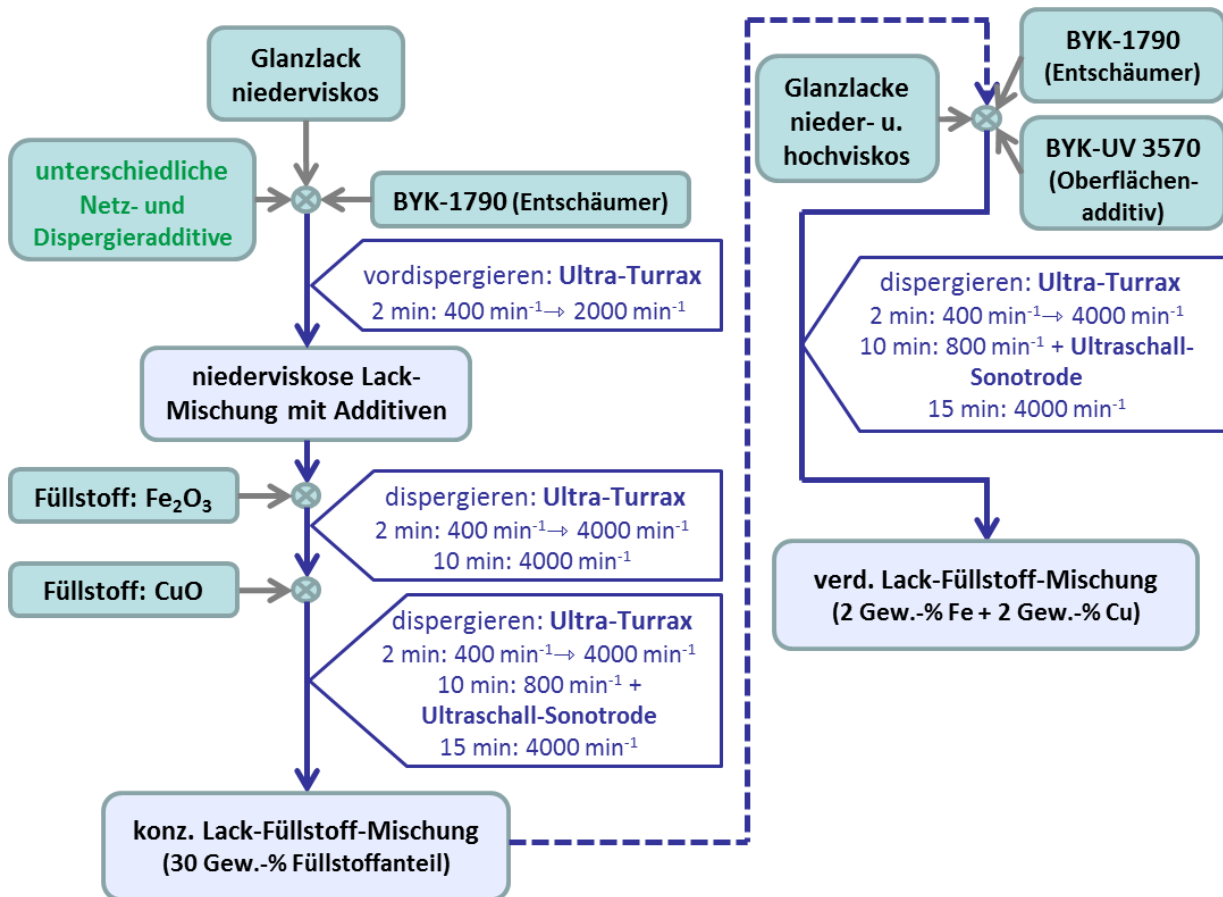


Abb. 6.6: Präparationsschema für den Ansatz der Lackmischungen mit den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Netz- und Dispergieradditive auf die Co-Flokkulation.

Die Auswahl der verschiedenen Additive erfolgte aufgrund ihrer beschriebenen Eigenschaften und Wirkungsweisen. Die zugegebenen Mengen wurde dabei anhand der Empfehlungen des Herstellers (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) ausgewählt, wobei jeweils auf das obere Ende des empfohlenen Mengenbereiches zurückgegriffen wurde. Die Tabelle 6.2 gibt eine Übersicht über die getesteten Additive, die empfohlenen und eingesetzten Mengen sowie einige Herstellerangaben zu Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsbereichen.

Tab. 6.2: Übersicht über die zum Test ihres Einflusses auf die Co-Flokkulation eingesetzten Netz- und Dispergieradditive und deren vom Hersteller empfohlene und die tatsächlich eingesetzten Mengen sowie einige vom Hersteller angegebene Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Additiv	eingesetzte [empfohlene] Menge / Gew.-% bezogen auf die Füllstoffmasse	Herstellerangaben zu Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsbereichen
DISPERBYK-111^a	5 [2,5–5]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Lacke und Druckfarben zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, insbesondere Titandioxid; Copolymer mit sauren Gruppen; starke Reduzierung der Mahlgutviskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-145^b	10 [5–10]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Lacke; besonders geeignet für die Stabilisierung von Pigmenten in unpolaren Systemen (Alkyde, Acrylate, TPA und Epoxide); Phosphorestersalz eines hochmolekularen Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen; Reduzierung der Viskosität, Verbesserung des Verlaufverhaltens und Ermöglichung einer höheren Pigmentierung; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-180^c	10 [5–10]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige, lösemittelfreie und wässrige Lacksysteme, Druckfarben und Klebstoffe zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, insbesondere Titandioxid; Alkylolammoniumsalz eines Copolymeren mit sauren Gruppen; Reduzierung der Viskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-2013^d	25 [15–25]	lösemittelfrei; für sowohl 100 %-ige UV-Systeme als auch lösemittelhaltige und wässrige UV-Systeme für Druckfarben und Lacke; strukturiertes Copolymer mit pigmentaffinen Gruppen; ausgewogene Produktpolarität und 100 %-ige Lieferform führen zur hervorragenden Stabilisierung, insbesondere von organischen Pigmenten und Pigmentrußen in 100 %-igen UV-Systemen; effektive Reduzierung der Viskosität; Abbau von thixotropem Verhalten; Verbesserung der Langzeitlagerstabilität; starke deflokkulierende Wirkung
DISPERBYK-2155^e	10 [5–10]	VOC- und lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Lacksysteme, Fußbodenbeschichtungen und Druckfarben; besonders zur Herstellung von Pigmentkonzentraten; durch die 100%-ige Wirksubstanz besonders geeignet für High-Solid- und lösemittelfreie Systeme; Block-Copolymer mit basischen pigmentaffinen Gruppen; Reduzierung der Mahlgutviskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation

Additiv	eingesetzte [empfohlene] Menge / Gew.-% bezo- gen auf die Füllstoffmasse	Herstellerangaben zu Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsbereichen
DISPERBYK-2118^f	10 [5–10]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Pigmentkonzentrate und Druckfarben (mittelpolar bis unpolar); Hauptanwendung: Dispergierung von Rußen und Phthalocyanin-Pigmenten; Block-Copolymer mit pigmentaffinen Gruppen; Reduzierung der Mahlgutviskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-108^g	5 [3–5]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige Lacke und Druckfarben sowie Pigmentkonzentrate; Hydroxyfunktioneller Carbonsäureester mit pigmentaffinen Gruppen; Reduzierung der Viskosität; Verbesserung des Verlaufverhaltens und Ermöglichung einer höheren Pigmentierung; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-161^h	10 [10–15]	für lösemittelhaltige Automobil- und Industrielacke sowie Pigmentkonzentrate; besonders geeignet zur Stabilisierung von feinteiligen Rußen und organischen Pigmenten, speziell in 2K-PU- und Einbrennsystemen; Lösung eines hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen; exzellente Mahlgutviskositätsreduktion; Deflokkulation durch sterische Stabilisation; erzeugt zusätzlich eine gleichnamige elektrische Ladung der Pigmentteilchen; verhindert eine mögliche Co-Flokkulation
DISPERBYK-167ⁱ	20 [15–20]	für lösemittelhaltige Lacke sowie Pigmentkonzentrate; Stabilisierung von Pigmenten aller Art; breite Verträglichkeit für universell einsetzbare Pigmentkonzentrate auf Basis von Aldehyd- und Acrylatanreibeharzen; Lösung eines hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen; Reduzierung der Mahlgutviskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation; erzeugt zusätzlich eine gleichnamige elektrische Ladung der Pigmentteilchen; verhindert eine mögliche Co-Flokkulation
BYK-9076^j	10 [5–10]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Lacke, Klebstoffe, PVC-Plastisole, kalthärtende Harzsysteme und zur Herstellung von Farb-Masterbatches für Thermoplaste; besonders empfohlen für Rußpigmente; Alkylammoniumsalz eines hochmolekularen Copolymeren; Reduzierung der Viskosität, Verbesserung des Verlaufverhaltens und Ermöglichung einer höheren Pigmentierung; Deflokkulation durch sterische Stabilisation; erzeugt zusätzlich eine gleichnamige elektrische Ladung der Pigmentteilchen; verhindert eine mögliche Co-Flokkulation

^a: BYK-GARDNER GMBH 2015a^b: BYK-GARDNER GMBH 2015b^c: BYK-GARDNER GMBH 2015c^d: BYK-GARDNER GMBH 2015d^e: BYK-GARDNER GMBH 2015e^f: BYK-GARDNER GMBH 2015f^g: BYK-GARDNER GMBH 2015g^h: BYK-GARDNER GMBH 2015hⁱ: BYK-GARDNER GMBH 2015i^j: BYK-GARDNER GMBH 2015j

6.2.2 Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA

Einfluss unterschiedlicher Dispergiertechniken

Die Homogenität der Analyten Eisen und Kupfer in den Polymerschichten wurde mittels Aufnahme von μ -RFA-Elementverteilungsbildern am Gerät EAGLE μ -PROBE II (Fa. EDAX INC., Mahwah, USA) überprüft. Die Messungen beinhalteten je 128 x 100 aneinander angrenzende Messpunkte mit einer Messzeit von 4 s pro Messpunkt auf einer Probenfläche von ca. 6,4 mm x 5,0 mm bei einer Gesamtmesszeit von ca. 19,7 h. Wie bereits in Kapitel 4.3.3 erläutert wurde auch hier eine Auswertung durch die Umwandlung der Elementverteilungsbilder in Graustufenbilder und die Erstellung von Histogrammen mit der Berechnung der relativen Standardabweichungen der Graustufenverteilungen vorgenommen. Diese dienen wieder als Maß für die Inhomogenität: Je kleiner der Wert der relativen Standardabweichung ist, desto homogener ist die Verteilung der Analyten in den gemessenen Proben. Die Ergebnisse für die Testreihe, bei der die Dispergiertechniken (Kodierung: siehe Tabelle 6.1) variiert wurden, finden sich in der folgenden Tabelle 6.3. Die dazugehörigen μ -RFA-Elementverteilungsbilder sind dem Anhang (Tab. 11.5) zu entnehmen.

Tab. 6.3: Aus den μ -RFA-Elementverteilungsbildern berechnete relative Standardabweichungen der Graustufenverteilungen der Schichtsysteme mit den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO in Abhängigkeit verschiedener Dispergiertechniken (Kodierung: siehe Tab. 6.1)

	1.)	2.a)	2.b)	2.a)	3.b)	4.a)	4.b)
Fe	8,5 %	8,2 %	6,9 %	5,9 %	5,5 %	5,3 %	6,2 %
Cu	10,2 %	10,2 %	7,6 %	7,2 %	7,4 %	6,8 %	7,8 %

Um beurteilen zu können, ob die Unterschiede zwischen den Messungen an verschiedenen Proben signifikant sind, wurden an dieser Stelle zudem an einer der Proben mehrere Messungen mit gleichen Messparametern durchgeführt. Zum einen wurden sechs Messungen an verschiedenen, über die beschichtete Lackprüfkarte verteilten Messpositionen (siehe Abb. 11.10 im Anhang) durchgeführt. An einer dieser Positionen wurden zudem zwei Messungen nacheinander durchgeführt. Die letzteren beiden Messungen ergaben relative Standardabweichungen der Graustufenverteilungen von 6,63 % bzw. 6,68 % für Eisen und 7,63 % bzw. 7,65 % für Kupfer (Tab. 6.4). Der relative Unterschied zwischen den Messungen liegt folglich nur bei ca. 0,4 % bzw. 0,1 %. Der durch Schwankungen an der μ -RFA bedingte Messfehler scheint demnach sehr gering zu sein. Der Unterschied zwischen den Messungen an

derselben Probe, aber an sechs unterschiedlichen Positionen (Fläche je ca. 6,4 mm x 5,0 mm) fällt im Vergleich dazu mit ca. 6,1 % für Eisen und ca. 3,2 % für Kupfer deutlich größer aus. Die Homogenität der Füllstoffverteilung ist demnach nicht über die gesamte Probenfläche exakt identisch. Die Abweichungen liegen in derselben Größenordnung wie bei dem bereits in Kapitel 4.3.3 (Tab. 4.10) diskutierten Vergleich der μ -RFA-Messungen unterschiedlicher Proben mit identischer Schichtzusammensetzung. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Reproduzierbarkeit der Präparationsverfahren in Bezug auf die Homogenität bei mehreren Proben identischen Aufbaus ähnlich gut wie die Reproduzierbarkeit innerhalb einer größeren Probenfläche derselben Probe ist.

Tab. 6.4: Vergleiche der Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA: Mehrere Messungen an derselben Probe (Dispergiertechnik 3.b)

Messposition	RSD (μ -RFA) / %		Messposition	RSD (μ -RFA) / %	
	Fe	Cu		Fe	Cu
1	6,07	7,31	4; 1. Messung	6,63	7,63
2	5,87	7,30	4; 2. Messung	6,68	7,65
3	5,90	7,12			
4	6,63	7,63			
5	5,53	7,01			
6	5,67	6,90			
Mittelwert / %:	5,88	7,24	Mittelwert / %:	6,65	7,64
SD / %:	0,36	0,23	SD / %:	0,03	0,01
RSD / %:	6,09	3,19	RSD / %:	0,38	0,10

Wie die Ergebnisse in Tab. 6.3 aufzeigen, verbessert bereits das Mahlen mit Glaskugeln (Dispergiertechnik 2.)) die Homogenität gegenüber dem Dispergiervorgang nur mit Ultra-Turrax und Ultraschall-Sonotrode (1.)), insbesondere bei langer Mahldauer (2.b)). Der Unterschied ist signifikant, da die Abweichungen deutlich größer als die soeben diskutierten Abweichungen zwischen mehreren Messpositionen auf derselben Probe sind.

Das Mahlen in der Planetenkugelmühle (3.) und 4.)) war bei gleicher Mahldauer effektiver als das im Ultra-Turrax, wobei sicher nicht nur die unterschiedlichen Geräte, sondern auch die andere Größe und Dichte der ZrO_2 -Kugeln im Vergleich zu den Glaskugeln eine Rolle spielen. Das Mahlergebnis mit den 0,5 mm-Mahlkugeln war nach 60 min (4.a)) noch etwas homogener als das der 3 mm-Mahlkugeln. Bei Verwendung kleinerer Mahl­kugeln sinkt die Beanspruchungsintensität bei gleichzeitigem Anstieg der Beanspruchungshäufigkeit, d.h. aufgrund der kleineren Größe und des damit verbundenen geringeren Gewichtes wirken pro

Stoßkontakt geringere Kräfte. Aufgrund der viel höheren Anzahl an Mahlkugeln und dem damit verbundenen Anstieg der Anzahl an Stoßkontakten zwischen den Füllstoffagglomeraten und den Mahlkugeln können höhere Mahlfineiten erreicht werden. Andere Arbeiten, die sich beispielsweise mit der Vermahlung von Aluminiumoxid befassen, bestätigen dies (BARTH ET AL. 2014).

Weshalb sich der Effekt nach 120 min (4.b)) wieder umzukehren scheint, ist unklar und sollte in zukünftigen Untersuchungen noch geklärt werden. Hier spielt möglicherweise die schwierige praktische Handhabung der nur 500 µm großen Mahlkugeln eine Rolle. Die Trennung der Lackmischung von den Mahlkugeln nach dem Mahlvorgang gestaltete sich schwierig und konnte nur durch vorsichtige Entnahme mit einer Pipette erfolgen. Ein Sieben bzw. Abfiltrieren war aufgrund der geringen Größe der Mahlkugeln und der hohen Viskosität der Lackmischung nicht erfolgreich. Dementsprechend aufwändig ist neben der allgemeinen Handhabung auch die anschließende Reinigung der 0,5 mm-Mahlkugeln, insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jede Kontamination nachfolgend bearbeiteter Lackmischungen zu vermeiden ist. Hier gilt es in Zukunft abzuwägen, für welche Proben bzw. Anwendungszwecke sich der Mehraufwand gegenüber der Verwendung der 3 mm-Mahlkugeln rentiert.

Einfluss unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive

Im Folgenden soll der Einfluss unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive auf die Homogenität der Eisen(III)-oxid- und Kupfer(II)-oxid-Füllstoffe in den Polymerschichten dargelegt werden. Das Diagramm in Abbildung 6.7 stellt dafür die aus den µ-RFA-Elementverteilungsbildern generierten relativen Standardabweichungen der Graustufenverteilungen für die unterschiedlichen Proben dar. Die Zahlenwerte sowie die Elementverteilungsbilder befinden sich im Anhang (Tab. 11.6).

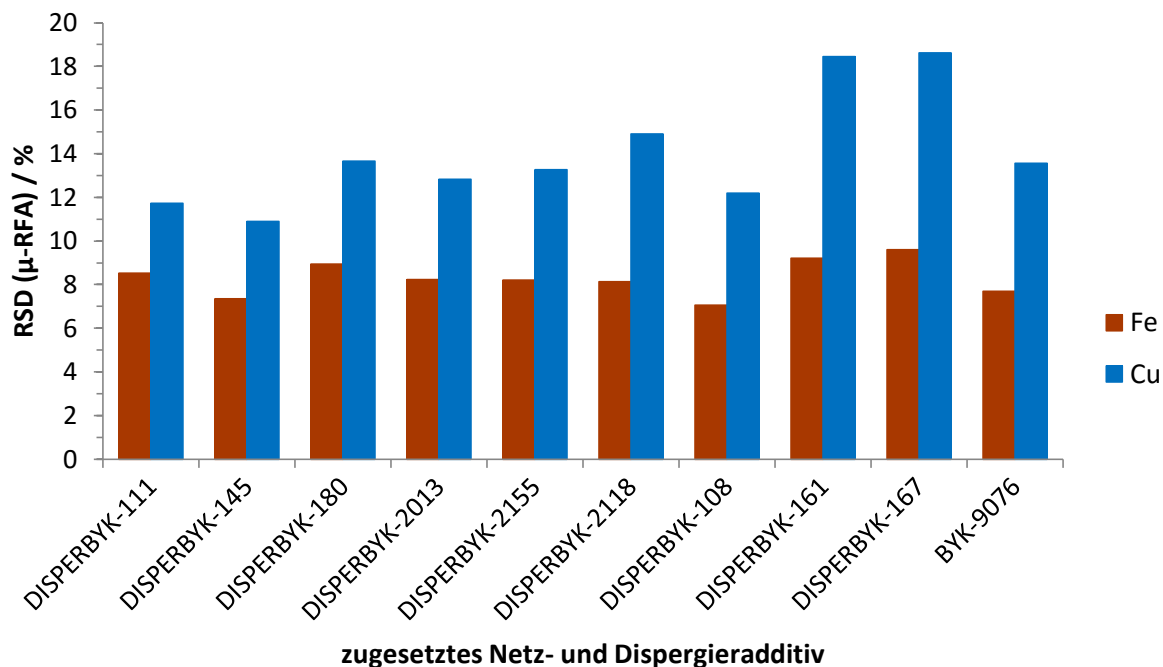


Abb. 6.7: Aus den μ -RFA-Elementverteilungsbildern berechnete relative Standardabweichungen der Graustufenverteilungen der Schichtsysteme mit den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO in Abhängigkeit der eingesetzten Netz- und Dispergieradditive.

Da die genauen Zusammensetzungen der Additive nicht bekannt sind, kann sich die Diskussion über mögliche Gründe für Verbesserungen oder Verschlechterungen der Homogenität nur auf die Herstellerangaben zu den Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsgebieten (siehe Tab. 6.2) stützen. Anhand dieser Angaben ist es sinnvoll die getesteten Additive in verschiedene Untergruppen zu unterteilen.

