

Hexaarylbiimidazole als alternative Photoinitiatoren für photoinitiierte Polymerisationen mit UV-LEDs

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Michael Schläpfer
geboren am 14.11.1983
in Münster

Department Chemie
Fakultät für Naturwissenschaften
der
Universität Paderborn

2020

„No matter where life takes me, find me with a smile.“

- Mac Miller -

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2013 bis Mai 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Strehmel am Institut für Lacke und Oberflächenchemie der Hochschule Niederrhein in Kooperation mit der Universität Paderborn unter der Betreuung von Prof. Dr. Wolfgang Bremser durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 29.09.2020

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Prof. Dr. Bernd Strehmel

Vorsitzender: Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

Weiteres Mitglied der
Prüfungskommission: Prof. Dr. Hans Egold

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Hexaarylbiimidazole als alternative Photoinitiatoren für photoinitierte Polymerisationen mit UV-LEDs

selbstständig verfasst und alle Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und dass ich an keiner anderen Stelle gleichzeitig eine Eröffnung des Promotionsverfahrens beantragt habe. Ferner versichere ich, dass die vorliegende Dissertation von keinem anderen Fachbereich bzw. keiner anderen Fakultät zurückgewiesen wurde.

Michael Schläpfer

Danksagung

Allen voran möchte ich Prof. Dr. Bernd Strehmel danken. Danke Bernd, für deinen unermüdlichen Einsatz vor, während und auch nach meiner Zeit in deinem Arbeitskreis! Deine Bemühungen ermöglichten mir erst, die Arbeiten für diese Dissertation durchzuführen. Du hattest stets ein offenes Ohr, sei es fachlich oder privat, und ich konnte mich immer auf deine Unterstützung verlassen. Die Zeit in deinem Arbeitskreis - inklusive der außerfachlichen Aktivitäten, die dir immer sehr wichtig waren – war eine sehr prägende für mich. Prof. Dr. Wolfgang Bremser danke ich dafür, mich als Promotionsstudenten angenommen zu haben sowie für die anregenden und informativen Zwischengespräche, die nicht nur fachlich meinen Horizont erweitert haben. Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke und Prof. Dr. Hans Egold möchte ich an dieser Stelle dafür danken, die Rollen des Vorsitzenden der Prüfungskommission sowie des dritten Prüfers übernommen zu haben. Die Versuche zur Blitzlichtphotolyse wurden von Prof. Dr. Steffen Jockusch von der Columbia University in New York durchgeführt und lieferten wertvolle Erkenntnisse zum Thema der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, weshalb ich auch ihm zu Dank verpflichtet bin. Meinen Doktoranden-Kolleginnen und -Kollegen Ceren, Yulian, Dennis, Serbest und Thomas aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Strehmel möchte ich für all ihre Unterstützung und die gemeinsame Zeit danken. Eure sympathische Art trug zur angenehmen Atmosphäre in unserem Arbeitskreis bei und gestaltete den Alltag immer sehr unterhaltsam. Mein besonderer Dank an dieser Stelle gilt Annett und Christian. Ihr habt mir bei allen Problemen und Fragestellungen stets beratend zur Seite gestanden. Die fachlichen Diskussionen mit euch waren immer sehr hilfreich, die privaten Gespräche und Aktivitäten immer sehr amüsant. Thomas und Alice aus dem Bereich Lacktechnologie, Sebastian, Pia, David, Andre, Michael und Stefan aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Veronika Strehmel sowie allen weiteren Mitarbeitern des Fachbereiches Chemie der Hochschule Niederrhein möchte ich für ihre unterstützenden Tätigkeiten danken, die alle einen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich hier Joachim Horst, der mir durch seine stets freundliche und immer kompetente Unterstützung beim Durchführen der HPLC sowie Massenspektrometrie eine große Hilfe war. Aus meinem privaten Umfeld möchte ich Vanessa an dieser Stelle danken. Du hast mich über einen langen Zeitraum während dieser Arbeit begleitet und mir vor allem in den schwierigen Phasen den Rücken gestärkt. Zum Schluss möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern sowie meinem Bruder Marius bedanken. Danke dafür, dass ihr mich die Jahre immer unterstützt und mir meinen bisherigen Lebensweg erst ermöglicht habt. Ohne euch, euren moralischen Beistand und die wundervolle Zeit zu Hause - während meiner Promotion eine unverzichtbare emotionale Stütze – wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ihr seid die Basis für all das! Euch widme ich diese Arbeit.

Kurzdarstellung

Die Kinetik und Effizienz von Photopolymerisationen mit verschiedenen HABI-Mercapto-Systemen wurden mittels Photo-DSC-Messungen untersucht und im Vergleich zu kommerziell genutzten Photoinitiatoren eingeordnet. Zur Bestrahlung dienten Quecksilberdampflampen und LEDs mit Emission im nahen UV- sowie sichtbaren Bereich. Neuartige HABIs mit erhöhter Absorption in diesem Wellenlängenbereich wurden synthetisiert. Extinktionskoeffizienten verschiedener Lophylradikale wurden mittels einer eigens entwickelten Methode erstmals beschrieben, was eine eingehende Analyse der Rekombinationskinetik inklusive der zugrunde liegenden Mechanismen ermöglichte. Sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse konnten ausgemacht werden.

Die Verknüpfung der Ergebnisse der kinetischen sowie mechanistischen Analysen ermöglichte es, bestimmte Einflussgrößen auf die Photopolymerisation zu ermitteln. Eine erhöhte Absorption im Emissionsbereich der LEDs in Kombination mit effektivem Ausbleichen sowie einer langsamen Radikalrekombination begünstigen eine effiziente Photopolymerisation.

Zur Erforschung zwischenmolekularer Wechselwirkungen wurden verschiedene HABI-Mercapto-Systeme mittels Blitzlichtphotolyse untersucht. ¹H-NMR-Messungen dienten der Aufklärung des Tautomerie-Gleichgewichts der Mercapto-Verbindungen. Eindeutige Korrelationen zwischen diesem Gleichgewicht und der Geschwindigkeit der Wechselwirkung sowie der Polymerisationsgeschwindigkeit konnten nicht ausgemacht werden.

Ein funktionalisiertes HABI konnte erfolgreich chemisch in ein Polymernetzwerk eingebaut werden, was eine lokale, lichtinduzierte Depolymerisation ermöglichte. Diese wurde mittels DMA messtechnisch verfolgt. Ferner konnten photonisch Radikale auf der Oberfläche des Polymeren erzeugt und zur Photopolymerisation einer flüssigen Beschichtung genutzt werden, was mittels Photo-DSC aufgezeichnet wurde.

Abstract

Kinetic and efficiency of photopolymerization with different HABI-Mercapto-systems were examined by Photo-DSC and compared to commercially used Photoinitiators. Mercury arc lamps and LEDs emitting in the near UV and visible range served as irradiation source. Novel HABIs exhibiting increased absorption in this wavelength area were synthesized. Extinction coefficients of different lophyl radicals were depicted for the first time by a newly developed method, enabling a detailed analysis of the recombination kinetics including the underlying mechanism. Both, steric and electronic influences were revealed.

The combination of the results of kinetic and mechanistic analysis made it possible to determine certain parameters on photopolymerization. An increased absorption in the region where the LEDs emit in combination with an effective bleaching and a slow recombination as well favors an efficient photopolymerization.

Different HABI-Mercapto-systems were analyzed via flash photolysis to explore intermolecular interactions. $^1\text{H-NMR}$ was used to get information about the tautomerism equilibrium of the mercapto compounds. There was no clear correlation between this equilibrium and the kinetics of the interactions or the photopolymerization.

A functionalized HABI was incorporated chemically into a polymer network. A local, light induced depolymerization was thereby possible and could be recorded via DMA. Furthermore, irradiation of the polymer also led to the generation of radicals on the surface of the polymer. This was used for photopolymerization of a liquid coating, which was recorded via Photo-DSC.

1. EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2. STAND DER TECHNIK	5
2.1. Möglichkeiten der Verfestigung von Oberflächenbeschichtungen zum Schutz vor Korrosion und zur optischen Aufwertung von Produkten	5
2.2. Strahlquellen für Photopolymerisation im UV-Bereich	9
2.2.1. Quecksilberdampflampen als traditionelle Lichtquellen	10
2.2.2. LEDs als eine moderne alternative für photonische Reaktionen	11
2.2.3. Kritischer Vergleich der verfügbaren Lichtquellen	13
2.3. Photoinduzierte radikalische Polymerisationen	15
2.3.1. Kinetische Betrachtungen insbesondere bei hohen Umsätzen	18
2.3.2. Möglichkeiten zur Quantifizierung photoinduzierter Polymerisationen bis zu hohen Umsätzen	22
2.3.3. Aufgabe des Initiatorsystems/Parameter	25
2.3.4. Zusammenhang zwischen reversiblen photoinduzierten Polymeraufbau und Polymerabbau	30
2.4. Photochemie der Hexaarylbiimidazole	32
2.4.1. Generierung von initiierten Radikalen mit Hexaarylbiimidazolen	32
2.4.2. Absorptionsverhalten von Hexaarylbiimidazolen	35
2.4.3. Photochemische Untersuchungen der Hexaarylbiimidazole	36
3. EXPERIMENTELLER TEIL	40
3.1. Chemikalien und Materialien	40
3.1.1. Monomere	40
3.1.2. Verwendete HABI-Derivate, kommerzielle Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindungen	42
3.1.3. Sonstige Chemikalien	44
3.2. Photochemische Untersuchungsmethoden	46
3.2.1. Optische Bestimmung der Extinktionskoeffizienten	46
3.2.2. Untersuchungen zum Ausbleichen der Photoinitiatoren bei Bestrahlung	46
3.2.3. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale mittels LC	47
3.2.4. Untersuchungen zur Rekombinationskinetik von Lophylradikalen	50
3.2.5. Kurzzeitspektroskopie	51
3.3. Weitere Untersuchungsmethoden	52
3.3.1. Untersuchungen zur Photoreaktivität der einzelnen Photoinitiatoren mittels Photo-DSC	52
3.3.2. Erzeugen der freien Filme des lichtsensiblen Polymers	54
3.3.3. DMA-Messungen zur Veränderung des mechanischen Verhaltens bei Bestrahlung	54
3.3.4. DSC-Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur der lichtsensiblen Polymere	55

3.3.5.	Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Rekombination photonisch induzierter Lophylradikale innerhalb eines lichtsensiblen Polymerfilms	56
3.3.6.	¹ H-NMR-Messungen zum Einfluss des Thiol/Thion-GGW auf die Photoreaktivität	58
3.3.7.	Messen der dynamischen Viskositäten der verwendeten Lösemittel und Monomere	58
3.3.8.	Massenspektrometrie, ¹ H-NMR-Messungen, Schmelzpunktbestimmung und Elementaranalyse zur Charakterisierung der Synthesen	59
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	60
4.1.	Neue HABI-Derivate und deren photochemische Eigenschaften im Vergleich zu kommerziellen Produkten	60
4.1.1.	Synthese	60
4.1.2.	Absorptionsverhalten der HABI-Derivate	73
4.1.2.1.	Einfluss der Substituenten auf die Lage der Absorptionsspektren	73
4.1.2.2.	Einfluss der Substituenten auf die Höhe der Extinktionskoeffizienten	77
4.1.2.3.	Absorptionsverhalten der HABIs nach Bestrahlung	79
4.1.3.	Spektrales Verhalten der generierten Lophyl-Radikale	83
4.1.4.	Kinetische Untersuchungen zur Photoinitiiierung (Rekombination)	87
4.1.4.1.	Einfluss der Struktur der Lophylradikale auf die Rekombinationskinetik	88
4.1.4.2.	Einfluss des umgebenen Mediums auf die Rekombinationskinetik	96
4.2.	Photoinduzierte radikalische Polymerisation	105
4.2.1.	Initiierung mit Hg-Lampen	106
4.2.1.1.	Einfluss der Mercaptoverbindungen	106
4.2.1.2.	Einfluss der HABI-Derivate	113
4.2.1.3.	Einfluss der Monomere	122
4.2.2.	Initiierung mit LEDs	125
4.3.	Reversibler Polymeraufbau und Polymerabbau	141
4.3.1.	Synthese von Materialien auf der Basis von Hexaarylbiimidazolen für reversiblen Polymeraufbau und Polymerabbau	141
4.3.2.	Photochemische Eigenschaften des lichtsensiblen Polymerfilms	143
4.3.3.	Änderung der mechanischen Eigenschaften des lichtsensiblen Polymerfilms bei Bestrahlung	144
4.3.4.	Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf das Rekombinationsverhalten des lichtsensiblen Polymerfilms	146
4.3.5.	Photo-DSC-Untersuchungen zur Erzeugung von Radikalen auf der Oberfläche des lichtsensiblen Polymerfilms bei Bestrahlung	148
5.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	150
6.	REFERENZEN	155
7.	ANHANG	173
7.1.	Abbildungsverzeichnis	173

7.2.	Tabellenverzeichnis	187
7.3.	Abkürzungsverzeichnis	188
7.4.	^1H -NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen	190
7.5.	Massenspektren der synthetisierten Verbindungen	200
7.6.	Geschwindigkeitskonstanten der Radikalrekombination in unterschiedlichen Medien	219

Hexaarylbiimidazole als alternative Photoinitiatoren für photoinitierte Polymerisationen mit UV-LEDs

1. Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit setzt sich mit Aufgabenstellungen der Photopolymerisation auseinander, einem Themengebiet, welches sich der Photochemie zuordnen lässt. Dies ist ein Teilbereich der Chemie, der sich mit der Wechselwirkung von Licht mit Materie und daraus resultierenden chemischen oder physikalischen Prozessen beschäftigt [WARD 09, DOUG 13] und eine Querschnittsdisziplin darstellt, welche neben der Chemie auch andere Naturwissenschaften wie Physik, Biologie, Medizin oder die Materialwissenschaften umfasst [BALZ 14, BECK 75]. Innerhalb dieses breit gefächerten Gebietes der Photochemie behandelt die Strahlenhärtung u.a. anwendungstechnische Fragestellungen zu Oberflächenbeschichtungen und stellt somit eine Verknüpfung zu den Ingenieurwissenschaften dar.

Die photonisch initiierte Polymerisation (Photopolymerisation) hat sich als eine Form der Strahlenhärtung seit einigen Jahren technisch im Bereich der Lacke, Farben und Klebstoffe etabliert [DAVI 01, GOLD 14, HOYL 90, MISC 07, PAPP 92, SCHW 07]. Bei dieser Technik wird die Energie der Photonen genutzt, um durch die Bestrahlung einer flüssig applizierten Beschichtung reaktive Spezies zu generieren, die eine chemische Verfestigung der Beschichtung bewirken [GREE 10]. Durch diese photochemische Aushärtung lassen sich sehr gute Oberflächenqualitäten wie z.B. hohe Kratzbeständigkeit oder Chemikalienresistenz erzielen [DECK 02b, GOLD 14, MUEL 09, POTH 16]. Aus anwendungstechnischer Sicht bietet die Strahlenhärtung zudem enorme ökologische wie ökonomische Vorteile im Vergleich zur konventionellen, thermisch induzierten Vernetzung durch Ofentrocknung. Zu nennen wären hier beispielsweise deutliche Energie- und Platzeinsparung durch die Substitution von Öfen durch Lichtquellen, sehr hohe Prozessgeschwindigkeiten sowie eine kaum vorhandene Lösemittlemission [GOLD 14, SCHW 07]. Diesen Vorteilen stehen jedoch auch einige Einschränkungen gegenüber. Schattenräume dreidimensionaler Objekte beispielsweise lassen sich aufgrund der hier vorherrschenden geringen Lichtintensitäten nur unzureichend aushärten. Auch die Strahlenhärtung pigmentierter Systeme oder Beschichtungen, in denen UV-Absorber eingearbeitet sind, stellt sich noch als problematisch dar [GARR 17, GROT 12, MUEL 09]. Ferner bereitet die einheitliche Aushärtung hoher Schichtdicken Probleme [PAPP 92]. Eine mögliche Lösung bietet hier das Ausbleichen des Photoinitiators [PAPP 92]. Zudem deuten sich in naher Zukunft technische Veränderungen in Bezug auf die Lichtquellen zur Bestrahlung an. Konventionelle Quecksilberdampflampen sind derzeit noch sehr weit

verbreitet, weshalb auch die meisten strahlenhärtenden Systeme auf deren Emissionsspektren eingestellt sind. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und des Umweltbewusstseins [KIYO 13, STRE 17] sowie nicht zuletzt durch rechtliche Reglementierungen [RICH 09, RICH 11] werden diese Quecksilberdampflampen jedoch mehr und mehr im Markt durch alternative Lichtquellen wie beispielsweise LEDs substituiert [WÖHR 15]. Je nach emittierter Wellenlänge und Bauweise können diese Lichtquellen jedoch u.U. deutlich geringere Intensitäten aufweisen. Strahlenhärtende Lacksysteme müssen aus diesen Gründen teilweise angepasst werden [HEAT 10a, KARL 09, KIYO 13, ZHAN 14], um auch unter den neuen Bedingungen die gewohnten Eigenschaften zu erzielen.

Aus den erwähnten Problemen bzw. Aufgabenstellungen leitete sich der erste Schwerpunkt dieser Arbeit ab: die Synthese und Charakterisierung neuartiger Photoinitiatoren. Eine bekannte Photoinitiator-Klasse, die sehr schnell und effektiv bei Bestrahlung Radikale generiert, ist die Stoffgruppe der Hexaarylbiimidazole (HABIs) [FOUA 12, SHI 06a]. Diese absorbieren jedoch meist überwiegend im UV-C-Bereich [MONR 93]. Da effiziente UV-LEDs vor allem im längerwelligen UV-A-Bereich erhältlich sind [KARL 09], sollten die neu synthetisierten HABI-Derivate eine erhöhte Absorption in diesem Wellenlängenbereich aufweisen. Hierdurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass der Photoinitiator effektiv in Radikale zerfällt und hohe Reaktivitäten erreicht werden [FOUA 10, WÖHR 98]. Eine effiziente Photopolymerisation selbst bei geringen Lichtintensitäten, beispielsweise zur Strahlenhärtung dreidimensionaler Objekte, sollte deshalb gewährleistet sein. Die Reaktivitäten der neu synthetisierten HABI-Derivate bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED wurden deshalb mit Hilfe von Photo-DSC-Messungen näher untersucht und mit denen schon bekannter HABIs sowie kommerzieller Photoinitiatoren (PI) verglichen.

Des Weiteren sollte sich die Absorption der neuen HABI-Derivate nach Möglichkeit bis in den sichtbaren Bereich erstrecken, so dass auch in diesem Wellenlängenbereich eine Strahlenhärtung realisierbar ist. Dies soll die Härtung von Systemen ermöglichen, in denen funktionelle Stoffe eingearbeitet sind, die im UV-Bereich Strahlung absorbieren, wie beispielsweise Pigmente, Füllstoffe oder UV-Absorber.

Ein effektives Ausbleichen des Photoinitiators im Emissionsbereich der Bestrahlungsquelle fördert zudem die Durchhärtung hoher Schichtdicken [PAPP 92], da die Spaltung des HABIs zu Photoprodukten führt, die kürzerwellig absorbieren. Die neu synthetisierten Derivate sollten deshalb auch diese Eigenschaft aufweisen und wurden diesbezüglich eingehender untersucht.

HABIs sind seit Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen [AHN 15, ALLO 04, CESC 71a, CESC 71b, DESS 05, HAYA 60, HAYA 63, HAYA 64a, HAYA 65, MAED 70, QIN 91, WANG 11]. Dennoch sind nicht alle Aspekte der Photochemie der HABIs eingehend untersucht worden. Insbesondere die Rekombination der bei Bestrahlung

primär gebildeten Lophylradikale bedarf einer weiteren Betrachtung [BERD 13, BERD 15, SATH 15]. Da HABIs zudem einen Co-Initiator benötigen, um eine Polymerisation zu starten [FOUA 12, MONR 93], müssen auch bimolekulare Reaktionen und Wechselwirkungen sowie deren Einflüsse auf die Photoreaktivität der Photoinitatorsysteme berücksichtigt werden [BERD 14, LALE 09].

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag deshalb auf einer eingehenden mechanistischen Betrachtung diverser HABI-Mercapto-Systeme. Von großem Interesse war hier die erwähnte Rekombinationskinetik der Lophylradikale, die eine entscheidende Rolle bzgl. der Reaktivität des HABI-Mercapto-Systems spielt [MONR 93]. Eine schnelle Rekombination kann sich negativ auf die Radikalkonzentration und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit auswirken [FOUA 12]. Mögliche Einflüsse der unterschiedlichen Substituenten an den Benzolringen der Lophylradikale sowie des umgebenen Mediums auf die Kinetik und den Mechanismus der Rekombination sollten im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden. Durch Variation der Lösemittel bzw. Monomere wurden hier nicht nur die dynamischen Viskositäten, sondern auch die Strukturen des Lösemittelkäfigs verändert. Temperaturänderungen bei der Rekombination innerhalb eines Mediums wiederum sollten zudem eine getrennte Betrachtung der Einflüsse von Viskosität und Art des Mediums ermöglichen. Auch die unterschiedlichen Mechanismen der Rekombination innerhalb und außerhalb des Lösemittelkäfigs können so separat betrachtet werden.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination ist die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Lophylradikale erforderlich [CESC 71a, STRE 09]. Für die hier untersuchten Verbindungen waren diese allerdings nicht in der Literatur beschrieben. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Radikalen durch eine Kombination von UV-VIS-Spektroskopie und ESR [SATH 15] konnte aufgrund fehlenden Equipments nicht angewendet werden, so dass im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Methode ausgearbeitet werden sollte, um die Extinktionskoeffizienten unbekannter Lophylradikale zu ermitteln. Hierzu sollte die spektroskopische Beobachtung der photonisch induzierten Radikale mit einer anschließenden Quantifizierung bestimmter Photoprodukte kombiniert werden.

Auch der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den bei Bestrahlung primär generierten Lophylradikalen und den Mercaptoverbindungen als Co-Initiator ist noch nicht abschließend verstanden. So wird sowohl über eine reine H-Abstraktion [ALLO 00, MONR 93], eine Kombination aus Elektronen- mit Protonentransfer [EATO 91, LALE 09] als auch einen alternativen Additions-Eliminierungs-Mechanismus [BERD 14] berichtet. Hier muss insbesondere der Einfluss des Tautomerie-Gleichgewichts zwischen Thion- und Thiol-Form der Mercaptoverbindung beachtet werden [BERD 14]. Da dieses Gleichgewicht zudem vom

umgebenen Medium sowie den jeweiligen Strukturen der Mercaptoverbindungen abhängig ist [BERD 14, LALE 09], kann keine generelle Aussage zur vorliegenden Form getroffen werden und jedes System muss separat untersucht werden. Deshalb sollte diese Mechanismusaufklärung auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen eine Rolle spielen. ¹H-NMR-Messungen der verschiedenen Mercaptoverbindungen im jeweiligen Medium lieferten Informationen über das jeweilige Tautomerie-Gleichgewicht der Verbindung. Mittels Blitzlichtphotolyse wurden zudem die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zwischen Lophylradikalen und unterschiedlichen Mercaptoverbindungen ermittelt. Die durch Photo-DSC-Messungen beobachteten Reaktivitäten unterschiedlicher HABI-Mercapto-Systeme in Verbindung mit diesen mechanistischen Aufklärungen sollten darüber hinaus Rückschlüsse über mögliche Einflussgrößen auf die Photoreaktivität der Systeme zulassen.

Ein letzter Aspekt dieser Arbeit sollte die alternative Nutzung eines funktionalisierten HABI-Derivats in depolymerisierenden Systemen sein. Dieses HABI-Derivat sollte chemisch in ein Polymernetzwerk eingebaut werden und so bei Bestrahlung den gegenteiligen Effekt einer Polymerisation auslösen: eine photonisch induzierte, lokale Depolymerisation des Netzwerks. Dieses Verhalten kann z.B. eine Selbstheilung beschädigter Filme durch den Stimulus Licht ermöglichen. Ferner ist ein Einsatz beim Recycling denkbar: Netzwerke werden durch Bestrahlung in lösliche, unvernetzte Materialien überführt. Auch weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser Art von Polymer sollten untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit erweitert das Wissen auf dem Gebiet der Photochemie von Hexaarylbiimidazolen um grundlegend neue Aspekte, reflektiert bekannte Theorien auf Basis neu gewonnener Erkenntnisse und zeigt innovative Anwendungsmöglichkeiten für Photoinitiatoren auf.

So werden neue, effektive Photoinitiatoren für die Strahlenhärtung mit alternativen Lichtquellen im sichtbaren Bereich präsentiert, eine neuartige Messmethode zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Lophylradikalen vorgestellt, die Extinktionskoeffizienten bekannter sowie neuer Lophylradikale erstmals beschrieben und zur quantitativen Einordnung von Rekombinationskinetiken genutzt, der Mechanismus der zwischenmolekularen Wechselwirkungen von Photo- und Co-Initiator eingehend untersucht und mit bereits veröffentlichten Theorien verglichen, mögliche Einflussgrößen auf die Photoreaktivität von HABI-Mercapto-Systemen herausgearbeitet und neuartige, alternative Anwendungsmöglichkeiten für funktionalisierte Photoinitiatoren aufgezeigt. Die Arbeit schlägt somit eine Brücke zwischen grundlegenden photochemischen Erkenntnissen zu Hexaarylbiimidazolen und deren innovativer Anwendungen in der Praxis.

2. Stand der Technik

2.1. Möglichkeiten der Verfestigung von Oberflächenbeschichtungen zum Schutz vor Korrosion und zur optischen Aufwertung von Produkten

Industrielle Produkte jeglicher Art werden heutzutage durch Beschichtungen auf ihrer Oberfläche veredelt. Den Oberflächenbeschichtungen kommen dabei im Wesentlichen zwei Bedeutungen zu: die optische Aufwertung des Produktes sowie die Funktion, diese Produkte vor äußeren Einflüssen zu schützen und somit ihren Wert zu erhalten und die Gebrauchsdauer zu verlängern [GOLD 14, NANE 13, SCHW 07]. Insbesondere metallische Wirtschaftsgüter bedürfen eines Schutzes durch Oberflächenbeschichtungen, um die Korrosion der Produkte zu verhindern [MUEL 09, SAND 11]. Der jährlich durch Korrosion verursachte wirtschaftliche Schaden wird auf ca. $2,2 \times 10^{12}$ US\$ geschätzt und entspricht damit 3% des Bruttoinlandsproduktes der wirtschaftlich entwickelten Länder [CORR 18]. Allein für Deutschland wurde die Wertsteigerung 2012 durch die Beschichtung wirtschaftlicher Güter und die damit verbundene Verlängerung des Gebrauchs sowie Attraktivitätssteigerung auf 140 Mrd.€ geschätzt [GOLD 14]. Neben der Wertsteigerung lassen sich durch die verlängerte Lebensdauer zudem Rohstoffe und Energie einsparen, was wiederum dem Umweltschutz zugutekommt [MUEL 09]. Aus volkswirtschaftlicher und ökologischer Sicht kommt Oberflächenbeschichtungen somit eine herausragende Bedeutung zu. Um ihre Funktionen voll erfüllen zu können, müssen diese meist flüssig applizierten Beschichtungen zunächst verfestigt werden. Diesen Übergang in einen festen Film ermöglichen die im Beschichtungsstoff enthaltenen Filmbildner, die in einem hohen Maße auch die anschließenden Eigenschaften der Beschichtung bestimmen [MISC 07]. Sie liegen im flüssigen Beschichtungsstoff meist in Form von Polymeren vor oder erfahren während der Verfestigung eine Umwandlung in ein Polymer [MISC 07, MISC 12b]. Prinzipiell kann die Verfestigung auf zwei Wegen erreicht werden: durch physikalische oder chemische Trocknung. Letztere wird durch Vernetzungsprozesse erzielt. Häufig laufen auch beide Prozesse parallel zueinander ab, so dass die Verfestigung oft durch eine Kombination aus physikalischer (An)Trocknung und chemischer Vernetzung erzielt wird [GOLD 14, GROT 12, MISC 12b, MUEL 09].

Kennzeichnend für die physikalische Trocknung ist, dass der Filmbildner während der Verfestigung keinerlei chemische Veränderung erfährt und dementsprechend auch keine Veränderung der Molmasse stattfindet. Die Verfestigung findet hier ausschließlich durch Lösemittelabgabe statt [GOLD 14, GROT 12]. Um dennoch eine ausreichende Festigkeit der fertigen Beschichtung zu gewährleisten, werden hier meist hochmolekulare Polymere verwendet (Molmassen von 20.000-50.000 g/mol oder höher [MISC 07]). Die dadurch bedingte schlechte Löslichkeit erfordert große Mengen an Lösemittel, wodurch bei der Applikation

dieser Systeme hohe Lösemittlemissionen anfallen und diese somit unter ökologischen Gesichtspunkten nachteilig sind. Zudem besitzen die fertigen Beschichtungen eine geringe Lösemittelbeständigkeit und können wieder in Lösung gebracht werden, da sie keine vernetzten Filme bilden [GOLD 14]. Beispiele für physikalisch trocknende Beschichtungen sind Dispersionsfarben oder Cellulosenitrat-Lacke [MISC 07]. Die physikalische Trocknung findet schon bei Raumtemperatur statt [GOLD 14], wird jedoch häufig durch eine erhöhte Temperatur beschleunigt [NANE 13, POTH 16]. Als neue Technik kommt hier, vor allem beim Offsetdruck, die Lasertrocknung zum Einsatz, wodurch sich Trocknungszeiten deutlich verkürzen lassen [BAUM 14].

Chemisch härtende Beschichtungen weisen meist eine deutlich höhere Lösemittelbeständigkeit auf. Hier wird die physikalische Antrocknung durch Lösemittelabgabe von einer chemischen Reaktion begleitet. Die eigentliche Verfestigung findet durch chemische Verknüpfungen der Filmbildner-Moleküle statt, wodurch die Molmasse im Laufe der Verfestigung zunimmt [GOLD 14, MISC 07]. Bei Verwendung höherfunktioneller Filmbildner (Funktionalität >2) entsteht so ein unlösliches Polymernetzwerk [MISC 07, POTH 16].

Da die Molmasse während der Verfestigung zunimmt, können niedermolekulare Filmbildner (Molmassen <10.000 g/mol [MISC 07]) verwendet werden als bei physikalisch trocknenden Systemen. Hierdurch sinkt der Lösemittelbedarf, so dass auch die Lösemittlemission dieser Beschichtungen geringer ist [GOLD 14, MISC 12b]. Das entstehende Polymernetzwerk ist zudem wesentlich resistenter gegenüber Lösemitteln, Chemikalien und mechanischen Beanspruchungen. Insbesondere bei stark strapazierten Oberflächen wie beispielsweise bei Automobilen haben sich deshalb die chemisch härtenden Beschichtungen durchgesetzt [MISC 07, MISC 12b]. Die chemische Vernetzung kann durch Polykondensation, Polyaddition oder Polymerisation erfolgen [POTH 16]. Bei Polykondensationen handelt es sich um relativ langsame Stufenreaktionen mit sehr hohen Aktivierungsenergien, woraus ein hoher Energieverbrauch beim Härtingsprozess resultiert [GOLD 14, MISC 07, MISC 12a]. Zudem entstehen als Nebenprodukte niedermolekulare Spaltprodukte wie beispielsweise Wasser oder niedere Alkohole [MISC 07]. Beispiele für solche Beschichtungen sind Einbrennlacke auf der Basis von OH-funktionellen Acrylaten in Kombination mit Melaminharzen als Filmbildner. Übliche Härtungstemperaturen liegen je nach Anwendung bei 120-200°C oder sogar höher [MISC 12c].

Bei der Polyaddition handelt es sich ebenfalls um eine Stufenreaktion, jedoch ohne die Bildung der niedermolekularen Spaltprodukte. Hier sind keine hohen Temperaturen erforderlich. Zum Beschleunigen der Reaktion wird dennoch häufig bei erhöhten Temperaturen (meist ca. 80°C) gehärtet [GOLD 14, MISC 12a]. Beispiele sind 2K-Klarlacke im Automobilreparaturbereich auf

der Basis von OH-funktionellen Acrylaten in Kombination mit Isocyanaten [GOLD 14, MISC 12a].

Bei Polymerisationen findet aufgrund der sehr schnell ablaufenden Kettenreaktion innerhalb weniger Sekunden eine vollständige Aushärtung der Beschichtung statt [GROT 12, MISC 12c]. Neben der kationischen hat sich vor allem die radikalische Polymerisation wegen der sehr hohen Härtungsgeschwindigkeit in der technischen Anwendung der Strahlenhärtung durchgesetzt [GOLD 14]. Als Filmbildner kommen relativ niedermolekulare Polymere mit reaktiven Doppelbindungen zum Einsatz, überwiegend Acrylate oder ungesättigte Polyester [GROT 12, POTH 16]. Der dadurch ohnehin schon niedrige Lösemittelbedarf kann durch den Einsatz von Reaktivverdünnern, welche sehr niedermolekulare Bindemittel darstellen, weiter reduziert werden. Aufgrund polymerisierbarer Doppelbindungen im Molekül werden sie beim Härtungsprozess mit in den festen Film eingebaut und nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil während der Verfestigung emittiert. Dadurch sind 100%-Systeme realisierbar, die keine Lösemittlemission mehr aufweisen [DAVI 01, GOLD 14, MUEL 09, POTH 16]. Ausgelöst wird die Vernetzung radikalisch polymerisierbarer Beschichtungen durch Initiatoren, welche thermisch oder durch Bestrahlung (photonisch) in Startradikale zerfallen und so die Kettenreaktion initiieren [FOUA 12]. Bei photonischer Generierung der Radikale spricht man von Photoinitiatoren [GOLD 14, MISC 07], der Härtungsprozess wird Photopolymerisation genannt. Vor allem diese Art der Polymerisation hat sich in Form der Strahlenhärtung technisch durchgesetzt [DAVI 01, GOLD 14, HOYL 90, MISC 07, SCHW 07]. Hierdurch lässt sich die an sich schon sehr schnelle Vernetzung nochmals beschleunigen. Bei ungesättigten Polyestern, welche häufig in Form von 2-Komponenten-Systemen in Spachtelmassen Anwendung finden, entfällt durch strahlenhärtende Systeme zudem die limitierte Verarbeitungszeit nach Mischen der beiden Komponenten [GOLD 14]. Durch Photopolymerisation verfestigte Beschichtungen weisen meist sehr hohe Oberflächenqualitäten auf und besitzen eine hohe Härte und somit Kratzbeständigkeit sowie hohe Resistenzen gegenüber Lösemitteln, Chemikalien und Hitze [DECK 02b, GOLD 14, MUEL 09, POTH 16]. Neben diesen qualitativen Vorteilen der festen Beschichtung sind es vor allem ökologische und ökonomische Vorteile während der Applikation und Verfestigung, die strahlenhärtende Beschichtungen für die industrielle Anwendung sehr attraktiv machen. Der Beschichtungsprozess stellt bei vielen Produkten immer noch die größte Emissionsquelle für organische Lösemittel dar [GOLD 14]. Durch eine ausgedehntere Anwendung strahlenhärtender 100% Systeme in bestimmten Bereichen ließen sich die innerhalb der letzten 30 Jahre schon deutlich reduzierten Lösemittlemissionen weiter verringern. Gerade im Hinblick auf gesetzliche Vorgaben wie dem Kyoto-Protokoll [GOLD 14], der Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) [GOLD 14] oder der TA-Luft [GOLD 14] können strahlenhärtende Beschichtungen umweltfreundliche Technologien wie wässrige

Systeme oder Pulverbeschichtungen sinnvoll ergänzen. In Bezug auf den Energieverbrauch zur Verfestigung ergeben sich hier für strahlenhärtende Systeme enorme zusätzliche Vorteile. Ein Aufheizen des Werkstückes oder der Beschichtung ist nicht nötig [GOLD 14, SCHW 07]. Die zur Vernetzung benötigte Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung in die zu verfestigende Beschichtung eingebracht, wobei insbesondere die energiereiche UV-Strahlung technisch genutzt wird [SCHW 07, STRE 17]. Hierdurch entfallen energieintensive Trockenöfen, sodass der Energieaufwand im Vergleich zur thermischen Härtung nur ca. 10% beträgt [GOLD 14]. Somit stellt die Strahlenhärtung eine sehr kostengünstige und umweltfreundliche Alternative zur konventionellen thermischen Härtung dar [DAVI 01, HOYL 90]. Zudem entfällt die Aufheizphase des Ofens, wodurch Anlagen zur Strahlenhärtung sehr viel schneller betriebsbereit und auch flexibler einsatzfähig sind [MISC 12c]. Außerdem benötigen sie sehr viel weniger Platz als konventionelle Trockenöfen [MISC 12c]. Gerade in großindustriellen Beschichtungsanlagen wie beispielsweise der Automobilserienlackierung ließe sich bei einem Umstieg auf die Strahlenhärtung eine Menge Platz einsparen, der in bestehenden Anlagen beispielsweise für zusätzliche Pausenräume oder Orte zur Entspannung verwendet werden kann und somit einen sozialen Nutzen schafft. Aufgrund der extrem schnellen Verfestigung der Beschichtungen durch die Strahlenhärtung lassen sich bei automatisierten Beschichtungsanlagen sehr hohe Bandgeschwindigkeiten realisieren, wodurch diese Technologie insbesondere für Industrien interessant wird, bei denen hohe Durchsätze gefordert sind [GOLD 14, MISC 12c]. Ferner können im Vergleich zur konventionellen Härtung auch thermisch empfindliche Substrate wie Holz, Plastik oder Papier zu beschichtet werden [SCHW 07].

Ein großer Nachteil der Strahlenhärtung besteht allerdings darin, dass nur jene Bereiche einer Beschichtung ausreichend gehärtet werden, die auch von Strahlung genügend hoher Intensität erreicht werden [GARR 17, GOLD 14, MISC 07]. Kompliziert geformte Werkstücke mit Schattenräumen sind deshalb nur schwer vollständig zu härten, weshalb die Strahlenhärtung u.a. beispielsweise noch nicht vollständig Einzug in die Automobilserienlackierung erhalten hat [MUEL 09, POTH 16]. Neben der Entwicklung flexibler Strahlungsquellen [GOLD 14], die durch eine erhöhte Beweglichkeit auch Schattenbereiche mit Strahlung ausreichend hoher Intensität erreichen, besteht hier die Möglichkeit, Photoinitiatoren zu entwickeln, die schon bei sehr geringer Strahlungsintensität effizient Radikale bilden [GARR 17].

Als ebenfalls problematisch erweist sich derzeit noch die Strahlenhärtung bestimmter pigmentierter Systeme, da diese teilweise UV-Strahlung absorbieren, die dann nicht mehr vollständig zur Aushärtung der Beschichtung zur Verfügung stünde [GARR 17, GROT 12, MUEL 09]. Bei der Formulierung strahlenhärtender Systeme ist es deshalb wichtig, Photoinitiatoren und Lichtquelle auf eventuell verwendete Pigmente abzustimmen und

beispielsweise Photoinitiatoren zu entwickeln, die nicht nur im UV- sondern auch im sichtbaren Bereich Strahlung absorbieren [GOLD 14, MUEL 09]. Bei Verwendung entsprechender Lichtquellen ließen sich hierdurch auch bestimmte pigmentierte Systeme mit Strahlen härten und die Vorteile dieser zukunftsweisenden Technik für weitere Anwendungen nutzen [GARR 17].

2.2. Strahlquellen für Photopolymerisation im UV-Bereich

Lichtquellen sind maßgeblich durch ihr Emissionsspektrum charakterisiert und somit durch die Verteilung der emittierten Photonen über die verschiedenen Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums [FOUA 12]. Die emittierten Photonen dringen in die applizierte Beschichtung ein, initiieren die Polymerisation und dienen somit als Reagenz bzw. Werkzeug zur Strahlenhärtung. Die Eindringtiefe ist hierbei durch das Lambert-Beer'sche Gesetz begrenzt [GARR 17]. Prinzipiell können Photopolymerisationen durch Strahlquellen initiiert werden, die im NIR- (>700nm), sichtbaren (400-700nm) oder UV-Bereich (UV-A: 320-400nm; UV-B: 290-320nm; UV-C: 190-290nm) Photonen emittieren [FOUA 12]. In der Industrie konnte sich vor allem letztgenannter Bereich in den letzten Jahrzehnten etablieren [STRE 17, DIET 04]. Gründe hierfür liegen vor allem in der Tatsache, dass die meisten organischen Chromophore im UV-Bereich absorbieren, die hohe Energie der UV-Strahlung ausreicht, um eine Vielzahl von organischen Verbindungen zu spalten und somit Radikale zu generieren, die eine Polymerisation starten können, sowie in der Verfügbarkeit von Lichtquellen, die Strahlung ausreichend hoher Intensität in diesem Bereich emittieren [ALLE 96, FOUA 12, GREE 10, LALE 15, LIGO 14, STUD 03b, SCHW 07].

Eine weitere, für die Photopolymerisation sehr wichtige Größe, anhand derer Lichtquellen bewertet, verglichen und ausgewählt werden können, ist die Intensität der Strahlung, d.h. die emittierte Leistung pro Fläche [BECK 75, SCHW 07]. Im Gegensatz zur Leistungsaufnahme der jeweiligen Lichtquelle gibt die Intensität an, welche Leistung tatsächlich auf der bestrahlten Fläche ankommt und für photochemische Prozesse genutzt werden kann. Ferner lassen sich Strahlquellen vor allem im Hinblick auf die Bandbreite der emittierten Wellenlängen unterscheiden. So gibt es Lichtquellen wie beispielsweise Quecksilberdampf lampen, die über einen sehr breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums Strahlung emittieren (polychromatisch), und solche, die nur in einem sehr engen Wellenlängenbereich (z.B. LEDs) oder sogar nur bei einer Wellenlänge (monochromatisch) emittieren (z.B. Laser). Aus ökonomischer sowie ökologischer Sicht spielt zudem die Effizienz einer Strahlquelle eine entscheidende Rolle.

Im Folgenden sollen einige zur Photopolymerisation nutzbare Lichtquellen vorgestellt und unter oben angesprochenen Aspekten miteinander verglichen werden.

2.2.1. Quecksilberdampflampen als traditionelle Lichtquellen

Klassische Lichtquellen für die Photopolymerisation, die über Jahrzehnte in der Industrie erfolgreich eingesetzt wurden und nach wie vor am meisten verbreitet sind, sind Quecksilberdampflampen [GREE 10, LIGO 14]. Hierbei gibt es verschiedene Varianten, die sich in erster Linie durch den Quecksilberdampfdruck unterscheiden: Nieder-, Mittel- oder Hochdrucklampen. Zwischen zwei Elektroden befindet sich eine Quarzglasröhre, die mit Quecksilber und einem kleinen Anteil an Argon als Zündgas gefüllt ist. Bei Anlegen einer bestimmten Mindestspannung kommt es zur Gasentladung. Gasförmiges Quecksilber wird durch beschleunigte Elektronen in verschiedene angeregte Zustände überführt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand kommt es zur Lichtemission, wobei die jeweils emittierte Wellenlänge dem Energieunterschied zwischen jeweiligem angeregtem Zustand und Grundzustand entspricht. Da die Energieniveaus nur ganz diskrete Werte annehmen können, werden Spektrallinien erzeugt und es ergibt sich somit ein für Quecksilberdampflampen typisches polychromatisches Emissionsspektrum wie am Beispiel einer Mitteldruckdampflampe in Abbildung 1 zu sehen [WÖHR 15, GREE 10, FOUA 12].

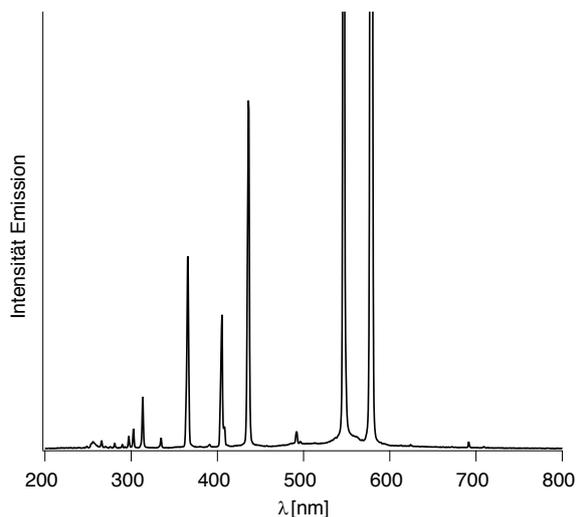


Abbildung 1: Emissionsspektrum einer Quecksilber-Mitteldruckdampflampe (aufgenommen mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics)

Das Emissionsspektrum einer Quecksilberdampflampe wird zu einem großen Teil durch den Quecksilberdampfdruck bestimmt. So emittieren Niederdruckdampflampen mit einem Innendruck von 10mbar überwiegend im UV-C-Bereich mit den charakteristischen Emissionslinien bei 185nm und 254nm [GREE 10, WÖHR 15]. In Bezug auf die technologische Nutzung spielen Niederdrucklampen bei strahlenhärtenden Systemen nur eine untergeordnete

Rolle, da ihre Strahlung u.a. aufgrund der Eigenabsorption der Filmbildner nur eine geringe Eindringtiefe aufweist [GREE 10] und bestimmte Substrate beschädigen könnte.

Am häufigsten werden heutzutage Mitteldrucklampen [GREE 10] mit einem Innendruck von 1bar [SCHW 07] eingesetzt. Diese emittieren im UV- und sichtbaren Bereich und weisen 5 charakteristische Hauptbanden bei 254nm, 313nm, 366nm, 404nm und 436nm auf [GREE 10], siehe Abbildung 1. Hinsichtlich des Einsatzes als Strahlungsquelle zur Photopolymerisation lässt sich sagen, dass die Emission im UV-C-Bereich hierbei aufgrund der geringen Eindringtiefe zu einer guten Oberflächenhärtung führt [GREE 10], die Emissionsbanden im UV-B- und vor allem UV-A-Bereich hingegen tiefer eindringen und somit die Tiefenhärtung begünstigen [GREE 10]. Hochdrucklampen mit einem Innendruck von 10bar schließlich emittieren kaum noch UV-Strahlung, sondern überwiegend Strahlung im sichtbaren, aber auch NIR-Bereich [GREE 10, WÖHR 15]. Charakteristische Emissionslinien liegen bei 405nm, 436nm, 546nm und 579nm [WÖHR 15]. Modifizieren lässt sich das Emissionsspektrum von Quecksilberdampflampen durch den Zusatz von geringen Mengen an Metallen bzw. Metallhalogeniden zum Quecksilber. So lässt sich z.B. durch den Einsatz von Eisen die Emission im mittel- bis langwelligen UV-Bereich (350-400nm), durch Gallium im nahen sichtbaren Bereich (400-500nm) erhöhen [SCHW 07, GREE 10].

Gesetzliche Vorgaben zur Beschränkung des Einsatzes von Quecksilber [RICH 11] sowie zur Verwendung energieeffizienter Techniken [RICH 09] fordern jedoch vermehrt alternative Lichtquellen zur Strahlenhärtung.

2.2.2. LEDs als eine moderne alternative für photonische Reaktionen

Seit ihrer Erfindung 1962 durch N. Holonyak und verstärkt seit der Jahrtausendwende wurde viel im Bereich der LED-Technologie geforscht und entwickelt. Insbesondere durch die enormen technischen Fortschritte der letzten Jahre sind LEDs (aus dem Angelsächsischen: Light Emitting Diodes) als eine interessante Alternative zu konventionellen Quecksilberdampflampen in den Fokus vieler Anwender auf dem Gebiet der Strahlenhärtung gerückt [GREE 10, WÖHR 15, HEAT 10a]. LEDs basieren auf dotierten Halbleitermaterialien, wobei es sich um Mischkristalle der Hauptgruppen 3 und 5 bzw. 2 und 6 handelt [WÖHR 15], beispielsweise GaN, AlN, InN oder AlGaIn (eine ausführlichere Auflistung häufig verwendeter Halbleitermaterialien findet sich in [HEAT 10a]). Je nach Dotierung entstehen so p- oder n-dotierte Halbleitermaterialien. Die n-dotierten Halbleiter besitzen einen Elektronenüberschuss, p-dotierte Halbleiter sogenannte „Löcher“ mit positiver Ladung. In LEDs werden sehr dünne Schichten von n- und p-dotierten Halbleitermaterialien übereinander aufgetragen (der genaue Herstellungsprozess von LEDs ist z.B. in [HEAT 10a] nachzulesen). Bei Anlegen einer

bestimmten Spannung kommt es innerhalb der Kontaktzone (aktiven Zone) zur Rekombination von Loch und Elektron. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von Licht emittiert. Der Energieunterschied zwischen Valenz- und Leitungsband der Halbleitermaterialien bestimmt hierbei die notwendige Spannung sowie die bei der Rekombination freiwerdende Energie und damit die Wellenlänge des emittierten Lichts. Die Höhe des Energieunterschieds und damit die exakte emittierte Wellenlänge der LED wird wiederum durch die genaue Zusammensetzung der dotierten Halbleiter bestimmt. Je nach Dotierung lassen sich so prinzipiell LEDs jeder Wellenlänge herstellen [WÖHR 15, HEAT 10a]. In dieser Funktionsweise ist auch der hauptsächliche Unterschied hinsichtlich des Emissionsverhaltens von LEDs im Vergleich zu Quecksilberdampf lampen begründet: LEDs emittieren nahezu monochromatisch, also hauptsächlich bei einer bestimmten Wellenlänge (für LEDs im UV-Bereich +/- 20nm [KIYO 13]). Einzelne LEDs, unabhängig von ihrer emittierten Wellenlänge, weisen allerdings eine relativ geringe Intensität auf, so dass für viele technische Anwendungen, und hier insbesondere zur Strahlenhärtung durch Photopolymerisation, mehrere LEDs zu LED Arrays integriert werden. Durch diese Bauweise lässt sich die Intensität von LEDs enorm steigern [HEAT 10a]. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Entwicklung von LEDs unterschiedlicher Wellenlänge sehr stark vom Gesamtmarkt abhängt und hier aufgrund der enormen Nachfrage für Displays überwiegend LEDs im sichtbaren oder langwelligen UV-Bereich gefragt sind [KARL 09].

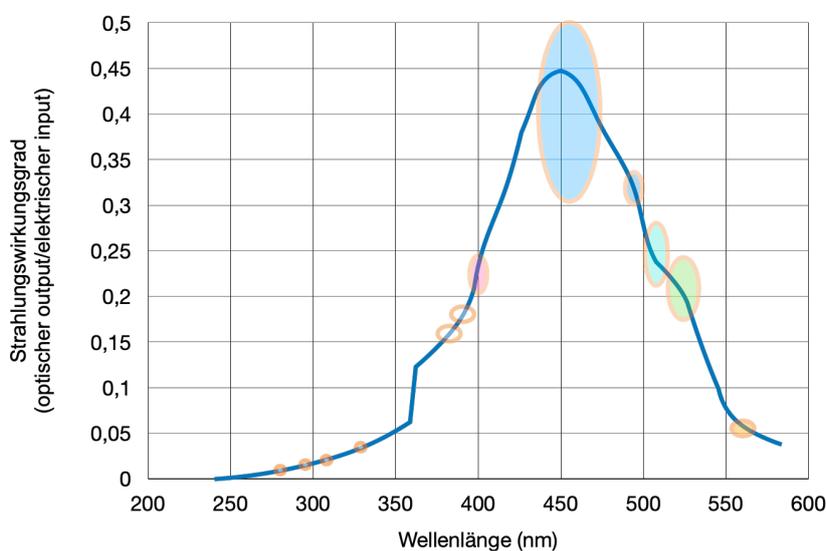


Abbildung 2: Effizienz von LEDs bei verschiedenen Wellenlängen (nachgezeichnet aus [KARL 09])

Hierdurch konzentrierte sich die Forschungsarbeit der letzten Jahre auf eben diese Wellenlängenbereiche, weshalb auch hier die größten technischen Fortschritte erzielt wurden und sowohl Intensität als auch Effizienz dieser LEDs wesentlich höher sind als in anderen Wellenlängenbereichen. Bei Wellenlängen <365nm nehmen sie stark ab (siehe Abbildung 2). Für den kurzwelligen UV-Bereich muss somit noch viel an Forschungsarbeit investiert werden,

um effizientere LEDs mit ausreichend Intensität zur Strahlenhärtung anbieten zu können. Für Hersteller von Formulierungen für strahlenhärtende Systeme ergibt sich somit auf der anderen Seite die Notwendigkeit oder auch Möglichkeit, neue Photoinitiatoren zu verwenden, die mehr im nahen UV- oder auch sichtbaren Bereich absorbieren.

2.2.3. Kritischer Vergleich der verfügbaren Lichtquellen

Ein wesentlicher Vorteil von LEDs als Lichtquelle zur Photopolymerisation im Vergleich zu Quecksilberdampflampen ergibt sich aus den zuvor beschriebenen unterschiedlichen Emissionsspektren. Das Emissionsspektrum der Lichtquelle zur Photopolymerisation sollte, insbesondere unter Umweltaspekten und wirtschaftlichen Gesichtspunkten, möglichst optimal dem Absorptionsspektrum der zur Strahlenhärtung verwendeten Photoinitiatoren angepasst werden, um einen effizienten Umsatz der Lichtenergie in chemische Prozesse und damit letztendlich der Photopolymerisation zu erzielen [SCHW 07]. Aufgrund der nahezu monochromatischen Emission von LEDs lassen sich diese ideal an die Photoinitiatoren anpassen. Die spektrale Überlappung zwischen Emission und Absorption ist in diesem Fall sehr groß, siehe Abbildung 3 b). Bei konventionellen Quecksilberdampflampen, die wie in Abbildung 3 a) zu erkennen, sowohl im UV- als auch im sichtbaren Bereich emittieren, wird hingegen nur ein geringer Teil der emittierten Strahlung auch vom Photoinitiator absorbiert. Bezüglich Absorptionswirkungsgrad gilt nach dem Grotthuss-Draper Gesetz allerdings: nur das Licht was absorbiert wird, kann auch chemisch wirksam werden [BALZ 14, MONR 93, STRE17]. Aus photochemischer Sicht geht bei Quecksilberdampflampen somit aufgrund der geringen spektralen Überlappung ein großer Teil der emittierten Strahlung ungenutzt verloren.

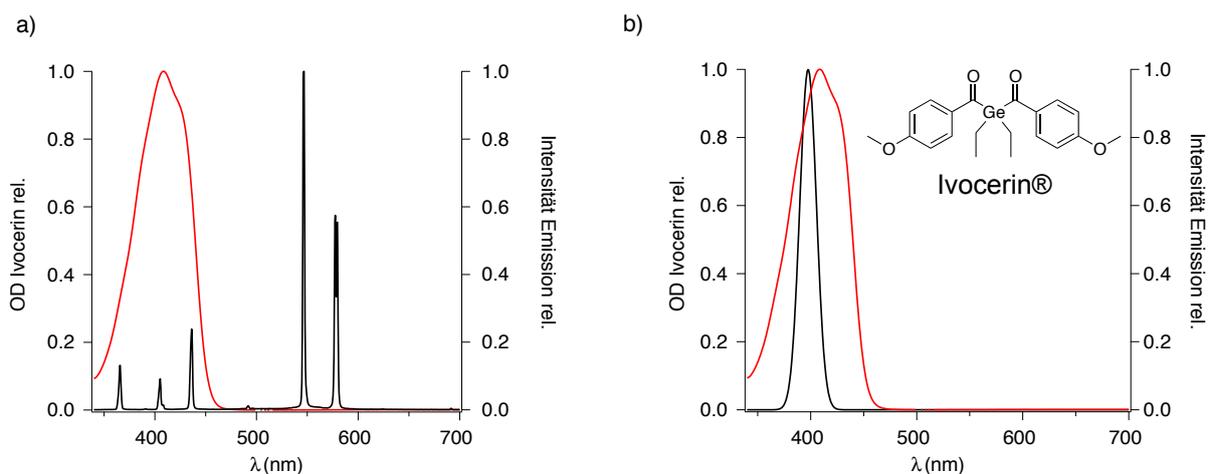


Abbildung 3: Emissionsspektren (schwarze Spektren) einer dotierten Quecksilberdampflampe (a) und einer 395nm LED (b) sowie Absorptionsspektrum (rote Spektren) eines Germanium-Photoinitiators (Ivocerin®); Aufnahme der Emissionsspektren mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics; Aufnahme der Absorptionsspektren mit einem Cary5000 UV-VIS-NIR Spektrophotometer von Varian

Die Ausbeute an UV-Licht, gemessen am elektrischen Input, beträgt hier ca. 30%. Ca. 20% entfallen auf den sichtbaren, 30% auf den NIR-Bereich und weitere 20% werden in Form von Hitze abgestrahlt [SCHW 07]. LEDs stellen somit die energetisch weitaus effizientere Alternative dar. Die Energieeinsparung von LEDs gegenüber Quecksilberdampflampen kann hierbei bis zu 70-80% betragen [STRE 17]. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die emittierte Wärmestrahlung von Quecksilberdampflampen nicht immer nur von Nachteil sein muss und in einigen Fällen durchaus positive Nebenwirkungen haben kann, wie z.B. den erhöhten Umsatz an Doppelbindungen bei Polymerisationen [SCHW 07]. Jedoch fordern insbesondere gesetzliche Richtlinien [RICH 09] den Einsatz energieeffizienter Technologien. LEDs erfüllen diese Anforderungen deutlich besser als konventionelle Quecksilberdampflampen.