Bei den Additiven DISPERBYK-111, DISPERBYK-145 und DISPERBYK-180 handelt es sich um lösemittelfreie Netz- und Dispergieradditive, denen eine Reduzierung der Mahlgutviskosität sowie eine Deflokkulation von Pigmenten durch sterische Stabilisation zugeschrieben wird. Die μ -RFA-Ergebnisse zeigen, dass die Homogenitäten des Eisens und des Kupfers bei Verwendung von DISPERBYK-180 gegenüber DISPERBYK-111 leicht verschlechtert werden. Ein möglicher Grund ist, dass letzteres die Mahlgutviskosität noch stärker reduziert als DISPERBYK-180. Im Vergleich zu diesen beiden Additiven ist die erzielte Homogenität beim Einsatz von DISPERBYK-145 besser. Eisen weist hier mit 7,4 % die zweitbeste und Kupfer mit 10,9 % die beste Homogenität aller Proben auf. Eine Besonderheit dieses Additives ist, dass der Hersteller es als „besonders geeignet für die Stabilisierung von Pigmenten in unpolaren Systemen (Alkyde, Acrylate, TPA und Oxide)“ beschreibt (BYK-GARDNER GMBH 2015b). Hierzu gehören auch die in dieser Arbeit verwendeten auf Acrylaten basierenden Lackmischungen. DIS-

PERBYK-145 kann folglich als besonders geeignet für die Präparation von polymeren Schichtsystemen mit Fe_2O_3 und CuO als Füllstoffe in derselben Schicht gesehen werden.

Bei DISPERBYK-2013 finden sich keine Angaben zum Wirkungsmechanismus der versprochenen „starke[n] deflokkulierenden Wirkung“ (BYK-GARDNER GMBH 2015d). Es wird jedoch besonders für sowohl 100 %-ige UV-Systeme als auch lösemittelhaltige und wässrige UV-Systeme für Druckfarben und Lacke empfohlen und soll dort eine „hervorragende Stabilisierung, insbesondere von organischen Pigmenten und Pigmentrußen in 100 %-igen UV-Systemen“ bewirken (BYK-GARDNER GMBH 2015d). Wie die im Test ermittelten höheren relativen Standardabweichungen der μ -RFA-Elementverteilungsbilder zeigen, ist es allerdings für die homogene Verteilung der hier verwendeten anorganischen Verbindungen Fe_2O_3 und CuO offensichtlich etwas schlechter geeignet als DISPERBYK-145.

Den Additiven DISPERBYK-2155, DISPERBYK-2118 und DISPERBYK-108 ist gemein, dass sie zu einer Reduzierung der Viskosität und einer Deflokkulation von Pigmenten durch den Wirkungsmechanismus der sterischen Stabilisation führen sollen und zugleich speziell für die Anwendung in Pigmentkonzentraten empfohlen werden. Da in dieser Arbeit auch mit dem Ansatz von Pigmentkonzentraten gearbeitet wurde, wurde von diesen Additiven eine Verbesserung der erzielten Homogenität erhofft. Die Ergebnisse zeigen jedoch im Vergleich, dass dies nicht der Fall ist. Lediglich das Eisen ist bei Verwendung von DISPERBYK-108 am homogensten verteilt. Die Homogenität des Kupfers ist jedoch mit einer relativen Standardabweichung von 12,2 % auch hier schlechter als beispielsweise mit DISPERBYK-111 und DISPERBYK-145. Es kann vermutet werden, dass die pigmentaffinen funktionellen Gruppen der für die sterische Stabilisierung wirksamen Verbindungen in DISPERBYK-108 nur an Fe_2O_3 besonders gut binden, an CuO jedoch nicht.

Speziell für die Verhinderung einer möglichen Co-Flokkulation empfohlen werden DISPERBYK-161, DISPERBYK-167 und BYK-9076. Dies soll durch den Wirkungsmechanismus der sterischen Stabilisation in Kombination mit der zusätzlichen Erzeugung gleichnamiger elektrischer Ladungen der Pigmentteilchen erfolgen. Daher wurden diese drei Additive für den Test in dieser Arbeit ebenfalls ausgewählt. Wie Abbildung 6.7 veranschaulicht, erwiesen sie sich jedoch als nicht besonders geeignet. DISPERBYK-161 und DISPERBYK-167 führen bei beiden Analyten zu den inhomogensten Elementverteilungsbildern der Testreihe. BYK-9076 führt zu einer relativ guten Homogenität des Eisens, die jedoch nicht ganz an die mit DISPERBYK-145

erreichte heran reicht. Der Analyt Kupfer ist auch hier mit einer relativen Standardabweichung von 13,6 % nicht sehr fein in der Polymerschicht verteilt. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass BYK-9076 besonders für Rußpigmente empfohlen wird. Das enthaltene Alkylammoniumsalz eines hochmolekularen Copolymeren bildet vermutlich keine ausreichend starken Verbindungen zu den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO auf.

Die bei Verwendung von DISPERBYK-161 und DISPERBYK-167 resultierende schlechte Homogenität ist wahrscheinlich unter anderem damit begründet, dass sie die einzigen verwendeten Netz- und Dispergieradditive sind, welche eigentlich nur für lösemittelhaltige Lacke und Pigmentkonzentrate empfohlen werden. Sie enthalten Mischungen aus unterschiedlichen Anteilen an Methoxypropylacetat und Butylacetat, wobei DISPERBYK-161 nur zu 30 % und DISPERBYK-167 zu 52 % aus nichtflüchtigen Anteilen besteht (BYK-GARDNER GMBH 2015h, (BYK-GARDNER GMBH 2015i). Somit ist die Eignung für die hier verwendeten lösemittelfreien Lacksysteme begrenzt. Dies kann zu einer schlechteren Mischbarkeit und somit veränderten Wirkungsweise und Effizienz der Additive führen. Ferner ist zu beachten, dass bei der Herstellung von polymeren Referenzmaterialien wie in dieser Arbeit auf den Einsatz jeglicher leichtflüchtiger Bestandteile verzichtet werden sollte, da diese sich sowohl im Verlauf des Präparationsprozesses (insbesondere bei den während der Dispergiervorgänge erhöhten Temperaturen) als auch bei der anschließenden Lagerung verflüchtigen können. Problematisch wären dabei vor allem die nicht konstant bleibenden Massenanteile der Analyten sowie eine nicht vorhandene Vakuumstabilität. Zudem wären auch Änderungen weiterer Eigenschaften der Referenzmaterialien, wie beispielsweise der Dichte und der Schichtdicke, nicht auszuschließen.

Abschließend bleibt an dieser Stelle nochmals festzuhalten, dass das Additiv DISPERBYK-145 in dieser Testreihe zur Beurteilung des Einflusses verschiedener Netz- und Dispergieradditive auf die Homogenität und die damit verbundene Co-Flokkulation der Füllstoffe Fe_2O_3 und CuO in der verwendeten polymeren Matrix am besten abgeschnitten hat. Es ist daher bei zukünftigen derartigen Präparationen den anderen genannten Additiven vorzuziehen.

Anzumerken ist, dass bisher nur die Art der verwendeten Netz- und Dispergieradditive variiert wurde, wobei für einen objektiven Vergleich jeweils das obere Ende der vom Hersteller empfohlenen einzusetzenden Menge (bezogen auf die Einwaage der Füllstoffe) gewählt wurde. Diese empfohlenen Zugabemengen sind jedoch nur Schätzungen, da die optimale

Menge von einer Vielzahl an Faktoren, wie unter anderem der Art und Konzentration der Füllstoffe und der Zusammensetzung der Polymermatrix, abhängen. Aus diesem Grund ist nicht auszuschließen, dass bei einigen Additiven bei Verwendung einer geringeren oder einer höheren Menge eine noch bessere Homogenität der Analyten erzielt werden könnte. Dies könnte in zukünftig nachfolgenden Forschungsarbeiten untersucht werden. Denkbar wäre hierbei eine Zeit- und Ressourcenersparnis mit Hilfe der Erstellung von Versuchsplänen nach dem *Design of Experiments* (DoE).

6.3 Co-Flokkulation bei Ölstandards als Füllstoffen

6.3.1 Präparation der Schichtsysteme

Neben der Co-Flokkulation bei festen Füllstoffen bestand die Fragestellung ob ähnliche Effekte auch bei Proben, die geringe Analytgehalte im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich auf der Basis von Ölstandards enthalten, auftreten. Dazu wurden die drei Elemente Cadmium, Nickel und Blei als Modellanalyten ausgewählt. Es sollte überprüft werden, ob die Homogenitäten sich unterscheiden je nachdem ob die Analyten jeweils allein in einer Probe oder zusammen in derselben Probe vorliegen.

Alle Lackmischungen wurden nach dem gleichen Präparationsschema, dargestellt in der Abbildung 6.8, angesetzt und dispergiert. Die Analyten Cd, Ni und Pb wurden in Form metallorganischer Einzelelementstandards auf Ölbasis ($w(\text{Analyt}) = 5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Fa. SPETEC GmbH, Erding) zugegeben, sodass deren Massenanteile in den Lackmischungen $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ betragen.

Folgende Proben wurden präpariert:

- 1.) Polymerschicht ohne Analyten (nur „Blind-Öl“)
- 2.) Polymerschicht mit Cd-Ölstandard (+ „Blind-Öl“), $w(\text{Cd}) = 150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
- 3.) Polymerschicht mit Ni-Ölstandard (+ „Blind-Öl“), $w(\text{Ni}) = 150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
- 4.) Polymerschicht mit Pb-Ölstandard (+ „Blind-Öl“), $w(\text{Pb}) = 150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
- 5.) Polymerschicht mit Cd-, Ni- und Pb-Ölstandard, $w(\text{Cd}) = w(\text{Ni}) = w(\text{Pb}) = 150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Um auszuschließen, dass die Ergebnisse durch Matrixeffekte, bedingt durch das Vorliegen unterschiedlicher Ölmengen in den Proben, beeinflusst werden, wurden diese bei allen Pro-

ben durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen eines „Blind-Öls“ (Fa. SPETEC GMBH, Erding) gleich gehalten. Dieses wies die gleiche Zusammensetzung wie die Ölstandards auf, enthielt jedoch keine Analyten.

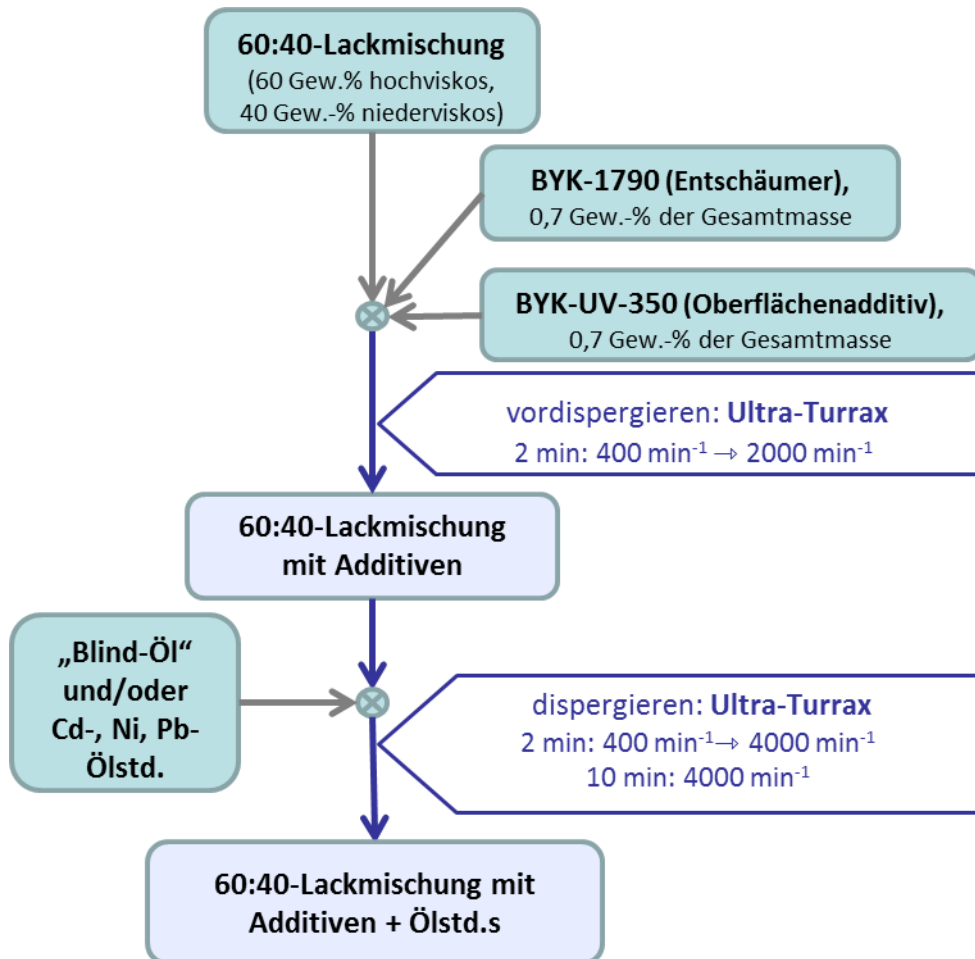


Abb. 6.8: Präparationsschema für den Ansatz der Lackmischungen mit Ni-, Cd- und Pb-Ölstandards als Füllstoffe zur Untersuchung einer möglichen Co-Flokkulation.

Die Applikation aller Lackmischungen erfolgte mittels Automatischem Filmaufziehgerät und 100 µm-Spiralraketel auf Lackprüfkarten. Anschließend wurde wie üblich unter Argonatmosphäre mittels UV-Licht ausgehärtet.

6.3.2 Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS

Die Homogenitäten konnten in diesem Fall aufgrund der niedrigen Analytgehalte nicht mit der μ -RFA überprüft werden. Stattdessen kam die LA-ICP-MS zum Einsatz, wobei jeweils fünf je 3 mm lange Linienscans in zwei Regionen auf den Proben gemessen wurden. Die Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgte wie in Kapitel 3.3.3 und 4.3.3 beschrieben, wobei die Auswahl der gemessenen Isotope wieder auf der Grundlage der dort bereits erläuterten Faktoren (isobare Überlagerungen, Isotopenhäufigkeiten und damit zusammenhängende Intensitäten) erfolgte. Die Probe ohne Analyten wurde als Blindprobe zur Prüfung auf mögliche Kontaminationen ebenfalls gemessen; hier konnten keine der Analyten nachgewiesen werden.

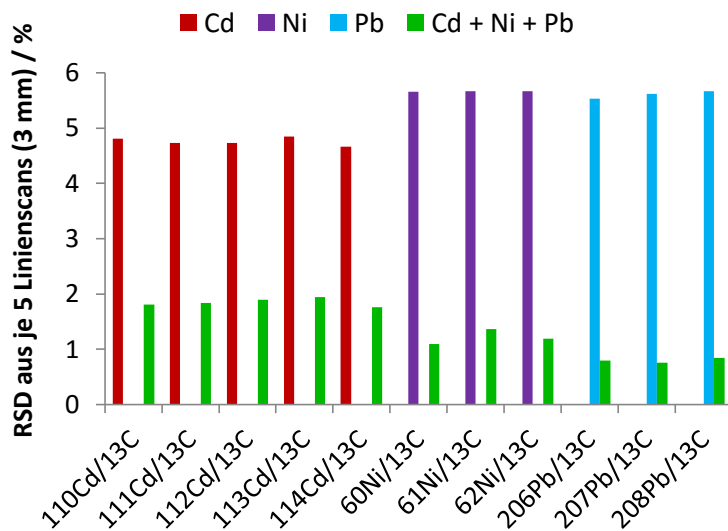


Abb. 6.9: Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS (relative Standardabweichungen (RSD) aus je fünf Linienscans) an den Cd-, Ni- und Pb-haltigen Polymerschichten zur Untersuchung einer möglichen Co-Flokkulation.

Die relativen Standardabweichungen der untergrundkorrigierten und auf das ^{13}C -Signal normierten Signalintensitäten aller Analytiso-
topen (Abb. 6.9) dienen als vergleichendes Maß dafür, wie inhomogen die Analyten in den Polymerschichten verteilt sind. Die Tabelle mit den exakten Zahlenwerten befindet sich im Anhang (Tab. 11.7).

Interessanterweise tritt in diesem Fall ein der Co-Flokkulation gegenteiliger Effekt auf: Die Analyten sind deutlich homogener verteilt, wenn sie alle zusammen in derselben Probe vorliegen. Die gemessenen Standardabweichungen sinken hier von Werten zwischen 4,7 % und 5,7 % bei den Proben mit nur einem Analyten auf 0,8 % bis 1,9 % bei der Probe, die alle drei Schwermetalle enthält. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Analyten hier im Gegensatz zu den festen Füllstoffen alle als positiv geladene Ionen vorliegen und es zu einer elektrostatischen Abstoßung kommt. In der Matrix der Ölstandards werden die Analyten mit Hilfe von unbekanntem Komplexbildnern stabilisiert. Denkbar ist daher auch, dass eine grö-

ßere Gesamtmenge an Komplexbildner, auf die sich alle Analyten verteilen können, zu einer besseren Homogenität führt. Näheren Aufschluss darüber könnte möglicherweise eine Analyse der reinen Ölstandards ergeben, bei der herauszufinden ist, um welche Art von Komplexbildnern es sich handelt.

7 Beiträge zur Homogenitätsoptimierung aluminiumhaltiger polymerer Schichtsysteme

7.1 Einleitung

Die bisherigen Forschungsergebnisse zum Thema der vorliegenden Dissertation haben gezeigt, dass die Erzielung einer guten Homogenität bei der Präparation polymerer Referenzmaterialien mit spezifischen Gehalten ausgewählter Analyten oftmals kritisch ist und von zahlreichen Einflussfaktoren abhängt (siehe auch Kapitel 9). Die Vorgehensweise muss daher meist für jedes neue Probensystem optimiert werden.

Aluminiumoxid stellt ein Beispiel für einen Füllstoff dar, bei dem sich herausgestellt hat, dass er relativ schwierig zu dispergieren ist. Der sonst bei der Verwendung fester Füllstoffe übliche Ansatz einer konzentrierten Lackmischung mit 30 Gew.-% Füllstoffanteil war bei der Verwendung des Aluminiumoxid-Nanopulvers nicht möglich, sodass das Präparationsverfahren in dieser Hinsicht angepasst werden musste (vgl. Kapitel 4.2.1). In der Lackindustrie wird Aluminiumoxid häufig eingesetzt, um die Farbintensität, Kratzfestigkeit und Farbbrillanz von Beschichtungen zu verbessern. Des Weiteren findet es als wärmeleitender und zugleich elektrisch isolierender Füllstoff Verwendung. Aufgrund dieser und weiterer Anwendungsmöglichkeiten stellt die Verbesserung der Verteilung von Aluminiumoxid in Polymermatrices nicht nur für die Anwendung als Referenzmaterial für die Festkörperelementanalytik einen Mehrwert dar. Das vorliegende Kapitel befasst sich daher mit unterschiedlichen Beiträgen zur Optimierung der Homogenität aluminiumhaltiger polymerer Schichtsysteme.

Zunächst wurden unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive, die den schwierigen Präparationsschritt der Dispergierung der Aluminiumoxid-Lack-Konzentrate verbessern könnten, getestet und miteinander verglichen.

Ein zweiter Teil dieses Kapitels befasst sich mit dem Einsatz bereits vordispersierter Dispersionen von Aluminiumoxid in verschiedenen flüssigen Trägermaterialien, wobei sowohl kommerziell erhältliche Produkte verwendet als auch derartige Vordispersio- nen selbst entwickelt wurden.

Ein Nachteil anorganischer Füllstoffe wie des Aluminiumoxides ist deren im Vergleich zur Polymermatrix deutlich höhere Polarität, welche die Mischbarkeit stark erschwert und ferner häufig zur Reagglomeration führt. Bereits in Kapitel 4 konnte belegt werden, dass der

Ersatz des Aluminiumoxides mit einer unpolareneren Aluminiumspezies wie ASE-M (Acetessigester-Aluminium-di-sec-butoxid-Komplex, vgl. Abb. 4.1) bei gleichem Aluminiumgehalt die Homogenität verbessern kann. Ein anderer denkbarer Weg wäre es, weiterhin Aluminiumoxid zu verwenden, dessen Polarität jedoch durch eine Oberflächenmodifikation zu vermindern. Eine Möglichkeit hierfür stellt die Silanisierung dar. Verfahren zur Silanisierung von Aluminiumoxid sind bereits erprobt (JANI ET AL. 2013, BARTH ET AL. 2014). Die Firma EVONIK INDUSTRIES AG (Essen) vertreibt unter dem Namen Aeroxide Alu C 805 ein patentiertes Produkt, bei dem es sich um ein mit Octylsilan modifiziertes, sehr feines, pyrogenes Aluminiumoxid handelt. Der Einfluss der Verwendung dieses Produktes anstelle des herkömmlichen Aluminiumoxid-Nanopulvers auf die Homogenität damit präparierter Schichtsysteme wurde in den experimentellen Arbeiten zu diesem Kapitel untersucht.