Der in der Vergangenheit häufig vorgebrachte Nachteil der geringeren Intensität von LEDs ist durch die enormen Entwicklungsfortschritte der letzten Jahre nahezu aufgehoben. Über den gesamten UV-Bereich liefern konventionelle Quecksilberdampflampen nach wie vor eine sehr viel höhere Intensität (180 W/cm^2) verglichen mit UV-LEDs (10 W/cm^2) [GREE 10]. Betrachtet man hingegen bestimmte Wellenlängen bzw. -bereiche, insbesondere den höherwelligen UV-Bereich, so erreichen UV-LEDs (365nm: $1\text{-}2 \text{ W/cm}^2$, $0,1 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{nm}$; 395nm: 10 W/cm^2 , $0,5 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{nm}$) aufgrund ihrer sehr schmalen Emissionsbande und der damit verbundenen sehr engen Intensitätsverteilung vergleichbare oder sogar höhere Intensitäten als Quecksilberdampflampen (365nm: 2 W/cm^2 , 395nm: 1 W/cm^2 , $0,2 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{nm}$ (365-440nm)) [HEAT 10a, FOUA 12]. Bei entsprechender Abstimmung von Photoinitiator und LED lässt sich somit Strahlung ausreichend hoher Intensität zur Härtung durch LEDs bereitstellen.

Aus Anwendersicht besitzen LEDs im Vergleich zu Quecksilberdampflampen zudem weitere Vorteile. Da die zur Strahlenhärtung genutzten LEDs kein UV-C emittieren, wird kein Ozon erzeugt, wodurch entsprechende Sicherheitsvorkehrungen entfallen [HEAT 10a]. Auch Hitze in Form von IR-Strahlung wird durch LEDs nicht emittiert. Sowohl UV-C als auch zu viel Wärmestrahlung können für einige Substrate schädlich sein, so dass sich durch LEDs neue Anwendungen der Strahlenhärtung erschließen lassen [KIYO 13, HEAT 10a]. Ferner benötigen LEDs bzw. Anlagen zur Strahlenhärtung auf LED-Basis weniger Platz als Quecksilberdampflampen. Hinzu kommt die Skalierbarkeit von LEDs [HEAT 10a]. Durch ihre kompakte Bauweise sowie die Möglichkeit der Integration zu Arrays lässt sich im Prinzip jede Größe herstellen, wohingegen Quecksilberdampflampen hier beschränkt sind (100mm-2300mm) [HEAT 10b, FOUA 12]. Weitere Vorteile sind geringere Instandhaltungskosten, eine längere Lebenszeit, gleichbleibende Intensität über einen längeren Zeitraum sowie ein sehr schnelles An- und Abschalten bei Bedarf [KIYO 13].

Aufgrund ihres geringeren Gewichts sowie dem schnellen Ansprechverhalten können LEDs ebenfalls für robotergesteuerte Anlagen zur intelligenten Strahlenhärtung von dreidimensionalen Objekten genutzt werden [DIET 10, FOUA 12]. Dies stellt nach wie vor eines der größten technologischen Probleme der Strahlenhärtung dar. LEDs sind somit eine interessante Alternative für mögliche Ansätze zur Lösung von Problemen, die derzeit eine weitere Ausweitung der Strahlenhärtung auf beispielsweise die Serienlackierung von Automobilen oder anderen kompliziert geformten Objekten noch verhindern.

Unter all diesen Gesichtspunkten erscheint es nur logisch, dass LEDs als Lichtquelle der Zukunft gesehen werden [WÖHR 15] und konventionelle Lichtquellen wie Quecksilberdampflampen in vielen technologischen Anwendungen nach und nach ersetzen sowie neue Anwendungsbereiche ermöglichen. Dennoch müssen Formulierungen von strahlenhärtenden Systemen teilweise neu angepasst werden, da diese Systeme in den vergangenen Jahrzehnten für Breitbandspektren von Quecksilberdampflampen formuliert wurden und sowohl das kurz-, mittel- und das langwellige UV-Licht für photochemische Prozesse nutzten [HEAT 10a, KARL 09]. Dies macht unter anderem die Untersuchung und Entwicklung neuer effizienter Photoinitiatoren zur Strahlenhärtung mit der zukunftsorientierten LED-Technik notwendig [ZHAN 14].

2.3. Photoinduzierte radikalische Polymerisationen

Unter den photoinduzierten Polymerisationen ist die radikalische nach wie vor am meisten verbreitet [DECK 02b, FOUA 12, GREE 10, PYNA 13, YAGC 10], auch wenn es in den letzten Jahren vermehrte Forschungsarbeiten insbesondere auf dem Gebiet der kationischen Photopolymerisationen gegeben hat [ANDR 01, CRIV 14, DAVI 93, GREE 10]. Gründe hierfür liegen vor allem in der wesentlich höheren Reaktivität radikalischer Systeme [DECK 02b] und der damit verbundenen deutlich schnelleren Aushärtung des Systems sowie der breiteren Verfügbarkeit geeigneter Bindemittel [PYNA 13]. Photoinduzierte radikalische Polymerisationen laufen nach einem ähnlichen Prinzip ab wie herkömmliche radikalische Polymerisationen mit dem Hauptunterschied, dass die initiiierende Spezies nicht thermisch, sondern durch Licht generiert wird (siehe Gl. 1) [FOUA 12, GOOD 99]).

Eine seit den 1960er Jahren industriell weit verbreitete Anwendung, welche die photoinduzierte radikalische Polymerisation technisch nutzt, ist die in 2.1. vorgestellte Strahlenhärtung, mit der sich eine sehr schnelle, platz- und energiesparende Härtung schon bei Raumtemperatur erzielen lässt [HAGE 89, HOYL 90, SCHW 07]. Die dadurch gewonnenen Materialien besitzen meist eine sehr hohe Qualität in Bezug auf Resistenz gegenüber Lösemitteln, Chemikalien, Hitze oder mechanischen Einflüssen und werden u.a. in der

Lackindustrie, für Farben und Druckfarben, Klebstoffe, Druckplatten, Dentalkomposite, Mikroelektronik, 3D-Druck oder der Stereolithographie eingesetzt [ANDR 01, BALZ 14, FOUA 12]. Die Grundidee der Strahlenhärtung besteht darin, die Energie des Lichts bzw. seine Wechselwirkung mit Materie zu nutzen, um über photoinduzierte chemische Prozesse eine flüssige Formulierung wie beispielsweise einen Lack in einen festen Film zu überführen [ALLE 96, DECK 02a, FOUA 12, LIGO 14] und so seine physikalischen und chemischen Eigenschaften in gewünschter Weise zu ändern. Die einzelnen dabei stattfindenden Prozesse sind in den Gl. 1-6 angegeben [ANDR 01, GOOD 99, FOUA 12, TIMP 87].

Initiierung:



Kettenwachstum:



Abbruchreaktionen:

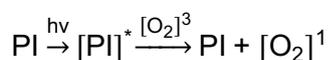


$P'_n\bullet$: trägt nicht weiter zum Kettenaufbau bei; „eingefrorenes Radikal“ [TIMP 88]

Im ersten Schritt werden durch Einstrahlen von Licht einer bestimmten Wellenlänge (diese muss im Absorptionsspektrum des Photoinitiators liegen, siehe 2.2.3.) die Startradikale generiert (Gl. 1) (siehe 2.2.3. für den genauen Mechanismus). Der Parameter f bezeichnet hierbei den Radikalausbeutefaktor, welcher ein Maß für die Effizienz des Additionsschritts ist. Die Startradikale addieren sich im nächsten Schritt an eine erste Monomereinheit (Gl. 2), wodurch ein erstes Makroradikal entsteht. Als Monomere kommen hier ungesättigte organische Verbindungen zum Einsatz, in erster Linie Acrylate und Methacrylate [ANDR 97a, ANDR 01, GREE 10, LIGO 14]. Im weiteren Reaktionsverlauf werden zusätzliche Monomereinheiten an das wachsende Makroradikal addiert (Gl. 3), wodurch letztlich das Polymer gebildet wird. Werden ausschließlich bifunktionelle Monomere verwendet, wobei eine

Doppelbindung hier der Funktionalität 2 entspricht [ANSE 94], so entstehen lediglich lineare Polymere. Bei höherfunktionellen Monomeren (Funktionalität ≥ 3) ist auch die Bildung eines teilweise hochverzweigten dreidimensionalen Netzwerks möglich [FOUA 12, ANSE 94]. Solche hochverzweigten Polymere besitzen eine hohe mechanische und thermische Festigkeit sowie Lösemittelbeständigkeit und finden vielfach Anwendung [ANSE 94, ANSE 95]. Einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation, den Umsatz sowie die Kettenlänge des entstehenden Polymers und damit seine Eigenschaften haben die Terminierungsreaktionen. Gl. 4-6 zeigen solche Terminierungsreaktionen, welche die Polymerisation der jeweiligen Polymerkette zum Abbruch bringen. Dabei bestimmt in erster Linie der Umsatz an Doppelbindungen und damit der Reaktionsverlauf, welcher dieser Terminierungsreaktionen primär stattfindet [ANDR 01, ANSE 94, GOOD 97, GOOD 99, TIMP 91]. Gl. 4 zeigt einen klassischen bimolekularen Kettenabbruch durch zwei Makroradikale. Gl. 5 beschreibt einen (ebenfalls bimolekularen) Primärradikalabbruch durch die Rekombination eines Makroradikals mit einem Initiatorradikal. Der Kettenabbruch in Gl. 6 wird durch den Einschluss von Radikalen im Netzwerk verursacht [ANDR 01, FOUA 12, TIMP 91]. Auf die verschiedenen Terminierungsreaktionen sowie die Kinetik der photoinduzierten radikalischen Polymerisation insgesamt wird in 2.2.1 näher eingegangen.

Ein großes Problem photoinduzierter radikalischer Polymerisationen ist die Sauerstoffinhibierung [DECK 79, LIGO 14, SCHR 99, WIGH 78]. Atmosphärischer Sauerstoff wirkt dabei auf dreierlei Arten störend im Polymerisationsprozess. Zum einen kann Sauerstoff bereits angeregte Photoinitiator-moleküle durch einen Energietransferprozess [WARD 09] deaktivieren und somit wieder in den Grundzustand überführen, bevor diese in Radikale zerfallen. Hierbei entsteht zudem Singulett-Sauerstoff, der sehr reaktiv gegenüber organischen Verbindungen ist und so zum Ausbleichen weiterer Photoinitiator-moleküle beitragen kann [BALZ 14, BECK 75, CHEN 98].



Gl. 7

Dieser Effekt ist stärker bei solchen Photoinitiatoren ausgeprägt, die aus einem langlebigen Triplett-Zustand Radikale bilden als bei jenen, bei denen die Generierung von Startradikalen aus dem wesentlich kurzlebigeren Singulett erfolgt [DECK 85, FENG 09, FOUA 10, LIGO 14, SCHE 04, STEI 14], wie beispielsweise bei den in 2.4. vorgestellten HABIs.

Darüber hinaus reagiert molekularer Sauerstoff aufgrund seiner Biradikalstruktur sehr schnell mit bereits gebildeten Radikalen (Start-oder Makroradikale) zu Peroxyradikalen, welche die

Kette wegen ihrer Stabilität [OBRI 06] und sehr geringen Reaktivität gegenüber acrylischen Doppelbindungen [FEDO 07, LIGO 14, TIEK 14] nicht fortsetzen:



Bei Acrylaten ist die Reaktion der Makroradikale mit Sauerstoff besonders schnell und liegt im Bereich der Diffusionskontrolle [FOUA 10, FOUA 12], wodurch die konkurrierende Polymerwachstumsreaktion stark gehemmt ist. Die gebildeten Peroxyradikale sind unreaktiv gegenüber Doppelbindungen und können keine weitere Polymerisation initiieren [CHON 69, FENG 09, LIGO 14, ANDR 01, BELO 10, SCHR 99, TAKI 14]. Zudem neigen sie zur Rekombination mit reaktiven Radikalen, wodurch diese aus dem System entfernt werden. Mögliche Folgen der Sauerstoffinhibierung sind eine Inhibierungsphase vor Start der eigentlichen Polymerisation, niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie Umsätze und infolge dessen klebrige Oberflächen [BELO 10, LIGO 14, SCHR 99, WIGH 78]. Ferner können unter Sauerstoffeinfluss gebildete Polymere ein geringeres Molgewicht sowie geringere Netzwerkdichten aufweisen, was zu schlechteren physikalischen Eigenschaften wie z.B. geringerer Härte führt [WIGH 78]. Aufgrund der enorm gestiegenen industriellen Bedeutung der Strahlenthärtung gab es in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von Forschungsarbeiten, die den genauen Einfluss des Sauerstoffes während der radikalischen Polymerisation untersuchten [BHAN 91, CHON 69, SCHU 56, SCHR 99, TAKI 14] sowie mehrere Ansätze, die Sauerstoffinhibierung zu minimieren oder ganz zu überwinden [BISW 09, DECK 79, FEDO 07, KUNI 14, LALE 08a, LALE 08b, LIGO 14, SHEN 10, SCHR 99]. Dennoch bleibt die Entwicklung von Systemen mit geringerer Sauerstoffempfindlichkeit eine der größten Herausforderungen für zukünftige Anwendungen der Strahlenthärtung [LALE 08a, LIGO 14].

2.3.1. Kinetische Betrachtungen insbesondere bei hohen Umsätzen

Bei strahlenthärtenden Systemen treten vor allem im Hinblick auf den kinetischen Verlauf der Polymerisation einige Anomalien auf, da die photoinduzierte Polymerisation meist in Substanz und nicht in Lösung durchgeführt wird [TIMP 87, TIMP 91]. Diese sind in erster Linie durch den fortschreitenden Umsatz und den damit verbundenen Viskositätsanstieg begründet, wodurch sich freie Volumina und Diffusionsprozesse und damit Mechanismus sowie Kinetik vieler Reaktionen ändern. In der Folge ergibt sich der für photoinduzierte Polymerisationen typische

Reaktionsverlauf (Abbildung 4) mit seinen 4 charakteristischen Bereichen, welcher sich insbesondere für hohe Umsätze stark vom idealkinetischen Verhalten in Lösung unterscheiden kann [ANDR 97 a, ANDR 97 b, ANSE 94, ANSE 95, GOOD 97, GOOD 99, TAKI 14, TIMP 87, TIMP 91]. Kennzeichnend für den kinetischen Verlauf einer solchen Photopolymerisation ist die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Umsatz [ANDR 01, ANSE 95, TIMP 91].

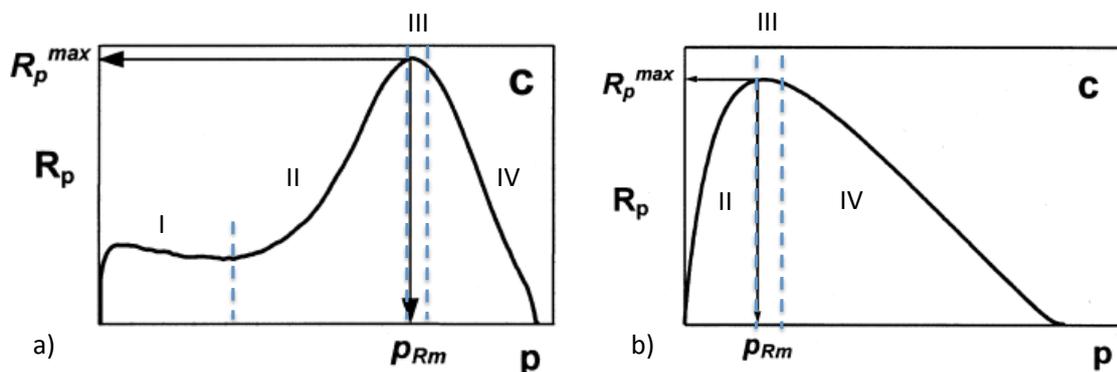


Abbildung 4: Typische Kurvenverläufe für die Photopolymerisation von bifunktionellen (**links**) und multifunktionellen (**rechts**) Monomeren bei der Auftragung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen den Umsatz (kopiert aus [ANDR 01])

Die Überlegungen gelten dabei grundsätzlich sowohl für Photopolymerisationen von bi- (Abbildung 4 links) als auch von multifunktionellen (Abbildung 4 rechts) Monomeren. Aufgrund der schnelleren Vernetzung und dem damit verbundenen schnelleren Viskositätsanstieg sind diese Effekte jedoch bei der Photopolymerisation multifunktioneller Monomere (Funktionalität >2) sehr viel ausgeprägter [ANDR 97b].

Mikroskopisch betrachtet finden dabei in den einzelnen Bereichen verschiedene Vorgänge statt. Zu Beginn der Polymerisation sind weder Kettenwachstum noch Terminierungsreaktionen diffusionsgehemmt [GOOD 97]. Sowohl Start- als auch erste kleinere Makroradikale sowie Monomer sind frei beweglich. Zur Terminierung kommt es hier überwiegend durch bimolekulare Radikalrekombination (Gl. 4) [LIGO 14, FOUA 12, TIMP 91], also einen Kettenabbruch 2. Ordnung. Da in diesem Bereich Radikalbildungs- und Rekombinationsgeschwindigkeit gleich sind, bleibt R_p nahezu konstant (Bereich I Abbildung 4 links) [ANDR 01, GOOD 97, SOH 82 a]. Bei multifunktionellen Monomeren ist dieser Bereich infolge der sehr früh einsetzenden Vernetzung u.U. nicht mehr zu erkennen (Abbildung 4 rechts) und die R_p -Umsatzkurve startet direkt im nächsten Bereich der Selbstbeschleunigung (Bereich II, Abbildung 4), in der der Gel-Effekt einsetzt [GOOD 97, SOH 82 a]. Die Viskosität des Systems ist hier durch die wachsenden Polymerketten schon stark angestiegen, so dass die größeren Makroradikale aufgrund des damit einhergehenden abnehmenden freien Volumens (v_f) sowohl in ihrer Translation als auch Segmentbewegung eingeschränkt sind [GOOD 97]. Der Kettenabbruch 2. Ordnung ist somit diffusionsgehemmt und wird immer

unwahrscheinlicher, wodurch $k_t^{(b)}$ stark abnimmt und die Radikalkonzentration ansteigt. Da die kleineren Monomer-Moleküle beweglicher und somit noch nicht in ihrer Mobilität eingeschränkt sind, können die Makroradikale weitere Monomereinheiten addieren und es kommt zu einem starken Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit [ANDR 97a, ANSE 94, GOOD 97, GOOD 99]. Ein zusätzlicher Effekt durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Makroradikale ist der allmähliche Wechsel des Mechanismus der Terminierungsreaktionen von der bimolekularen Radikalrekombination (Gl. 4) hin zum Primärradikalabbruch (Gl. 5), da die kleineren Startradikale mobiler sind und immer noch diffundieren können [TIMP 91]. Im weiteren Reaktionsverlauf findet bzgl. Abbruchreaktionen ferner ein Übergang von diffusionskontrolliert zu reaktions-diffusionskontrolliert statt [GOOD 97]. Durch die stark erhöhte Viskosität des Systems ist es für die Makroradikale irgendwann einfacher, sich über noch nicht abreagierte Doppelbindungen fortzupflanzen und dann zu rekombinieren als über die Diffusion. Da die Radikalrekombination hier über Anlagerung von Monomer abläuft ist $k_t^{(b)}$ in diesem Bereich proportional zu dem Produkt aus k_p und $[M]$ [ANSE 94, GOOD 97, GOOD 99]. Für die Wachstumsreaktion gilt hier noch keine Diffusionshemmung [GOOD 97]. Dieser Bereich setzt in der Nähe der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit ein (Bereich III, Abbildung 4) [ANSE 94, GOOD 97, SOH 82 a]. Ab einem gewissen Punkt ist die Viskosität des Systems so stark angestiegen, dass es zur Verglasung kommt. Nun ist auch die Mobilität kleinster Moleküle eingeschränkt, so dass auch die Wachstumsreaktion diffusionsgehemmt ist. k_p und infolgedessen auch R_p sinken drastisch (Bereich IV, Abbildung 4) [GOOD 97, GOOD 99, TIMP 87]. In diesem Bereich findet weitere Monomeranlagerung an das Makroradikal statt, jedoch nur sehr langsam. Die Glasübergangstemperatur des entstandenen Polymers liegt jetzt weit oberhalb der Raumtemperatur, wodurch das System so starr geworden ist, dass teilweise Makroradikale im Netzwerk eingeschlossen werden und es hier u.a. zu Terminierungsreaktionen 1. Ordnung kommt (Gl. 6) [TIMP 91, FOUA 12], d.h. das Makroradikal kann aufgrund reduzierter Beweglichkeit kein weiteres Monomer addieren. Ferner findet die Terminierung hier vermehrt über Primärradikalabbruch statt [TIMP 91]. Die starke Verglasung des Systems ist auch der Grund, weshalb insbesondere bei multifunktionellen Monomeren der Umsatz signifikant unter 100% liegt [FOUA 12].

Wegen der veränderten Diffusionsbedingungen und dem damit verbundenen Wechsel der Mechanismen der Terminierungsreaktionen während des gesamten Reaktionsverlaufes müssen auf kinetischer Ebene zur Beschreibung der Photopolymerisation unterschiedliche Gleichungen berücksichtigt werden [ANDR 97b, TIMP 87, TIMP 91]:

Kettenabbruch 2. Ordnung [TIMP 87]:

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t^{(b)}}} \cdot [M] \cdot \sqrt{R_i} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t^{(b)}}} \cdot [M] \cdot \sqrt{\Phi_i \cdot I_{abs} \cdot f} \quad \text{Gl. 10}$$

R_p : Polymerisationsgeschwindigkeit; k_p : Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums;
 $k_t^{(b)}$: Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Kettenabbruchs durch Radikalrekombination;
 $[M]$: Monomerkonzentration; R_i : Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung initiierender Radikale;
 Φ_i : Quantenausbeute der Radikalbildung (zur Quantenausbeute: siehe Gl. 19 in 2.3.3.)
 f : Radikalbildungsfaktor; I_{abs} : absorbierte Lichtmenge

Gl. 10 liegt die Vorstellung eines ideal quasistationären Zustandes zugrunde, bei dem die Geschwindigkeit der Radikalbildung gleich der Geschwindigkeit der bimolekularen Radikalrekombination und letztere die einzige Terminierungsreaktion ist [ANDR 01, GOOD 97, GOOD 99, TIMP 91]. Dieser Ansatz ist vor allem bei niedrigen Umsätzen gültig [FOUA 12]. Mit zunehmendem Umsatz ändern sich jedoch die Diffusionsprozesse im System. Dadurch bleibt auch $k_t^{(b)}$ nicht konstant, sondern variiert im Laufe der Reaktion in Abhängigkeit vom freien Volumen [SOH 82 a]

$$k_t^{(b)} = k_{t0}^{(b)} \cdot \exp \left[\frac{-B}{v_f} \right] \quad \text{Gl. 11}$$

$k_{t0}^{(b)}$: konstante Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Kettenabbruchs durch Radikalrekombination ohne Einfluss des freien Volumens; B : Proportionalitätskonstante; v_f : freies Volumen (siehe Gl. 12)

Das freie Volumen ist monomer-, polymer- sowie temperaturabhängig und ändert sich mit steigendem Umsatz [CARD 76]:

$$v_f = [v_f^0 + \alpha_p \cdot (T - T_{gp})] \cdot x_p + [v_f^0 + \alpha_m \cdot (T - T_{gm})] \cdot (1 - x_p) \quad \text{Gl. 12}$$

v_f^0 : freies Volumen am Glasübergang der Monomer-/Polymermischung; α_p : polymerspezifischer freier Volumen-Parameter; α_m : monomerspezifischer freier Volumen-Parameter T : aktuelle Temperatur; T_{gm} : Glasübergangstemperatur des Monomers T_{gp} : Glasübergangstemperatur des Polymers

Diese Umsatzabhängigkeit muss in Gl. 11 berücksichtigt werden.

Wie oben beschrieben kommen insbesondere bei verglasenden Systemen gegen Ende der Polymerisation auch teilweise Abbruchreaktionen nach 1. Ordnung vor, die u.U. berücksichtigt werden müssen:

Kettenabbruch 1. Ordnung [TIMP 87]:

$$R_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t^{(m)}}} \cdot [M] \cdot \Phi_i \cdot I_{abs} \cdot f \cdot \gamma + \frac{k_p}{\sqrt{k_t^{(b)}}} \cdot [M] \cdot (1 - \gamma) \cdot \sqrt{\Phi_i \cdot I_{abs} \cdot f} \quad \text{Gl. 13}$$

$k_t^{(m)}$: Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs nach 1. Ordnung; γ : Effizienz für Kettenabbruch nach 1. Ordnung

Untersuchungen zu photochemisch induzierten Polymerisationen haben gezeigt [TIMP 87], dass über den gesamten Reaktionsverlauf betrachtet jedoch überwiegend eine Kombination aus bimolekularer Radikalrekombination und Primärradikalabbruch als Terminierungsmechanismus stattfindet [TIMP 87]:

$$R_p = [M] \cdot \left\{ \frac{k_p}{\sqrt{k_t^{(b)}}} \cdot \sqrt{\Phi_i \cdot I_{abs} \cdot f} - \left(\frac{k_p}{\sqrt{k_t^{(b)}}} \right)^2 \cdot \Phi_i \cdot I_{abs} \cdot f \cdot \frac{k_t^{(pr)}}{k_p \cdot k_i} \right\} \quad \text{Gl. 14}$$

$k_t^{(pr)}$: Geschwindigkeitskonstante des Primärradikalabbruchs; k_i : Geschwindigkeitskonstante der Initiierung

2.3.2. Möglichkeiten zur Quantifizierung photoinduzierter Polymerisationen bis zu hohen Umsätzen

Photoinduzierte Polymerisationen die technisch u.a. zur Strahlenhärtung von Lacken genutzt werden finden häufig in Substanz oder hochviskosen Medien statt. Da sich hierdurch, insbesondere bei vernetzenden Systemen, im Vergleich zur Polymerisation in Lösung wie oben beschrieben Diffusionsprozesse und damit die Kinetik der Polymerisation im Laufe der Reaktion ändern können, eignen sich bestimmte Methoden zum Verfolgen der Reaktionskinetik nur noch bedingt. Will man Aussagen zur Effektivität des Systems treffen, muss man den gesamten Prozess bis zu hohen Umsätzen betrachten. Eine bewährte Methode hierzu sind kalorische Messungen wie die Photo-DSC [ANDR 97 a, ANSE 94, FLAMM 88, HORI 68, HORI 69, HORI 70, IKED 78, TIMP 87, TIMP 91, TRYS 79].

Polymerisationsreaktionen verlaufen in der Regel exotherm [IKED 78, TIMP 87]. Die molare Reaktionswärme einer radikalischen Polymerisation ist dabei unabhängig vom Zeitpunkt der Reaktion und direkt proportional zu der Anzahl an abreagierten Monomereinheiten. Somit eignen sich kalorische Methoden, um anhand der gemessenen Wärmemenge den zeitlichen Verlauf des Umsatzes auch dann noch zu verfolgen, wenn das System bereits vernetzt und hochviskos wird bzw. verglast [FLAMM 88, IKED 78, TIMP 87, TRYS 79]. Anhand der theoretisch maximal freiwerdenden Wärmemenge bei 100%igem Umsatz lassen sich aus dem gemessenen Wärmefluss sowohl Polymerisationsgeschwindigkeit als auch der Umsatz zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation berechnen [FOUA 12, TIMP 87, TIMP 90, TIMP 91]:

$$R_P = \frac{M}{m \cdot \Delta H_P} \cdot \frac{dH}{dt} \quad \text{Gl. 15}$$

dH/dt : gemessener Wärmefluss; M : molare Masse des Monomers; m : Masse des Monomers; ΔH_P : molare Polymerisationsenthalpie des Monomers

Durch Integration von Gleichung 15 erhält man die zeitabhängige Polymerisationswärme, welche dem Umsatz direkt proportional ist [FOUA 12, TIMP 90]:

$$\Delta H = \frac{M}{m \cdot \Delta H_P} \cdot \int \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad \text{Gl. 16}$$

Durch Division mit der molaren Polymerisationsenthalpie ist der Umsatz erhältlich [FOUA 12]:

$$\% \text{ Umsatz} = 100 \cdot \frac{\Delta H}{\Delta H_P} \quad \text{Gl. 17}$$

Somit erhält man kinetische Daten einer vernetzenden Substanzpolymerisation über den gesamten Umsatzverlauf und kann auftretende Effekte wie z.B. die Selbstbeschleunigung oder Verglasung des Systems anhand des erzielten Umsatzes diskutieren [HORI 68, HORI 75, TIMP 91, TRYS 79].

Das Funktionsprinzip einer Photo-DSC ähnelt dem einer konventionellen DSC. Über einen y-Lichtwellenleiter wird die Strahlung dabei in die Kalorimeter-Zelle geleitet, so dass Probe- und Referenztiegel separat belichtet werden. Über ein Spektrometer wird die Lichtintensität beider

Strahlen zuvor angepasst. Findet in dem Probetiegel eine photonisch induzierte Polymerisation statt, wird die freiwerdende Polymerisationswärme abgeführt und detektiert.

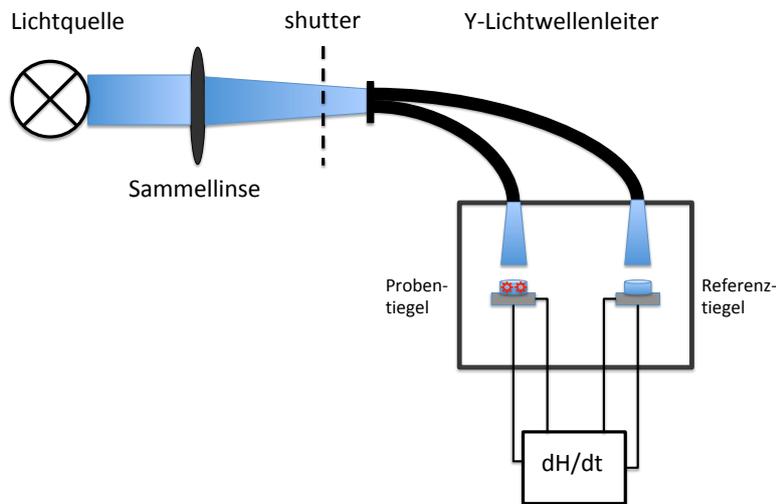


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Photo-DSC zur Quantifizierung photoinduzierter Polymerisationen anhand des detektierten Wärmeflusses

Ebenfalls sehr verbreitet zum Charakterisieren der Kinetik photonisch induzierter Polymerisationen bis zu hohen Umsätzen ist die RT-FTIR-Spektroskopie (aus dem Angelsächsischen: real-time Fourier transformation infrared) [FENG 09, FOUA 12, STUD 03a, TAKI 14], die erstmals von Decker et al. beschrieben wurde [DECK 88]. Das Grundprinzip dieser Methode basiert darauf, die Polymerisation durch einen Lichtstrahl (z.B. Licht im UV-Bereich) zu starten und gleichzeitig mit einem zweiten IR-Strahl die Entwicklung einer charakteristischen Schwingungsbande über die Zeit zu beobachten (Abbildung 6)

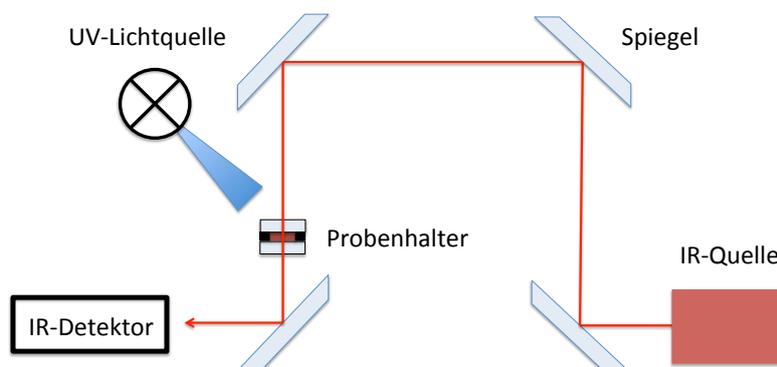


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer RT-FTIR zur Quantifizierung photoinduzierter Polymerisationen mittels IR-Spektroskopie (nachgezeichnet aus [TAKI 14])

Bei photoinduzierten radikalischen Polymerisationen kann man beispielsweise durch Aufnahme der IR-Spektren zu unterschiedlichen Zeiten während der Bestrahlung die Abnahme der Schwingungsbande von acrylischen Doppelbindungen bei 810 cm^{-1} [DECK 88] verfolgen. Da der Umsatz an Doppelbindungen in direkter Verbindung zur Abnahme dieser Schwingungsbande steht ist es durch die RT-FTIR somit möglich, den Verlauf der Polymerisation quantitativ und in Echtzeit aufzuzeichnen und zu jedem Zeitpunkt Aussagen über Polymerisationsgeschwindigkeit sowie aktuellen Umsatz zu treffen [DECK 88, DECK 89].

Ein großer Vorteil der Photo-DSC gegenüber der RT-FTIR besteht darin, dass die kalorische Erfassung des Reaktionsverlaufs Aussagen über die gesamte Probe auch bei hohen Schichtdicken zulässt, wohingegen bei der RT-FTIR Proben nur bei geringen Schichtdicken in Transmission gemessen werden können und im ATR-Modus nur Aussagen über die Prozesse an der Oberfläche der Probe möglich sind.

2.3.3. Aufgabe des Initiatorsystems/Parameter

Strahlenhärtende Systeme bestehen im einfachsten Fall aus einem Photoinitiator, einem funktionalisierten Oligomer oder Bindemittel und einem funktionalisierten Monomer zum Einstellen der Viskosität [DECK 02b, MONR 93]. Während Bindemittel und Monomer hauptsächlich die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Films bestimmen, kommt dem Photoinitiator bzgl. der photoinduzierten Polymerisation die vielleicht entscheidendste Bedeutung zu, da nur die wenigsten Monomere oder Bindemittel bei Bestrahlung selbst Radikale bilden [DECK 88, SCHW 07]. Der Photoinitiator ist diejenige chemische Verbindung im strahlenhärtenden System, welche durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung das einfallende Licht absorbiert und nach dem Übergang in einen angeregten Zustand und eventuellen Folgeprozessen letztlich die initiierende Spezies generiert [FOUA 10, FOUA 12, HOYL 90]. Im Falle der radikalischen Polymerisation sind dies die Radikale (siehe Gl. 1). Ein wirksamer Photoinitiator muss das von der Strahlungsquelle emittierte Licht zu einem großen Teil absorbieren und effizient Radikale bilden, die wiederum erfolgreich eine Polymerisation starten (siehe Gl. 1-2) [FOUA 10, FOUA 12, HOYL 90, PAPP 92, SCHW 07]. Neben ihrem chemischen Aufbau werden Photoinitiatoren vor allem anhand ihres Absorptionsverhaltens charakterisiert. Das Absorptionsspektrum eines Photoinitiators liefert Informationen darüber, in welchem Wellenlängenbereich dieser Licht absorbiert und wie stark diese Absorption ausgeprägt ist. Als Maß hierfür dienen die Extinktion E oder optische Dichte OD , welche nach Lambert-Beer durch Gl. 18 gegeben sind [BALZ 14, BECK 75, DOUG 13, WARD 09].

$$E = OD = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_0}{I_0 - I_{\text{Abs}}} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Gl. 18

I_0 : Intensität des einfallenden Lichts; I : Intensität des transmittierten Lichts; I_{Abs} : Intensität des absorbierten Lichts; ε : molarer Extinktionskoeffizient ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); c : Konzentration ($\text{mol} \cdot L^{-1}$); d : optische Weglänge (Schichtdicke)

Der Extinktionskoeffizient ε und somit auch OD sind hierbei wellenlängenabhängig.

Da nach dem ersten Gesetz der Photochemie nach Grotthuss-Draper nur das Licht chemisch wirksam werden kann welches vom System absorbiert wird [BALZ 14], ist es u.a. aus ökonomischer Sicht enorm wichtig, den Photoinitiator anhand seines Absorptionsspektrums der Emissionsquelle anzupassen bzw. umgekehrt, siehe auch 2.2.3 [GREE 10, SCHW 07]. Die Intensität der Absorption elektromagnetischer Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge ist ein Maß dafür, mit welcher Wahrscheinlichkeit diese Absorption zu einem Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand führt [BECK 75, STEI 14]. Bei gleicher Konzentration und Schichtdicke ist nach Gl. 18 somit der molare Extinktionskoeffizient die stoffabhängige Größe, welche diese Wahrscheinlichkeit definiert. Wie aus Gl. 10, 13 und 14 hervorgeht, hängt die Initiierungs- und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit direkt von der Intensität des absorbierten Lichts ab, weshalb der Photoinitiator in seinem Absorptionsbereich einen hohen Extinktionskoeffizienten aufweisen sollte [FOUA 10, WÖHR 98].

Aus anwendungstechnischer Sicht darf die OD eines strahlenhärtenden Systems allerdings auch nicht zu hoch sein, um eine effektive Aushärtung des kompletten Films zu gewährleisten. Da nach Lambert-Beer die Lichtintensität innerhalb einer bestrahlten Schicht exponentiell mit der Weglänge abnimmt, bleiben bei zu hoher Extinktion bereits nach kurzer optischer Weglänge nicht mehr genügend Photonen für eine ausreichende Polymerisation übrig, so dass in tieferen Schichten keine Aushärtung stattfindet. Die optimale OD für eine ausreichende Durchhärtung bis zum Substrat liegt bei 0,43 [GUTI 86, SCHW 07]. Ein effektives Ausbleichen des Photoinitiators ist für eine gute Tiefenhärtung von Vorteil [GARR 17]. Hierbei absorbieren die Photoproducte in einem anderen Wellenlängenbereich als der ursprüngliche Photoinitiator, so dass den Initiatormolekülen in tieferen Schichten genügend Photonen passender Wellenlänge zur Verfügung stehen [COON 97, DECK 98, GREE 10, IVAN 01, SCHW 07].

Der Übergang in den angeregten Zustand alleine ist jedoch noch keine Garantie, dass die Polymerisation auch effizient gestartet wird, was anhand des Jablonski-Diagramms in Abbildung 7 sowie Abbildung 8 verdeutlicht werden soll.

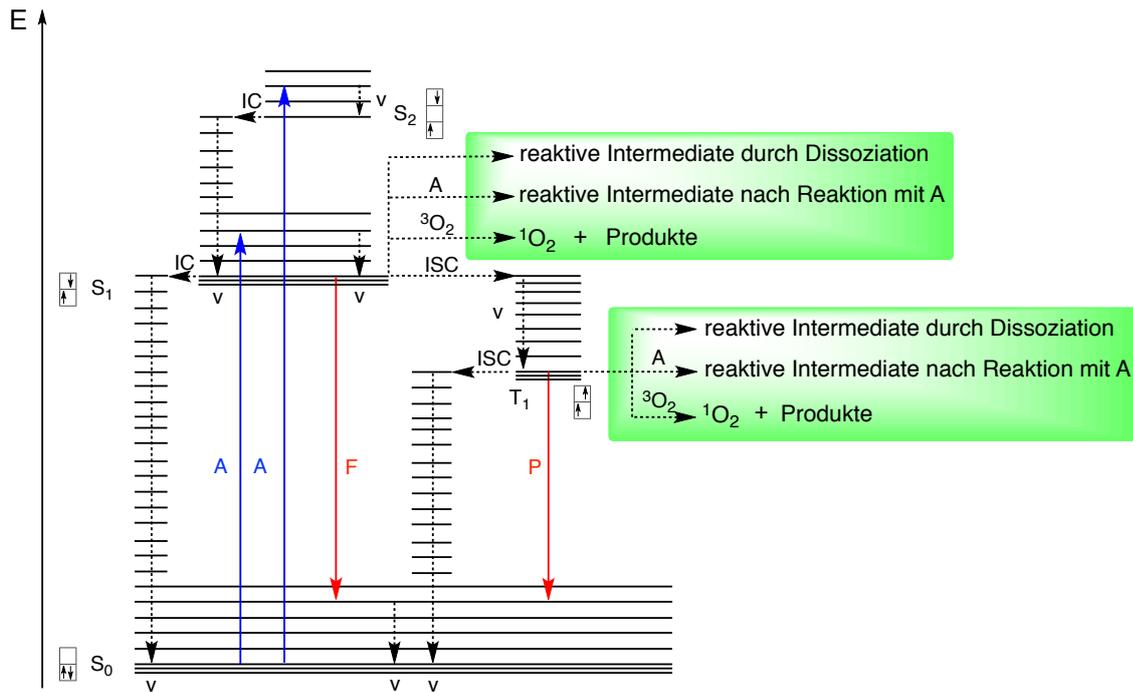


Abbildung 7: Jablonski-Diagramm zur Darstellung elektronischer Übergänge bei Anregung durch Licht bzw. anschließender Desaktivierung; S_0 : Grundzustand; S_1 : erster angeregter Singulett-Zustand; S_2 : zweiter angeregter Singulett-Zustand; T_1 : erster angeregter Triplett-Zustand; A: Absorption eines Photons und Besetzung eines höheren Singulett-Zustandes; v: vibronische Relaxation in das unterste Schwingungsniveau; IC: Internal Conversion in ein koppelndes höheres Schwingungsniveau; ISC: Inter System Crossing in ein koppelndes höheres Schwingungsniveau nach Spinumkehr; F: Fluoreszenz; P: Phosphoreszenz; (nachgezeichnet aus [BAUM 14])

Nach der Absorption eines Photons entsprechender Energie wird ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand überführt. Aufgrund sehr schneller Folgeprozesse (Regel von Kasha) wird letztlich der erste angeregte Zustand S_1 erreicht [WARD 09, WÖHR 98]. Aus diesem können eine ganze Reihe von Desaktivierungsprozessen folgen, die physikalischer oder chemischer Natur sind und alle zueinander in Konkurrenz stehen [STEI 14, WÖHR 98]. Jeder mögliche Prozess besitzt dabei eine Quantenausbeute Φ , die folgendermaßen definiert ist [BALZ 14]:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der Moleküle, die diesen Prozess durchlaufen}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

Gl. 19

Die physikalischen Desaktivierungsprozesse können in strahlungslose Prozesse (Internal Conversion (IC), Intersystem Crossing (ISC) und vibronische Relaxation) sowie strahlende Prozesse (Fluoreszenz) unterschieden werden [BECK 75, KLAN 09]. Bei der IC sowie dem ISC handelt es sich um isoenergetische Prozesse, d.h. sie finden ohne Energieverlust statt [KLAN 09]. Die IC ist ein Prozess, bei dem unter Erhalt des Spins ein Wechsel zwischen verschiedenen Schwingungszuständen unterschiedlicher angeregter Singulett-Zustände erfolgt. Beim ISC findet dieser Wechsel unter Spinumkehr statt [BECK 75, WARD 09, WÖHR 98]. Dieser Prozess ist quantenmechanisch eigentlich verboten, findet unter gewissen

Umständen, z.B. begünstigt durch die Spin-Bahn-Kopplung, dennoch statt, je nach Molekülstruktur mal mehr oder weniger stark ausgeprägt [STEI 14, WARD 09, WÖHR 98]. Zusätzlich zu diesen isoenergetischen Prozessen finden innerhalb der einzelnen elektronisch angeregten Zustände vibronische Relaxationen statt, bei denen die Energie an die Umgebung abgegeben wird, meist in Form von Wärme, und das Molekül in den jeweils schwingungsärmsten elektronischen Zustand übergeht [WARD 09]. Bei der Fluoreszenz kehrt das Molekül unter Emission eines Photons bei Spinerhalt in den Grundzustand zurück [BECK 75]. Chemische Desaktivierung, bei der das Molekül eine chemische Veränderung erfährt, z.B. durch Dissoziation in Radikale, steht in Konkurrenz zu diesen physikalischen Prozessen [BECK 75, FOUA 10, KLAN 09, WARD 09]. Welcher Prozess bevorzugt stattfindet hängt vor allem von der Lebenszeit des angeregten Zustandes S_1 sowie der Geschwindigkeit der einzelnen Prozesse ab [BECK 75, KLAN 09, WARD 09]. Soll der Photoinitiator effektiv aus dem angeregten Singulett-Zustand Radikale generieren, so muss die Dissoziation schneller ablaufen als die konkurrierenden physikalischen Desaktivierungen. Die in 2.4. vorgestellten HABIs beispielsweise dissoziieren sehr schnell aus dem angeregten Singulett-Zustand, so dass hier eine äußerst effektive Radikalbildung mit hoher Quantenausbeute erfolgt [FOUA 12] und die physikalischen Desaktivierungen kaum stattfinden. Hohe Quantenausbeuten bei der Radikalbildung steigern die Effektivität eines Photoinitiators zur radikalischen Polymerisation und nach Gl. 10, 13 und 14 die Polymerisationsgeschwindigkeit des Systems, wodurch sich eine schnellere Aushärtung realisieren lässt. Bei technischer Anwendung kann dies höhere Bandgeschwindigkeiten ermöglichen.

Ungefähre Größenordnungen der Geschwindigkeiten sind im Folgenden aufgeführt [BALZ 14, BECK 75, DOUG 13, KLAN 09, STEI 14, WARD 09]:

Absorption:	$10^{-15} - 10^{-17} \text{ s}$
Vibronische Relaxation:	$10^{-9} - 10^{-14} \text{ s}$
Internal Conversion (IC):	$10^{-6} - 10^{-14} \text{ s}$
Intersystem Crossing (ISC):	$10^{-6} - 10^{-11} \text{ s}$
Fluoreszenz:	$10^{-6} - 10^{-9} \text{ s}$
Phosphoreszenz:	$10^2 - 10^{-6} \text{ s}$

Die teilweise großen Zeitspannen über mehrere Zehnerpotenzen sind in der jeweiligen molekularen Struktur, dem beteiligten Orbitalcharakter sowie Energieunterschieden zwischen einzelnen angeregten Zuständen begründet [WARD 09, WÖHR 98]. Findet nach der Anregung in den S_1 -Zustand ein ISC statt, so befindet sich das Molekül nach Spinumkehr in einem angeregten Triplett-Zustand T_1 . Dieser kann wiederum strahlungslos über ein erneutes ISC in

einen höheren Schwingungszustand von S_0 deaktivieren, unter Emission eines Photons und erneuter Spinumkehr in den Grundzustand S_0 zurückkehren (Phosphoreszenz) [BECK 75] oder nach Bindungsspaltung in Radikale zerfallen. Auch hier stehen die physikalischen Desaktivierungsprozesse in Konkurrenz zur chemischen Desaktivierung. Eine vereinfachte Übersicht zu den unterschiedlichen Desaktivierungsrouten ist in Abbildung 8 gegeben.

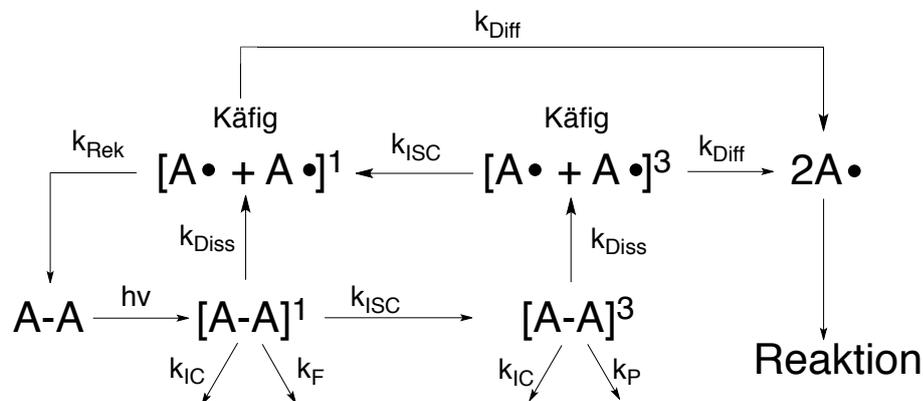


Abbildung 8: Mögliche Routen der Desaktivierung nach Anregung durch Licht in den angeregten Singulett-Zustand; k_{IC} : Geschwindigkeitskonstante der IC; k_{ISC} : Geschwindigkeitskonstante des ISC; k_F : Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz; k_P : Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz; k_{Diss} : Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen chemischen Desaktivierung aus dem Singulett bzw. Triplettsystem durch Dissoziation; k_{Rek} : Geschwindigkeitskonstante der Radikalrekombination im Käfig; k_{Diff} : Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion aus dem Lösemittelkäfig

Je nach Molekülstruktur und chromophorer Gruppe bzw. beteiligter Orbitale beim Elektronenübergang weisen die angeregten Zustände unterschiedliche Orbitalcharakter auf. Da bei organischen Photoinitiatoren überwiegend n -, π - und π^* -Orbitale an den elektronischen Übergängen beteiligt sind, können sowohl angeregte Singulett- als auch Triplettsystem-Zustände n - π^* - oder π - π^* -Charakter besitzen [FOUA 10, FOUA 12, WARD 09].

Die chemische Desaktivierung der Photoinitiatormoleküle aus dem angeregten Singulett oder Triplettsystem kann monomolekular (Typ 1, siehe Abbildung 8) oder auch bimolekular (Typ 2) nach Reaktion mit einem Co-Initiator erfolgen [FOUA 10, GREE 10, HAGE 89]. Bekannte Beispiele für Typ 1-Photoinitiatoren sind vor allem aromatische Carbonylverbindungen oder Benzoyl-Phosphinoxidderivate, die sehr effizient nach schnellem ISC durch α -Spaltung aus einem angeregten Triplettsystem mit n - π^* -Charakter in Radikale zerfallen (Norrish 1 Reaktion) [FOUA 10, GREE 10, HAGE 89]. Die so gebildeten Radikale starten nun eine Polymerisation [FOUA 12, GREE 10]. Typ 2-Photoinitiatoren benötigen einen Co-Initiator, um Startradikale zu generieren. Die Radikalbildung erfolgt hier aus dem angeregten Zustand meist nach direkter H-Abstraktion vom Co-Initiator oder einer Kombination aus Elektronentransfer und nachfolgender Protonenübertragung [FOUA 10, FOUA 12, GREE 10, HAGE 89]. Bekannte Beispiele für Typ 2-Photoinitiatoren sind Benzophenon, Thioxanthon, Campherchinon, Anthrachinon oder Ketocumarin [FOUA 12].

Einen Sonderfall von Typ 2-Photoinitiatoren stellen Hexaarylbiimidazole dar (siehe 2.4.), die zwar sehr schnell monomolekular in Radikale zerfallen, für eine effiziente Photopolymerisation dennoch einen Co-Initiator benötigen [FOUA 12].

Da es sich bei Typ 2-Photoinitiatoren um einen bimolekularen Prozess handelt und dieser u.a. von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, hat die Viskosität des Systems bei diesen Photoinitiatoren einen höheren Einfluss als bei Typ 1-Photoinitiatoren [FOUA 10]. Wegen der meist längeren Lebenszeit der angeregten Zustände der Typ 2-Photoinitiatoren sind sie außerdem anfälliger gegenüber Sauerstoffinhibierung [FOUA 10, HAGE 89].

Nach erfolgreicher Radikalbildung bleiben die generierten Radikale für eine bestimmte Zeit in unmittelbarer Nähe zueinander innerhalb eines Käfigs aus Molekülen des sie umgebenden Mediums (siehe Abbildung 8). Innerhalb dieser Zeit können sie wieder rekombinieren, wodurch die Ausbeute an initiierten Radikalen sinkt. Die Viskosität des umgebenden Mediums beeinflusst dabei das Ausmaß dieser Rekombination. Vor allem bei hochviskosen Medien sinkt dadurch die Radikalausbeute, da die Radikale durch die verringerte Diffusion langsamer aus dem Lösemittelkäfig diffundieren und länger in unmittelbarer Nähe zueinander bleiben. Dieser Effekt der Viskosität ist vor allem bei Radikalen zu beobachten, die aus dem Triplett gebildet werden. Nach Bindungsspaltung behalten die Radikale ihren Spin zunächst bei, so dass sie wegen ihres parallelen Spins nicht rekombinieren können, es sei denn, es erfolgt eine Spinumkehr im Käfig die schneller abläuft als die Diffusion aus dem Käfig. Aufgrund der erschwerten Diffusion verweilen die Radikale bei höherer Viskosität des Mediums länger innerhalb des Lösemittelkäfigs, so dass ein ISC wahrscheinlicher wird und die Radikale nach ISC im Singulett rekombinieren. Dennoch ist auch bei Radikalen, die aus dem Singulett entstanden sind, ein Viskositätseinfluss zu erkennen [FOUA 10, FOUA 12].

Nach der Generierung der Radikale bestimmt zuletzt deren Art und Struktur maßgeblich die Reaktivität des Systems, da verschiedene Radikale durchaus sehr unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber ungesättigten Verbindungen oder auch Sauerstoff aufweisen können [FOUA 10, FOUA 12, HAGE 89, JOCK 98, JOCK 99, LALE 04, LALE 09].

2.3.4. Zusammenhang zwischen reversiblen photoinduzierten Polymeraufbau und Polymerabbau

Da die Bestrahlung von Photoinitiatoren häufig in einer Bindungsspaltung resultiert, lassen sich durch den Einbau entsprechender chromophorer Gruppen in ein Polymernetzwerk prinzipiell auch einmal gebildete Polymere durch einen externen Stimulus wie z.B. Licht wieder depolymerisieren [FOLM 98]. Je nach molekularem Aufbau der chromophoren Gruppe bzw. dem zugrundeliegenden Mechanismus kann diese Depolymerisation sowohl reversibel als

auch irreversibel sein. Irreversible Depolymerisation ist beispielsweise über eine photoinduzierte Basengenerierung möglich [SASA 13, YAGU 07]. Photoreversible Netzwerke lassen sich durch reversible Photocyclisierungsreaktionen von Cumarin-Derivaten [KISK 14, LING 12, YU 16], Anthracen-Derivaten [FROI 11, RADL 15] oder Zimtsäureestern [CHUN 04, OYA 12] oder Radikalbildung und anschließende Ketten-Transfer-Prozesse von Disulfiden [FAIR 11], Allylsulfiden [SCOT 05] oder Trithiocarbonaten [AMAM 11] realisieren. Auch durch den chemischen Einbau von Hexaarylbiimidazolen ins Polymernetzwerk kann eine reversible photoinduzierte Depolymerisation ermöglicht werden, siehe Abbildung 9 [AHN 17, IWAM 08, IWAM 13, PENG 16].

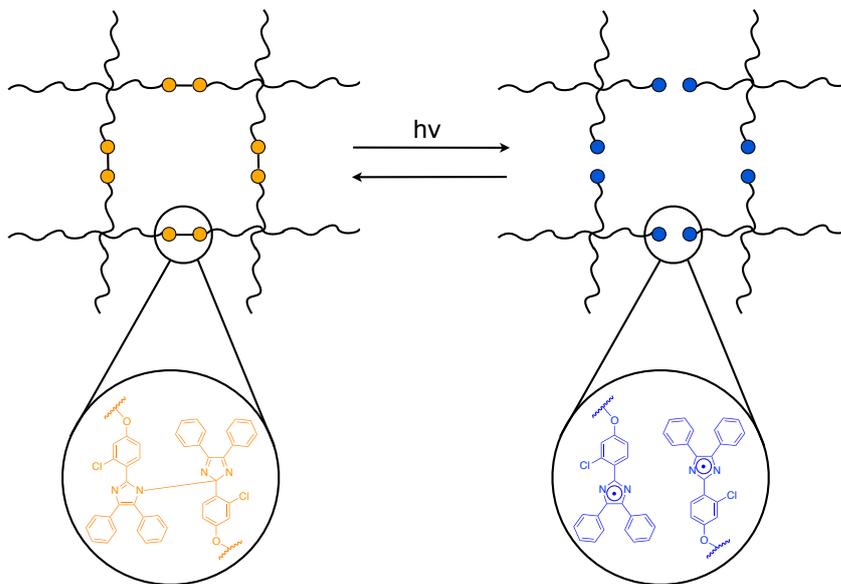


Abbildung 9: Schematische Darstellung der reversiblen photoinduzierten Depolymerisation eines lichtsensiblen Polymers mit einem ins Polymernetzwerk eingebauten Hexaarylbiimidazol (11); **links:** unbestrahltes Polymer; **rechts:** Polymer nach Bestrahlung und daraus resultierender Bindungsspaltung; (nachgezeichnet aus [AHN 17])

Auf diese Weise kann das gebildete Netzwerk für den Zeitraum der Bestrahlung kurzzeitig lokal zerstört werden, wodurch die T_g abnimmt, die Polymerketten kleiner und somit beweglicher werden und sich neu anordnen können, und dadurch eine Reorganisation des Netzwerks stattfinden kann. Bei Stoppen der Bestrahlung bilden sich innerhalb kürzester Zeit neue kovalente Bindungen und die ursprünglichen Eigenschaften der Beschichtung können wiederhergestellt werden. Solch eine reversible Depolymerisation kann u.a. für selbstheilende Polymere oder auch Polymere mit „Formgedächtnis“ (aus dem angelsächsischen: „shape-memory polymers“) genutzt werden [AHN 17, FIOR 13, HABA 13, TELI 14]. Vorteile gegenüber thermischen Ansätzen zu selbstheilenden Polymeren liegen u.a. darin, dass die Beschädigung lokal ansteuerbar ist, der Stimulus augenblicklich wirkt und der Mechanismus bei RT durchgeführt werden kann [AMAM 11, FIOR 13, HABA 13].