7.2 Präparation der Schichtsysteme

7.2.1 Einsatz unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive

Das diesem Kapitel zugrundeliegende Präparationsverfahren stützt sich auf das bereits bei der Herstellung der Al_2O_3 -haltigen Schichtsysteme für das EURAMET-Projekt (Kapitel 4) entwickelte Schema, dargestellt in den Abbildungen 4.2 und 4.3. Demnach wurde wieder zunächst ein Konzentrat mit 15 Gew.-% Al_2O_3 -Nanopulver (Partikelgröße < 50 nm, Fa. SIGMA ALDRICH, St. Louis, USA) angesetzt, welches in einem zweiten Schritt auf einen Endgehalt von 1 Gew.-% Aluminium verdünnt wurde. Der Dispergierschritt mit Ultra-Turrax und Ultraschall-Sonotrode beim Ansetzen der Konzentrate sowie der Verdünnungen wurde jeweils für 2,5 h durchgeführt, da nach dieser Zeit keine Partikelagglomerate mehr mit Hilfe des Grindometers erkennbar waren. Da die Planetenkugelmühle zum Zeitpunkt der praktischen Arbeiten zu diesem Kapitel nicht zur Verfügung stand, musste der letzte Dispergierschritt bei den Verdünnungen (vgl. Abb. 4.3) ausgelassen werden.

Die Applikation auf Lackprüfkarten erfolgte ebenso wie in Kapitel 4.2.2 unter Einsatz des Automatischen Filmaufziehgerätes mit einer $30 \mu\text{m}$ -Spiralraker (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Gertsried) bei einer Aufziehgeschwindigkeit von $50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Nach einer anschließenden Verweildauer von 15 min unter Argonatmosphäre, die zur Glättung der Rakerstreifen diente, folgte die Aushärtung unter UV-Licht für ca. 20 min.

Tab. 7.1: Übersicht über die zum Test ihres Einflusses auf die Homogenität Al₂O₃-haltiger Schichtsysteme eingesetzten Netz- und Dispergieradditive und deren vom Hersteller empfohlene und die tatsächlich eingesetzten Mengen sowie die vom Hersteller angegebenen Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Additiv	eingesetzte [empfohlene] Menge / Gew.-% bezogen auf die Füllstoffmasse	Herstellerangaben zu Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsbereichen
DISPERBYK-111^a	5 [2,5–5]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Lacke und Druckfarben zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, insbesondere Titandioxid; Copolymer mit sauren Gruppen; starke Reduzierung der Mahlgutviskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-180^c	10 [5–10]	lösemittelfrei; für lösemittelhaltige, lösemittelfreie und wässrige Lacksysteme, Druckfarben und Klebstoffe zur Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, insbesondere Titandioxid; Alkylolammoniumsalz eines Copolymeren mit sauren Gruppen; Reduzierung der Viskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-161^h	15 [10–15]	für lösemittelhaltige Automobil- und Industrielacke sowie Pigmentkonzentrate; besonders geeignet zur Stabilisierung von feinteiligen Rußen und organischen Pigmenten, speziell in 2K-PU- und Einbrennsystemen; Lösung eines hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen; exzellente Mahlgutviskositätsreduktion; Deflokkulation durch sterische Stabilisation; erzeugt zusätzlich eine gleichnamige elektrische Ladung der Pigmentteilchen; verhindert eine mögliche Co-Flokkulation;
DISPERBYK-2155^e	10 [5–10]	VOC- und lösemittelfrei; für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Lacksysteme, Fußbodenbeschichtungen und Druckfarben; besonders zur Herstellung von Pigmentkonzentraten; durch die 100%-ige Wirksubstanz besonders geeignet für High-Solid- und lösemittelfreie Systeme; Block-Copolymer mit basischen pigmentaffinen Gruppen; Reduzierung der Mahlgutviskosität; Deflokkulation durch sterische Stabilisation
DISPERBYK-2009^k	10 [TiO ₂ : 5–6; org. Pigmente u. Ruß: 10–20]	für lösemittelfreie, strahlenhärtende Druckfarben; auch zur Formulierung von Pigmentkonzentraten geeignet; Lösung eines strukturierten Acrylatcopolymeren

^a: BYK-GARDNER GMBH 2015a

^h: BYK-GARDNER GMBH 2015h

^k: BYK-GARDNER GMBH 2015k

^c: BYK-GARDNER GMBH 2015c

^e: BYK-GARDNER GMBH 2015e

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Netz- und Dispergieradditive wurden mehrere Proben auf identische Art und Weise präpariert, wobei das DISPERBYK-111 gegen die in

der Tabelle 7.1 aufgeführten Additive (Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried) ausgetauscht wurde.

7.2.2 Einsatz vordispersierter Aluminiumoxid-Füllstoffe

Eine zweite Versuchsreihe befasste sich mit der Präparation aluminiumhaltiger Polymer-schichten unter Zugabe bereits vordispersierter Aluminiumoxid-Dispersionen zu den Lackmischungen. Hierbei kamen die in Tabelle 7.2 aufgeführten Additive der NANOBYK-Serie der Fa. BYK-GARDNER GMBH (Geretsried) zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Nanopartikeldispersionen von unbehandeltem oder oberflächenmodifiziertem Aluminiumoxid in den Trägermaterialien Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA), Hexandioldiacrylat (HDDA) und Methoxypropylacetat.

Tab. 7.2: Übersicht über die zur Präparation Al-haltiger Polymerschichten verwendeten Additive aus vordispersierten Aluminiumoxid-Dispersionen in verschiedenen Trägermaterialien und deren vom Hersteller angegebenen Eigenschaften und Anwendungsbereiche

Additiv	Trägermaterial	Herstellerangaben zu Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsbereichen
NANOBYK-3601^l	TPGDA	Nanopartikeldispersion (Aluminiumoxid) zur Verbesserung der Kratzfestigkeit von lösemittelhaltigen und lösemittelfreien strahlenhärtenden Lacken; Dichte (20 °C): 1,36 g·ml ⁻¹ , nichtflüchtige Anteile (10 min, 150 °C): 97 %; Nanopartikelgehalt: 30 %; Partikelgröße D50: 40 nm; Viskosität (20 °C): 40 mPa·s
NANOBYK-3602^m	HDDA	Nanopartikeldispersion (Aluminiumoxid) zur Verbesserung der Kratzfestigkeit von lösemittelhaltigen und lösemittelfreien strahlenhärtenden Lacken; Dichte (20 °C): 1,36 g·ml ⁻¹ , nichtflüchtige Anteile (10 min, 150 °C): 97 %; Nanopartikelgehalt: 30 %; Partikelgröße D50: 40 nm; Viskosität (20 °C): 20 mPa·s
NANOBYK-3610ⁿ	Methoxypropylacetat	Nanopartikeldispersion (oberflächenbehandeltes Aluminiumoxid) zur Verbesserung der Kratzfestigkeit von lösemittelhaltigen Holzlacken und Industrielacken; Dichte (20 °C): 1,25 g·ml ⁻¹ , nichtflüchtige Anteile (10 min, 150 °C): 37 %; Nanopartikelgehalt: 30 %; Partikelgröße D50: 20 nm; Viskosität (20 °C): 10 mPa·s;

^l: BYK-GARDNER GMBH 2015l

^m: BYK-GARDNER GMBH 2015m

ⁿ: BYK-GARDNER GMBH 2015n

Alle drei getesteten NANOBYK-Additive weisen einen Nanopartikelgehalt von 30 Gew.-% auf. Auf den Ansatz eines Konzentrates wurde in diesem Fall verzichtet, da die vom Hersteller empfohlene Zugabemenge der Additive dabei weit überschritten worden wäre. Stattdessen wurde der gewünschte Gehalt von 1 Gew.-% Aluminium direkt in einem Ansatzschritt einge-

stellt. Der übrige Ablauf des Präparationsverfahrens inkl. Applikation und UV-Aushärtung glich dem bereits beschriebenen. Dabei wurden sechs Proben hergestellt, welche jedes der drei Additive einmal ohne Zugabe eines Netz- und Dispergieradditives und einmal mit DISPERBYK-111 enthielten.

7.2.3 Einsatz eines oberflächenmodifizierten Aluminiumoxides

Die Vorgehensweise bei der Präparation der Proben mit dem oberflächenmodifizierten Aluminiumoxid in Form des Produktes Aeroxide Alu C 805 (Fa. EVONIK INDUSTRIES AG, Essen) entsprach der des unbehandelten Aluminiumoxid-Nanopulvers unter Zugabe des Netz- und Dispergieradditives DISPERBYK-111 (Kapitel 7.2.1). Lediglich die Dauer des jeweils letzten Dispergierschrittes des Lack-Füllstoff-Konzentrates mit 15 Gew.-% Füllstoffanteil und der Verdünnung mit 1 Gew.-% Aluminium wurde auf je 1,5 h reduziert, da ab diesem Zeitpunkt mit dem Grindometer keine Änderung der Partikelgrößen mehr festgestellt werden konnte.

Schließlich wurden drei weitere Proben präpariert, bei denen das den Füllstoff Aeroxide Alu C 805 enthaltende Konzentrat nicht auf Basis des niederviskosen Lackes, sondern der Trägermaterialien Tripropylenglykoldiacrylat (Fa. SIGMA ALDRICH, St. Louis, USA) bzw. 1,6-Hexandioldiacrylat (Fa. ALFA AESAR GMBH & CO KG, Karlsruhe) oder einer Lackmischung aus 75 Gew.-% hochviskosem und 25 Gew.-% niederviskosem Lack angesetzt wurde. Auch hier wurden wieder Verdünnungen mit 1 Gew.-% Aluminium gebildet und auf Lackprüfkarten appliziert. Die Aushärtung mittels UV-Strahlung erfolgte in diesen beiden Fällen unmittelbar nach der Applikation, da bei Einhaltung einer Ruhezeit die Bildung eines weißlichen Films auf der Oberfläche der noch flüssigen, applizierten Polymerschicht beobachtet werden konnte.

7.3 Homogenitätsprüfungen mittels μ -RFA

Zur Beurteilung der Homogenität wurden Elementverteilungsbilder aller unter Kapitel 7.2 beschriebenen aluminiumhaltigen Polymerschichten mit Hilfe des μ -RFA-Gerätes EAGLE μ -PROBE II (Fa. EDAX INC., Mahwah, USA) aufgenommen. Die Messparameter sowie die Erläuterungen zur Vorgehensweise bei der Auswertung der Elementverteilungsbilder zur Generie-

Die relative Standardabweichung der Graustufenverteilungen können den Ausführungen in Kapitel 4.3.3 entnommen werden.

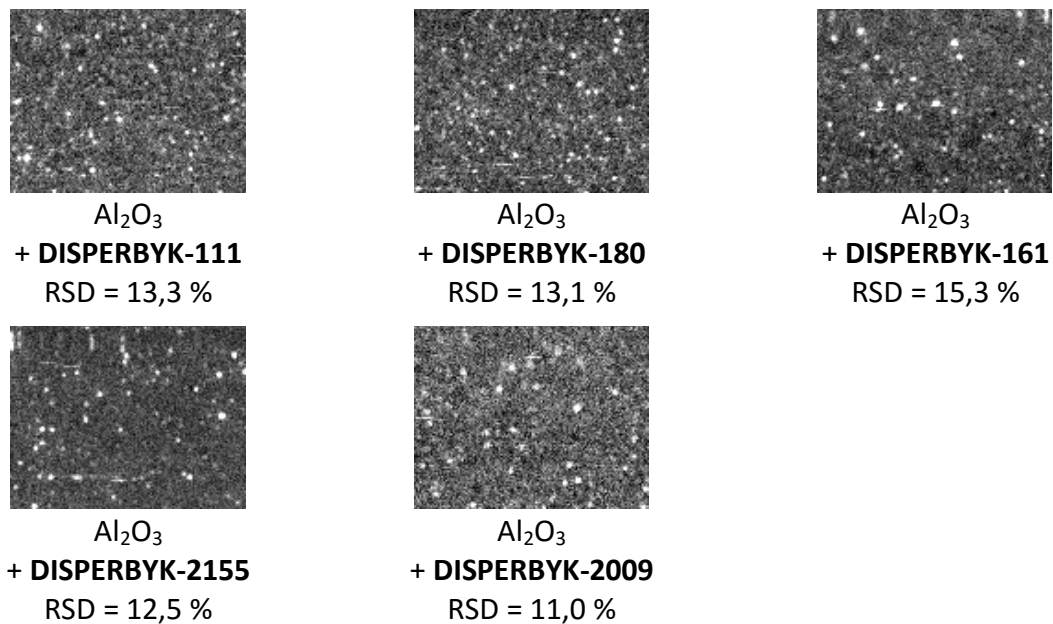


Abb. 7.1: μ -RFA-Elementverteilungsbilder und RSD der Graustufenverteilungen der Schichtsysteme mit dem Füllstoff Al₂O₃ in Abhängigkeit der eingesetzten Netz- und Dispergieradditive.

7.3.1 Einsatz unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive

Zur Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive auf die erzielte Homogenität des Aluminiumoxid-Nanopulvers in den Polymerschichten sind die entsprechenden Elementverteilungsbilder in Abbildung 7.1 gegenübergestellt. Die dazugehörigen relativen Standardabweichungen der Graustufenverteilungen bezeugen bei größeren Zahlenwerten eine inhomogenere Verteilung des Aluminiums. Die Werte für die Proben mit DISPERBYK-111 und DISPERBYK-180, welche ähnliche vom Hersteller beschriebene Eigenschaften und empfohlene Anwendungsbereiche (Tab. 7.1) aufweisen, liegen mit 13,3 % bzw. 13,1 % sehr nahe beieinander. Der Unterschied ist nicht als signifikant anzusehen, da er im Bereich der bereits zwischen verschiedenen Messpositionen auf einer Probe auftretenden Unterschiede (vgl. Kapitel 6, Tab. 6.4) liegt. Die mit DISPERBYK-2155 erzielte Homogenität ist mit einer relativen Standardabweichung von 12,5 % geringfügig besser. Es wird „besonders zur Herstellung von Pigmentkonzentraten“ empfohlen (BYK-GARDNER GMBH 2015e) und ist offenbar gut für die homogene Dispergierung des Lack-Füllstoff-Konzentrates mit 15 Gew.-% Aluminiumoxid geeignet.

Das Additiv DISPERBYK-161 kann ebenfalls für Pigmentkonzentrate eingesetzt werden, wird aber primär für lösemittelhaltige Lacke empfohlen, da es eine Lösung eines hochmolekularen Block-Copolymers mit pigmentaffinen Gruppen in einer Methoxypropylacetat/Butylacetat-Mischung darstellt. In diesem Test erzielte es die schlechteste Homogenität des Analyten. Ähnliches wurde auch bei der Testreihe zur Co-Flokkulation mit den Füllstoffen Eisen(III)-oxid und Kupfer(II)-oxid (Kapitel 6.2.2) festgestellt.

Das eindeutig homogenste Ergebnis der fünf Proben konnte mit einer relativen Standardabweichung der Graustufenverteilung von 11,0 % durch die Verwendung von DISPERBYK-2009 erzielt werden. Dieses Netz- und Dispergieradditiv wird als einziges der Reihe speziell für lösemittelfreie, strahlenhärtende Systeme empfohlen (BYK-GARDNER GMBH 2015k). Es besteht aus einer Lösung eines strukturierten Acrylatcopolymeren. Wie das Ergebnis der Homogenitätsprüfung zeigt, ist es gut mit der eingesetzten auf Acrylaten basierenden Lackmischung kompatibel. Die Zusammensetzung dieses Additives birgt jedoch einen Nachteil für den Einsatz in Referenzmaterialien: Es basiert auf einer Methoxypropylacetat/Butylglykol-Mischung und besitzt daher nur 44 Gew.-% nichtflüchtige Anteile. Die bei der Präparation zugegebene Menge dieses Additives liegt bei 10 Gew.-% bezogen auf die Einwaage des Füllstoffes. Bei Verwendung des Füllstoffes Al_2O_3 und einem Massenanteil des Aluminiums von 1 Gew.-% im Endprodukt ergibt sich ein Anteil von 0,40 Gew.-% DISPERBYK-2009 in der Probe. Der dadurch zustande kommende flüchtige Anteil liegt demnach bei ca. 0,26 Gew.-%. Dieser Wert ist gering und nicht größer als die Messunsicherheiten, die beispielsweise bei der Bestimmung des Aluminiumgehaltes mittels ICP-OES auftreten. Dennoch sollte berücksichtigt werden, dass die Existenz flüchtiger Bestandteile für den Anwendungszweck als Referenzmaterialien grundsätzlich möglichst zu vermeiden ist. Kommt es auf sehr exakte Analytgehalte, gute Langzeitstabilitäten und ausgezeichnete Verträglichkeit mit Hochvakuum an, so sollte bevorzugt auf lösemittelfreie Netz- und Dispergieradditive wie DISPERBYK-2155 zurückgegriffen werden.

7.3.2 Einsatz vordispersierter Aluminiumoxid-Füllstoffe

Abbildung 7.2 stellt die μ -RFA-Elementverteilungsbilder der Messungen an den Polymer-schichten, die unter Einsatz der verschiedenen Aluminiumoxid-Vordispersionen entstanden sind, gegenüber. Da der Analytgehalt auch hier 1 Gew.-% betrug und die Messparameter

identisch waren, kann die Veränderung der Homogenität gegenüber den Proben mit dem reinen Aluminiumoxid-Nanopulver-Füllstoff anhand des Vergleiches der angegebenen relativen Standardabweichungen beurteilt werden. Eines der Bilder aus Abbildung 7.1 ist daher hier zum Vergleich nochmals mit aufgeführt.

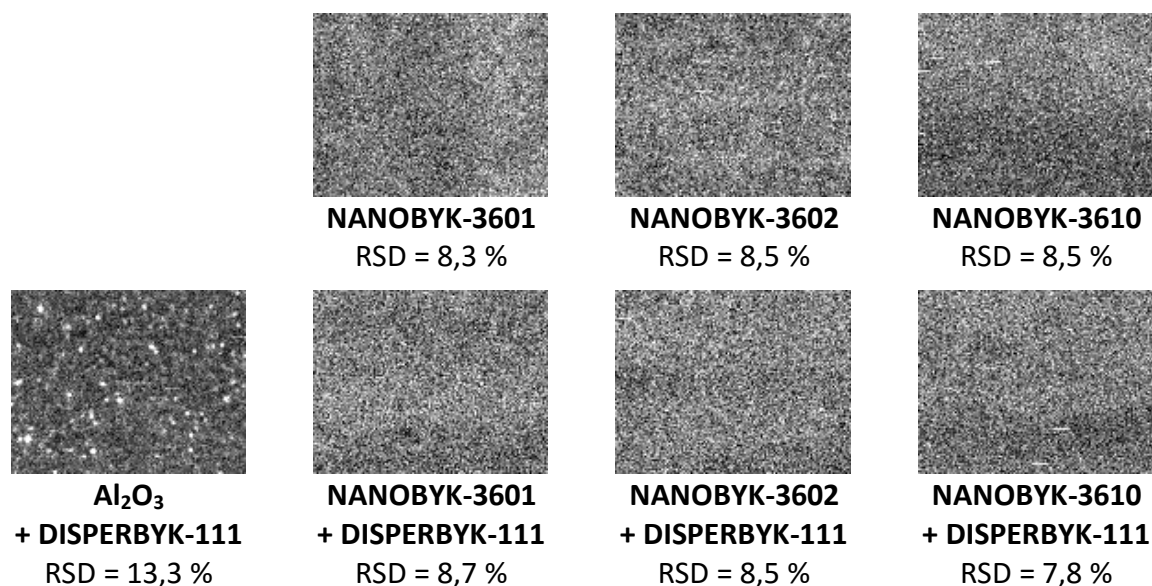


Abb. 7.2: μ -RFA-Elementverteilungsbilder und RSD der Graustufenverteilungen der Schichtsysteme mit verschiedenen Al-haltigen Füllstoffen mit und ohne Zusatz des Netz- und Dispergieradditives DISPERBYK-111.