Im Vergleich zu Methoden wie z.B. dem Einarbeiten von Kapseln mit Katalysator ins Polymer ist dieser Prozess zudem auch öfter an derselben Stelle anwendbar [TELI 14]. Es sei noch

erwähnt, dass für eine vollständige Neuordnung des Polymernetzwerkes und damit eine vollständige Selbstheilung während des Prozesses eine ausreichende Kettenmobilität bzw. Abnahme der Tg gewährleistet sein muss [LING 12, RADL 15]. Neben den Anwendungen für shape-memory-Polymere und selbstheilende Polymere kann die photoinduzierte Depolymerisation auch zum umweltschonenden Recycling von ansonsten nur schwer abbaubaren Kunststoffen genutzt werden [IWAM 08].

2.4. Photochemie der Hexaarylbiimidazole

2.4.1. Generierung von initiierenden Radikalen mit Hexaarylbiimidazolen

Hexaarylbiimidazole (HABIs) werden seit ihrer erstmaligen Synthese und Beschreibung durch Hayashi und Maeda in den 1960er Jahren [HAYA 60, HAYA 63, HAYA 64a] [HAYA 64b] [HAYA 65] [HAYA 67] [MAED 70] für eine Reihe photochemischer Reaktionen genutzt. Neben dem Einsatz in farbgebenden Systemen finden HABIs als Radikalbildner seit ca. 45 Jahren auch als Photoinitiatoren bei Photopolymerisationen Anwendung [DESS 05, DESS 06, MAED 95].

Bei Lichteinstrahlung spaltet das HABI-Molekül aufgrund der relativ schwachen C-N-Bindung zwischen den beiden Imidazol-Ringen sehr schnell und effizient aus dem angeregten Singulett-Zustand in zwei Lophyl-Radikale [ALLO 00, CASP 95, FOUA 12, MONR 93, QIN 91, SHI 06a].

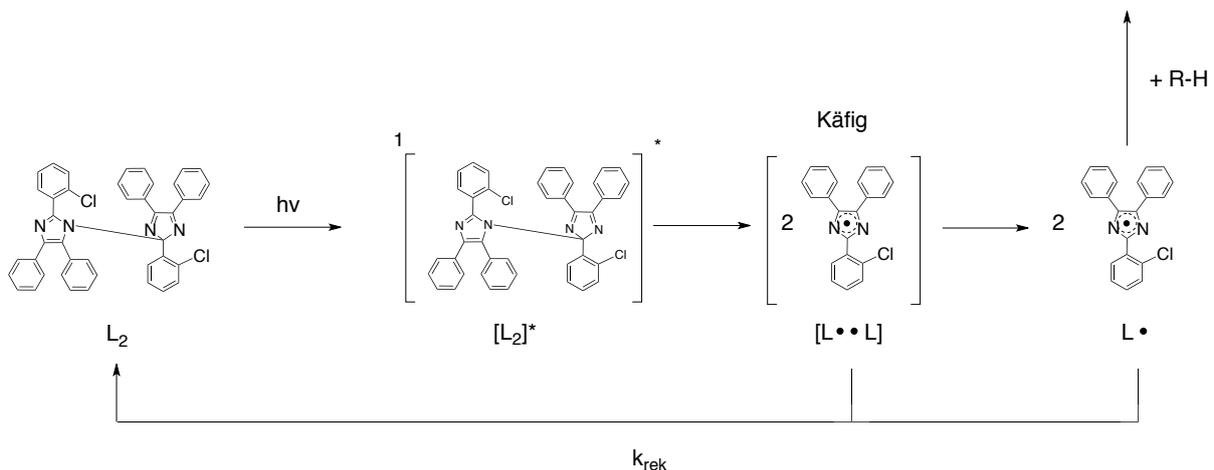
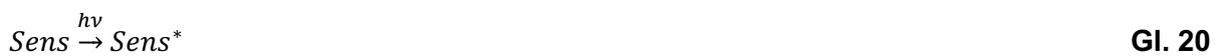


Abbildung 10: Photoinduzierter Zerfall eines HABI-Moleküls (L_2) aus dem angeregten Singulett-Zustand in Lophylradikale ($L\cdot$) am Beispiel von HABI 1a und anschließende Rekombinationsmöglichkeiten innerhalb oder außerhalb des Lösemittelkäfigs; k_{rek} : Geschwindigkeitskonstante der Rekombination; (nachgezeichnet aus [BERD 15])

Durch den sehr schnellen Zerfall aus dem kurzlebigen Singulett werden angeregte HABI-Moleküle weniger stark durch Sauerstoff gequencht als solche Photoinitiatoren, die nach ISC aus dem langlebigen Triplett zerfallen [FENG 09, GREE 10, HAGE 89]. Die Bindungsspaltung

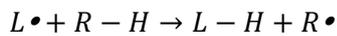
bei direkter Bestrahlung erfolgt nahezu quantitativ, wodurch sich in Bezug auf die Radikalbildung eine Quantenausbeute von ca. 2 ergibt. Durch ein Photon werden somit 2 Radikale generiert, was u.a. ein Grund für die hohe Effizienz der HABI-Systeme ist [FOUA 12, MAED 95, ZHU 91]. Neben der Dissoziation durch direkte Bestrahlung besteht zudem die Möglichkeit, durch eine Sensibilisierung mit geeigneten Farbstoffen wie z.B. Cyanin-, Cyclopentanon-, Cumarin- oder Thioxanthon-Farbstoffen über einen Elektronentransfer und anschließenden Zerfall des HABI-Anion-Radikals Lophyl-Radikale zu generieren [ALLO 00, ALLO 04, GAO 00a, GAO 01, LALE 09, LIN 92, LIU 92]. Die Farbstoffe fungieren bei dieser indirekten Radikalerzeugung somit als Sensibilisator (Sens).



Wie in Gl. 21-22 zu erkennen entsteht bei der sensibilisierten Radikalbildung jedoch nur ein Lophylradikal pro HABI-Molekül, so dass die Quantenausbeute auf maximal die Hälfte des Wertes der direkten Bestrahlung sinkt und damit pro Photon deutlich weniger Radikale erzeugt werden als bei direkter Bestrahlung der HABIs [ZHU 91]. Da zudem der Umweg über Anregung eines Sensibilisatormoleküls mit anschließendem Elektronentransfer erfolgt, ist dieser Prozess langsamer als die direkte Dissoziation der HABIs und aufgrund des bimolekularen Charakters diffusionskontrolliert und somit viskositätsabhängig [FOUA 12]. Ferner bietet der zunächst angeregte Sensibilisator eine zusätzliche Anfälligkeit gegenüber Sauerstoffinhibierung.

Die generierten Lophyl-Radikale zeichnen sich durch ihre Langlebigkeit [ALLO 00, QIN 91] sowie Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aus [CASP 95, CESC 71a, CESC 71b], was sie als Photoinitiator für technische Anwendungen interessant macht. Die aus den kommerziell viel genutzten Phosphinoxiden generierten Phosphinyl-Radikale beispielsweise sind sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und dementsprechend anfälliger für eine Sauerstoffinhibierung [GREE 10] (siehe 2.3.). Da Lophylradikale allerdings auch sehr unreaktiv gegenüber beispielsweise acrylischen Doppelbindungen sind, wird zum Initiieren einer effektiven Photopolymerisation ein zusätzlicher Co-Initiator benötigt [ALLO 04, BERD 14, BERD 15, CESC 71b, MONR 93, FOUA 12]. In vielen Fällen kommen hierbei Mercaptoverbindungen zum Einsatz [BERD 14, DESS 06, EATO 91, FOUA 12, GREE 10, LALE 09].

Formal handelt es sich dabei um einen Protonentransfer von der Mercaptoverbindung R-H zum Lophylradikal L•, wodurch das letztlich initiiierende Thiyl-Radikal R• entsteht. Dieses ist unempfindlich gegenüber Sauerstoffinhibierung und hoch reaktiv gegenüber acrylischen Doppelbindungen [FOUA 12, LALE 06a, LALE 09].



Gl. 23

Allerdings liegt dem Mechanismus keine reine H-Abstraktion zugrunde. Vielmehr handelt es sich um einen komplexen Vorgang, dessen Mechanismus immer noch nicht ganz geklärt ist. So wird in der Literatur sowohl von einem Elektronentransfer, dem ein schneller H-Transfer folgt, berichtet [ALLO 00, EATO 91, LALE 09], als auch von einer Additions-Eliminierungs-Reaktion. Bei letzterer spielen das Thiol/Thion-Gleichgewicht sowie die Elektronendichte der Thionform der Mercaptoverbindung eine entscheidende Rolle bzgl. der Reaktivität mit dem nucleophilen Lophyl-Radikal [BERD 14]. Diesem Sachverhalt wird in dem erweiterten Reaktionsmechanismus in Abbildung 11 Rechnung getragen. Neben der Struktur der Mercaptoverbindung hat auch das umgebende Medium einen entscheidenden Einfluss auf dieses Thiol/Thion-Gleichgewicht [BERD 14].

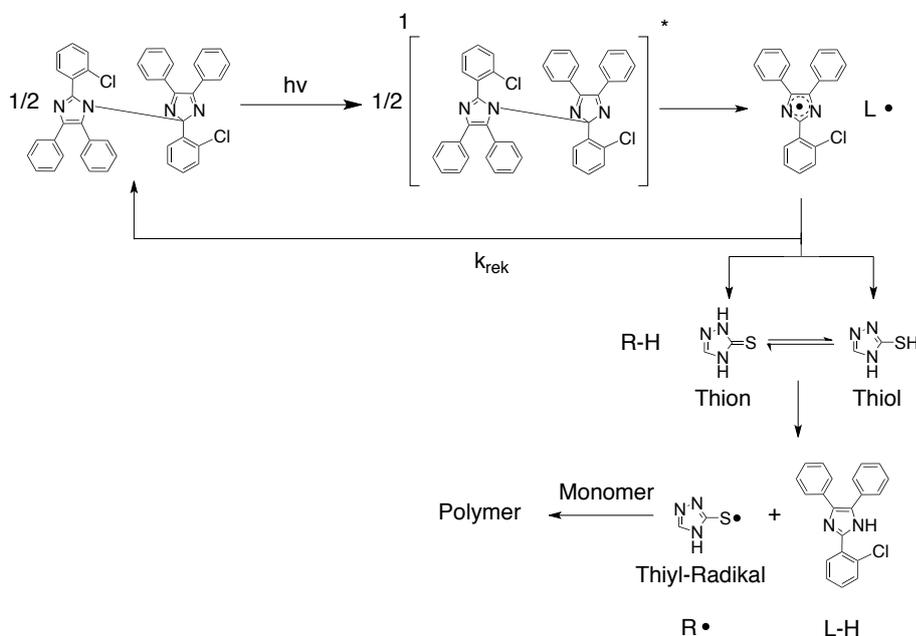


Abbildung 11: Erweiterter Reaktionsmechanismus zum Zerfall eines HABI-Moleküls mit anschließender Reaktion des gebildeten Lophylradikals mit einer Mercaptoverbindung (Mercaptotriazol) zum initiiierenden Thiyl-Radikal unter Berücksichtigung des Thiol/Thion-Gleichgewichts der Mercaptoverbindung; (nachgezeichnet aus [BERD 14] und [BERD 15])

Sowohl die Struktur des Lophyl-Radikals, beeinflusst durch sterische und elektronische Effekte der Substituenten, als auch die Struktur der Mercaptoverbindung und damit das Thiol/Thion-

Gleichgewicht beeinflussen in hohem Maße die Reaktionsgeschwindigkeit der Wechselwirkung beider Komponenten [BERD 14, LALE 09]. Dies kann u.U. zu sehr unterschiedlichen Reaktivitäten der entsprechenden HABI-Mercapto-Systeme führen und sollte bei Vergleichen der Polymerisationsgeschwindigkeiten berücksichtigt werden. Auch die Strukturen des initiierenden Thiyl-Radikals sowie des Monomeren können die Polymerisationsgeschwindigkeit des Systems beeinflussen [LALE 06a, LALE 09].

Neben der Reaktion mit einem Co-Initiator (R-H) besteht zudem die Möglichkeit der Rekombination zweier durch Bestrahlung generierter Lophylradikale zu dem korrespondierenden HABI [BAUM 66, HAYA 64a, HAYA 64b, MAED 70], was die Reaktivität des Systems herabsetzt. Diese Rekombination kann sowohl direkt nach Bindungsspaltung innerhalb des Lösemittelkäfigs als auch nach Diffusion durch das Medium außerhalb des Lösemittelkäfigs stattfinden (siehe Abbildung 10), wobei jene innerhalb des Lösemittelkäfigs prinzipiell schneller verläuft [BERD 13, BERD 15].

Aufgrund sterischer Hinderungen erfolgt die Rekombination im Vergleich zu anderen Photoinitiatoren im Allgemeinen jedoch sehr langsam, wodurch sich die Langlebigkeit der Lophylradikale und die damit verbundene hohe Effizienz der HABIs u.a. erklären lässt [DESS 06, MONR 93, QIN 91]. Die Rekombination der Lophylradikale ist ein komplexer Vorgang, bei dem Radikalkonzentration, sterische Einflüsse und damit verbundene Entropieänderungen, Viskosität und Art des umgebenden Mediums bzw. Lösemittelkäfigs sowie Molekülstruktur der Lophylradikale sowohl den Mechanismus der Rekombination (innerhalb oder außerhalb des Lösemittelkäfigs) als auch dessen Kinetik bestimmen [BERD 13, BERD 15]. Je länger die Lebenszeit der Lophylradikale und je höher der Anteil der Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit einem Co-Initiator-Molekül, wodurch wiederum die Effizienz der Photopolymerisation steigt. Aus diesem Grund spielt die Rekombinationskinetik der Lophylradikale eine entscheidende Rolle bei der Photopolymerisation mit HABIs als Photoinitiator und sollte bei mechanistischen Aufklärungen berücksichtigt werden. Durch entsprechende Auswahl des Mediums sowie strukturelle Modifizierung des HABIs lässt sich die Lebenszeit bestimmter Lophylradikale verlängern und die Effizienz des Systems somit erhöhen [BERD 13, BERD 15, CESC 71a, DESS 06, TANA 72].

2.4.2. Absorptionsverhalten von Hexaarylbiimidazolen

Die meisten kommerziellen HABIs, wie beispielsweise das weit verbreitete o-CI-HABI, besitzen ein hohes Absorptionsvermögen im mittleren UV-Bereich bei ca. 255-275nm. Im nahen UV- (>350nm) sowie sichtbaren Bereich hingegen weisen diese kommerziellen sowie

viele in der Literatur vorgestellten HABIs nur eine sehr schwache Absorption auf [AHN 15, CESC 71a, GAO 00b, LIU 92, SATO 07, SHI 06a, SHI 06b, SHI 07, WANG 11]. Insbesondere die in den letzten Jahren gestiegene Verfügbarkeit kostengünstiger und effizienter Lichtquellen im nahen UV und sichtbaren Bereich sowie technische Anforderungen wie beispielsweise der Einsatz in Dentalkompositen oder die Verwendung von UV-absorbierenden Füllstoffen, Pigmenten oder UV-Absorbern haben zu vermehrten Anstrengungen geführt, Lophylradikale durch Bestrahlung in diesen Wellenlängenbereichen zu generieren [AHN 15, ALLO 00, ALLO 01, FOUA 12, HOYL 90, KARL 09, LIN 92, LIU 92, PAPP 92, WANG 11].

Die in 2.4.1 erwähnte Sensibilisierung der HABIs durch geeignete Sensibilisatoren stellt eine Möglichkeit dar, eine Photopolymerisation im nahen UV [ALLO 01, ALLO 03, ZHU 91] oder sichtbaren Bereich [ALLO 01, GAO 00b, LIN 92, MONR 93, SUZU 04, ZAMM 97] zu initiieren. Allerdings ist der Einsatz eines zusätzlichen Sensibilisators aus den in 2.3.2 erwähnten sowie aus Kostengründen möglichst zu vermeiden [WANG 11]. Eine entsprechende Modifizierung der HABI-Struktur durch geeignete Substituenten ermöglicht ebenfalls eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums und somit eine Anpassung an die Emissionsbande bestimmter kostengünstiger und effizienter LEDs [DESS 06, GREE 10, KARL 09, MIYA 09, WANG 11]. Einige Beispiele für eine verbesserte Absorption im nahen UV- sowie sichtbaren Bereich sind in der Literatur beschrieben [KIKU 02, MIYA 09, NAKA 05, SHI 06a, SHI 06b, SHI 07, WANG 11]. Eine eingehendere photochemische Charakterisierung dieser Verbindungen sowie die Synthese weiterer modifizierter HABIs mit höheren Extinktionskoeffizienten in diesem Wellenlängenbereich können tiefere Einblicke in zugrundeliegende Mechanismen geben und zu einer effizienteren Photopolymerisation mit neuartigen, energieeffizienten Lichtquellen im nahen UV- bzw. sichtbaren Bereich führen.

2.4.3. Photochemische Untersuchungen der Hexaarylbiimidazole

Wie in Abbildung 10 dargestellt zerfällt ein HABI-Molekül bei Lichteinstrahlung in 2 Lophylradikale, was in Lösung mit einem Farbumschlag der bestrahlten Lösung einhergeht [HAYA 60, MAED 70, MAED 95, SATO 07]. Dieser Farbumschlag ist darauf zurückzuführen, dass die gebildeten Lophylradikale ein anderes Absorptionsverhalten aufweisen als die korrespondierenden HABIs [CESC 71a, HAYA 64a, MAED 95, SATO 07, TANA 72]. In Abbildung 12 ist dieses Phänomen anhand eines Beispiels dargestellt.

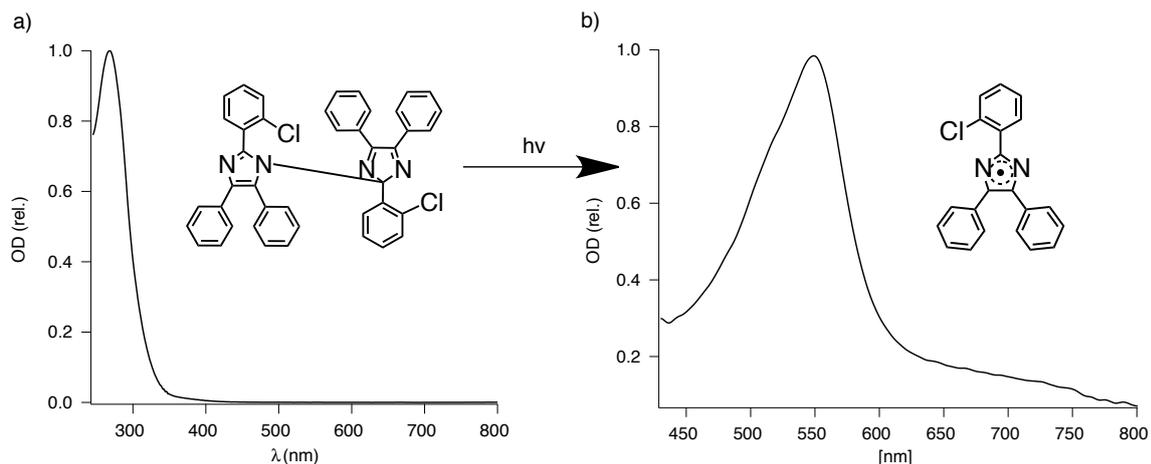


Abbildung 12: UV-VIS-Absorptionsspektrum von **a)** o-Cl-HABI und **b)** dem durch Bestrahlung gebildeten Lophylradikal (Aufnahme von a) mit einem Cary 5000 UV-VIS-NIR Spectrophotometer von Varian und b) mit einem HR2000+ Fiber-Spektrometer von Ocean Optics)

Es entsteht eine neue Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, in diesem Fall bei ca. 550nm. Bei Abwesenheit von Licht rekombinieren die Lophylradikale wieder und die neue Absorptionsbande verschwindet mit der Zeit. Da die gebildeten Lophylradikale somit bei anderen Wellenlängen ihr Absorptionsmaximum aufweisen als das jeweilige HABI, lassen sich sowohl Bildung als auch Rekombination der Lophylradikale spektroskopisch sehr gut verfolgen. Zahlreiche Beispiele wurden beschrieben [BERD 13, BERD 15, CESC 71a, LIN 92, LIU 92, MIYA 09, QIN 91, RIEM 71, SATH 15, SATO 07, TANA 72]. Dabei weisen die Lophylradikale je nach Molekülstruktur bzw. Substitution teilweise sehr unterschiedliche Absorptionsmaxima auf [ALLO 03, CESC 71a, TIKH 72, TIKH 73]. Diese Möglichkeit der spektroskopischen Detektierbarkeit kann u.a. dafür genutzt werden, ein umfassenderes Verständnis der Rekombinationskinetik von Lophylradikalen zu gewinnen.

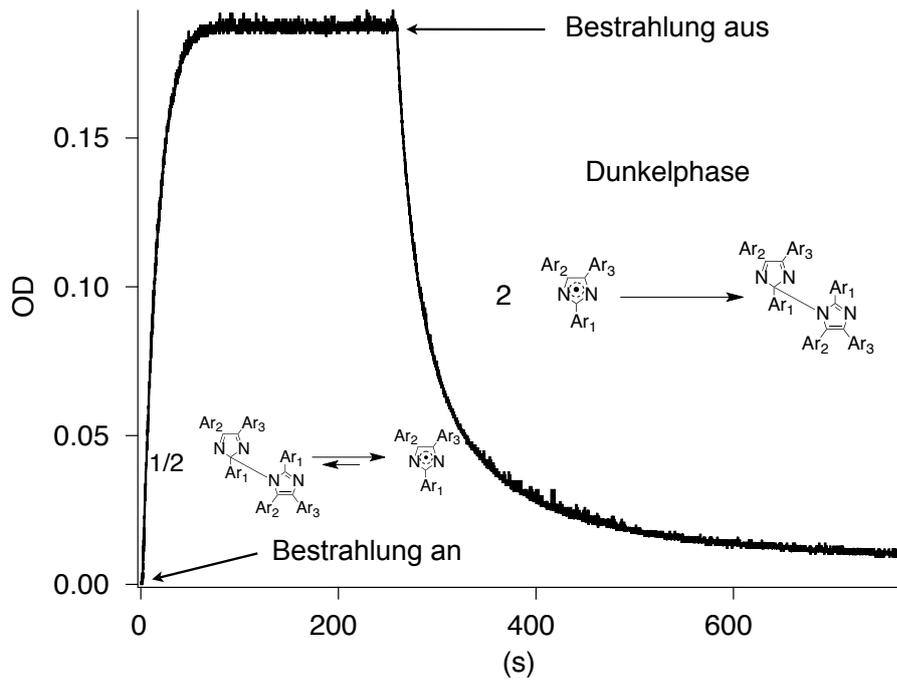


Abbildung 13: Beispiel zur spektroskopischen Aufzeichnung der Bildung und Rekombination von Lophylradikalen; Auftragen der OD bei λ_{Max} gegen die Zeit; Bestrahlungszeit: 250s

Diese folgt über einen bestimmten Zeitraum einer Kinetik 2. Ordnung [BERD 13, BERD 15, CESC 71a, DESS 06, HAYA 64b, MAED 95, KIKU 04, RIEM 71, SATH 15].

Bei einer grafischen Darstellung von $1/\text{OD}$ gegen die Zeit ergibt sich somit eine Gerade.

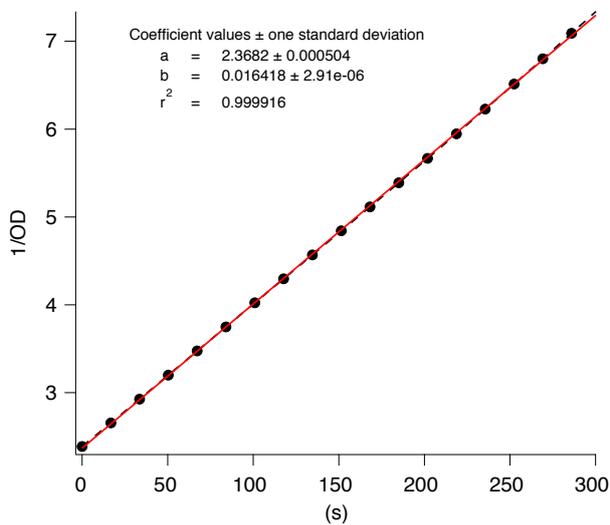


Abbildung 14: Beispiel einer grafischen Darstellung der Rekombination von Lophylradikalen (Reaktion 2. Ordnung) durch Auftragen der reziproken beobachteten OD gegen die Zeit

Anhand der Geradengleichung [BERD 13]

$$\frac{1}{OD(t)} = \frac{1}{OD_0 \cdot \varepsilon \cdot d} + \frac{2 \cdot k_{rek}}{\varepsilon \cdot d} \cdot t$$

Gl. 24

lässt sich bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten des Lophylradikals aus der Steigung der Geraden die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination, k_{rek} , bestimmen. Für einige wenige Lophylradikale wie z.B. von o-Cl-HABI sind diese in der Literatur angegeben [CESC 71a, DESS 06, LIU 92, MAED 95, SATH 15, STRE 09, ZHU 91]. Die Extinktionskoeffizienten anderer Lophylradikale von bekannten oder neuen HABIs sind nicht in der Literatur beschrieben und müssen bestimmt werden, um den jeweiligen Wert für k_{rek} zu ermitteln und so einen tieferen Einblick in die Rekombinationskinetik und somit mögliche Einflüsse auf unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten des jeweiligen Systems zu erhalten.

Neben dieser spektroskopischen Untersuchung der Rekombinationskinetik lassen sich HABI-Mercapto-Systeme in Bezug auf ihre Reaktivität über die in 2.3.2. vorgestellte Methode der Photo-DSC untersuchen [ALLO 01, BERD 14, BERD 15, SHI 06a, SHI 07]. Die in 2.4.1. erwähnte Kinetik der Wechselwirkung zwischen Lophylradikal und Mercaptoverbindung sowie Bildung und Verbrauch der Lophylradikale über sehr kurze Zeitskalen lassen sich mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse untersuchen [ALLO 00, LALE 09, LIU 92, MIYA 09, SATO 07, URAN 99a, URAN 99b, ZHU 91].

3. Experimenteller Teil

3.1. Chemikalien und Materialien

3.1.1. Monomere

Die Acrylatmonomere Hexandioldiacrylat (HDDA), Polyethylenglykol(600)diacrylat (PEG(600)DA), Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) und Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) wurden als Muster von Sartomer zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht der verwendeten Monomere ist in Abbildung 15 zu sehen.

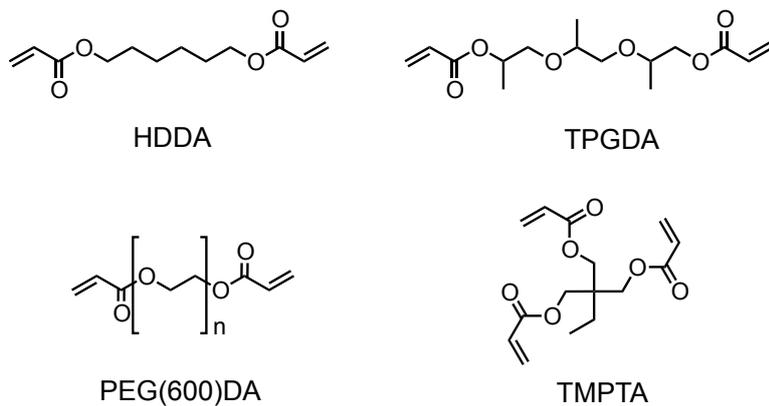


Abbildung 15: Strukturformeln der verwendeten Monomere

Die Monomere unterscheiden sich hinsichtlich Viskosität, Polarität sowie Funktionalität. Als Kennzahl für die Vergleichbarkeit der Polaritäten unterschiedlicher Medien dient nach [REIC 94] der $E_T(30)$ -Wert. Je höher dieser Wert ist, desto polarer ist das Medium. Die Daten der verwendeten Monomere sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Molare Masse, Viskosität bei 25°C (laut Hersteller), $E_T(30)$ -Wert [SCHM 16] als Kennzahl für die Polarität, sowie die Funktionalität der verwendeten Monomere

Monomer	Molare Masse	Viskosität	$E_T(30)$ -Wert [SCHM 16]	Funktionalität
HDDA	226,27 g•mol ⁻¹	6 mPa•s	179,3 kJ•mol ⁻¹	4
TPGDA	300,35 g•mol ⁻¹	15 mPa•s	181,4 kJ•mol ⁻¹	4
PEG(600)DA	742,00 g•mol ⁻¹	80 mPa•s	176,8 kJ•mol ⁻¹	4
TMPTA	296,32 g•mol ⁻¹	105 mPa•s	189,0 kJ•mol ⁻¹	6

HDDA, PEG(600)DA und TPGDA weisen 2 acrylische Doppelbindungen pro Molekül auf und besitzen somit in Bezug auf eine radikalische Polymerisation eine Funktionalität von 4 [ANSE 94], TMPTA eine Funktionalität von 6. Eine Photopolymerisation dieser Monomere führt somit zum Aufbau unlöslicher dreidimensionaler Polymernetzwerke. In der Beschichtungstechnologie werden diese niedermolekularen Acrylatmonomere vorwiegend als Reaktivverdünner für höhermolekulare und hochviskose Harze und Präpolymere eingesetzt [POTH 16], selten als alleiniges Bindemittel. Zur Untersuchung der Kinetik bzw. des Reaktionsverlaufes einer photoinduzierten Polymerisation eignet sich die alleinige Verwendung derartiger Monomere jedoch sehr gut [ANDR 97a, ANDR 97b, ANDR 01, ANSE 94, ANSE 95, BERD 14, FENG 09, GOOD 97, LALE 08a, XU 12]. Da Acrylate zudem anfälliger gegenüber Sauerstoffinhibierung sind als Methacrylate [ANDR 01] lässt sich der Einfluss von Sauerstoff auf die Photopolymerisation anhand dieser Monomere gut beobachten.

3.1.2. Verwendete HABI-Derivate, kommerzielle Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindungen

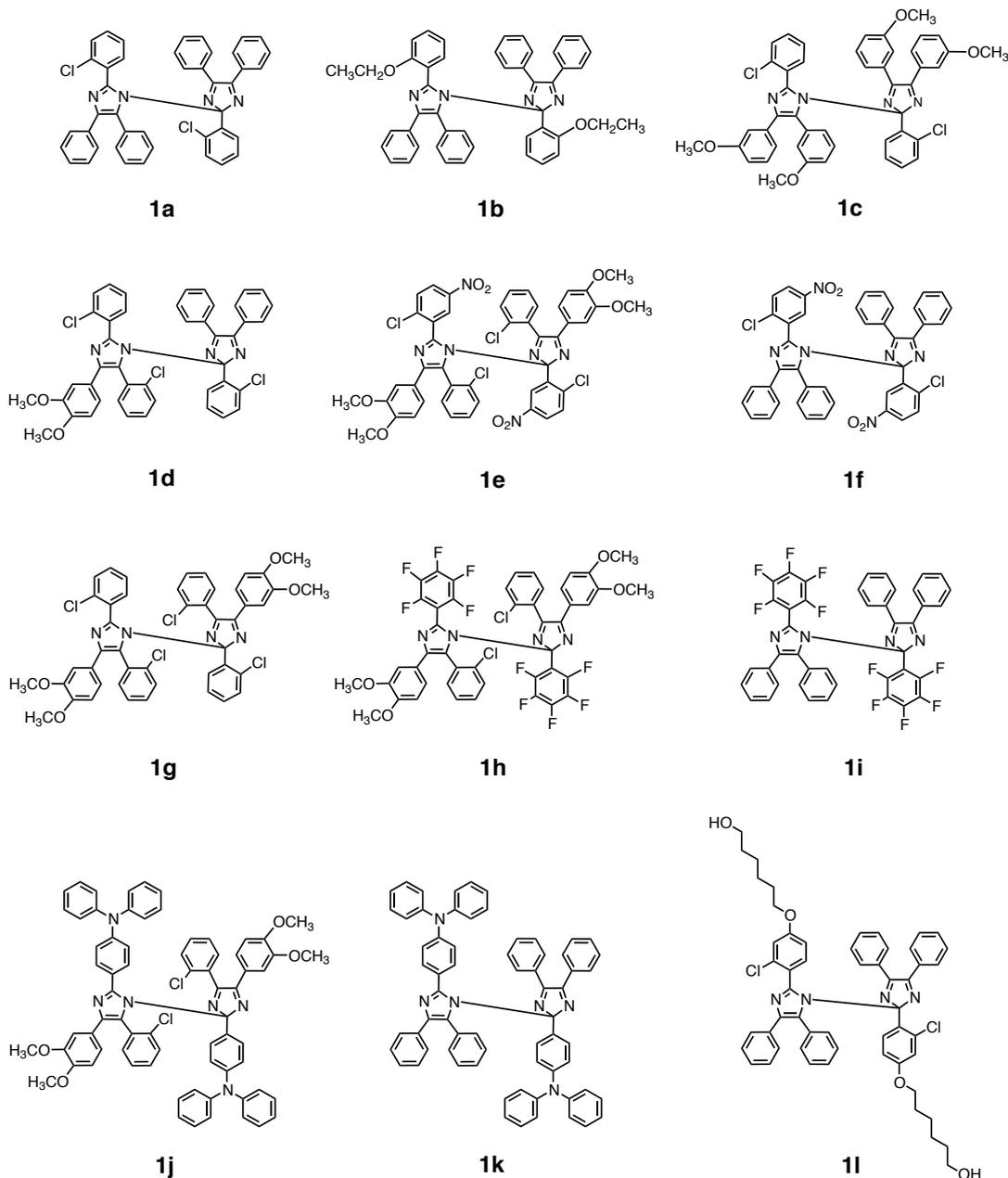


Abbildung 16: Strukturformeln der verwendeten HABIs

Die chemischen Strukturen der als Photoinitiatoren verwendeten HABIs sind in Abbildung 16 aufgeführt. Die HABIs **1a-1d** (**1a**: o-Cl-HABI; **1b**: o-Ethoxy-HABI; **1c**: CDM-HABI; **1d**: TCDM-HABI) sind kommerziell erhältliche Photoinitiatoren und wurden als Muster von Hampford Research zur Verfügung gestellt. HABI **1g** (TCTM-HABI) ist ebenfalls kommerziell erhältlich, wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit selbst synthetisiert. Das Absorptions- sowie photochemische Verhalten der HABIs **1a-1e** sowie **1g** wurde bereits vorgestellt [COHE 71, DESS 05, DESS 06, IGAR 07, WANG 11]. Insbesondere HABI **1a** (o-Cl-HABI) war Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen [CASP 95, CESC 71a,

LIU 92, QIN 91, RIEM 71, SATO 07, YANG 94] und wird kommerziell vor allem in der Druckindustrie eingesetzt [DESS 05, DESS 06, OLIV 97, URAN 98]. Die HABIs **1e-1l** wurden nach dem in [WANG 11] beschriebenen und in 4.1.1. vorgestellten Verfahren hergestellt. HABI **1e** wurde in [WANG 11] erstmals vorgestellt und in Bezug auf das Absorptionsverhalten sowie die Photoinitiierungs-Effizienz untersucht. HABI **1l** wurde in [SATH 15] erstmals vorgestellt und vor allem im Hinblick auf die Rekombinationskinetik untersucht. Die HABIs **1h-1k** sowie **1f** wurden bisher nicht beschrieben und erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert.

Um das Absorptionsverhalten sowie die Photoreaktivität der HABIs, insbesondere der im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten HABI-Derivate, beurteilen zu können, wurden industriell genutzte Photoinitiatoren zum Vergleich herangezogen. Hierzu dienten je ein Vertreter der Monoacyl- (Irgacure® TPO-L) bzw. Bisacylphosphinoxide (Irgacure® 819), die aufgrund ihres Absorptionsverhaltens und ihrer hohen Photoreaktivität seit mehr als zwei Jahrzehnten industriell genutzt werden [DIET 04, FOUA 12, GREE 10, JOCK 98, KOLC 96, RUTS 96], sowie der Germanium-Photoinitiator Ivocerin®. Dieser weist ebenfalls eine sehr hohe Photoreaktivität und eine erhöhte Absorption im sichtbaren Bereich auf und findet vor allem in Dentalkompositen Anwendung [NESH 13]. Die Strukturen dieser Photoinitiatoren sind in Abbildung 17 aufgeführt.

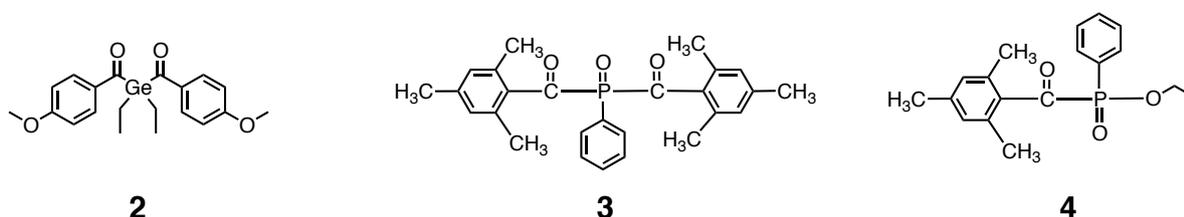


Abbildung 17: Strukturformeln der verwendeten kommerziellen Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) sowie Irgacure® TPO-L (**4**)

Ivocerin® wurde als Muster von Ivoclar Vivadent zur Verfügung gestellt. Irgacure® 819 und Irgacure® TPO-L wurden als Muster von der BASF zur Verfügung gestellt.

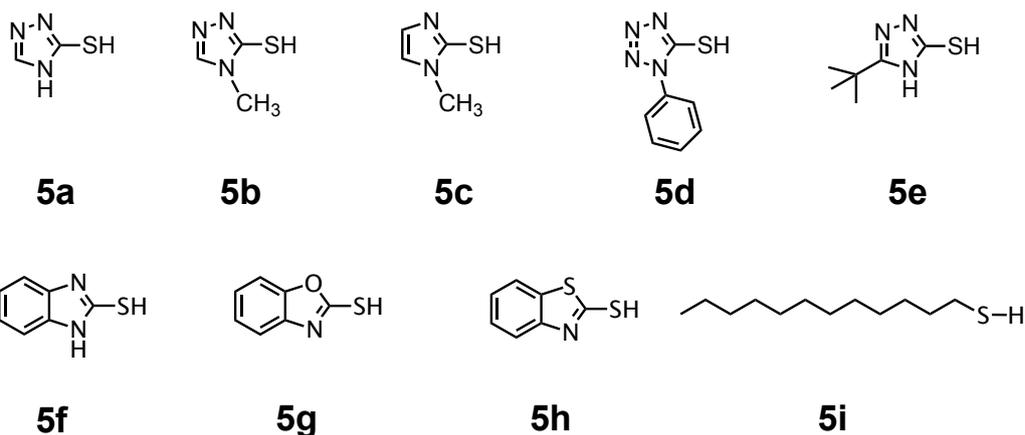


Abbildung 18: Strukturformeln der als Co-Initiator verwendeten Mercaptoverbindungen

Als Co-Initiator für die HABI-Derivate dienten unterschiedliche Mercaptoverbindungen, die häufig in Kombination mit HABIs als Photoinitatorsystem Anwendung finden [BERD 14, BERD 15, LALE 06, LALE 09]. Es wurden 5 heterocyclische Mercaptoverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten (**5a-5e**), 3 benzocyclische Mercaptoverbindungen mit unterschiedlichen Heteroatomen (**5f-5h**) sowie eine lineare Mercaptoverbindung (**5i**) untersucht. Mögliche strukturelle Einflüsse auf das Thiol/Thion-Gleichgewicht, die Wechselwirkung mit den Lophylradikalen und die resultierenden Reaktivitäten sollten so ermittelt werden.

Die Mercaptoverbindungen **5a** (3-Mercapto-1,2,4-triazol) und **5b** (3-Mercapto-4-methyl-1,2,4-triazol) wurden als Muster von Kodak zur Verfügung gestellt. Verbindung **5c** (2-Mercapto-1-methylimidazol, Sigma-Aldrich, >99%), **5f** (2-Mercaptobenzimidazol, Sigma-Aldrich, 98%), **5g** (2-Mercaptobenzoxazol, Alfa Aesar, 98%), **5h** (2-Mercaptobenzothiazol, Fluka, >99%) und **5i** (1-Dodecanthiol, Aldrich, >98%) wurden von Sigma-Aldrich erworben. Verbindungen **5d** (1-Phenyl-5-Mercapto-1H-tetrazol) und **5e** (5-tert.-Butyl-4H-1,2,4-triazol-3-thiol) wurden als Muster von FEW Chemicals zur Verfügung gestellt.

3.1.3. Sonstige Chemikalien

Bei der Synthese der HABIs **1e-1l** (4.1.1.) fiel als Vorstufe des jeweiligen HABIs das entsprechende Lophin an. Dieses wurde zum Teil weiter zum HABI synthetisiert, zum Teil zu der in 3.2.2. vorgestellten Methodenentwicklung und Quantifizierung genutzt. Lophin **6a** wurde als (2-(2-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole; o-Cl-Lophin) von TCI erworben (>98%). Die Lophine **6b-6k** wurden nach dem in [WANG 11] beschriebenen und in 4.1.1. vorgestellten Verfahren hergestellt.

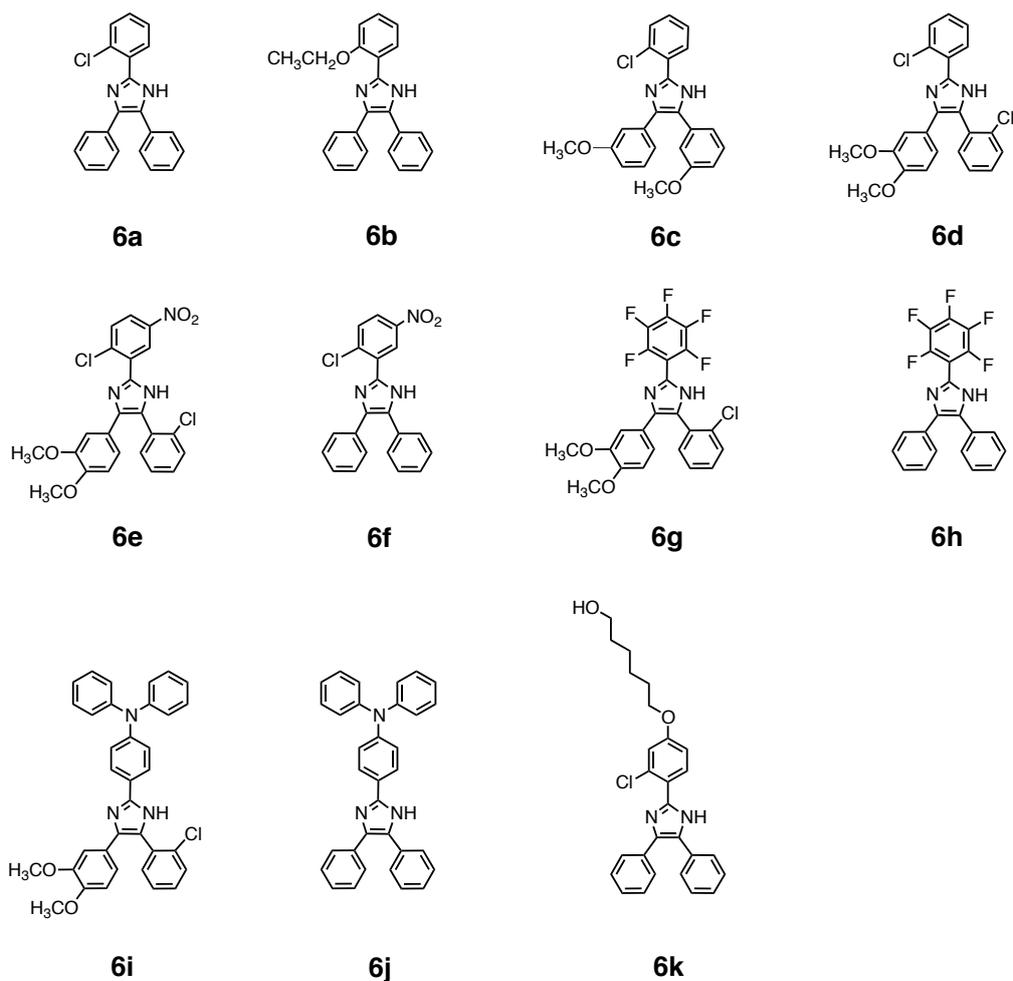


Abbildung 19: Strukturformeln der synthetisierten Lophine (**6b-6k**) sowie von o-Cl-Lophin (**6a**)

Chemikalien zur Synthese:

Pentafluorobenzaldehyd (>98%, Alfa Aesar), 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd (99%, ACROS Organics) Benzil (>99%, Merck), 2-Chlor-3',4'-dimethoxybenzil (97%, Aldrich), 6-Chlor-1-hexanol (97%, Alfa Aesar), Kaliumhexacyanoferrat(III) (Bernd Kraft), Ammoniumacetat (Bernd Kraft) und Natriumhydroxid (99%, VWR Chemicals) wurden von VWR, 2-Ethoxybenzaldehyd (>97%), 2-Chlorbenzaldehyd (99%) und 3,3'-Dimethoxybenzil (99%) von Sigma-Aldrich, 2-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd (98%) von Apollo Scientific, 4-(N,N-Diphenylamino)-benzaldehyd (>98%) von TCI und der Eisessig von Roth erworben.

Chemikalien zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale:

Hydrochinon (>99,5%, Sigma Aldrich) und Benzochinon (>99,5%, FLUKA) wurden von VWR erworben.

Basisches Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 90 basisch) zum entstabilisieren der Monomere wurde von Carl Roth erworben.

Chemikalien zur Herstellung der lichtsensiblen Polymere:

Das OH-funktionelle Acrylat Macrynal® SM515 wurde von Cytec erworben. Das Polyisocyanat Desmodur® N3300 wurde von Covestro erworben.

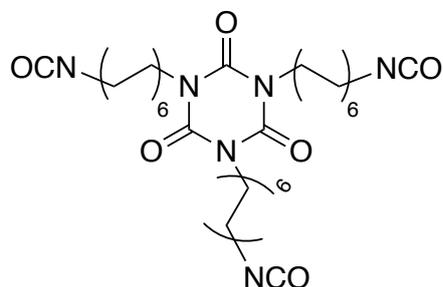


Abbildung 20: Strukturformel des verwendeten Isocyanats Desmodur® N3300 zur Herstellung der lichtsensiblen Polymere

3.2. Photochemische Untersuchungsmethoden

3.2.1. Optische Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Die UV-VIS Spektren der Photoinitiatoren wurden jeweils in Acetonitril, DMSO, Toluol, HDDA und TPGDA mit einem Cary 5000 UV-VIS-NIR Spectrophotometer von Varian aufgenommen. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten bei unterschiedlichen Wellenlängen wurden jeweils 6 Lösungen unterschiedlicher Konzentration angesetzt und das Absorptionsspektrum der Photoinitiatoren im Bereich von 200-800nm aufgenommen. Die Konzentrationen wurden dabei jeweils so gewählt, dass die OD an der entsprechenden Wellenlänge zwischen 0,1 und 1 lag. Anschließend wurden die OD gegen die Konzentration aufgetragen und der Extinktionskoeffizient anhand der Geradensteigung ermittelt, wobei das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression stets $R^2 > 0,99$ war.

3.2.2. Untersuchungen zum Ausbleichen der Photoinitiatoren bei Bestrahlung

Um die Photoinitiatorsysteme auf ein mögliches Ausbleichen hin zu untersuchen, wurde das Absorptionsverhalten ihrer Photoprodukte analysiert. Hierzu wurden die jeweiligen HABI-Derivate **1a-1l** zusammen mit Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in HDDA gelöst. Eine kleine Menge dieser Mischung wurde zwischen zwei Objektträger gegeben. Als Abstandshalter zwischen den Objektträgern diente ein Klebestreifen mit 50µm Dicke. Die Konzentration an HABI wurde dabei so gewählt, dass bei dieser Schichtdicke eine OD < 1 im zu untersuchenden Wellenlängenbereich erzielt wurde. Mercaptoverbindung **5a** wurde im 3fachen Überschuss bezogen auf die HABI-Konzentration gelöst. Bei den kommerziellen Photoinitiatoren wurde genau so verfahren, jedoch ohne Co-Initiator. Von den so präparierten

Filmen wurden Absorptionsspektren mit einem Cary 5000 UV-VIS-NIR Spectrophotometer von Varian mit entsprechendem Probenhalter und einem Messfenster von 1 cm x 1 cm aufgenommen. Anschließend wurden die Filme für 5 Minuten in einem Abstand von 5cm mit einer 395nm LED NVSU233A-D1 von Nichia bestrahlt und ihr Absorptionsspektrum nach Bestrahlung erneut aufgenommen.

3.2.3. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale mittels LC

Die HABIs **1a-1l** wurden hierzu in Acetonitril gelöst. In Vorversuchen wurden anhand der UV-VIS-Spektren von bestrahlten Lösungen die Absorptionsmaxima λ_{Max} der entsprechenden Lophylradikale bestimmt sowie adäquate Konzentrationen an HABI zur Bestrahlung ermittelt. Die Konzentration variierte je nach HABI und wurde so gewählt, dass die OD bei λ_{Max} bei Bestrahlung $< 0,5$ betrug. 1,5 mL der HABI-Lösungen wurden anschließend mit einer Hg-Xe 500W UV-Lampe von LOT Oriel mit einem 365nm Bandpass Filter bestrahlt, so dass monochromatisches Licht der Wellenlänge 365nm die Küvette erreichte. Die UV-VIS Spektren der bestrahlten Lösungen sowie die Entwicklung der OD bei λ_{Max} der Lophylradikale während der Bestrahlung wurden mit einem HR2000+ Fiber Spektrometer von Ocean Optics aufgenommen. Die Spektroskopie fand hierbei in einem 90°-Winkel relativ zur Bestrahlungsquelle statt. Alle Messungen wurden (wenn nicht anders erwähnt) bei 25°C unter ständigem Rühren in einem temperaturkontrollierten Küvettenhalter CUV-QPOD mit Magnetrührer der Firma Ocean Optics durchgeführt.

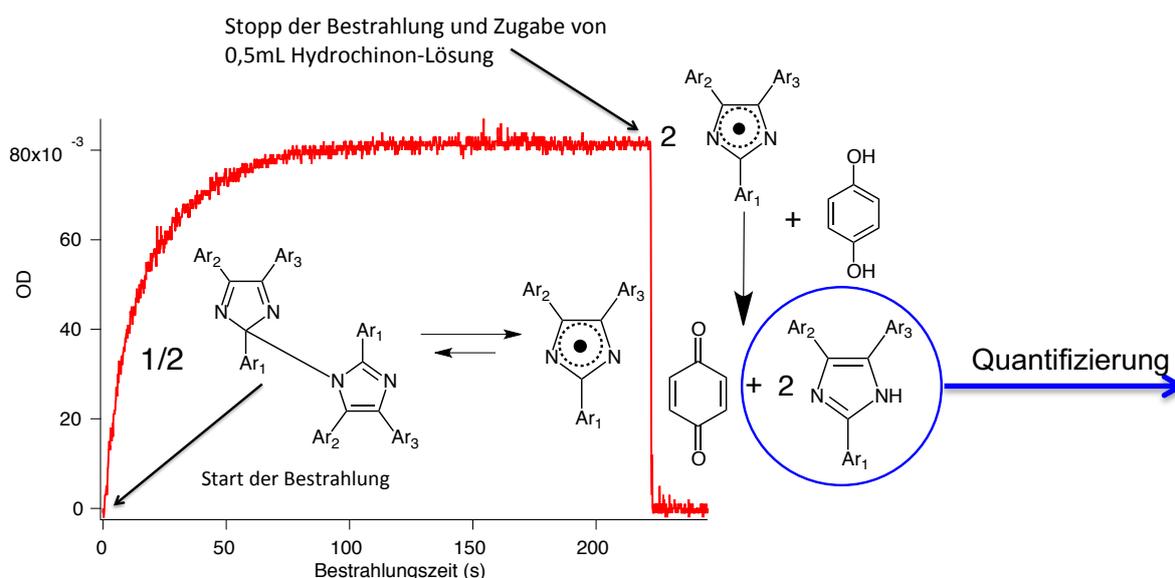


Abbildung 21: Beispiel einer Messung zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Lophylradikalen: Aufzeichnung der OD bei λ_{Max} des entstehenden Lophylradikals während der Bestrahlung sowie nach Zugabe einer Hydrochinon-Lösung; Bestrahlung mit einer Hg-Xe UV-Lampe von LOT-Oriel bei 365nm; Aufnahme der OD mit einem HR2000+ Fiber-Spektrometer von Ocean Optics bei 25°C

Nachdem die OD der bestrahlten Proben einen Plateau-Wert erreichte, wurde die Bestrahlung gestoppt und gleichzeitig 0,5 mL einer Hydrochinon-Lösung zugegeben (siehe Abbildung 21). Die Hydrochinon-Konzentration wurde dabei so gewählt, dass dieses im Überschuss vorlag und die entstandenen Lophylradikale vollständig abreagierten. Die hierzu notwendige Konzentration wurde in Vorversuchen für jedes HABI separat bestimmt. Hydrochinon reagiert quantitativ [MAED 70] und im Vergleich zur Rekombination sehr schnell mit den Lophylradikalen [CESC 71, DESS 06], siehe Abbildung 21. Direkt nach Zugabe der Hydrochinon-Lösung fällt die OD bei λ_{Max} auf 0 ab, da alle zuvor entstandenen Lophylradikale zum Lophin abreagieren. Die jeweils gebildeten Lophine **6a-6k** wurden anschließend per Flüssigchromatographie detektiert und quantifiziert. Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 22 zu sehen.