Bereits der optische Vergleich der Bilder weist auf eine eindeutige Verbesserung der erzielten Homogenität durch die Verwendung der bereits vordispersierten, flüssigen Füllstoffe hin. Die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 7,8 % und 8,5 % und sind damit deutlich niedriger als die der Proben mit dem Al₂O₃-Nanopulver.

Bei NANOBYK-3601 und NANOBYK-3602 handelt es sich um Nanopartikeldispersionen von Aluminiumoxid der mittleren Partikelgröße 40 nm in den Trägermaterialien Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) bzw. Hexandioldiacrylat (HDDA). Diese beiden organischen Verbindungen finden auch Einsatz als Reaktivverdünner in lösemittelfreien, strahlenhärtenden Lackformulierungen (siehe auch Kapitel 2.2). Dies erklärt auch die sehr gute Mischbarkeit mit der Matrix der hier präparierten Proben.

NANOBYK-3610 ist ebenfalls eine Nanopartikeldispersion von Aluminiumoxid, welches allerdings oberflächenbehandelt ist und eine mittlere Partikelgröße von 20 nm aufweist. Die Art der Oberflächenmodifikation wird vom Hersteller nicht bekannt gegeben. Im Gegensatz zu den auf TPGDA und HDDA basierenden Additiven wird NANOBYK-3610 für lösemittelhaltige

Lacke empfohlen und weist mit 37 % nur einen geringen nichtflüchtigen Anteil auf, da es auf Methoxypropylacetat basiert.

Alle unter Verwendung der NANOBYK-Additive erreichten relativen Standardabweichungen liegen relativ nahe beieinander. Die Unterschiede zwischen den Proben ohne zusätzlich zugesetztes Netz- und Dispergieradditiv und den Proben mit DISPERBYK-111 sind ebenfalls sehr gering. Die beste Homogenität bringt das System mit NANOBYK-3610 und DISPERBYK-111 hervor. Hier ist jedoch die bereits geführte kritische Diskussion der flüchtigen Anteile zu bedenken. Um einen Aluminiumgehalt von 1 Gew.-% zu erzielen, muss die Formulierung 3,33 Gew.-% NANOBYK-3610 enthalten, was zu einem flüchtigen Anteil von 2,10 Gew.-% führt. In Anbetracht der Tatsache, dass dies deutlich mehr ist als sich beim Einsatz einer geringen Menge eines Netz- und Dispergieradditives ergibt (vgl. Diskussion am Ende des vorangegangenen Kapitels 7.3.1) und dass mit NANOBYK-3601 und NABOBYK-3602 ähnlich homogene Elementverteilungen erzielt werden konnten, sind letztere zu favorisieren.

7.3.3 Einsatz eines oberflächenmodifizierten Aluminiumoxides

Bei dem von der Firma EVONIK INDUSTRIES AG vertriebenen Produkt Aeroxide Alu C 805 handelt es sich um einen Feststoff. Dennoch wurde von dessen Verwendung in dieser Arbeit erhofft, dass es im Vergleich zu reinem Aluminiumoxid einen Füllstoff darstellt, der sich homogener in die Polymermischungen einarbeiten lässt. Die Gründe hierfür liegen im hydrophoben Charakter dieses Produktes, welcher durch die Oberflächenmodifizierung mit Octylsilan zustande kommt.

Tatsächlich dokumentiert das mittels μ -RFA aufgenommene Elementverteilungsbild der Probe mit 1 Gew.-% Aluminium in Form von Aeroxide Alu C 805 eine signifikante Verbesserung der Homogenität gegenüber der Probe mit reinem Aluminiumoxid (Abb. 7.3). Dies ist sowohl optisch erkennbar als auch anhand der um ein Drittel (4,4 Prozentpunkte) niedrigeren relativen Standardabweichung der Graustufenverteilung belegt.

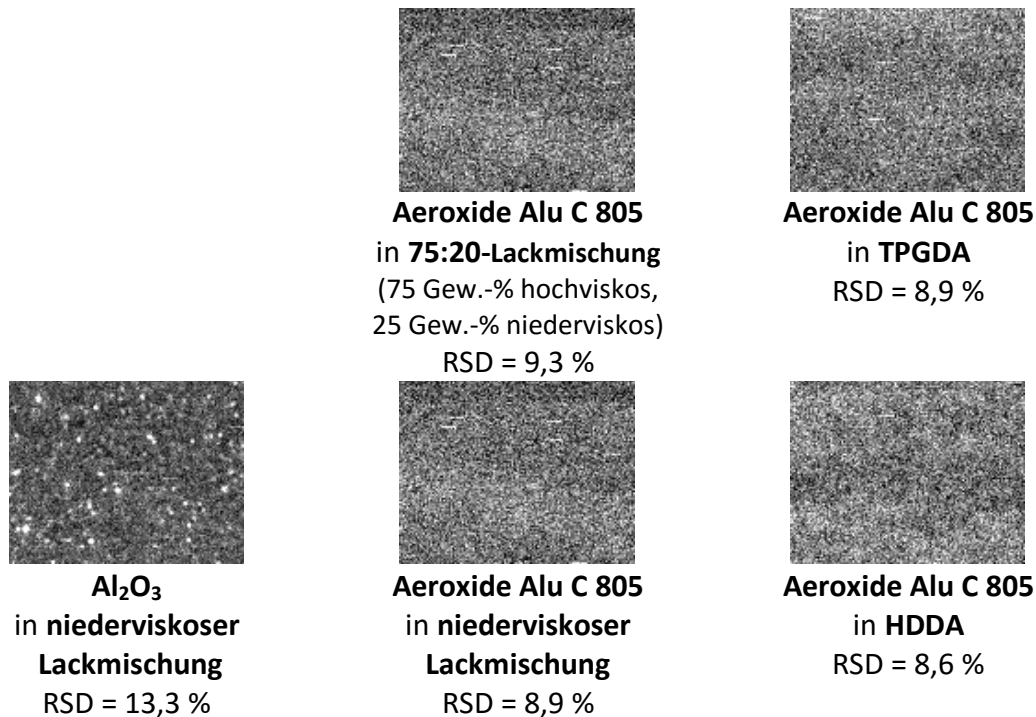


Abb. 7.3: μ -RFA-Elementverteilungsbilder und RSD der Graustufenverteilungen der Schichtsysteme mit verschiedenen Al-haltigen Füllstoffen und für die Konzentrate verwendeten Trägermaterialien.

Drei weitere Proben wurden hergestellt, indem das 15 Gew.-% Füllstoff enthaltende Konzentrat nicht wie sonst üblich auf Basis der niederviskosen Lackmischung, sondern in den Trägermaterialien TPGDA bzw. HDDA oder einer Lackmischung, die bereits das gleiche Verhältnis von niederviskosem zu hochviskosem Lack wie die Endmischung aufweist, angesetzt wurde. Die Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen zeigen hier ähnliche Werte auf, wobei die relative Standardabweichung der Probe mit dem Konzentrat in der 75:25-Lackmischung mit 9,3 % den höchsten Betrag aufweist. Als Grund hierfür sind die unterschiedlichen Viskositäten zu nennen. Der niederviskose Glanzlack 4982700002 (Fa. SCHEKOLIN AG, Liechtenstein) besitzt bei Raumtemperatur eine Viskosität von 40 mPa·s. Die Mischung aus 75 Gew.-% hochviskosem Glanzlack 54004 und 25 Gew.-% niederviskosem Glanzlack 4982700002 besitzt demgegenüber eine Viskosität von ca. 1022 mPa·s bei Raumtemperatur. Dies führt zu einer schlechteren Dispergierbarkeit und demzufolge zu einer inhomogeneren Verteilung des Analyten bzw. des Füllstoffes im Polymersystem.

TPGDA und HDDA sind mit ca. 10–15 mPa·s bzw. 9 mPa·s noch niederviskoser als die niederviskose Lackmischung. Die Proben, die unter Ansatz von Konzentraten aus Aeroxide Alu C 805 in diesen beiden Verbindungen präpariert wurden, weisen ebenfalls sehr gute

Homogenitäten auf. Die Polymerschicht mit Aeroxide Alu C und HDDA, welche mit 8,6 % die niedrigste der hier bestimmten relativen Standardabweichungen besitzt, wies jedoch im Gegensatz zu den anderen Proben folgendes Problem auf: Das Haftvermögen dieser Polymermischung auf dem Substrat wurde stark herabgesetzt. Die HDDA enthaltende Schicht löste sich nach erfolgter Applikation und UV-Aushärtung schon bei leichten Berührungen von der verwendeten Lackprüfkarte ab. Die Proben sind demnach wenig stabil und insbesondere das Zuschneiden in kleinere Teilstücke wird erschwert. Dieser Effekt lässt sich möglicherweise durch die Verwendung eines anderen Substrates umgehen bzw. abschwächen. Denkbar wäre es auch, die Lackmischung der Konzentrate nicht vollständig, sondern nur anteilig durch HDDA zu ersetzen.

Weitere Forschungsarbeiten können zukünftig überprüfen, ob sich nicht nur das Aeroxide Alu C 805, sondern auch weitere feste Füllstoffe sehr gut in TPGDA oder HDDA vordispergieren und anschließend in Lackmischungen einarbeiten lassen. Damit ließe sich die Homogenität der polymeren Referenzmaterialien mit hohen Gehalten auch anderer Analyten optimieren. Erstrebenswert ist dies insbesondere unter Berücksichtigung des Hintergrundes, dass nur sehr wenige Analyten kommerziell als derartige hochkonzentrierte Vordispersionen wie in den Produkten der NANOBYK-Reihe der Fa. BYK-GARDNER GMBH erhältlich sind.

8 Einbau von Farbstoffen in polymere Schichtsysteme

Bei der Schichtdickenbestimmung an polymeren Schichtsystemen tritt beim Ausmessen der einzelnen Schichtdicken der Monoschichten in Multischichtsystemen unter dem Lichtmikroskop häufig das Problem auf, dass die Grenzen der einzelnen Schichten optisch nur sehr schlecht oder gar nicht zu erkennen sind. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sich die Farben der Schichten kaum voneinander unterscheiden, was bei niedrigen Füllstoffgehalten und/oder Füllstoffen mit geringer Farbtintensität (z.B. bei Füllstoffen wie Magnesiumhydroxid und Aluminiumoxid oder auch bei den Einzelement-Ölstandards) häufig auftritt.

Eine Möglichkeit, dennoch nicht nur die Gesamtdicke eines Multischichtsystems, sondern auch die Dicke der einzelnen Schichten zu bestimmen, besteht in folgender Vorgehensweise: Bei der Präparation wird zunächst nur die erste Schicht appliziert und ausgehärtet. Vor der Applikation der zweiten Schicht wird bereits ein kleines Teilstück der Probe herausgeschnitten und für die Schichtdickenbestimmung in Epoxidharz eingebettet. Nun wird die zweite Schicht appliziert und es wird erneut vor der nächsten Applikation ein Teilstück herausgeschnitten und eingebettet. Analog wird mit allen folgenden Schichten verfahren. Am Lichtmikroskop werden dann später die Schichtdicken der ersten Schicht, der Summe der ersten und der zweiten Schicht, der Summe aus erster bis dritter Schicht usw. gemessen (siehe Abb. 8.1). Aus den Differenzen können anschließend die Schichtdicken der zweiten, der dritten und ggf. aller noch folgenden Schichten bestimmt werden.

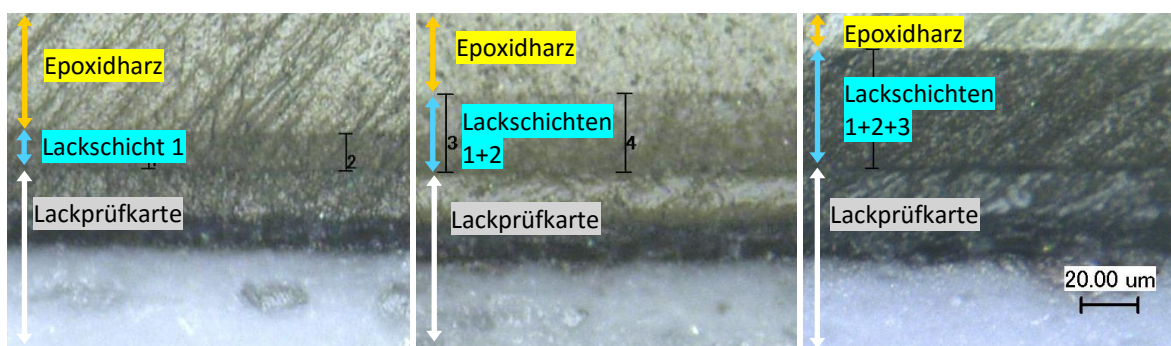


Abb. 8.1: Beispiel für digitale Lichtmikroskopaufnahmen eines in Epoxidharz eingebetteten Multischichtsystems. Erste Lackschicht mit dem Füllstoff Aluminiumoxid (links); erste und zweite Lackschicht (zweite Schicht = nur Lack ohne Füllstoff) (Mitte); erste bis dritte Lackschicht (dritte Schicht mit Aluminiumoxid) (rechts).

Dieses Vorgehen weist allerdings mehrere Nachteile auf. Zum einen erhöht es den Aufwand und den Zeitbedarf bei der Präparation der Multischichtsysteme. Weiterhin ist nicht nur das

Einbetten eines einzigen Teilstücks pro Multischichtsystem nötig, sondern wie oben erläutert einer Anzahl an Teilstücken, die der Anzahl der Einzelschichten entspricht. Jedes eingebettete Stück muss mittels Präzisionssäge zersägt werden und die Schnittkanten müssen fein geschliffen und poliert werden, was den Aufwand ebenfalls erheblich erhöht. Ein weiterer Nachteil ist die höhere Messunsicherheit bei dieser Vorgehensweise, die sich aus der Messung der Summenschichtdicken und der anschließenden Differenzbildung ergibt (siehe Kapitel 4.3.2).

Das geschilderte Problem tritt bei Multischichtsystemen, deren Einzelschichten unter dem Lichtmikroskop farblich deutlich zu unterscheiden sind, wie beispielsweise bei alternierenden Schichten aus füllstofffreiem Lack und Lack mit hohen Gehalten des farbintensiven Füllstoffes Eisen(III)-oxid, üblicherweise nicht auf. Aus diesem Grund wurde versucht, die optische Unterscheidbarkeit verschiedener Schichten mit Hilfe eines Polarisationsfilters am Lichtmikroskop zu verbessern. Dies hatte jedoch nur sehr wenig Erfolg. Eine weitere Idee war es, jede zweite Schicht eines Multischichtsystems mit einem Farbstoff einzufärben. Ein solcher Farbstoff sollte folgende Kriterien erfüllen: Seine Farbe sollte möglichst schon bei geringer Konzentration unter dem Lichtmikroskop gut erkennbar sein, er sollte gut in den Lackmischungen zu dispergieren sein, nicht flüchtig und zudem vakuumstabil sein, nicht mit den Bestandteilen der Mischungen reagieren, seine Farbe auch nach dem Aushärtevorgang beibehalten und möglichst keine Eigenschaften besitzen, die bei der späteren Anwendung der Schichtsysteme als Referenzmaterialien stören könnten. Organische Farbstoffe, die keine Metallionen enthalten, welche bei verschiedenen Festkörperelementanalytik-Messverfahren zu störenden Messsignalen führen könnten, werden bevorzugt. Es wurden einige organische Farbstoffe getestet, jedoch war der Einsatz zunächst bei keinem der Stoffe erfolgreich. Das häufigste Problem war hierbei die Entfärbung der Farbstoffe während der Bestrahlung mit UV-Licht. Beispiele für getestete Farbstoffe sind Dithizon (3-(Phenylamino)-1-phenyliminothioharnstoff), Calconcarbonsäure (3-Hydroxy-4-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthalencarbonsäure), Malachitgrün (4,4'-Bis(dimethylamino)trityliumchlorid), Methylrot (2-(4'-Dimethylamino-phenylazo)-benzoesäure) und Methylenblau (3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid).

Ein Test, bei dem 10 Gew.-% Kupfer(II)-oxid in jeder zweiten Lackschicht eines Multischichtsystems eingefügt wurden, ermöglichte zwar aufgrund der dunklen Farbe dieses Füllstoffes

die Schichtdickenbestimmung. Allerdings ist ein derart hoher Kupfergehalt für viele Anwendungszwecke der Referenzmaterialien ungeeignet. Zudem war die erzielte Homogenität dieser Schichten relativ schlecht, was den störenden Effekt noch verstärkt.

Eine besser geeignete Lösung wurde schließlich mit der Verwendung des organischen Fluoreszenzfarbstoffes Lumogen F305 gefunden. Dieser Farbstoff (Strukturformel: Abb. 8.2) emittiert Licht im sichtbaren Bereich mit einer relativ hohen Fluoreszenzausbeute (WÜRTH ET AL. 2011). Wie in Abbildung 8.3 zu erkennen, lassen sich Lackmischungen durch den Zusatz des Lumogen F305 intensiv rot färben und die Farbe ist auch in den eingebetteten Querschnitten der Proben unter dem Lichtmikroskop noch zu erkennen.

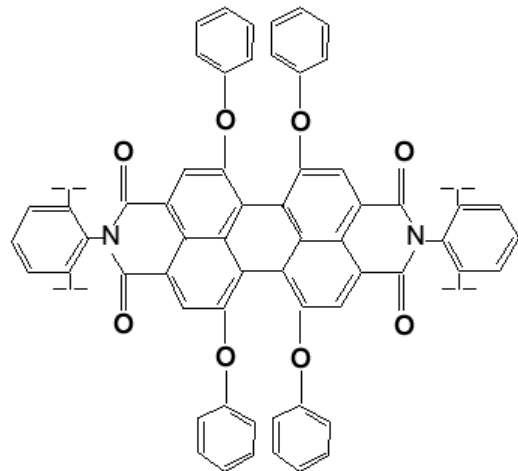


Abb. 8.2: Strukturformel des Fluoreszenzfarbstoffes Lumogen F305 (BALABAN 2013).

Auf diese Weise wird das Ausmessen aller Schichtdicken anhand eines einzigen präparierten Querschnittes auch bei Multischichtsystemen mit Einzelschichten, deren Grenzen ohne Farbstoff unter dem Lichtmikroskop nicht zu erkennen wären, ermöglicht. Somit ergibt sich nicht nur eine enorme Zeit- und Ressourcenersparnis, sondern wie bereits in Kapitel 4.3.2 belegt auch eine Reduktion der Standardabweichungen der gemessenen Schichtdicken.



Abb. 8.3: Digitale Lichtmikroskopaufnahme des Querschnittes eines in Epoxidharz eingebetteten Multischichtsystems, bei dem zwei der vier Schichten (Schicht Nr. 1 + 3) den roten Farbstoff Lumogen F305 enthalten (links). Foto einer flüssigen Lackmischung, die den roten Farbstoff Lumogen F305 enthält (rechts).

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden diverse polymere Ein- und Mehrschichtsysteme mit definierten Elementgehalten präpariert und charakterisiert. Hintergrund ist der bestehende Bedarf an derartigen Probensystemen als Referenzmaterialien für verschiedenste röntgen- und massenspektrometrische Verfahren der Festkörperelementanalytik, wie beispielsweise μ -RFA, PIXE, NEXAFS, SIMS und LA-ICP-MS. Möglich ist dabei der Einsatz sowohl als Kalibrierstandards für quantitative Analysen an Realproben als auch für die Validierung neuer Messtechniken sowie die Optimierung von Auswertemodellen für die Quantifizierung von Analyten, zum Beispiel im Rahmen der Anwendung von Fundamentalparametermodellen.

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Anforderungen, die diese vielschichtigen Einsatzgebiete an die Referenzmaterialien stellen, wurden die Präparationsverfahren für die Herstellung der Polymerschichten in verschiedenen thematischen Teilgebieten dieser Arbeit im Hinblick auf die jeweils zu erzielenden Eigenschaften variiert und optimiert. Allen Proben ist dabei gemein, dass sie aus einer polymeren Matrix, basierend auf UV-strahlenhärtenden Lackmischungen, mit darin verteilten Metallspezies als Analyten bestehen und in Form dünner Schichten mit Schichtdicken im ein- bis zweistelligen Mikrometer-Bereich präpariert wurden. Der Präparation folgte stets eine eingehende Charakterisierung unter Einsatz verschiedener Analysemethoden zur Konzentrationsbestimmung, Schichtdickenmessung und orts aufgelösten Analyse der Elementverteilung.