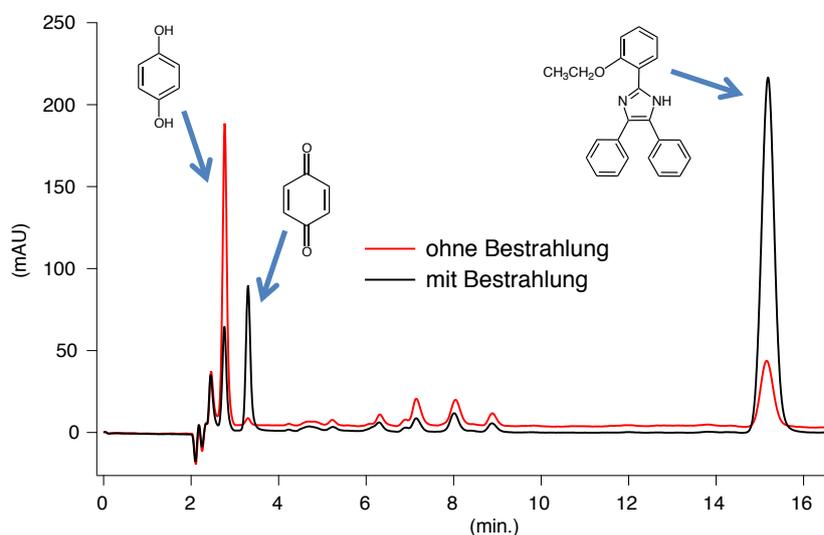


Abbildung 22: Beispiel eines Chromatogramms einer bestrahlten sowie einer nicht bestrahlten Lösung von HABI **1b** zur Quantifizierung des entstandenen Lophins **6b** incl. Peaks von Hydrochinon, Benzochinon und Lophin **6b**

Die Detektion und Quantifizierung der Produkte wurde mit einer Agilent 1200 Series HPLC durchgeführt. Die Produkte wurden über eine Eclipse XDB-C18 Säule (5 μm ; 4,6x150mm) getrennt und mittels UV-Detektor detektiert. Der Eluent bestand aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch mit 0,01 mol/L Natriumdihydrogenphosphat als Puffer. Zur Ausarbeitung der jeweiligen Methode wurden für jedes HABI **1a-1l** zunächst separat reine Lösungen Hydrochinon, Benzochinon und HABI sowie vom korrespondierenden Lophin **6a-6k** in Acetonitril angesetzt und die Retentionszeiten bestimmt. Über Variation der Laufmittelzusammensetzung Acetonitril/Wasser wurde diese angepasst, um eine Ausreichende Trennung der Produkte zu garantieren. Die Reihenfolge der Retentionszeiten war stets $R_{\text{t HABI}} > R_{\text{t Lophin}} > R_{\text{t Benzochinon}} > R_{\text{t Hydrochinon}}$. Zur Quantifizierung der jeweiligen Lophine **6a-k** wurden anschließend Kalibriergeraden mit 8 unterschiedlichen Konzentrationen des entsprechenden Lophins im zu erwartenden Konzentrationsbereich aufgenommen. Dieser wurde zuvor über Vorversuche ermittelt. Als Maß für die Konzentration diente die durch

Integration ermittelte Fläche des jeweiligen Peaks. Durch Auftragen der Konzentration gegen die Fläche und anschließenden linearen fit wurde für jedes Lophin eine Kalibriergerade mit Bestimmtheitsmaßen $R^2 > 0,998$ ermittelt:

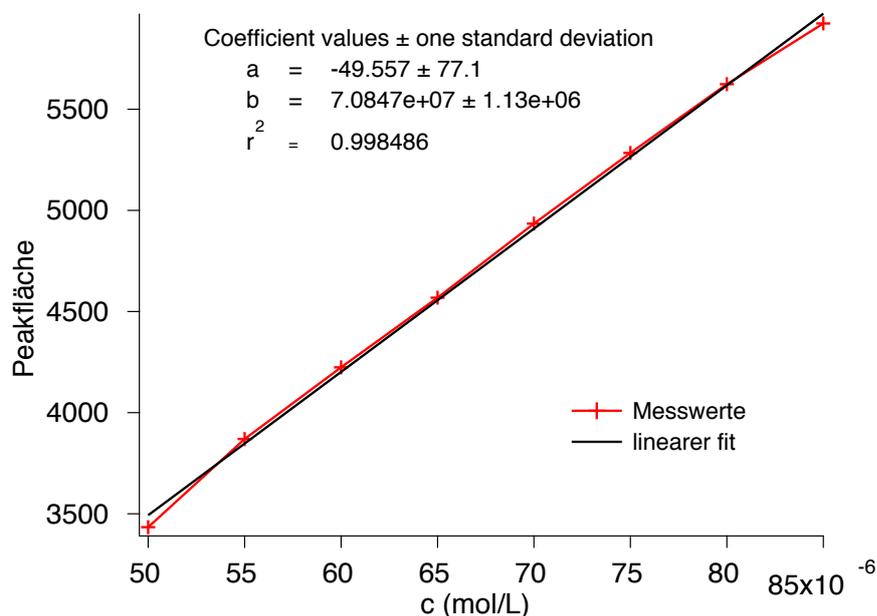


Abbildung 23: Beispiel einer Kalibriergeraden zur Quantifizierung des gebildeten Lophins **6b**: Auftragen der bei Detektion bekannter Lophinkonzentrationen jeweils durch Integration ermittelten Peakfläche incl. linearem fit

Wie am Beispiel in Abbildung 22 zu sehen, hat bei der bestrahlten Probe durch die Reaktion mit den Lophylradikalen die Hydrochinon-Konzentration abgenommen und es wurden Benzochinon sowie Lophin **6b** gebildet. Anhand der Geradengleichung der Kalibriergeraden und der jeweils durch Integration erhaltenen Peakfläche wurde anschließend die Konzentration der entstandenen Lophine bei den bestrahlten Proben berechnet. Für jedes HABI wurde eine Vierfachbestimmung durchgeführt. Wie in Abbildung 22 zu sehen, wurde auch in der Probe ohne Bestrahlung eine kleine Menge Lophin festgestellt. Um diese Menge zu berücksichtigen, wurden bei jedem HABI ebenfalls 2 nicht bestrahlte Proben mit Hydrochinon versetzt und so in Form einer Doppelbestimmung der Blindwert bestimmt. Jede Probe wurde dreimal gemessen. Anhand der so ermittelten Lophinkonzentration in den bestrahlten Lösungen konnte zurückgerechnet werden, wie hoch die Lophyl-Radikal-Konzentration zum Zeitpunkt der Hydrochinon-Zugabe war. Über die aufgezeichnete OD zu diesem Zeitpunkt konnte nun mit Hilfe von Lambert-Beer (Gl. 18) der jeweilige Extinktionskoeffizient der Lophylradikale bestimmt werden.

3.2.4. Untersuchungen zur Rekombinationskinetik von Lophylradikalen

Lösungen der HABIs in Acetonitril, DMSO, Toluol, HDDA und TPGDA wurden mit einer Hg-Xe 500W UV-Lampe von LOT Oriel mit einem 365nm Bandpass Filter bestrahlt. Die Monomere HDDA und TPGDA wurden vorher mit basischem Al_2O_3 entstabilisiert, um den in der Lieferform enthaltenen Stabilisator (Hydrochinonmonomethylether) zu entfernen. Nachdem die OD bei λ_{Max} der gebildeten Lophylradikale einen konstanten Wert erreichte, wurde die Bestrahlung abgestellt (siehe Abbildung 24). Die Entwicklung der OD während Bestrahlung und Dunkelphase wurde mit einem HR2000+ Fiber Spektrometer von Ocean Optics aufgenommen.

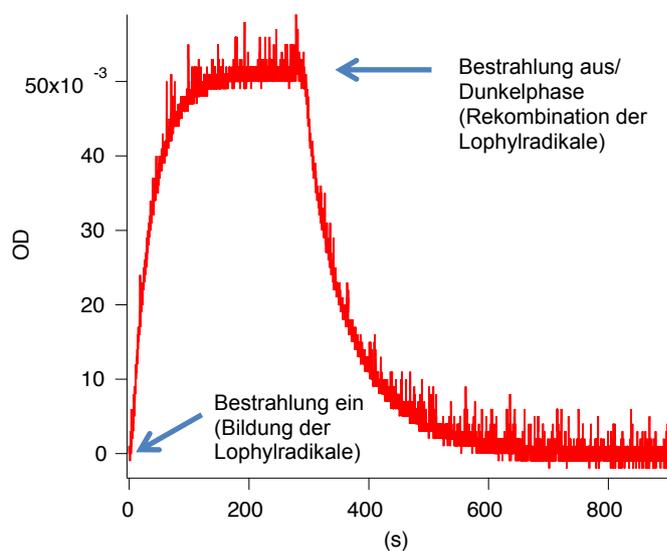


Abbildung 24: Beispiel einer Messung zur Rekombinationskinetik von Lophylradikalen: Aufnahme der OD (mit einem HR2000+ Fiber-Spektrometer von Ocean Optics bei 25°C) bei λ_{Max} der Lophylradikale während der Bestrahlung mit einer Hg-Xe UV-Lampe von LOT-Oriel bei 365nm sowie in der Dunkelphase

Die spektrometrische Messung fand hierbei in einem 90°-Winkel relativ zur Bestrahlungsquelle statt. Alle Messungen wurden (wenn nicht anders erwähnt) bei 25°C unter ständigem Rühren in einem temperaturkontrollierten Küvettenhalter CUV-QPOD mit Magnetrührer der Firma Ocean Optics durchgeführt. Die Konzentration an HABI betrug $8,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Zur Auswertung wurde ab Beginn der Dunkelphase die reziproke OD gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 14). Je nach Geschwindigkeit der Rekombination wurden so innerhalb der ersten 2-100s bei linearer Regression Geraden mit Bestimmtheitsmaßen $R^2 > 0,999$ erhalten. Anhand der Steigung der Geraden konnte nun nach Gl. 24 mit Hilfe der zuvor ermittelten Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination bestimmt werden.

$$\frac{1}{\text{OD}(t)} = \frac{1}{\text{OD}_0 \cdot \epsilon \cdot d} + \frac{2 \cdot k_{\text{rek}}}{\epsilon \cdot d} \cdot t$$

Gl. 24

3.2.5. Kurzzeitspektroskopie

Um die Reaktionsgeschwindigkeiten der Wechselwirkung zwischen Lophylradikalen und Mercaptoverbindungen zu ermitteln, wurden transiente Absorptionsspektren in Form einer Blitzlichtphotolyse durchgeführt. Hierzu wurden Lösungen angesetzt, bei denen jeweils das HABI und eine Mercaptoverbindung in Acetonitril gelöst wurden. Die HABI-Konzentration wurde dabei konstant gehalten, die Konzentration der Mercaptoverbindung variiert. Die Lösungen wurden mit einem Laserpuls bei 355nm und einer Pulsbreite von 5ns bestrahlt. Diese Versuche wurden von Prof. Dr. Steffen Jockusch an der Columbia University in New York durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in [ESEN 13] beschrieben. Wie in 2.4.1. und 2.4.3. erläutert, reagieren Lophylradikale mit Mercaptoverbindungen und lassen sich spektroskopisch sehr gut beobachten. Der zeitliche Abfall der OD am Absorptionsmaximum des jeweils gebildeten Lophylradikals wurde aufgezeichnet. Durch die Reaktion mit der Mercaptoverbindung werden die Lophylradikale deaktiviert (gequencht) und die OD bei λ_{Max} nimmt ab. Durch Auftragen der Geschwindigkeit der Abnahme von OD bei λ_{Max} gegen die Konzentration der Mercaptoverbindung konnten die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkung zwischen Lophylradikal und Mercaptoverbindung, k_q , ermittelt werden, siehe Abbildung 25.

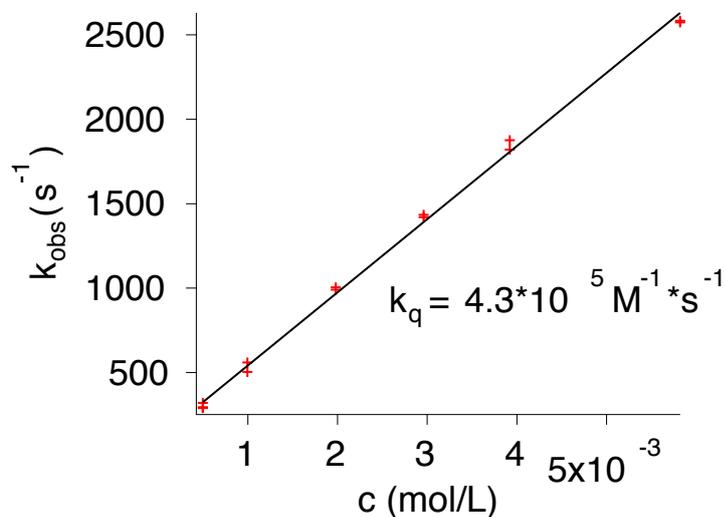


Abbildung 25: Beispiel einer Blitzlichtphotolyse-Messung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_q der Wechselwirkung zwischen Lophylradikal und Mercaptoverbindung: Auftragen der Geschwindigkeit der Abnahme der OD bei λ_{Max} der Lophylradikale gegen die Konzentration der Mercaptoverbindung

3.3. Weitere Untersuchungsmethoden

3.3.1. Untersuchungen zur Photoreaktivität der einzelnen Photoinitiatoren mittels Photo-DSC

Da Photopolymerisationen in der Regel exotherm verlaufen, eignen sich kalorische Messungen, insbesondere bei verglasenden Systemen, gut um Aussagen über den zeitlichen Verlauf des Umsatzes sowie der Polymerisationsgeschwindigkeit des Systems zu erhalten [FLAMM 88 [HORI 68] [IKED 78] [TIMP 87]. Für Informationen zur Photoreaktivität der unterschiedlichen Photoinitiatoren wurden deshalb Photo-DSC-Messungen der unterschiedlichen Systeme in einer DSC Q2000 von TA Instruments durchgeführt. Um mögliche Schichtdickeneinflüsse zu minimieren bzw. konstant zu halten, wurden hierfür jeweils $5\text{mg} \pm 0,1\text{mg}$ der zu untersuchenden Probe in einen Tiegel eingewogen und gegen einen leeren Referenztiegel untersucht. Zur Bestrahlung dienten eine Quecksilberdampflampe S2000 200W mit Cut-Off-Filter (320-390nm) von Omnicure, eine 395nm LED NVSU233A-D1 von Nichia sowie je eine 470nm LED470-66-60 und 525nm LED525-66-60 von Roithner Lasertechnik. Das Licht der Bestrahlungsquellen wurde hierbei über eine bikonvexe Sammellinse auf einen y-Lichtwellenleiter fokussiert (siehe Abbildung 5). Durch die Strahlteilung wurden Probe- und Referenztiegel gleichzeitig bestrahlt. Die Intensität der beiden Strahlen wurde vor jeder Messung mit Hilfe eines USB4000-Spektrometers von Ocean Optics angeglichen und auf einen definierten Wert reguliert. Die Intensitäten der unterschiedlichen Lichtquellen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Intensitäten der unterschiedlichen Lichtquellen zur Bestrahlung (gemessen mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics)

Lichtquelle	Intensität (mW/cm ²)
Quecksilberdampflampe (320-390nm)	750
395nm LED	40
470nm LED	21
525nm LED	15

Die Konzentration an Photoinitiator und Mercaptoverbindung lag bei den Versuchen mit der Quecksilberdampflampe bei $5,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L bzw. $3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, bei den Versuchen mit den LEDs bei $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L bzw. $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Je nach molarer Masse des Initiators ergaben

sich so Einsatzmengen von 0,10-0,28 Gewichtsprozent. Die Mercaptoverbindung wurde im Überschuss zugegeben, da durch eine erhöhte Co-Initiatorkonzentration die Wahrscheinlichkeit der bimolekularen Reaktion (Gl. 23) zunimmt [STEI 14]. Gestartet wurde die Bestrahlung mit Hilfe eines elektronischen Verschlusses, der mit der Software der DSC Q2000 synchronisiert wurde [BRÖM 15]. Vor Start jeder Messung wurden Probe und Ofenraum für 10 Minuten auf 40°C temperiert. Bei den Messungen unter Stickstoff-Atmosphäre wurde der Ofenraum während dieser Zeit sowie während der Messung mit Stickstoff gespült, bei den Messungen zum Einfluss der Sauerstoffinhibierung mit synthetischer Luft. Die Proben wurden für 10 Minuten bestrahlt. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Wie in 2.3.2. beschrieben, lassen sich mit Gl. 15 und 16 sowohl Polymerisationsgeschwindigkeit R_p als auch der Umsatz zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation berechnen, wodurch sich die zeitabhängigen Kurven von R_p und Umsatz ergeben. Die hierzu benötigte molare Polymerisationsenthalpie des Monomeren ergibt sich aus dem Wert von 83,72 kJ pro mol Doppelbindungen [TIMP 91, TRYS 79] sowie der Anzahl der Doppelbindungen pro Molekül. In Abbildung 26 ist ein Beispiel für eine Photo-DSC-Messung zu sehen.

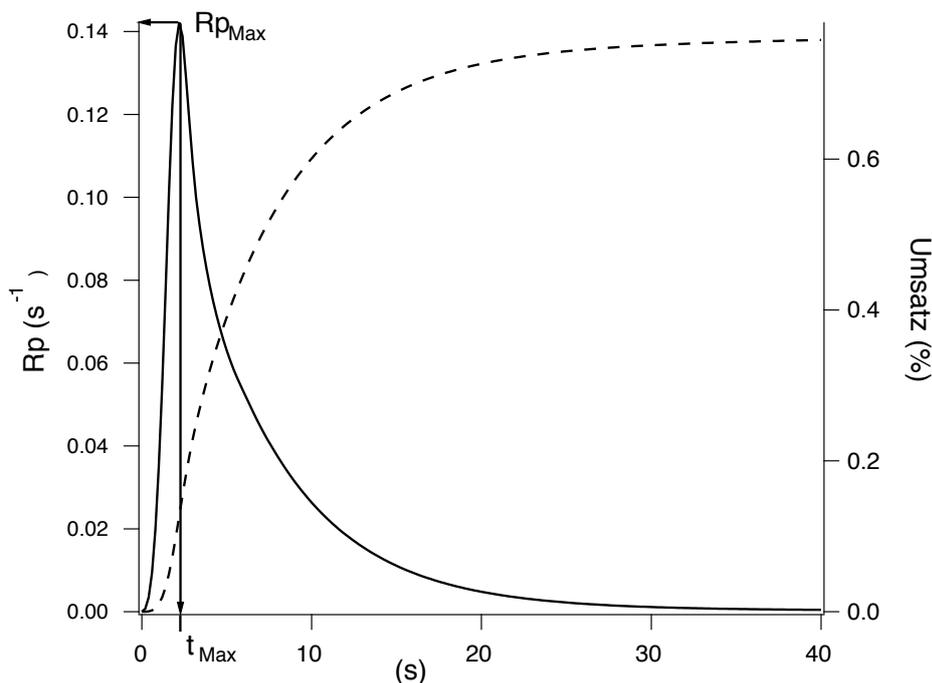


Abbildung 26: Beispiel einer Photo-DSC-Messung zur Untersuchung der Reaktivität eines Photoinitiators: Auftragen von R_p bzw. Umsatz gegen die Bestrahlungszeit; Bestrahlung mit einer 395nm LED unter Stickstoffatmosphäre; eingezeichnet: R_{pMax} sowie t_{Max} als Kennwerte für die Reaktivität des Systems

Die Bestrahlung startete bei $t = 0s$. Als Kennwerte zum Vergleich der Reaktivitäten dienten die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit R_{pMax} , die Zeit t_{Max} , die das System benötigte, um R_{pMax} zu erreichen sowie der Umsatz, der erzielt wurde. Das Beispiel zeigt einen typischen Kurvenverlauf. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt direkt bei Beginn der Bestrahlung

stark an, erreicht nach wenigen Sekunden das Maximum und fällt danach aufgrund der einsetzenden Verglasung des Systems wieder stark ab, siehe 2.3.1. Lag die Abweichung bzgl. $R_{p_{\text{Max}}}$ oder Umsatz zwischen beiden Messungen bei $>5\%$, wurde eine dritte Messung durchgeführt.

3.3.2. Erzeugen der freien Filme des lichtsensiblen Polymers

Die flüssigen Mischungen der in 4.3.1. beschriebenen Proben wurden mit einem Kastenraker mit $250\mu\text{m}$ Schichtdicke auf Kunststoffplatten aufgezogen. Die Proben wurden 20 Minuten bei Raumtemperatur abgelüftet, anschließend für 2 Stunden bei 40°C forciert im Ofen getrocknet und danach für 2 Wochen bei RT gelagert. Nach der Trocknung konnte das Polymer leicht von der Kunststoffplatte gelöst werden, wodurch sich die freien Filme ergaben. Die Trockenschichtdicke betrug $90\mu\text{m}$.

3.3.3. DMA-Messungen zur Veränderung des mechanischen Verhaltens bei Bestrahlung

Wie in 2.3.4. beschrieben, kann Licht als Stimulus genutzt werden, um Polymere lokal und reversibel zu depolymerisieren, wodurch sich das mechanische Verhalten des Polymeren ändert. Um diese Änderungen messtechnisch zu erfassen, wurden DMA-Messungen mit einer DMA Q800 von TA Instruments am freien Polymerfilm bei Bestrahlung durchgeführt. Hierzu wurden aus den freien Filmen $5,3 \times 13\text{mm}$ große Stücke ausgestanzt und so in die Filmklemme der DMA eingespannt, dass die Einspannlänge bei $9,8\text{-}10,2\text{ mm}$ lag. Die Proben wurden einem dynamischen Zugversuch mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von $20\mu\text{m}$ Ausdehnung unterzogen. Als Maß für die Steifigkeit bzw. Härte des Films diente der erhaltene Wert des Speichermoduls E' . Die gesamte Messdauer betrug 10 Minuten. Nach 2 Minuten Dunkelphase wurde die Bestrahlung angestellt und die Probe für 1 Minute bestrahlt. Nach weiteren 3 Minuten Dunkelphase wurde die Probe erneut für 1 Minute bestrahlt, worauf wieder 3 Minuten Dunkelphase folgten. Zur Bestrahlung diente eine Quecksilberdampfampe S2000 200W von Omnicure mit Cut-Off-Filter ($320\text{-}390\text{nm}$) und einem Lichtwellenleiter, dessen Lichtaustritt im Abstand von 10cm zum Polymerfilm fixiert wurde. Die Lichtintensität in diesem Abstand wurde mit $56\text{mW}/\text{cm}^2$ gemessen. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 27 zu sehen. Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt. Zudem wurde die Temperatur direkt am Polymerfilm mit den Temperaturfühlern der DMA während der Messung verfolgt, um eine eventuelle Erwärmung durch die Bestrahlung zu erfassen.

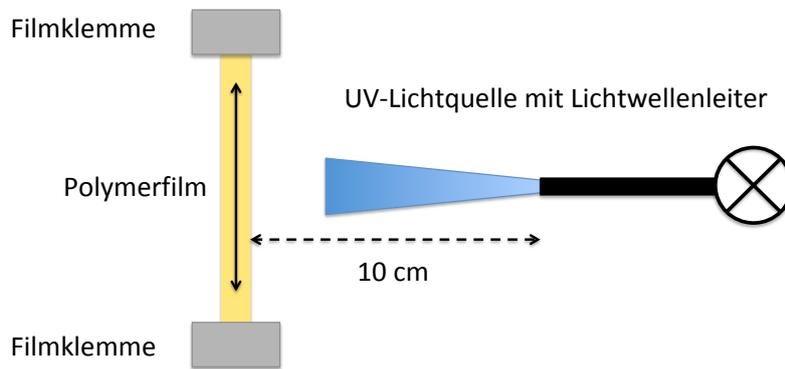


Abbildung 27: schematischer Versuchsaufbau zum Erfassen der Änderung des mechanischen Verhaltens der lichtsensiblen Polymerfilme bei Bestrahlung; Aufzeichnen der zeitlichen Entwicklung des Speichermoduls E' als Maß für die Härte der Polymerfilme mittels DMA-Messungen

3.3.4. DSC-Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur der lichtsensiblen Polymere

Die Glasübergangstemperaturen der in 4.3.1. beschriebenen und nach 3.3.2. hergestellten freien Filme der lichtsensiblen Polymere wurden mit einer DSC Q2000 von TA Instruments bestimmt. Hierzu wurden 6-7mg des freien Films in einen Proben Tiegel eingewogen und nach folgenden Parametern thermisch analysiert:

Tabelle 3: Temperaturprogramm der DSC-Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g der lichtsensiblen Polymere

Stufe	Bezeichnung	Starttemperatur	Endtemperatur	Heizrate	Verweilzeit
1	Aufheizen	40°C	70°C	10°C/Min	-
2	isotherm	70°C	70°C	-	1 Minute
3	Abkühlen	70°C	-50°C	40°C/Min	-
4	isotherm	-50°C	-50°C	-	1 Minute
5	Aufheizen	-50°C	100°C	10°C/Min	

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Auswertesoftware TA Universal Analysis von Thermal Analysis, siehe Beispiel in Abbildung 28:

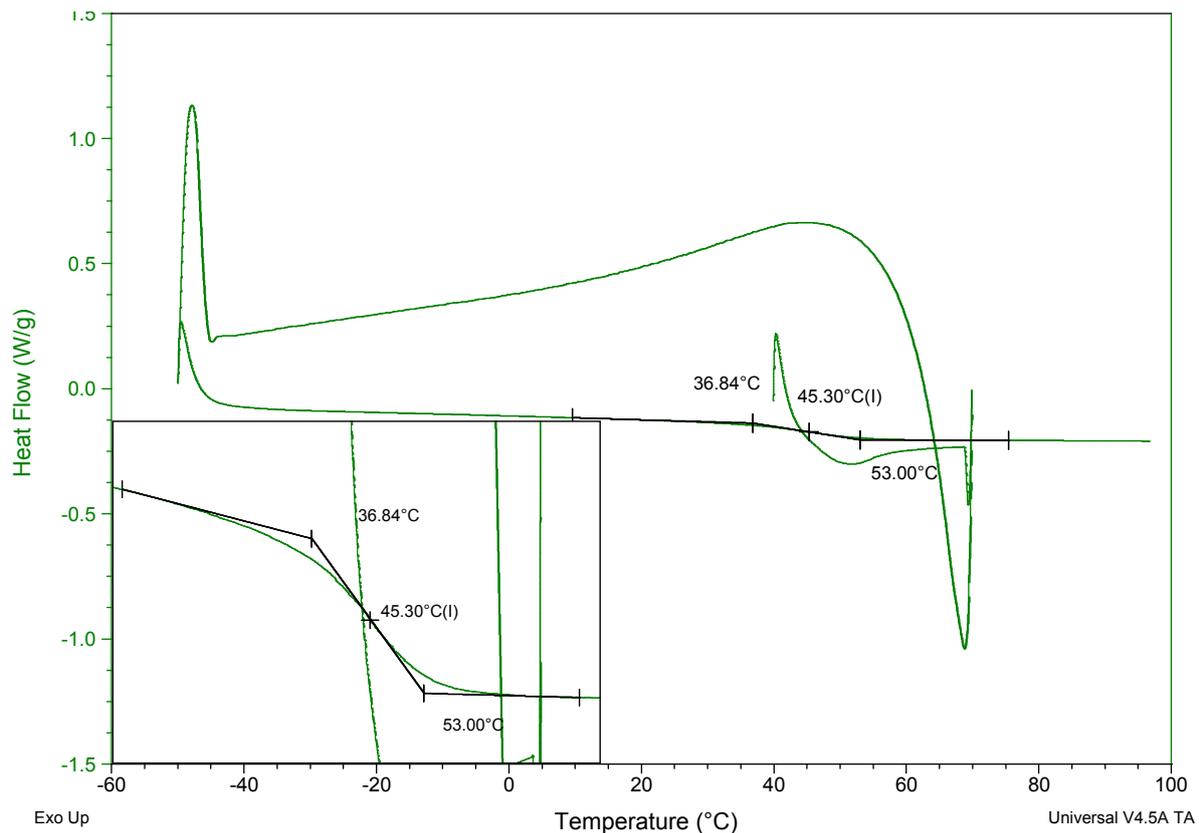


Abbildung 28: Beispiel einer Auswertung einer DSC-Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g der lichtsensiblen Polymere mit der Auswertesoftware TA Universal Analysis von TA Instruments; **großes Bild:** gesamter Wärmefluss während Aufheiz- und Abkühlphase; **kleines Bild:** vergrößerte Darstellung des Glasübergangsbereiches

Die Bestimmung der T_g erfolgte bei der zweiten Aufheizkurve (Stufe 5) mittels Wendepunktregel. Eingezeichnet sind zudem die Onset- sowie Endtemperatur des Glasübergangs.

3.3.5. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Rekombination photonisch induzierter Lophylradikale innerhalb eines lichtsensiblen Polymerfilms

Nach [LING 12, RADL 15] ist die Kettenmobilität und damit die Fähigkeit zur Reversibilität des photoinduzierten Polymerabbaus stark temperaturabhängig. Um diese Temperaturabhängigkeit messtechnisch zu erfassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eigens ein temperierbarer Probenhalter gefertigt. Der Aufbau ist in Abbildung 29 zu sehen:

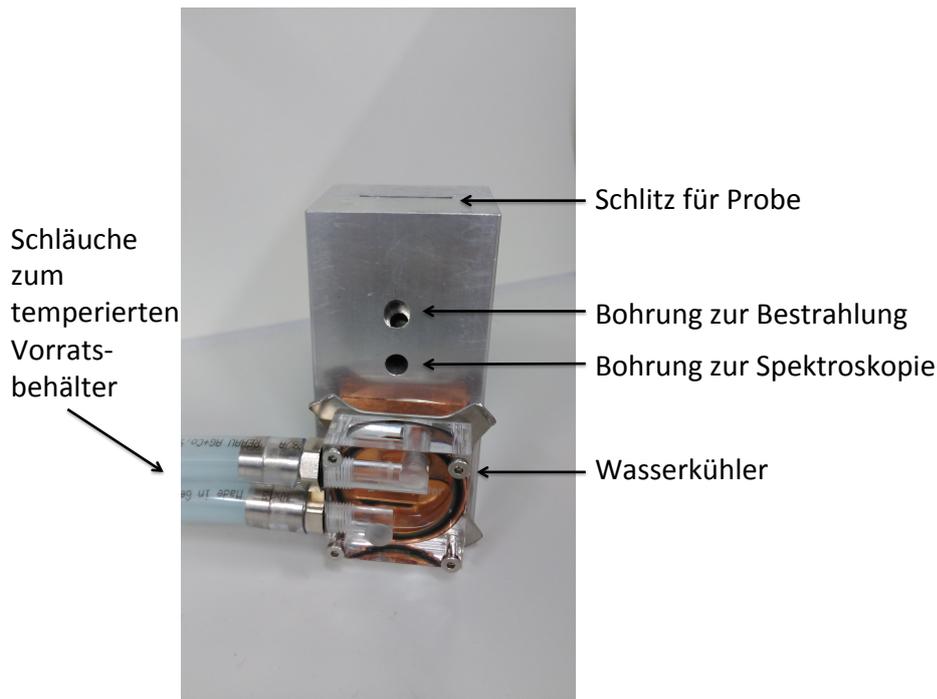


Abbildung 29: Foto des selbstgebauten temperierbaren Probenhalters zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Rekombination photonisch induzierter Lophylradikale innerhalb eines lichtsensiblen Polymerfilms (mit Beschriftungen der wichtigsten Komponenten)

In einen Aluminiumblock wurde eine schlitzförmige Öffnung gefräst, die als Probenhalter diente. Zur Bestrahlung wurde eine schräge Rundbohrung in den Block gesetzt, dessen Durchmesser das Einführen eines Lichtwellenleiters zur Bestrahlung erlaubte. Als Bestrahlungsquelle diente eine Quecksilberdampfampe S2000 200W von Omnicure mit Cut-Off-Filter (320-390nm). Die Intensität an der bestrahlten Stelle wurde mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics gemessen und betrug 150 mW/cm^2 . Eine zweite, horizontale Bohrung führte im Gegensatz zur schrägen Bohrung komplett durch den Block und konnte somit zur spektroskopischen Messung des Polymerfilms während der Bestrahlung genutzt werden. Beide Bohrungen waren geometrisch so angeordnet, dass simultane Bestrahlung und Spektroskopie derselben Stelle möglich waren (siehe geöffneter Block, Abbildung 30 links). Der Polymerfilm wurde zwischen zwei Objektträgern fixiert und so in die Probenöffnung geführt. An der Seite des Aluminiumblocks wurde ein CPU-Wasserkühler mit einem 2-Komponenten-Wärmeleitkleber angebracht. PVC-Schläuche sowie eine Aquariumpumpe führten Wasser aus einem temperierten Vorratsbehälter im Kreislauf, so dass letztlich der gesamte Block und damit die eingeführten Proben temperiert werden konnten. Da Lophylradikale spektroskopisch sehr gut erfasst werden können, lässt sich durch die Aufnahme der OD am Absorptionsmaximum der Radikale sowohl die Bildung als auch die Rekombination innerhalb des Polymerfilms beobachten. So konnte mit Hilfe dieses Aufbaus die Depolymerisation sowie deren Reversibilität bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden.