In Kapitel 3 wurde die Präparation und Charakterisierung silberhaltiger polymerer Einzelschichten beschrieben. Ziel war eine möglichst homogene Verteilung verschiedener Silbergehalte im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - und Gew.-%-Bereich in den Proben. Hierfür wurden die festen Füllstoffe Silber-Nanopulver, Silber(I)-oxid und Silberchlorid sowie ein metallorganischer Silberstandard auf Ölbasis in UV-strahlenhärtenden Lackmischungen dispergiert. Mit Hilfe von Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS konnte dabei festgestellt werden, dass die erzielte Homogenität der Silberverteilung in den Proben stark variierte und bei Verwendung des Silber-Ölstandards am besten und im Gegensatz dazu bei Silberchlorid am schlechtesten war. Die metallorganischen Ölstandards eignen sich für die Präparation von Analytgehalten bis maximal ca. $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Bei höheren Silbergehalten um ca. 2 Gew.-% erwies sich das Silber-Nanopulver als der am besten geeignetste Füllstoff.

Weiterhin belegten die Homogenitätsprüfungen, dass der Einsatz einer Planetenkugelmühle mit 3 mm-Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln die homogene Dispergierung der festen Füllstoffe verbessert. Der besseren Homogenität stehen jedoch mehrere Nachteile gegenüber: Zum einen erhöht sich der Zeit- und Ressourcenaufwand hierbei deutlich. Zum anderen konnte anhand von ICP-OES-Messungen nach Mikrowellenaufschluss eindeutig belegt werden, dass der Dispergiervorgang in der Planetenkugelmühle zu Verunreinigungen der Proben mit Zirkonium und Silicium führt. Abhilfe könnten hier in Zukunft möglicherweise die Verwendung eines noch härteren Mahlbecher- und Mahlkegel-Materials (z.B. Wolframcarbid) sowie eine Reinigungsprozedur ohne die Verwendung von Quarzsand schaffen.

Zahlreiche Schichtdickenmessungen mittels digitaler Lichtmikroskopie an in Epoxidharz eingebetteten Querschnitten der Polymerschichten konnten zeigen, dass die Applikation mittels Automatischem Filmaufziehgerät zu reproduzierbaren Schichtdicken, welche unabhängig von der Art und Konzentration der Füllstoffe sowie der Dispergiermethoden sind, führt.

Für ein internationales Forschungsprojekt, das sich mit der Entwicklung bzw. Optimierung der Festkörperelementanalytik an dünnen Schichten im Zusammenhang mit Medizinprodukten beschäftigt, wurden 25 verschiedene aluminium-, eisen- und magnesiumhaltige Schichtsysteme präpariert. Im Zuge der präparativen Arbeiten wurden dabei einzelne Schritte des Präparationsverfahrens neu entwickelt, um den Anforderungen an unterschiedliche Eigenschaften der Schichtsysteme in Bezug auf Anzahl und Abfolge der Schichten, Analytelemente und deren Spezies, Analytgehalte und Homogenität gerecht zu werden. Die Qualitätsprüfung aller Proben erfolgte mittels ICP-OES, Lichtmikroskopie, LA-ICP-MS und μ -RFA. Diese belegen u.a. erneut die durch den Einsatz der Planetenkugelmühle erzielbare Homogenitätsverbesserung und zeigen zugleich auf, dass die Homogenität von einem flüssigen Aggregatzustand, einer der Matrix ähnlichen Polarität und einer kleinen Partikelgröße der Füllstoffe positiv beeinflusst wird. Für spezielle Anwendungszwecke war bei einigen Proben auch eine bewusst inhomogene Verteilung der Analyten in den Referenzmaterialien gewünscht. Auch dies konnte durch Modifikation des Präparationsverfahrens erfolgreich realisiert werden. Dies konnte an zwei ausgewählten Proben zusätzlich unter Einsatz des speziellen Verfahrens der Sekundärionenmassenspektrometrie gekoppelt mit Rastersondenmikroskopie (SIMS-SPM) belegt werden.

Eine Gegenüberstellung mehrerer Vergleichsmessungen mittels LA-ICP-MS und μ -RFA legte nahe, dass letztere für reproduzierbare Homogenitätsvergleiche an Proben wie denen in dieser Arbeit überlegen ist. Da dies vor allem mit den unterschiedlich großen Messflächen und der damit zusammenhängenden Statistik begründet werden kann, wäre zukünftig eine Verbesserung der LA-ICP-MS-Messungen möglich, indem noch größere Probenflächen in die Messung einbezogen werden. Von Bedeutung ist dies vor allem aufgrund der der μ -RFA überlegenen Empfindlichkeit und den dadurch bedingten niedrigeren Nachweisgrenzen der LA-ICP-MS.

Weitere Messungen wurden am BESSY II in Berlin durchgeführt und beinhalteten sowohl qualitative als auch quantitative RFA-Messungen unter Anregung mit Synchrotronstrahlung. Der kritische Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Konzentrationsbestimmungen mittels ICP-OES zeigte dabei jedoch auf, dass das auf Fundamentalparametern basierende quantitative Auswertemodell noch weiterem Optimierungsbedarf unterliegt.

Ferner erfolge eine Speziation der Analyten basierend auf NEXAFS-Messungen unter Einbeziehung des Vergleiches mit Referenzspektren. Die Ergebnisse zeigten, dass zwar das Magnesium in den $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -haltigen Proben wie erwartet vorliegt, es sich bei der anorganischen Aluminiumverbindung jedoch um nicht-stöchiometrisches Aluminiumoxid zu handeln scheint. Hier sollten zukünftig noch weitere Messungen erfolgen, die u.a. der Frage nachgehen, ob dies bereits auf den eingesetzten Rohstoff zutrifft oder möglicherweise auf eine chemische Reaktion des Aluminiumoxides während des Präparationsverfahrens zurückzuführen ist.

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Beantwortung der Frage, ob bei lithiumhaltigen polymeren Referenzmaterialien eine Diffusion des Lithiums innerhalb von Multischichtsystemen auftritt. Es wurden daher in regelmäßigen Zeitabständen mehrere identische Multischichtsysteme mit alternierend lithiumfreien und lithiumhaltigen Einzelschichten präpariert. Das Alter dieser Proben zum Zeitpunkt der anschließenden TOF-SIMS-Messungen variierte dabei um bis zu 429 Tage. Die Arbeiten am TOF-SIMS beinhalteten dabei zunächst die Entwicklung eines Messverfahrens unter Optimierung der Parameter für die Tiefenprofilierung der Schichtsysteme im *Dual-Beam*-Modus. Die schließlich erhaltenen Tiefenprofile der Proben konnten zeigen, dass die Signalverläufe des Lithiums sich in Abhängigkeit des Alters der Proben, das sie zum Messzeitpunkt aufwiesen, unterscheiden. Die Unterschiede

weisen eindeutig auf Diffusionseffekte hin. Veranschaulicht wurde dies darüber hinaus auch anhand des Vergleiches der aus den Messwerten gebildeten 3D-Darstellungen der Lithiumverteilung innerhalb der Multischichtsysteme.

Die nachgewiesenen Diffusionseffekte haben entscheidende Konsequenzen für die Langzeitstabilität der Proben, welche insbesondere im Hinblick auf die dauerhafte Verwendung als Referenzmaterial von Bedeutung ist. Zukünftige Forschungsarbeiten sollten sich daher damit beschäftigen, diesem Thema weiter nachzugehen. Dabei könnte geprüft werden, ob die Diffusionseffekte beispielsweise durch eine gekühlte Lagerung und/oder eine Anpassung der Ölgehalte in den unterschiedlichen Schichten vermindert werden. Ferner ist zu erwarten, dass Lithium als sehr leichtes, mobiles Ion aufgrund damit verbundener hoher Diffusionskoeffizienten besonders leicht innerhalb der Polymere diffundiert, wohingegen andere Analyten wahrscheinlich deutlich unproblematischer im Hinblick auf die Langzeitstabilität des Schichtaufbaus sind.

Ein wichtiger Aspekt, der in vorangegangenen Forschungsarbeiten bisher kaum Beachtung gefunden hatte, ist die Präparation polymerer Referenzmaterialien mit mehr als einem Analyten in einer Schicht. SCHWARTZE 2013 hatte hierbei beim Zusammenbringen zweier Füllstoffe eine Verschlechterung der Homogenität gegenüber dem getrennten Vorliegen der Analyten festgestellt. Dies kann mit der Co-Flokkulation, bei der sich zwei unterschiedliche Füllstoffe zu gemeinsamen Flokkulaten zusammenballen, begründet werden. Im Kapitel 6 dieser Arbeit wurde dieses Thema anhand von Lackmischungen mit je 2 Gew.-% Eisen und Kupfer in Form von Eisen(III)-oxid-Nanopulver und Kupfer(II)-oxid-Nanopulver näher studiert. Zunächst konnte gezeigt werden, dass auch die durch Co-Flokkulation entstehenden Inhomogenitäten durch Variationen der Dispergiertechniken beeinflusst bzw. optimiert werden können. Erstmals wurden dabei auch Füllstoffe mittels nur 500 µm großer Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln erfolgreich in den UV-strahlenhärtenden Lackmischungen dispergiert. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die Homogenität besteht in der Wahl eines Netz- und Dispergieradditives, welches den Polymeren zur Erleichterung der Dispergierung zugesetzt wird. Eine präparative Testreihe zum Vergleich zehn verschiedener Netz- und Dispergieradditive inklusive Charakterisierung u.a. mittels Aufnahme von µ-RFA-Elementverteilungsbildern brachte als Ergebnis hervor, dass das Additiv DISPERBYK-145 der Firma BYK-GARDNER GMBH (Geretsried) bei den Systemen mit Fe₂O₃ und CuO die beste Homogenität erzielt.

Es stellte sich zudem die Frage ob eine Co-Flokkulation auch bei der Verwendung von metallorganischen, ölbasierten Standards als Füllstoffen auftritt. Um dies zu beantworten, wurden Polymerschichten mit den Ölstandards der Analyten Cadmium, Nickel und Blei sowohl einzeln als auch zusammen in den Polymerschichten vorliegend präpariert. Die Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS brachten ein Ergebnis hervor, das einem der Co-Flokkulation gegenteiligen Effekt entspricht. Die Analyten waren in der Probe, in der sie alle zusammen vorlagen, am gleichmäßigsten verteilt. Die Diskussion lieferte als mögliche Erklärung, dass die Analyten hier im Gegensatz zu den festen Füllstoffen keine ungleichnamigen Oberflächenladungen aufweisen, sondern stattdessen vermutlich alle als positiv geladene Ionen vorliegen. Weiterhin könnten die in den Ölstandards vorhandenen Komplexbildner einen Einfluss auf die Homogenität haben. Durch weiterführende Analysen dieser Komplexbildner könnte dem nachgegangen werden.

Das Kapitel 7 befasst sich mit unterschiedlichen Ansätzen zur Optimierung der Homogenität Aluminiumoxid-haltiger Polymerschichten. Darunter befand sich eine Testreihe zum Vergleich unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive der Firma BYK-GARDNER GMBH (Geretsried). DISPERBYK-2009 führte hier zur besten Homogenität, kann jedoch aufgrund seines enthaltenen Anteils flüchtiger Lösemittel nur bedingt für Referenzmaterialien mit sehr exakten Analytgehalten und ausgezeichneter Stabilität auch unter Hochvakuum empfohlen werden. DISPERBYK-2155 stellt in diesen Fällen die beste Alternative dar.

Des Weiteren wurde der Einsatz kommerziell erhältlicher flüssiger Füllstoffe in Form verschiedener Trägermaterialien, in denen Aluminiumoxid bereits vordispersiert ist, getestet und bewertet. Dies führte zu einer signifikanten, mittels μ -RFA nachgewiesenen, Homogenitätsoptimierung gegenüber der direkten Einarbeitung festen Aluminiumoxides. Eine ähnlich gute Homogenität wurde ferner erzielt, indem anstelle des herkömmlichen Aluminiumoxid-Nanopulvers das Produkt Aeroxide Alu C 805 der Firma EVONIK INDUSTRIES AG (Essen) sowohl direkt in den Lackmischungen als auch zunächst in den Trägermaterialien TPGDA und HDDA angesetzt wurde. Dies entspricht den Erwartungen, da das Aeroxide Alu C 805 eine Polarität aufweist, die der Polymermatrix aufgrund der Oberflächenmodifizierung mit Octylsilan deutlich ähnlicher ist als die des unbehandelten Aluminiumoxides. Dieser Beitrag zur Erhöhung der Homogenität stellt einen vielversprechenden Ansatz für nachfolgende Forschungsarbeiten auch unter Übertragung auf andere Analyten dar.

Zum Thema Homogenität kann insgesamt festgehalten werden, dass die Präparation homogener Referenzmaterialien mit spezifischen Gehalten bestimmter Analyten in einer polymeren Matrix von einem komplexen Zusammenspiel diverser Einflussfaktoren geprägt ist. Diese müssen im Optimalfall für jedes neue Probensystem optimiert werden und können zudem auch miteinander wechselwirken. Ergebnisse dieser Dissertation sowie auch vorangegangene Forschungsarbeiten u.a. von SCHWARTZE 2013 legen anhand der Charakterisierung unterschiedlicher Probensysteme dar, dass die oftmals kritische Homogenität durch die Variation folgender Parameter bei der Probenpräparation beeinflusst werden kann:

- Wahl der Analytelemente (vgl. z.B. Kapitel 4 und SCHWARTZE 2013)
- Anzahl und Art der Füllstoffe (fest/flüssig, anorganisch/metallorganisch) (vgl. z.B. Kapitel 3, Kapitel 4, Kapitel 6 und SCHWARTZE 2013)
- Spezies bzw. Bindungsform der Analyten (vgl. z.B. Kapitel 3 und Kapitel 4)
- Massenanteil der Analyten (vgl. z.B. Kapitel 4)
- Wechselwirkungen unterschiedlicher Füllstoffe in derselben Polymermischung (vgl. Kapitel 6)
- Diffusionseffekte und Langzeitstabilität (vgl. Kapitel 5)
- Art und Dauer der Dispergierung (vgl. z.B. Kapitel 3, Kapitel 4 und Kapitel 6)
- Wahl der Additive, v.a. der Netz- und Dispergieradditive (vgl. Kapitel 6 und Kapitel 7)
- Einsatz verschiedener Trägermaterialien beim Ansatz der Lackmischungen (vgl. Kapitel 7)
- Oberflächenmodifikationen von Füllstoffen (vgl. Kapitel 7)

In einem letzten, kurzen Unterthema der vorliegenden Dissertation konnte schließlich eine Lösung für ein bei Schichtdickenmessungen an Multischichtsystemen häufig auftretendes Problem gefunden werden. Die Herausforderung bestand in der Erkennung der Schichtgrenzen unter dem Lichtmikroskop und trat insbesondere bei wenig farbintensiven und/oder gering konzentrierten Füllstoffen auf. Durch Beimischung verschiedener Farbstoffe zu den Einzelschichten wurde versucht, dies zu umgehen. Der Fluoreszenzfarbstoff Lumogen F305 erwies sich dabei schließlich als gut geeignet, da er eine ausreichend intensive, auch nach der UV-Aushärtung weiterbestehende Färbung hervorruft und zudem aufgrund seiner organischen Struktur keine Metallionen enthält, die bei vielen Anwendungen als Referenzmaterial in der Festkörperelementanalytik stören würden. Eine alternative Technik, die sich für die

nahezu zerstörungsfreie Schichtdickenbestimmung auch bei deutlich dünneren Schichten bis in den Nanometerbereich eignet, bietet beispielsweise die Profilometrie. Hiermit ist jedoch nur das Ausmessen einzelner Höhenunterschiede z.B. zwischen einem Substrat und einer daneben liegenden Einzelschicht möglich, nicht jedoch das gleichzeitige Ausmessen mehrerer Schichtdicken bei Multischichtsystemen (wie anhand der eingebetteten Querschnitte am Lichtmikroskop).

10 Literaturverzeichnis

- ABENDROTH 2013:** Abendroth, P.; Untersuchungen zur Freisetzung von Silber aus implantatgebundenen Beschichtungen; Masterarbeit; Leibniz Universität Hannover 2013.
- ALEXANDER 2009:** Alexander, J. W.; History of the medical use of silver; *Surgical Infections* **10** (2009); 289–292.
- ASHOKKUMAR & MASON 2007:** Ashokkumar, M.; Mason, T. J.; *Sonochemistry. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons Inc.; New Jersey 2007.
- ATKINS 2006:** Atkins, P. W.; de Paula, J.; *Physikalische Chemie (vierte Auflage)*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim 2006.
- BALABAN 2013:** Balaban, B.; *The role of Förster Resonance Energy Transfer in luminescent solar concentrator efficiency and color tenability*; Dissertation; University of California, Santa Cruz 2013.
- BAM 2015a:** Bundesantalt für Materialforschung und -prüfung; Zertifikat für das zertifizierte Referenzmaterial BAM-H010; www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_layer_and_surface/bam_l200e.pdf; online; zuletzt geprüft am 30.11.2015.
- BAM 2015b:** Bundesantalt für Materialforschung und -prüfung; Bericht für das zertifizierte Referenzmaterial BAM-H010; www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_layer_and_surface/bam_l200repe.pdf; online; zuletzt geprüft am 30.11.2015.
- BAM 2015c:** Bundesantalt für Materialforschung und -prüfung; *Certified Reference Materials Catalogue 2015*; www.bam.de/de/fachthemen/referenzmaterialien/referenzmaterialien_medien/referenzmaterialien_in_der_bam.pdf; online; zuletzt geprüft am 30.11.2015.
- BARTH ET AL. 2014:** Barth, N.; Hesselbach, J.; Schilde, C.; Kwade, A.; Optimierung von Easy-to-Clean-Kompositbeschichtungen mithilfe hydrophober Nanopartikel; *Chem. Ing. Tech.* **86** (2014); 287–294.
- BECKER 2007:** Becker, J. S.; *Inorganic Mass Spectrometry*; John Wiley & Sons Ltd.; Chichester 2007.

- BECKHOFF 2008:** Beckhoff, B.; Reference-free X-ray spectrometry based on metrology using synchrotron radiation; *J. Anal. At. Spectrom.* **23** (2008); 845–853.
- BECKHOFF ET AL. 2008:** Beckhoff, B.; Fliegauf, R.; Kolbe, M.; Müller, M.; Pollakowski, B.; Weser, J.; Ulm, G.; X-ray spectrometry for wafer contamination analysis and speciation as well as for reference-free nanolayer characterization; *Solid State Phenomena* **134** (2008); 277–280.
- BITTMANN ET AL. 2009:** Bittmann, B.; Hauptert, F.; Schlarb, A. K.; Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin; *Ultrasonics Sonochemistry* **16** (2009); 221–226.
- BROCK ET AL. 2000:** Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.; *Lehrbuch der Lacktechnologie, 2. Auflage*; Vincentz Verlag; Hannover 2000.
- BUBERT & JENETT 2003:** Bubert, H.; Jenett, H.; *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications*; Wiley-VCH; Dortmund 2003.
- BYK-GARDNER GMBH 2015a:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-111 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-111.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015b:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-145 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-145.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015c:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-180 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-180.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015d:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2013 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2013.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015e:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2155 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2155.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.

- BYK-GARDNER GMBH 2015f:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2118 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2118.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015g:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-108 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-108.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015h:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-161 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-161.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015i:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-167 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-167.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015j:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-9076 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-9076.php; online; zuletzt geprüft am 14.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015k:** Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2009 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2009.php; online; zuletzt geprüft am 17.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015l:** Technisches Datenblatt für das Additiv NANOBYK-3601 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/nanobyk-3601.php; online; zuletzt geprüft am 18.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015m:** Technisches Datenblatt für das Additiv NANOBYK-3602 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/nanobyk-3602.php; online; zuletzt geprüft am 18.11.2015.
- BYK-GARDNER GMBH 2015n:** Technisches Datenblatt für das Additiv NANOBYK-3610 der Fa. BYK-GARDNER GMBH, Geretsried; www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/nanobyk-3610.php; online; zuletzt geprüft am 18.11.2015.

- BYK-GARDNER GMBH 2015o:** www.byk.com/de/instrumente/produkte/download.php?doc=133; online; zuletzt geprüft am 03.12.2015.
- CAMMANN 2001:** Cammann, K.; *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*; Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg, Berlin 2001.
- CHERNOUSOVA & EPPLE 2013:** Chernousova, S.; Epple, M.; Silber als antibakterielles Agens: Ion, Nanopartikel, Metall; *Angew. Chem.* **125** (2013); 1678–1696.
- CHICHKOV ET AL. 1996:** Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F.; Tünnermann, A.; Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids; *Applied Physics A* **63** (1996); 109–115.
- CUSSLER 1997:** Cussler, E. L.; *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems (2nd ed.)*; Cambridge University Press; New York 1997.
- DIN 32645:** Deutsches Institut für Normung e.V.; *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung – DIN 32645*; Berlin 2008.
- DIN 38402 TEIL 51:** Deutsches Institut für Normung e.V.; *Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen – DIN 38402 Teil 51*; Berlin 1986.
- DIN 55943:** Deutsches Institut für Normung e.V.; *Farbmittel - Begriffe*; Berlin 2001.
- DIN EN ISO 1425:** Deutsches Institut für Normung e.V.; *Beschichtungsstoffe und Druckfarben – Bestimmung der Mahlfineinheit (Körnigkeit)*; Berlin 2013.
- DIN EN ISO 1463:** Deutsches Institut für Normung e.V.; *Metall- und Oxidschichten – Schichtdickenmessung - Mikroskopisches Verfahren*; Berlin 2004.
- DIN EN ISO 4618:** Deutsches Institut für Normung e.V.; *Beschichtungsstoffe – Begriffe*; Berlin 2015.
- DOYLE ET AL. 1994:** Doyle, M.; Fuller, T. F.; Newman, J.; The Importance of the Lithium Ion Transference Number in Lithium/Polymer Cells; *Electrochim. Acta* **39** (1994); 2073–2081.

- DREYER 2012:** Dreyer, A.; *Präparation und Charakterisierung biopolymerer Folien*; Masterarbeit; Leibniz Universität Hannover 2012.
- DRÜCKER 2015:** Drücker, H.; *Korrosionsverhalten bioresorbierbarer Magnesiumlegierungen in vitro und in vivo*; Dissertation; Hannover 2015.
- DUNCAN 2011:** Duncan, T. V.; Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors; *Journal of Colloid and Interface Science* **363** (2011); 1–24.
- ESAKA ET AL. 2004:** Esaka, F.; Watanabe, K.; Fukuyama, H.; Onodera, T.; Esaka, K. T.; Magara, M.; Sakurai, S.; Usuda, S.; Efficient Isotope Ratio Analysis of Uranium Particles in Swipe Samples by Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry and Secondary Ion Mass Spectrometry; *Journal of Nuclear Science and Technology* **41** (2004); 1027–1032.
- EURAMET 2015:** www.euramet.org/get/?tx_stag_base%5Bfile%5D=1422&tx_stag_base%5Bidentifier%5D=%252Fdocs%252FEMRP%252FJRP%252FJRP_Summaries_2012%252FIndustry_JRPs%252FFIND56_Publishable_JRP_Summary.pdf&tx_stag_base%5Baction%5D=downloadRaw&tx_stag_base%5Bcontroller%5D=Base; online; zuletzt geprüft am 04.12.2015.
- EVONIK INDUSTRIES AG 2015:** Produktbroschüre zum Produkt Aeroxide Alu C805; www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-Alu-C-805-DE.pdf; online; zuletzt geprüft am 17.11.2015.
- FALTA & MÖLLER 2010:** Falta, J.; Möller, T.; Lombi, E.; Susini, J.; *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*; Vieweg & Teubner; Wiesbaden 2010.
- FELDMANN ET AL. 1999:** Feldmann, I.; Jakubowski, N.; Stuewer, D.; Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS – Part I: Instrumental aspects and operational optimization; *Fresenius J Anal Chem* **365** (1999); 415–421.

- GILMORE & SIAH 2002:** Gilmore, I. S.; Siah, M. P.; Electron flood gun damage in the analysis of polymers and organics in time-of-flight SIMS; *Applied Surface Science* **187** (2002); 89–100.
- GILMORE & SIAH 2003:** Gilmore, I. S.; Siah, M. P.; Investigating the difficulty of eliminating flood gun damage in TOF-SIMS; *Applied Surface Science* **203-204** (2003); 600–604.
- GRIFFITHS 2008:** Griffiths, J.; Secondary Ion MS; *Anal. Chem.* **80** (2008); 7194–7197.
- GÜNTHER & HATTENDORF 2005:** Günther, D.; Hattendorf, B.; Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; *Trends in Analytical Chemistry* **3** (2005); 255–265.
- HÄHNER 2006:** Hähner, G.; Pollakowski, B.; Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids; *Chem. Soc. Rev.* **36** (2006); 1244–1255.
- HARE ET AL. 2009:** Hare, D.; Burger, F.; Austin, C.; Freyer, F.; Grimm, R.; Reedy, B.; Scolyer, R. A.; Thompson, J. F.; Doble, P.; Elemental bio-imaging of melanoma in lymph node biopsies; *Analyst* **134** (2009); 450–453.
- HAVELUND ET AL. 2014:** R. Havelund et al.; Electron Flood Gun Damage Effects in 3D Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging of Organics; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **25** (2014); 1565–1571.
- HERBERT & JOHNSTONE 2003:** Herbert, C. G.; Johnstone, R. A. W.; *Mass Spectrometry Basics*, CRC Press LLC; Boca Raton 2003.
- HERRMANN & REINMÜLLER 2014:** Herrmann, P.; Reinmüller, B.; *Nanotechnologie für Farben und Lacke*; Beuth Verlag GmbH; Berlin 2014.
- IKA-WERKE GMBH & Co. KG 2015:** www.ika.de/ika/pdf/flyer-catalog/201104_UTTD_Brochure_DE_screen.pdf; online; zuletzt geprüft am 04.12.2015.
- ION-TOF 2015:** [http://spectral.se/spectral.nsf/e44e3a2e41c70832c1256e8a002a23fe/3d2ca6c8ab44e209c1256e8a00343157/\\$FILE/TOF-SIMS%20INTRODUCTION%20-%202003.pdf](http://spectral.se/spectral.nsf/e44e3a2e41c70832c1256e8a002a23fe/3d2ca6c8ab44e209c1256e8a00343157/$FILE/TOF-SIMS%20INTRODUCTION%20-%202003.pdf); online; zuletzt geprüft am 10.11.2015.

- ISO-Leitfaden 30:** *Begriffe und Definitionen im Zusammenhang mit Referenzmaterialien – Deutsche Übersetzung des ISO Guide 30 "Terms and definitions used in connection with reference materials"; 1996.*
- JANI ET AL. 2013:** Jani, A. M. M.; Losic, D.; Voelcker, N. H.; Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications; *Progress in Materials Science* **58** (2013); 636-704.
- JANSSENS ET AL. 2000:** Janssens, K. H. A.; Amams, F. C. V.; Rindby, A.: *Microscopic X-ray fluorescence analysis*; Wiley; Chichester 2000.
- JOHN & VOCK 1965:** John, G.; Vock, F.; Modelluntersuchungen an einer Planetenkugelmühle; *Chemie Ingenieur Technik* **37** (1965); 411–417.
- KAO ET AL. 2006:** Kao, H.-M.; Chang, P.-C.; Chao, S.-W.; Lee, C.-H.; ^7Li NMR, ionic conductivity and self-diffusion coefficients of lithium ion and solvent of plasticized organic-inorganic hybrid electrolyte based on PPG-PEG-PPG diamine and alkoxysilanes; *Electrochim. Acta* **52** (2006); 1015–1027.
- KARLSSON ET AL. 2008:** Karlsson, H. N.; Cronholm, P.; Gustafsson, J.; Möller, L.; Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes; *Chem. Res. Toxicol.* **21** (2008); 1726–1732.
- KINDNESS ET AL. 2003:** Kindness, A.; Sekaran, C.N.; Feldmann, J.; Two-dimensional mapping of copper and zinc in liver sections by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry; *Clin. Chem.* **49** (2003); 1916–1923.
- KOLBE ET AL. 2005:** Kolbe, M.; Beckhoff, B.; Krumrey, M.; Ulm, G.; Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry; *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005) 505–510.
- LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION 2015:** www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php; online; zuletzt geprüft am 03.12.2015.
- LEHMANN 2011:** Lehmann, R.; *Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschen Silberbarren und Münzen*; Dissertation; Leibniz Universität Hannover; Hannover; 2011.

- LOMBI & SUSINI 2009:** Lombi, E.; Susini, J.; Synchrotron-based techniques for plant and soil science: opportunities, challenges and future perspectives; *Plant Soil* **320** (2009); 1–35.
- MAHONEY 2010:** Mahoney, C. M.; Cluster secondary ion mass spectrometry of polymers and related materials; *Mass Spectrometry Reviews* **29** (2010); 247–293.
- MAHONEY 2013:** Mahoney, C. M.; *Cluster secondary ion mass spectrometry: principles and applications*; John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, New Jersey 2013.
- MALMBERG & NYGREN 2008:** Melmberg, P.; Nygren, H.; Methods for the Analysis of the Composition of Bone Tissue, with a Focus on Imaging Mass Spectrometry (TOF-SIMS); *Proteomics* **8** (2008); 3755–3762.
- MARGETIC ET AL. 2000:** Margetic, V.; Pakulev, A.; Stockhaus, A.; Bolshov, M.; Niemax, K.; Hergenröder, R.; A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples; *Spectrochim. Acta Part B* **55** (2000); 1771–1785.
- MARGETIC ET AL. 2001:** Margetic, V.; Bolshov, M.; Stockhaus, A.; Niemax, K.; Hergenröder, R.; Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation; *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001); 616–621.
- MOHAMED 2013:** Mohamed, T.; *Polymere Schichtsysteme mit definierten Magnesium-, Aluminium- und Eisengehalten*; Masterarbeit; Leibniz Universität Hannover 2015.
- MORAVEJ & MANTOVANI 2011:** Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities; *Int. J. Mol. Sci.* **12** (2011); 4250–4270.
- MÜLLER & POTH 2003:** Müller, B.; Poth, U.; *Lackformulierung und Lackrezeptur - Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*; Vincentz Verlag; Hannover 2003.
- MULLIN ET AL. 2011:** Mullin, S. A.; Stone, G. M.; Panday, A.; Balsara, N. P.; Salt Diffusion Coefficients in Block Copolymer Electrolytes; *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011); A619-A627.
- NANETTI 2009:** Nanetti, P.; *Lack für Einsteiger, 3. Auflage*; Vincentz Verlag; Hannover 2009.
- NIINOMI 2002:** Niinomi, M.; Recent Metallic Materials for Biomedical Applications; *Metallurgical and Materials Transactions A* **33** (2002); 477–486.

- NIST 2015:** National Institute of Standards and Technology; Zertifikat zum SRM 2569; www-s.nist.gov/srmors/certificates/view_certPDF.cfm?certificate=2569; online; zuletzt geprüft am 30.11.2015.
- OGAWA ET AL. 2013:** Ogawa, S.; Murakami, S.; Shirai, K.; Nakanishi, K.; Ohta, T.; Yagi, S.; NEXAFS Study of Air Oxidation for Mg Nanoparticle Thin Film; *Journal of Physics: Conference Series* **417** (2013); 2065.
- PACHOLSKI & WINOGRAD 1999:** Pacholski, M. L.; Winograd, N.; Imaging with Mass Spectrometry; *Chem. Rev.* **99** (1999); 2977–3005.
- PISONERO & GÜNTHER 2008:** Pisonero, J.; Günther, D.; Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Fundamentals and capabilities for depth profiling analysis; *Mass Spectrometry Reviews* **27** (2008); 609–623.
- POHL ET AL. 2004:** Pohl, M.; Hogeckamp, S.; Hoffmann, N. Q.; Schuchmann, H. P.; Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall; *Chemie Ingenieur Technik* **76** (2004); 392–396.
- POLLAKOWSKI 2011:** Pollakowski, B.; *Entwicklung und Validierung der Methode GIXRF-NEXAFS zur Analyse von tief vergrabenen Nanoschichtsystemen*; Dissertation; Berlin 2011.
- REN ET AL. 2012:** Ren, X.; Weng, L.-T.; Chan, C.-M.; Ng, K.-M.; Hollow Interior Structure of Spin-Coated Polymer Thin Films Revealed by ToF-SIMS Three-Dimensional Imaging; *Anal. Chem.* **84** (2012); 8497–8504.
- RINNE 2014:** Rinne, M.; *Charakterisierung von Ag-beschichteten Implantatoberflächen*; Masterarbeit; Leibniz Universität Hannover 2014.
- ROBERG 2014:** Roberg, R.; *Präparation und Charakterisierung silberhaltiger Polymerschichten*; Bachelorarbeit; Leibniz Universität Hannover 2014.
- SAITO ET AL. 2003:** Saito, Y.; Stephan, A. M.; Kataoka, H.; Ionic conduction mechanisms of lithium gel polymer electrolytes investigated by the conductivity and diffusion coefficient; *Solid State Ionics* **160** (2003); 149–153.

- SCHAUMANN 2011:** Schaumann, I.; *Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren*; Dissertation; Leibniz Universität Hannover 2011.
- SCHUBERT 2015:** Schubert, J. V.; *Beiträge zur Optimierung der Homogenität polymerer Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik*; Masterarbeit; Leibniz Universität Hannover 2015.
- SCHWARTZE 2013:** Schwartze, G. C.; *Polymere Ein- und Mehrschichtmaterialien für die Kalibrierung moderner festkörperspektroskopischer Messsysteme*; Dissertation; Leibniz Universität Hannover 2013.
- SCHWEDT 2008:** Schwedt, D.; *Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2. Auflage; Wiley-VCH; Weinheim 2008.
- SEMLITSCH & WILLERT 1995:** Semlitsch, M.; Willert, H.-G.; Implant materials for hip endoprostheses: old proofs and new trends; *Arch. Orthop. Trauma. Surg.* **114** (1995); 61–67.
- SHERMAN 1954:** Sherman, J.; The correlation between fluorescent X-ray intensity and chemical composition; *ASTM Spec. Tech. Publ.* **57** (1954), 27–33.
- SKOOG ET AL. 2013:** Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen*, 6. Auflage; Springer Spektrum; Berlin Heidelberg 2013.
- SOMBORN 2002:** Somborn, R.; *Pigmente und Füllstoffe*; Vincentz Verlag; Hannover 2002.
- SOMBORN 2003:** Somborn, R.; *Additive*; Vincentz Verlag; Hannover 2003.
- STÖHR 1996:** Stöhr, J.; *NEXAFS Spectroscopy*; Springer-Verlag; Berlin Heidelberg 1996.
- TANNER ET AL. 2002:** Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Bandura, D. R.; Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review; *Spectrochimica Acta Part B* **57** (2002); 1361-1452.
- TEGO 2015:** www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/de/Veroeffentlichungen/Technischer-Background/netz--und-dispergieradditive.pdf; online; zuletzt geprüft am 03.12.2015.

- THIELEKE 2013:** Thieleke, J. P.; *Entwicklung von Laserablationsstandards für die Analyse von Pflanzenproben*; Masterarbeit; Leibniz Universität Hannover 2013.
- THOMAS 2002:** Thomas, R.; A Beginner's Guide to ICP-MS: Part IX – Mass Analyzers: Collision/Reaction Cell Technology; *Spectroscopy* **17** (2002); 42–48.
- TRCERA ET AL. 2007:** Trcera, N.; Cabaret, D.; Farges, F.; Flank, A.-M.; Lagarde, P.; Rossano, S.; Mg K-Edge XANES Spectra in Crystals and Oxide Glasses: Experimental vs. Theoretical Approaches; in: Hedman, B.; Pianetta, P.; X-ray absorption fine structure – XAFS13, *AIP Conference Proceedings* **882** (2007); 226–228.
- UNIVERSITY OF SURREY 2015:** www.surrey.ac.uk/mes/files/sal/corona_discharge.pdf; online; zuletzt geprüft am 12.11.2015.
- VAN DER HEIDE 2014:** van der Heide, P.; *Secondary ion mass spectrometry: an introduction to principles and practices*; John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, New Jersey 2014.
- VANO 2015:** Vano Herrera, K.; *Untersuchung von Abbauprozessen an bioresorbierbaren Implantatmaterialien*; Dissertation; Leibniz Universität Hannover 2015.
- WALKER 2008:** Walker, A. V.; Why Is SIMS Underused in Chemical and Biological Analysis? Challenges and Opportunities; *Anal. Chem.* **80** (2008); 8865–8870.
- WINKLER 2010:** Winkler, J.; *Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen*; Vincentz Verlag; Hannover 2010.
- WIRTZ ET AL. 2012:** Wirtz, T.; Fleming, Y.; Gerard, M.; Gysin, U.; Glatzel, T.; Meyer, E.; Wegmann, U.; Maier, U.; Odriozola, A. H.; Uehli, D.;mar, M.; Mason, T. J.; Design and performance of a combined secondary ion mass spectrometry-scanning probe microscopy instrument for high sensitivity and high-resolution elemental three-dimensional analysis; *Review of Scientific Instruments* **83** (2012); 063702.
- WIRTZ ET AL. 2015:** Wirtz, T.; Philipp, P.; Audinot, J.-N.; Dowsett, D.; Eswara, S.; High-resolution high-sensitivity elemental imaging by secondary ion mass spectrometry: from traditional 2D and 3D imaging to correlative microscopy; *Nanotechnology* **26** (2015); 434001.

- WOLFF 2009:** Wolff, T.; *Referenzprobenfreie quantitative Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*; Dissertation; Technische Universität Berlin 2009.
- WOOD ET AL. 2009:** Wood, A. R.; Abel, M.-L.; Smith, P. A.; Watts, J. F.; Chemical Characterisation of the Fracture Surfaces of Polyester Resin and a Polyester-Based Nanocomposite; *Journal of Adhesion Science and Technology* **23** (2009); 689–708.
- WÜRTH ET AL. 2011:** Würth, C.; Hoffman, K.; Behnke, T.; Ohnesorge, M.; Resch-Genger, U.; Polymer- and Glass-based Fluorescence Standards for the Near Infrared (NIR) Spectral Region; *J. Fluoresc.* **21** (2011); 953–961.
- XU ET AL. 2004:** Xu, J.; Szakal, C. W.; Martin, S. E.; Peterson, B. R.; Wucher, A.; Winograd, N.; Molecule-specific imaging with mass spectrometry and a buckminsterfullerene probe: Application to characterizing solid-phase synthesized combinatorial libraries; *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004); 3902–3909.
- XU & YAMAMOTO 2012:** Xu, I.; Yamamoto, A.; In vitro degradation of biodegradable polymer-coated magnesium under cell culture condition; *Applied Surface Science* **258** (2012); 6353–6358.
- YOSHIMURA ET AL. 2013:** Yoshimura, T.; Tamenori, Y.; Iwasaki, N.; Hasegawa, H.; Suzuki, A.; Kawahata, H.; Magnesium K-edge XANES spectroscopy of geological standards; *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013); 734–740.
- ZORIY ET AL. 2008:** Zoriy, M. V.; Dehnhardt, M.; Matusch, A.; Becker, J. S.; Comparative imaging of P, S, Fe, Cu, Zn and C in thin sections of rat brain tumor as well as control tissues by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; *Spectrochimica Acta Part B* **63** (2008); 375–382.

11 Anhang

11.1 Abkürzungsverzeichnis

3D-RFA	Dreidimensionale Röntgenfluoreszenzanalyse
AFM	Rasterkraftmikroskop(ie) (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
Ag-NP	Silber-Nanopulver
ASE-M	Acetessigester-Aluminium-di-sec-butoxid-Komplex, engl. <i>aluminum di-sec-butoxide acetoacetic ester chelate</i>
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BG	Bestimmungsgrenze
Fa.	Firma
Gew.-%	Gewichtsprozent
GCIB	Gasclusterionenquelle (engl. <i>gas cluster ion beam</i>)
ICP-MS	Massenspektrometrie(/-spektrometer) mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische(s) Emissionsspektroskopie(/-spektrometer) mit induktiv gekoppeltem Plasma
LA-ICP-MS	Massenspektrometrie(/-spektrometer) mit induktiv gekoppeltem Plasma gekoppelt mit Laserablation
LMIG	Flüssigmetall-Ionenquelle (engl. <i>liquid metal ion gun</i>)
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
μ-RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (engl. <i>near-edge x-ray absorption fine structure</i>) (oder XANES, engl. <i>X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i>)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NWG	Nachweisgrenze

NP	Nanopulver
OES	Optische(s) Emissionsspektrometrie(/-spektrometer)
PIXE	Partikelinduzierte Röntgenemissionsspektrometrie
PM	Planetenkugelmühle
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskop(ie) mit energiedispersiver Röntgendetektion
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSD	relative Standardabweichung (engl. <i>relative standard deviation</i>)
SD	Standardabweichung (engl. <i>standard deviation</i>)
SE	Sekundärelektronen
SI	Sekundärionen
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie(/-spektrometer)
SIMS-SPM	Sekundärionenmassenspektrometrie(/-spektrometer) gekoppelt mit Raster- sondenmikroskopie-Techniken (SPM: engl. <i>surface probe microscopy</i>)
TOF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie(/-spektrometer) (TOF: engl. <i>time of flight</i>)
UV	Ultraviolett
VB	Vertrauensbereich

11.2 Weitere Tabellen und Messdaten

Tab. 11.1: Messparameter der Messungen am ICP-OES SPECTRO ARCOS

Parameter	Einstellung
Plasmaleistung	1400 W
Kühlgasflussgeschwindigkeit	12 l·min ⁻¹
Hilfsgasflussgeschwindigkeit	1 l·min ⁻¹
Zerstäubergasflussgeschwindigkeit	0,79 l·min ⁻¹

Tab. 11.2: Für die semiquantitative Analyse der Verunreinigungen in den silberhaltigen Polymerstandards mittels ICP-OES verwendete ICP-Einzelementstandards

Element	verwendete ICP-Einzelementstandardlösungen	
	Analytgehalt / mg·l ⁻¹	Hersteller
Cr	1000	SPEX CERTIPREP LTD., Stanmole, Großbritannien
P	1000 ± 2	CARL ROTH GMBH & Co. KG, Karlsruhe
S	Sulfat: 1001 ± 2	MERCK KGAA, Darmstadt
Sb	1000 ± 2	MERCK KGAA, Darmstadt
Si	1001 ± 2	MERCK KGAA, Darmstadt
Y	1000	SPEX CERTIPREP LTD., Stanmole, Großbritannien
Zr	1000	SPEX CERTIPREP LTD., Stanmole, Großbritannien

Tab. 11.3: Elementgehalte der acht äquidistanten Kalibrierlösungen (sowie die dafür verwendeten ICP-Einzelementstandards) für die Bestimmung der Elemente Cr, P, S, Si und Zr in den silberhaltigen Polymerstandards mittels ICP-OES

Element	Kalibrierbereich / mg·kg ⁻¹	verwendete ICP-Einzelementstandardlösungen	
		Analytgehalt / mg·l ⁻¹	Hersteller
Cr	0,01 – 0,18	1000	SPEX CERTIPREP LTD., Stanmole, Großbritannien
P	0,09 – 1,36	1000 ± 2	CARL ROTH GMBH & Co. KG, Karlsruhe
S	0,05 – 0,72	Sulfat: 1001 ± 2	MERCK KGAA, Darmstadt
Si	0,41 – 6,32	1001 ± 2	MERCK KGAA, Darmstadt
Zr	0,01 – 0,23	1000	SPEX CERTIPREP LTD., Stanmole, Großbritannien

Tab. 11.4: Weitere mittels ICP-OES bestimmte Elementgehalte mit dazugehörigen Vertrauensbereichen (VB) in den Lackformulierungen für die silberhaltigen Polymerschichten

Probe	$w(\text{Ag})_{\text{Soll}}$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$(w(\text{Elemente})_{\text{gemessen}} \pm \text{VB}) / \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					
		Ag	Cr	P	S	Si	Zr
Blindprobe 07.03.2014	0	< NWG	< NWG	$50,3 \pm 1,9$	< NWG	< NWG	< NWG
Blindprobe 14.03.2014	0	< NWG	< NWG	$14,3 \pm 2,0$	< NWG	< NWG	< NWG
Blindprobe 15.04.2014	0	< NWG	< NWG	*	< NWG	< NWG	< NWG
Glanzlack hochviskos	0	< NWG	$33,84 \pm 0,54$	*	$61,0 \pm 1,0$	< NWG	< NWG
Glanzlack niederviskos	0	< NWG	< NWG	*	$94,4 \pm 1,2$	< NWG	< NWG
AgCl 2 Gew.-% Ag vor PM	20000	1271 ± 393	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
Ag-NP 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Ag vor PM	200	$187,9 \pm 3,4$	$21,0 \pm 0,56$	$136,1 \pm 7,1$	$70,8 \pm 0,8$	$663,5 \pm 8,7$	< NWG
Ag₂O 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vor PM	200	$106,0 \pm 3,7$	$21,41 \pm 0,37$	$132,6 \pm 7,5$	$72,2 \pm 0,8$	$602,1 \pm 9,1$	< NWG
AgCl 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ vor PM	200	$122,6 \pm 3,7$	$21,74 \pm 0,38$	$78,3 \pm 7,9$	$72,1 \pm 0,9$	$665,0 \pm 9,2$	< NWG

*: nachgewiesen, jedoch < BG.

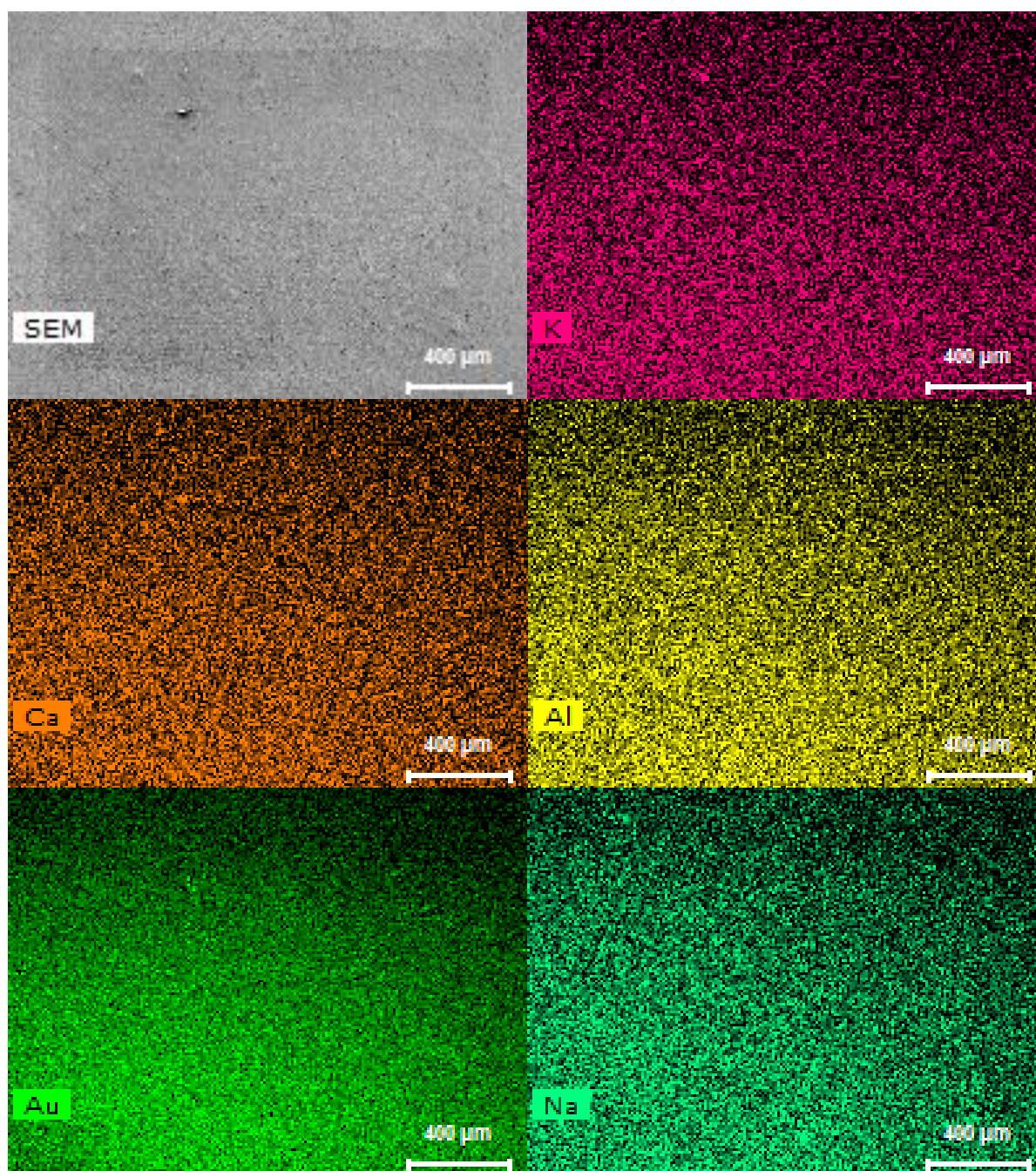


Abb. 11.1: REM-EDX-Messung der mit Gold besputterten silberhaltigen Polymerschicht „Ag₂O 2 Gew.-% Ag, nach PM“, Messzeit 5026 s, Anregungsspannung 10 keV, Elementverteilungsaufnahmen über 2 μm x 1,5 μm, Vergrößerung 1000x. SE-Bild (links oben) bzw. Elementverteilungsbilder der Elemente Kalium, Calcium, Aluminium, Gold und Natrium.

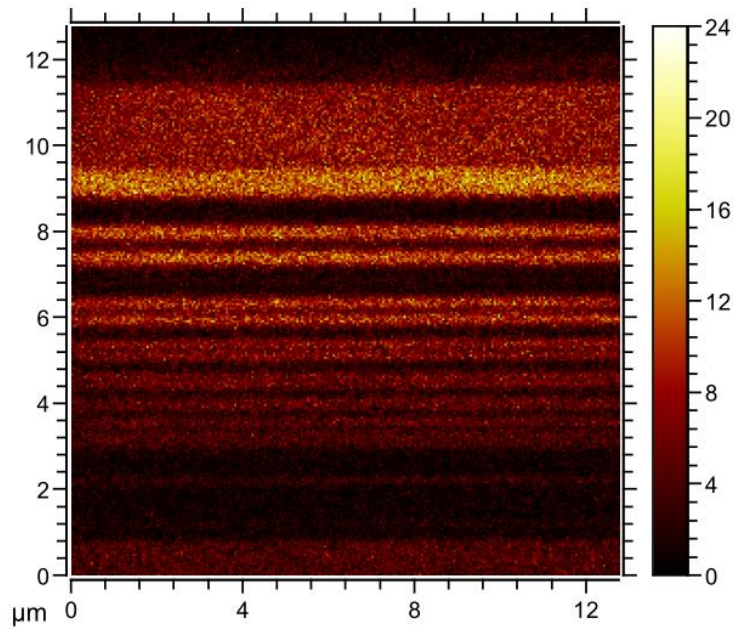


Abb. 11.2: Beispiel eines Sekundärionenbildes des Ions $^{27}\text{Al}^+$, gemessen an dem zertifizierten Referenzmaterial Bam-L200 zur Überprüfung der erreichten lateralen Auflösung des TOF-SIMS.

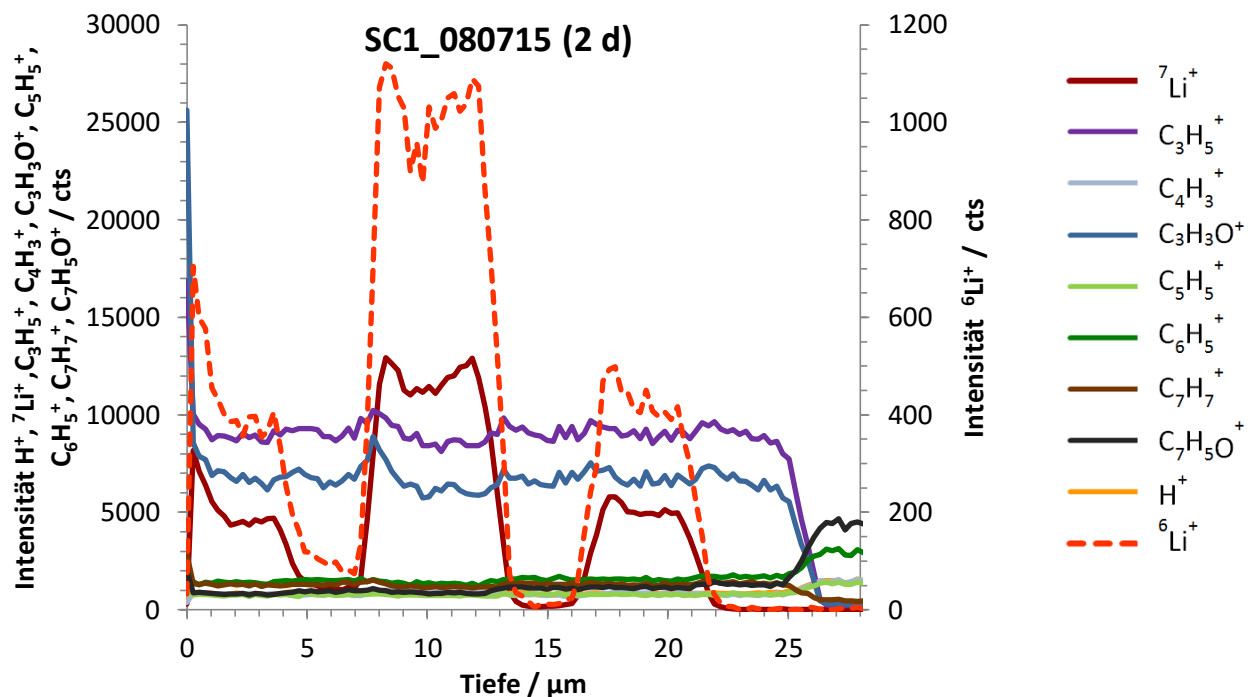


Abb. 11.3: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_080715. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

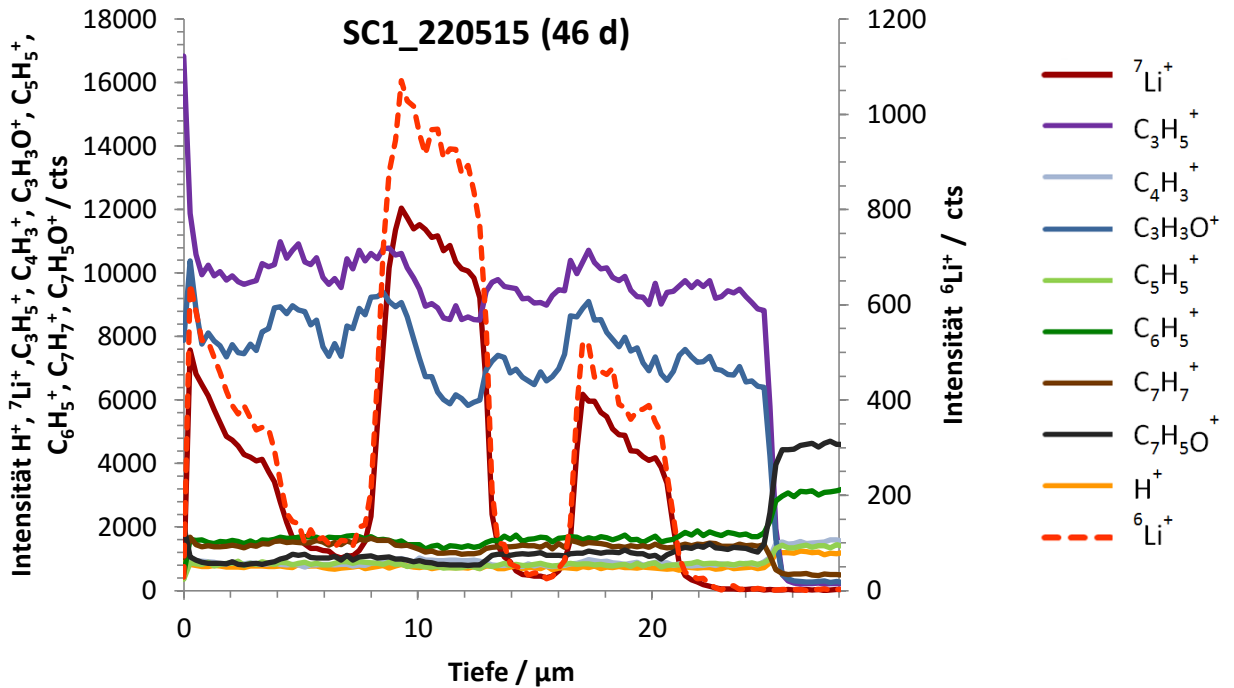


Abb. 11.4: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_220515. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi⁺ 30 keV, 100 x100 μm², 256x256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, 500 x 500 μm², Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

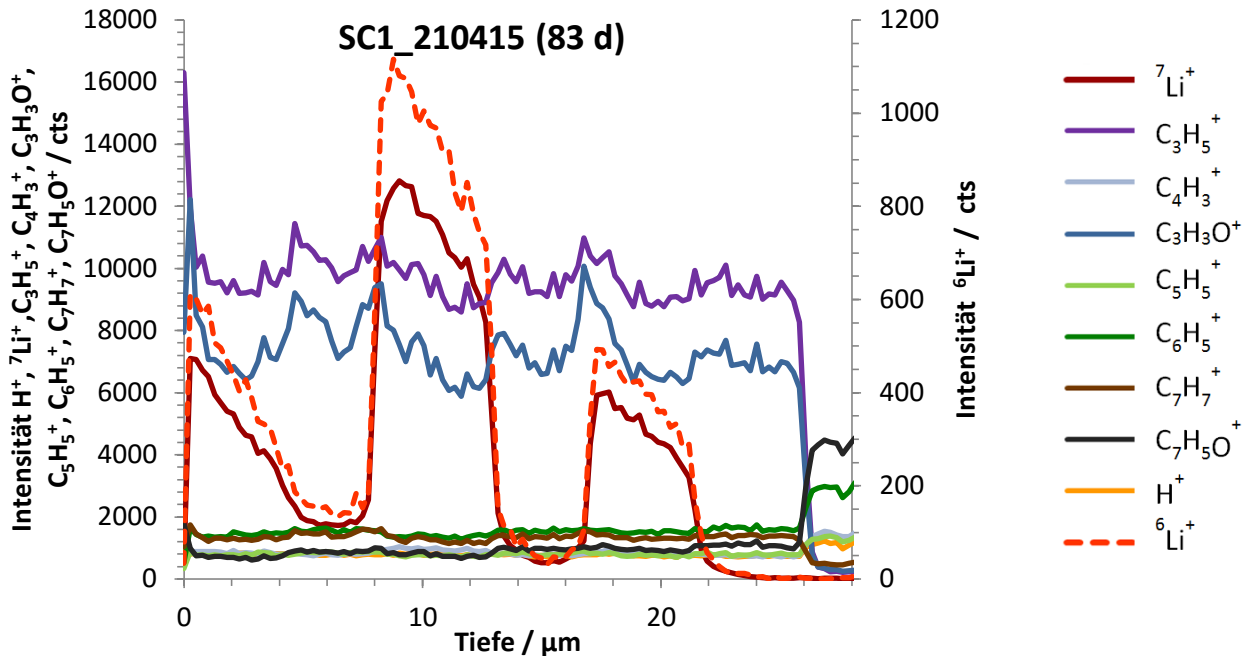


Abb. 11.5: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_210415. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi⁺ 30 keV, 100 x100 μm², 256x256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, 500 x 500 μm², Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

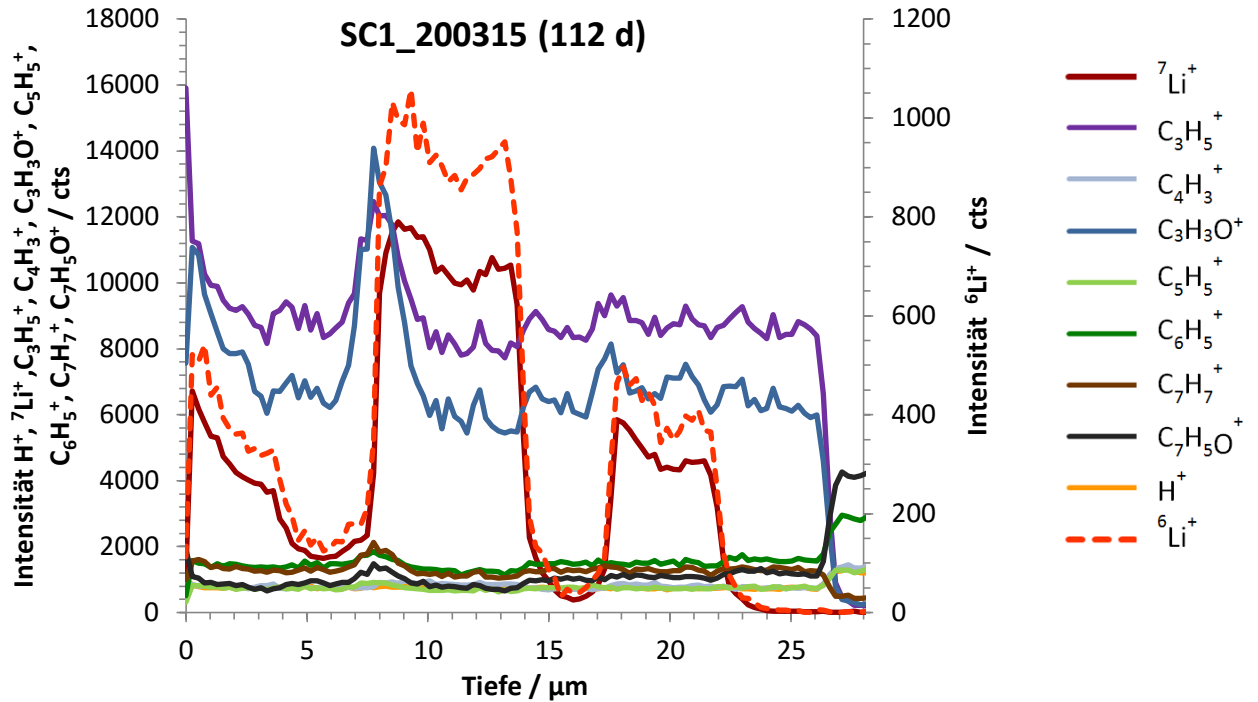


Abb. 11.6: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_200315. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

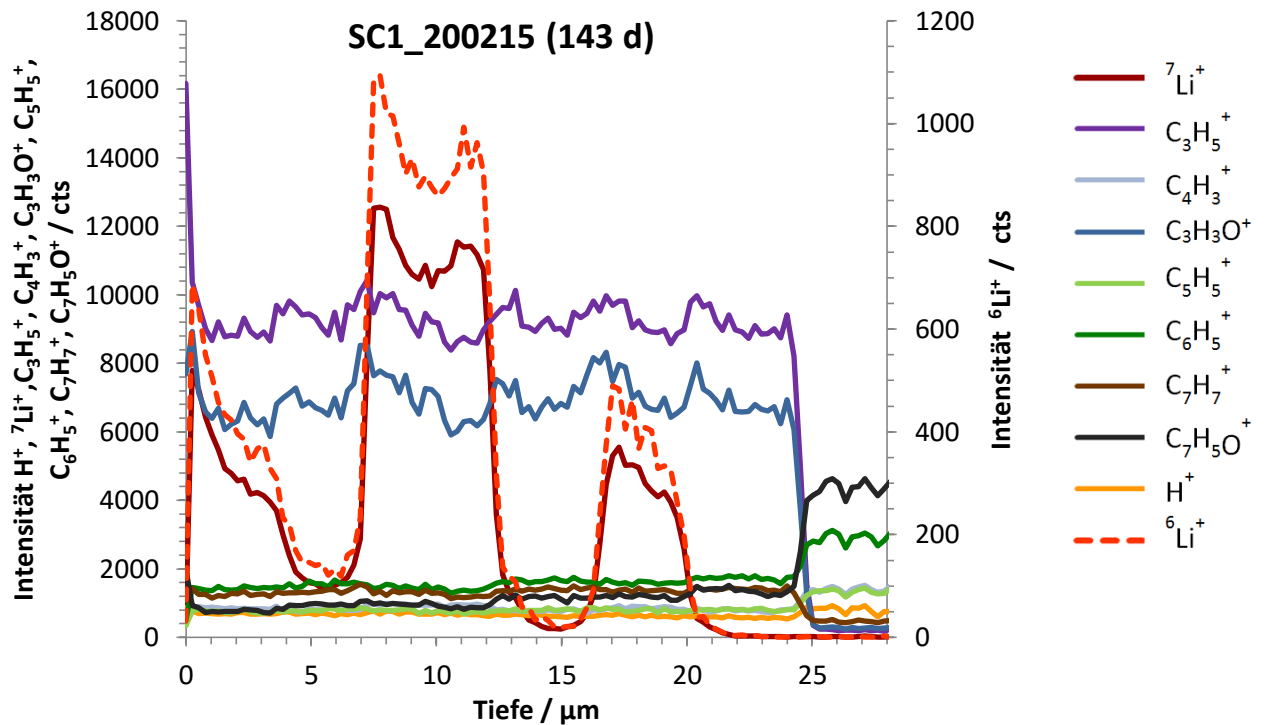


Abb. 11.7: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_200215. TOF-SIMS⁵, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

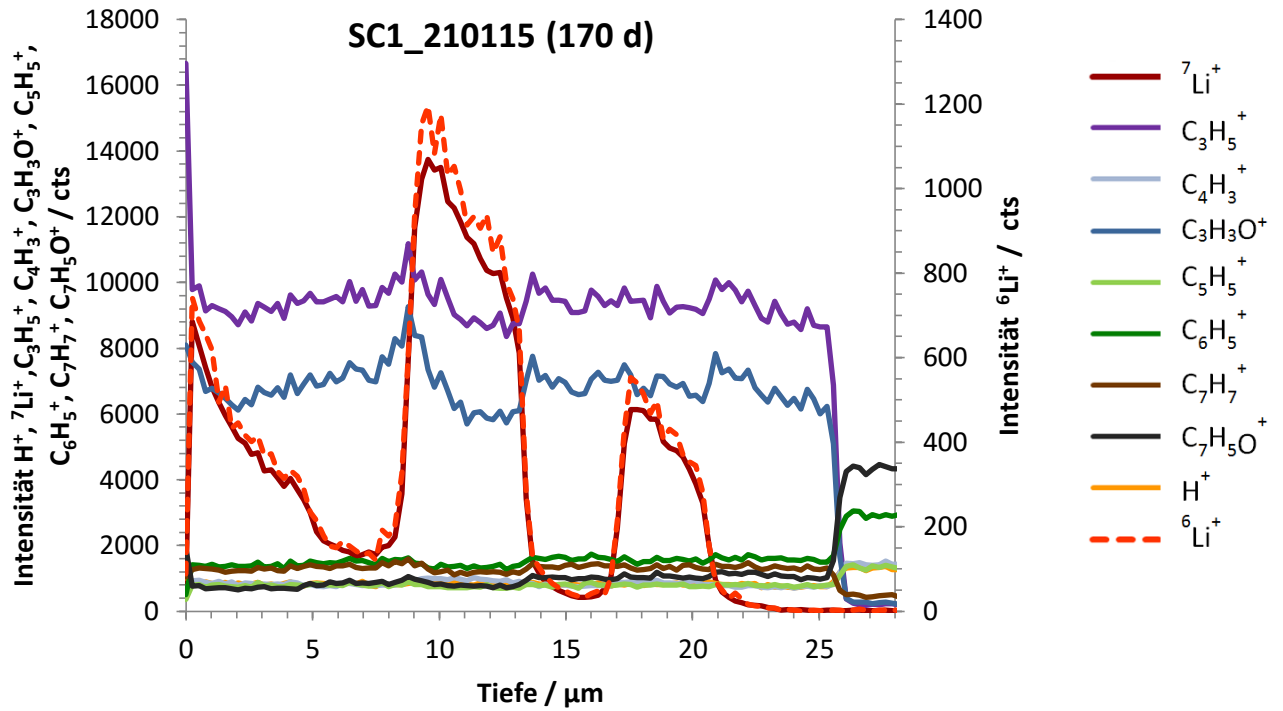


Abb. 11.8: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_210115. TOF-SIMS5, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu m^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu m^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

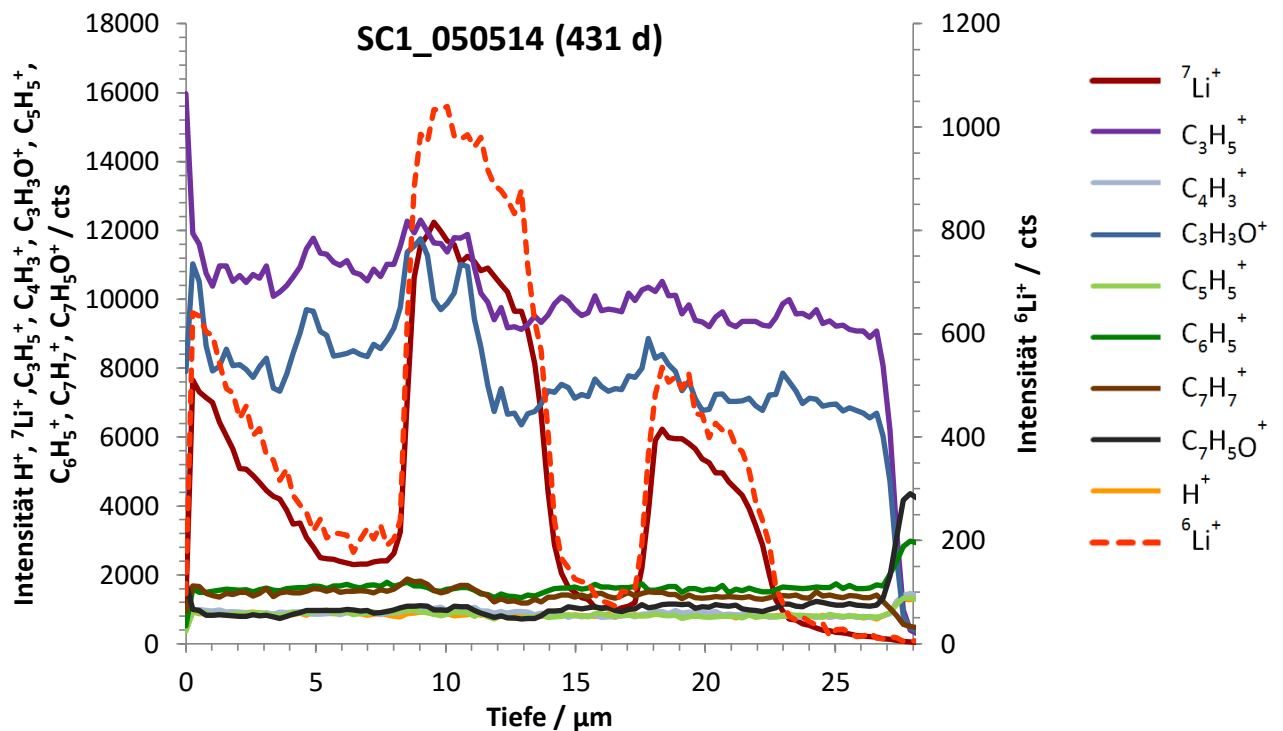
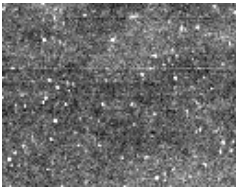
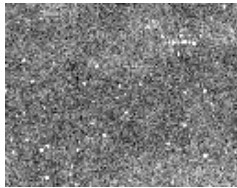
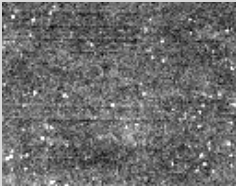
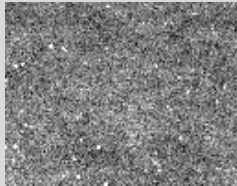
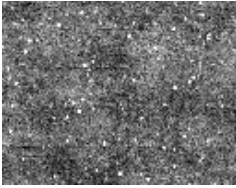









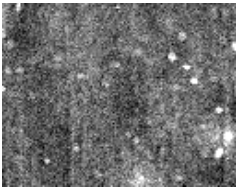
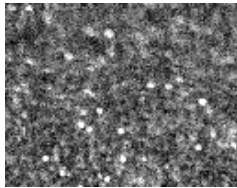

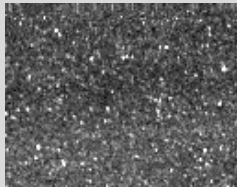
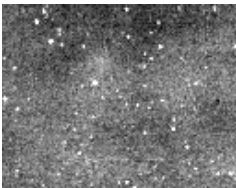
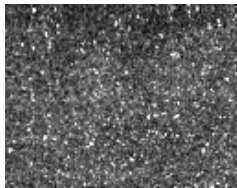
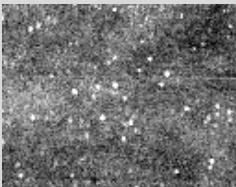
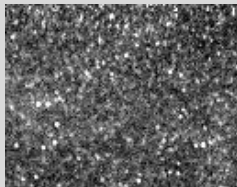
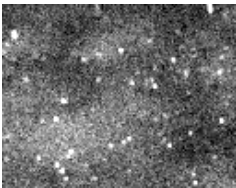
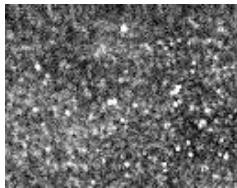
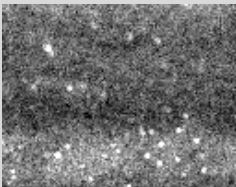
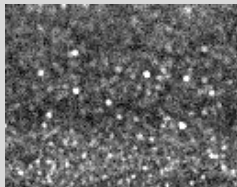
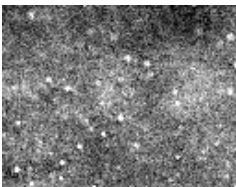
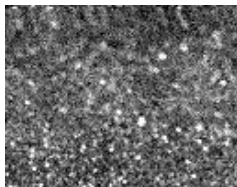


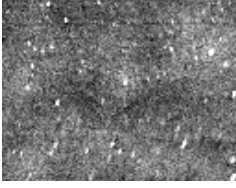



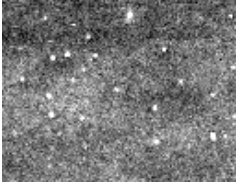
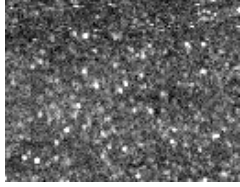
Abb. 11.9: Tiefenprofil des lithiumhaltigen Multischichtsystems SC1_050514. TOF-SIMS5, positive Polarität, Dual-Beam-Modus; PI-Strahl Bi^+ 30 keV, $100 \times 100 \mu m^2$, 256×256 Pixel, 0,26 pA (gepulst); Sputter-Strahl Ar-Clusterquelle (GCIB), 20 keV, $500 \times 500 \mu m^2$, Clustergröße 1500, 23,1 nA (gepulst); cycle time 115 μs ; random mode; 3D non-interlaced (1 shot/pixel, analyse 1 frame, sputter 28 s, pause 0,5 s), 112 Scans; Floodgun 10 V, 8,0 nA.

Tab. 11.5: μ -RFA-Elementverteilungsbilder (inkl. RSD der Graustufenverteilungen) der Schichtsysteme mit den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO in Abhängigkeit verschiedener Dispergiertechniken

Dispergiertechnik	μ -RFA-Elementverteilungsbilder	
	Fe	Cu
1.) Ultra-Turrax + Ultraschall- Sonotrode	 RSD = 8,5 %	 RSD = 10,2 %
2.) Ultra-Turrax + Ultraschall- Sonotrode; Ultra-Turrax mit Glaskugeln ($\phi = 6 \text{ mm}$)	a) Mahldauer 30 min  RSD = 8,2 %	 RSD = 10,2 %
	b) Mahldauer 60 min  RSD = 6,9 %	 RSD = 7,6 %
3.) Ultra-Turrax + Ultraschall- Sonotrode; Planetenkugel- mühle mit ZrO_2 - Mahlkugeln ($\phi = 3 \text{ mm}$)	a) Mahldauer 60 min  RSD = 5,9 %	 RSD = 7,2 %
	b) Mahldauer 120 min  RSD = 5,5 %	 RSD = 7,4 %
4.) Ultra-Turrax + Ultraschall- Sonotrode; Planetenkugel- mühle mit ZrO_2 - Mahlkugeln ($\phi = 0,5 \text{ mm}$)	a) Mahldauer 60 min  RSD = 5,3 %	 RSD = 6,8 %
	b) Mahldauer 120 min  RSD = 6,2 %	 RSD = 7,8 %

Tab. 11.6: μ -RFA-Elementverteilungsbilder (inkl. RSD der Graustufenverteilungen) der Schichtsysteme mit den Füllstoffen Fe_2O_3 und CuO in Abhängigkeit eingesetzter Netz- und Dispergieradditive

eingesetztes Netz- und Dispergieradditiv	μ -RFA-Elementverteilungsbilder	
	Fe	Cu
DISPERBYK-111	 RSD = 8,5 %	 RSD = 11,7 %
DISPERBYK-145	 RSD = 7,4 %	 RSD = 10,9 %
DISPERBYK-180	 RSD = 8,9 %	 RSD = 13,7 %
DISPERBYK-2013	 RSD = 8,2 %	 RSD = 12,8 %
DISPERBYK-2155	 RSD = 8,2 %	 RSD = 13,3 %
DISPERBYK-2118	 RSD = 8,1 %	 RSD = 14,9 %
DISPERBYK-108	 RSD = 7,1 %	 RSD = 12,2 %

eingesetztes Netz- und Dispergieradditiv	μ -RFA-Elementverteilungsbilder	
	Fe	Cu
DISPERBYK-161	 RSD = 9,2 %	 RSD = 18,5 %
DISPERBYK-167	 RSD = 9,6 %	 RSD = 18,6 %
DISPERBYK-9076	 RSD = 7,7 %	 RSD = 13,6 %

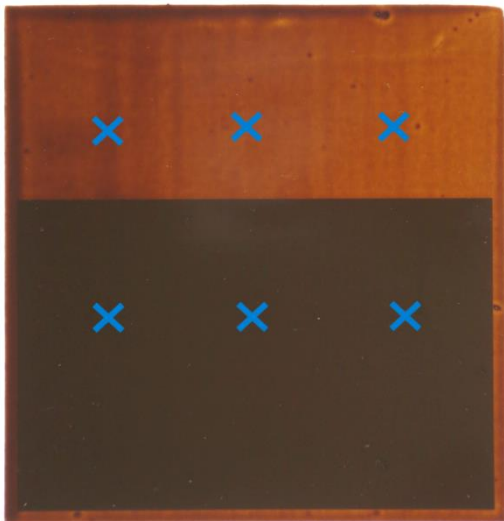


Abb. 11.10: Mit Fe_2O_3 - und CuO -haltiger Lackmischung beschichtete Lackprüfkarte mit sechs eingezeichneten Messpositionen der μ -RFA-Messungen.

Tab. 11.7: Ergebnisse der Homogenitätsprüfungen mittels LA-ICP-MS (relative Standardabweichungen aus je fünf Linienscans) an den Cd-, Ni- und Pb-haltigen Polymerschichten zur Untersuchung einer möglichen Co-Flokkulation

enthalten Analyten	relative Standardabweichung aus je 5 Linienscans (3 mm) / %										
	Cd					Ni			Pb		
	$\frac{^{110}\text{Cd}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{111}\text{Cd}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{112}\text{Cd}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{113}\text{Cd}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{114}\text{Cd}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{60}\text{Ni}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{61}\text{Ni}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{62}\text{Ni}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{13}\text{C}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{13}\text{C}}$
Cd	4,81	4,73	4,73	4,85	4,66						
Ni						5,66	5,67	5,67			
Pb									5,53	5,62	5,67
Cd + Ni + Pb	1,81	1,84	1,89	1,94	1,76	1,09	1,36	1,19	0,79	0,76	0,84

11.3 Lebenslauf

Name:	Anja Dreyer
Geburtsdatum:	15.03.1988
Geburtsort:	Neustadt am Rübenberge
Staatsangehörigkeit:	deutsch
08/1994 – 06/2007:	Schulbildung: Grundschule Heemsen, Orientierungsstufe Erichshagen, Marion-Dönhoff-Gymnasium Nienburg/Weser (Abschluss: Allgemeine Hochschulreife)
10/2007 – 10/2010:	Studium des B. Sc. Chemie, Leibniz Universität Hannover
10/2010 – 10/2012:	Studium des M. Sc. Analytik, Leibniz Universität Hannover
10/2012 – 12/2015:	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover
seit 10/2012:	Promotionsstudium, Leibniz Universität Hannover