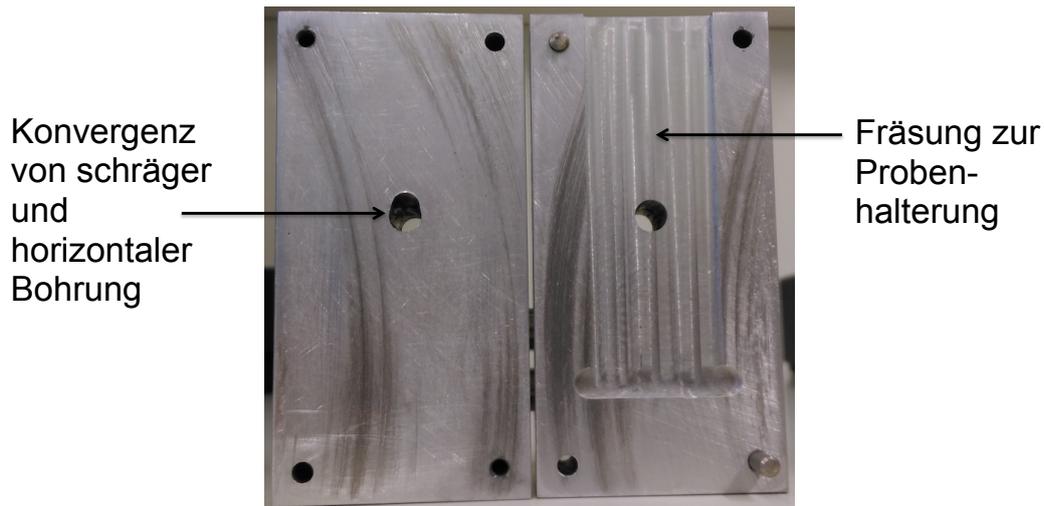


Abbildung 30: Foto des geöffneten Probenhalters zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Rekombination photonisch induzierter Lophylradikale innerhalb eines lichtsensiblen Polymerfilms (mit Beschriftungen der wichtigsten Komponenten)

3.3.6. ^1H -NMR-Messungen zum Einfluss des Thiol/Thion-GGW auf die Photoreaktivität

Wie in 2.4.1. beschrieben können Mercaptoverbindungen, je nach umgebenem Medium, sowohl in Thiol- als auch in Thion-Form vorliegen. Da die unterschiedliche Position des Protons im Molekül anhand seiner Kernspinresonanz spektroskopisch analysiert werden kann, wurden zur Untersuchung des Thiol-/Thion-Gleichgewichts in den unterschiedlichen Medien ^1H -NMR-Messungen durchgeführt. Bei den Untersuchungen in den Monomeren wurden hierzu 5mg Mercaptoverbindung im jeweiligen Monomer gelöst. Um ein Locksignal zu erhalten, wurde eine dünne Glaskapillare mit deuteriertem Benzol gefüllt, verschlossen und zusätzlich zur Probe in das NMR-Röhrchen geführt. Für die Untersuchungen in Acetonitril wurden 10mg Mercaptoverbindung in deuteriertem Acetonitril gelöst. Als Spektrometer diente ein Fourier 300 der Firma Bruker. Gemessen wurde bei 298K und 300MHz.

3.3.7. Messen der dynamischen Viskositäten der verwendeten Lösemittel und Monomere

Die dynamischen Viskositäten der verwendeten Monomere und Lösemittel wurden bei unterschiedlichen Temperaturen mit einem Rheometer MCR 302 von Anton Paar bestimmt.

3.3.8. Massenspektrometrie, ¹H-NMR-Messungen, Schmelzpunktbestimmung und Elementaranalyse zur Charakterisierung der Synthesen

Zur Strukturaufklärung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substanzen wurden ¹H-NMR-Spektren und Massenspektren aufgenommen sowie Elementaranalysen und Schmelzpunktbestimmungen durchgeführt. Alle ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Fourier 300 bei 298K und 300MHz aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Agilent Technologies 6530 Accurate Mass Q-TOF. Die Elementaranalyse wurde mit einem vario MICRO cube von Elementar durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop der Firma VEB-Wägetechnik Rapido in einer Doppelbestimmung bestimmt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Neue HABI-Derivate und deren photochemische Eigenschaften im Vergleich zu kommerziellen Produkten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue HABI-Derivate synthetisiert, um u.a. den Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf das Absorptionsverhalten dieser Verbindungen sowie der daraus gebildeten Lophylradikale und auf ihre Photoreaktivität zu untersuchen. So können zum Beispiel sehr elektronenreiche oder elektronenziehende Substituenten Informationen über mögliche Einflussgrößen liefern. Auch mögliche Effekte wie beispielsweise jene der Rekombinationskinetik der gebildeten Lophylradikale auf die Photoreaktivität sollten analysiert werden. Diese sollte darüber hinaus im Vergleich zu kommerziell genutzten Photoinitiatoren eingeordnet werden. Insbesondere die Kompatibilität mit alternativen Lichtquellen zur Photopolymerisation sollte durch geeignete neue Derivate gesteigert werden. Die Synthese eines HABI-Derivats mit funktionellen Gruppen sollte einen chemischen Einbau in ein Polymer Netzwerk und somit eine lichtinduzierte Depolymerisation ermöglichen.

4.1.1. Synthese

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen basieren auf dem in [WANG 11] beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Lophinen und HABI-Derivaten. Das Verfahren wurde jedoch in Abhängigkeit des zu synthetisierenden Lophin- bzw. HABI-Derivats variiert, insbesondere bei der Auswahl der Lösemittel und der Aufreinigung. Bei den Verbindungen **6k** und **1l** diente zusätzlich [SATH 15] als Grundlage der Synthese. Zur Charakterisierung sowie Überprüfung der Reinheit wurden jeweils ¹H-NMR- sowie Massenspektren aufgenommen, der Schmelzpunkt bestimmt und eine Elementaranalyse durchgeführt. Bei den fluorhaltigen Verbindungen **6g**, **6h**, **1h** und **1i** war die Elementaranalyse aufgrund der apparativen Gegebenheiten nicht möglich. Die Umwandlung des Lophins zum entsprechenden HABI-Derivat konnte im ¹H-NMR-Spektrum sehr gut über die Abnahme des Peaks des am Stickstoff gebundenen Protons bei ca. 12ppm verfolgt werden [PENG 16], wie anhand des Beispiels in Abbildung 31 zu sehen:

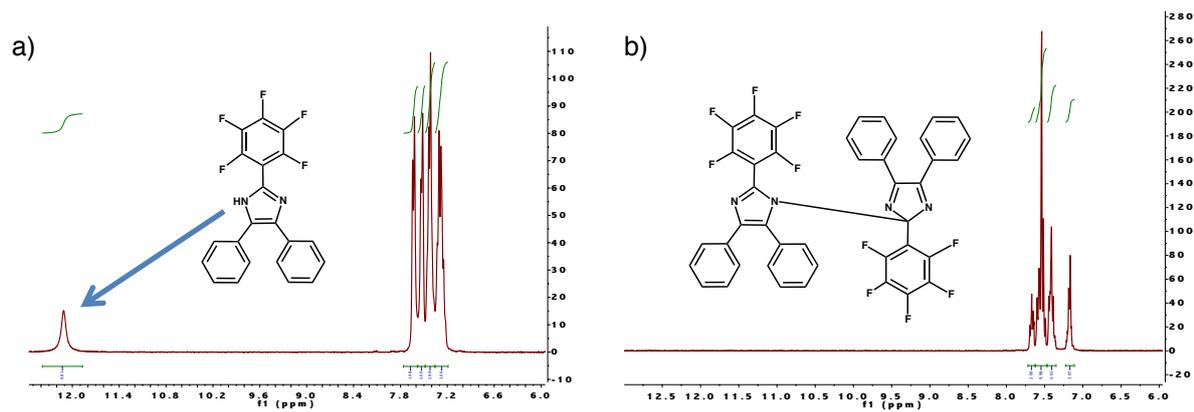


Abbildung 31: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von a) Lophin **6h** sowie b) dem daraus hergestellten HABI-Derivat **1i** incl. dazugehöriger Strukturformeln

Bei den Massenspektren der synthetisierten Lophine und HABI-Derivate wurden neben den Quasimolekül-Ionen $[\text{M}+\text{H}]^+$ teilweise die charakteristischen Addukt-Ionen $[\text{M}+\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ und $[\text{M}+\text{K}]^+$ detektiert. Aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität von HABI-Derivaten [DESS 06] und der zur Gaserzeugung notwendigen Temperatur wurden bei den HABI-Derivaten neben den Produkt- und Addukt-Ionen auch $[1/2 \text{M}+\text{H}]^+$ -Ionen detektiert, wie am Beispiel in Abbildung 32 dargestellt:

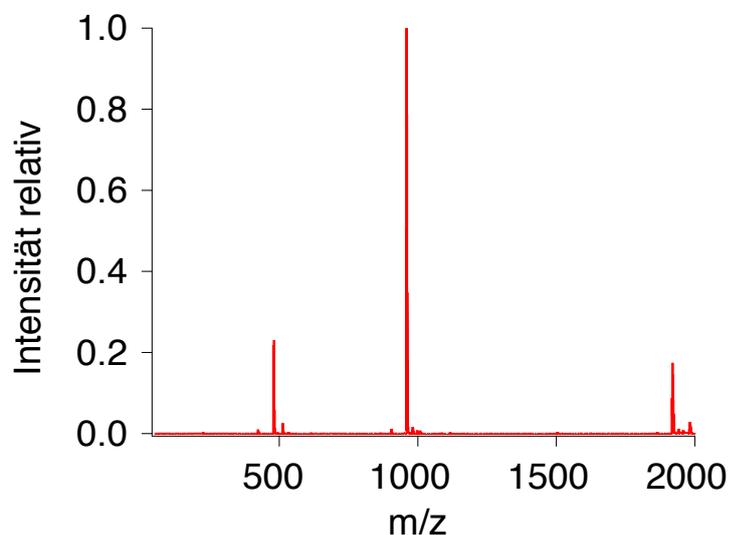


Abbildung 32: Massenspektrum von HABI-Derivat **1h**

Mit Hilfe der Software Isotope Distribution Calculator von Agilent wurden zudem die zu erwartenden Massenspektren anhand der Summenformeln errechnet und mit den aufgenommenen Spektren überlagert. Anhand der charakteristischen Isotopenmuster ließ sich so erkennen, ob die detektierten Ionen der gesuchten Verbindung entsprechen:

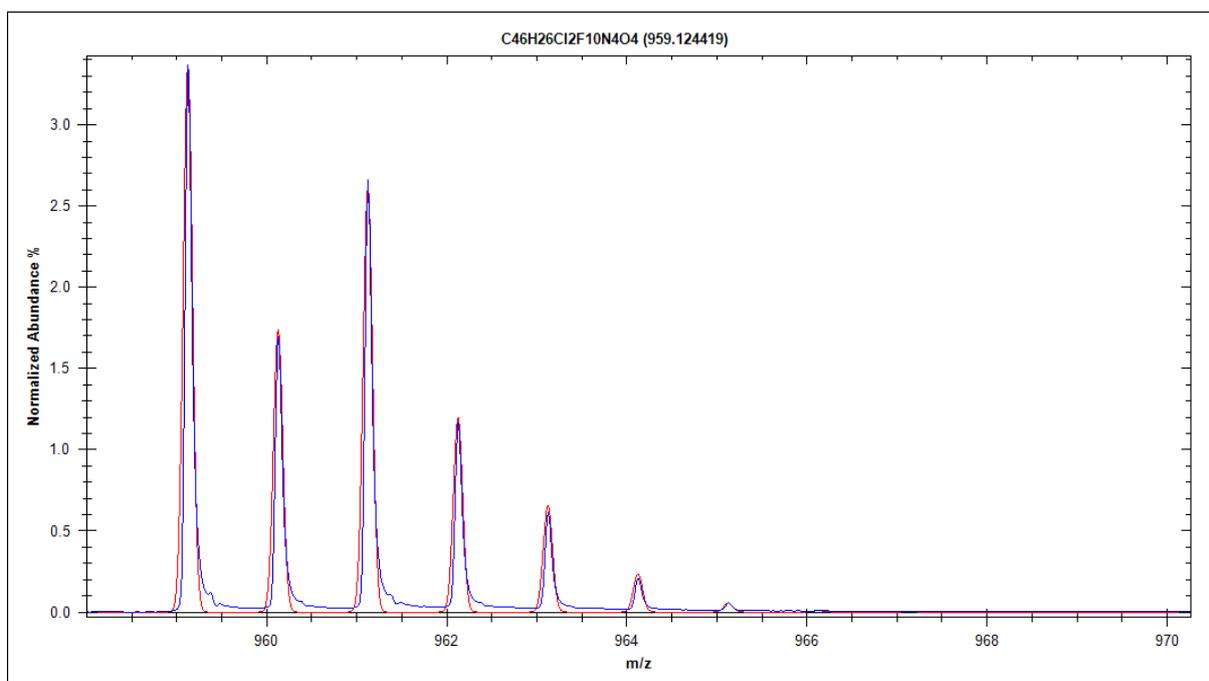


Abbildung 33: Ausschnitt der Überlagerung des errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) anhand der detektierten Ionen von HABI-Derivat **1h** (Summenformel $C_{46}H_{26}Cl_2F_{10}N_4O_4$) bei m/z : 959,127 mit dazugehörigen Isotopenpeaks

Alle 1H -NMR- und Massenspektren der synthetisierten Verbindungen sind im Anhang zu finden.

6b:

In einem Dreihalskolben wurden 10 mmol Benzil, 10,4 mmol 2-Ethoxy-benzaldehyd und 40mmol Ammoniumacetat in 16 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die leicht gelbliche Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 200 ml VE-Wasser mit 690 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein leicht gelblicher Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200 ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet und in Ethylacetat umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 2,05 g weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 60,3%).

1H -NMR (Aceton- d_6), ppm: 1,51-1,63 (3H), 4,27-4,39 (2H), 7,03-7,14 (1H), 7,15-7,48 (8H), 7,48-7,60 (2H), 7,61-7,75 (2H), 8,30-8,42 (1H), 10,91-11,27 (1H)

m/z : 341,159 (100%), 363,143 (1%)

Smp.: 167°C

C (81,18%); N (8,18%); H (5,94%); theoretisch: C (81,15%); N (8,23%); H (5,92%)

6c:

In einem Dreihalskolben wurden 2 mmol 3,3'-Dimethoxybenzil, 2,08 mmol 2-Chlorbenzaldehyd und 8 mmol Ammoniumacetat in 3,2 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die leicht gelbliche Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 100 ml VE-Wasser mit 380 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein leicht gelblicher Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 50 ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet und in Ethylacetat umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 464 mg weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 59,3%).

¹H-NMR (Aceton-d₆), ppm: 3,68-3,81 (6H), 6,75-6,85 (1H), 6,90-7,01 (1H), 7,04-7,17 (2H), 7,18-7,38 (4H), 7,40-7,50 (2H), 7,51-7,60 (1H), 7,96-8,12 (1H), 10,91-11,27 (1H)

m/z: 391,122 (100%), 413,103 (10%), 429,079 (2%), 803,21 (1%)

Smp.: 123°C

C (70,48%); N (7,02%); H (5,03%); theoretisch: C (70,68%); N (7,17%); H (4,90%)

1g/6d

1. Stufe (6d):

In einem Dreihalskolben wurden 10 mmol 2-Chlor-3',4'-Dimethoxybenzil, 10,4 mmol 2-Chlorbenzaldehyd und 40 mmol Ammoniumacetat in 16 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die leicht gelbliche Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 200 ml VE-Wasser mit 690 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein leicht gelblicher Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200 ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal in Ethylacetat umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 1,6 g weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 37,7%).

¹H-NMR (Aceton-d₆), ppm: 3,52-3,66 (3H), 3,72-3,84 (3H), 6,78-7,02 (3H), 7,34-7,63 (7H), 7,94-8,25 (1H), 11,38-11,84 (1H)

m/z: 425,083 (100%), 447,06 (27%), 463,03 (8%), 871,128 (5%)

Smp.: 135°C

C (64,82%); N (6,51%); H (4,26%); theoretisch: C (64,95%); N (6,59%); H (4,27%)

2. Stufe (1g):

In einem Zweihalskolben wurden 4,5 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 18,75 mmol NaOH in 5 mL VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 1,5 mmol **6d** wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 556 mg gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 87,4%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 3,36-3,84 (12H); 6,53-7,95 (22H)

m/z: 425,081 (9%); 849,139 (100%); 1697,28 (5%)

Smp.: 142°C

C (62,31%); N (6,14%); H (4,28%); theoretisch: C (65,11%); N (6,60%); H (4,04%)

1e/6e:

1. Stufe (6e):

In einem Dreihalskolben wurden 10 mmol 2-Chlor-3',4'-Dimethoxybenzil, 10,4 mmol 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd und 40 mmol Ammoniumacetat in 16 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die orangerote Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 200 ml VE-Wasser mit 690 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200 ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet und in Ethylacetat/n-Hexan (4/1) umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 3,6 g gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 76,5%).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6), ppm: 3,52-3,64 (3H), 3,72-3,85 (3H), 6,78-7,20 (3H), 7,38-7,65 (4H), 7,81-7,91 (1H), 8,19-8,30 (1H), 8,80-9,05 (1H), 11,85-12,11 (1H)

m/z: 470,063 (100%), 941,138 (16%)

Smp.: 174°C

C (58,90%); N (8,96%); H (3,58%); theoretisch: C (58,74%); N (8,93%); H (3,64%)

2. Stufe (1e):

In einem Zweihalskolben wurden 15 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 62,5 mmol NaOH in 10 ml VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 5 mmol **6e** wurden in 18 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 2,1g gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 89,5%).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6), ppm: 3,35-3,90 (12H), 6,68-8,76 (20H)

m/z: 470,063 (33%), 939,109 (100%), 1408,17 (8%), 1877,22 (44%)

Smp.: 161°C

C (58,16%); N (8,77%); H (3,39%); theoretisch: C (58,86%); N (8,95%); H (3,44%)

1f/6f:

1.Stufe (6f):

In einem Dreihalskolben wurden 10 mmol Benzil, 10,4 mmol 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd und 40 mmol Ammoniumacetat in 16 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die orangegelbe Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 200 ml VE-Wasser mit 690 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200 ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet, mit n-Hexan gewaschen (Entfernen von Rest Benzil) und in Ethanol umkristallisiert. Der Rückstand wurde abfiltriert und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 2,2g gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 58,5%).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6), ppm: 7,17-7,50 (6H), 7,50-7,61 (2H), 7,62-7,77 (2H), 7,80-7,90 (1H), 8,17-8,32 (1H), 8,83-8,98 (1H), 11,65-12,12 (1H)

m/z: 376,087 (100%), 398,06 (16%), 414,039 (4%)

Smp.: 212°C

C (66,40%); N (11,06%); H (3,89%); theoretisch: C (67,12%); N (11,18%); H (3,75%)

2. Stufe (1f):

In einem Zweihalskolben wurden 7,5 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 31,25 mmol NaOH in 10 mL VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 2,5 mmol **6f** wurden in 45 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 850 mg gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 90,7%).

¹H-NMR (DMSO-d₆), ppm: 6,68-7,92 (24H), 7,96-8,05 (1H), 8,40-8,55 (1H)

m/z: 749,152 (100%), 1497,28 (35%), 1519,27 (3%), 1535,24 (1%)

Smp.: 160°C

C (66,83%); N (11,06%); H (3,72%); theoretisch: C (67,30%); N (11,21%); H (3,50%)

1h/6g:

1.Stufe (6g):

In einem Dreihalskolben wurden 10 mmol 2-Chlor-3',4'-Dimethoxybenzil, 10,4 mmol Pentafluorobenzaldehyd und 40 mmol Ammoniumacetat in 16 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die orangegelbe Lösung wurde auf 50°C abgekühlt und langsam unter Rühren in 200 ml VE-Wasser mit 690 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein graubrauner Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200 ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet, mit Cyclohexen gewaschen, in Dichlormethan umkristallisiert, gesäult (Ethylacetat/n-Hexan 6/1) und erneut mit Cyclohexen gewaschen. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 650 mg weißes, leicht gräuliches Pulver erhalten (Ausbeute: 13,5%).

¹H-NMR (Aceton-d₆), ppm: 3,49-3,68 (3H), 3,69-3,86 (3H), 6,78-7,18 (3H), 7,35-7,67 (4H), 11,87-12,39 (1H)

m/z: 481,073 (100%), 567,015 (3%)

Smp.: 166°C

2. Stufe (1h):

In einem Zweihalskolben wurden 1,875 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 7,813 mmol NaOH in 2,5 ml VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 0,625 mmol **6g** wurden in 8 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 230 mg gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 77%).

¹H-NMR (Aceton-d₆), ppm: 3,27-4,00 (12H), 6,71-8,23 (14H)

m/z: 481,073 (23%), 513,069 (3%), 959,127 (100%), 1919,26 (17%)

Smp.: 134°C

1i/6h:

1.Stufe (6h):

In einem Dreihalskolben wurden 20 mmol Benzil, 20,8 mmol Pentafluorobenzaldehyd und 80 mmol Ammoniumacetat in 32 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die orangebraune Lösung wurde auf 50°C abgekühlt und langsam unter Rühren in 400 ml VE-Wasser mit 1380 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein graubrauner Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 400ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet, zweimal in Dichlormethan umkristallisiert und mit Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 1,92 g gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 25%).

¹H-NMR (Aceton-d₆), ppm: 7,19-7,35 (3H), 7,36-7,48 (3H), 7,48-7,58 (2H), 7,58-7,76 (2H), 11,87-12,38 (1H)

m/z: 387,088 (100%)

Smp.: 215°C

2. Stufe (1i):

In einem Zweihalskolben wurden 14,514 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 125 mmol NaOH in 20 ml VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 4,838 mmol **6h**

wurden in 140 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 1,675 g oranges Pulver erhalten (Ausbeute: 89,9%).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6), ppm: 7,11-7,23 (3H), 7,35-7,46 (5H), 7,47-7,62 (10H), 7,63-7,72 (2H)

m/z: 771,149 (100%), 1541,3 (56%), 1563,28 (13%)

Smp.: 247°C

6i/1j:

1. Stufe (6i):

In einem Dreihalskolben wurden 3,52 mmol 2-Chlor-3',4'-Dimethoxybenzil, 3,7 mmol 4-Diphenylaminobenzaldehyd und 14,1 mmol Ammoniumacetat in 6 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 75 ml VE-Wasser mit 243 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein orangeroter Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal in Chloroform umkristallisiert. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 1,3 g weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 66%).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6), ppm: 3,50-3,62 (3H), 3,69-3,82 (3H), 6,78-6,87 (1H), 6,99-7,18 (10H), 7,28-7,59 (8H), 7,90-8,09 (2H)

m/z: 558,186 (100%), 1115,38 (7%)

Smp.: 136°C

C (74,4%); N (7,38%); H (5,00%); theoretisch: C (75,33%); N (7,53%); H (5,06%)

2. Stufe (1j):

In einem Zweihalskolben wurden 5,4 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 22,5 mmol NaOH in 14 ml VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 1,8 mmol **6i** wurden in 40 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach

Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 810 mg braun-gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 80,8%).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6), ppm: 3,40-3,96 (12H), 6,59-7,83 (42H)

m/z: 558,186 (100%), 574,178 (4%), 588,204 (26%), 602,215 (5%), 1113,35 (2%), 1130,35 (5%)

Smp.: 142°C

C (74,62%); N (7,27%); H (5,05%); theoretisch: C (75,46%); N (7,54%); H (4,89%)

6j/1k:

1. Stufe (**6j**):

In einem Dreihalskolben wurden 10 mmol Benzil, 10,4 mmol 4-Diphenylaminobenzaldehyd und 40 mmol Ammoniumacetat in 16 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt und langsam unter Rühren in 200 ml VE-Wasser mit 690 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet und mit Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 3,6 g weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 77,7%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 6,9-7,13 (8H), 7,18-7,46 (10H), 7,46-7,58 (4H), 7,90-8,07 (2H), 12,39-12,71 (1H)

m/z: 464,207 (100%), 949,394 (5%)

Smp.: 257°C

C (84,92%); N (9,01%); H (5,44%); theoretisch: C (85,50%); N (9,06%); H (5,44%)

2. Stufe (**1k**):

In einem Zweihalskolben wurden 12 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 187,5 mmol NaOH in 30 ml VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 4 mmol **6j** wurden in 100 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der

wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde getrocknet, mit n-Hexan gewaschen, in Cyclohexan umkristallisiert, erneut mit n-Hexan gewaschen und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 250 mg oranges Pulver erhalten (Ausbeute: 13,5%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 6,46-7,69 (44H), 7,70-8,28 (4H)

m/z: 462,219 (100%), 464,227 (26%), 480,221 (5%), 925,441 (2%), 942,442 (1%)

Smp.: 133°C

C (84,65%); N (7,51%); H (6,60%); theoretisch: C (85,69%); N (9,08%); H (5,23%)

6k/1l:

1. Stufe:

In einem Dreihalskolben wurden 76,68 mmol 2-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd und 256 mmol Kaliumcarbonat in 180 ml DMF gelöst. Nach Zugabe von 110,67 mmol 6-Chlorhexanol wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf RT wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und das DMF über einen Rotationsverdampfer entfernt. Das ölige Produkt wurde langsam in 200 ml Cyclohexan getropft. Das Cyclohexan wurde abdekantiert. Anschließend wurden erneut 200 ml Cyclohexan zugegeben und für 3 Stunden gerührt. Das Cyclohexan wurde erneut abdekantiert. Der Rückstand wurde getrocknet, in Ethylacetat gelöst und gesäult (Ethylacetat/n-Hexan 70/30). Das Lösemittel wurde über einen Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 9,46 g weißes, leicht gelbes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 1,26-1,49 (6H), 1,65-1,78 (2H), 3,36-3,44 (2H), 4,04-4,15 (2H), 4,31-4,41 (1H), 7,03-7,10 (1H), 7,13-7,18 (1H), 7,77-7,85 (1H), 10,09-10,25 (1H)

Smp.: 47°C

C (60,75%); H (6,67%); theoretisch: C (60,68%); H (6,67%)

2. Stufe:

In einem Dreihalskolben wurden 35,05 mmol von Stufe 1, 35,05 mmol Benzil und 296,58 mmol Ammoniumacetat in 130 ml Eisessig gelöst, mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt. Der Eisessig wurde am Rotationsverdampfer teilweise abdestilliert. Die restliche Lösung wurde langsam unter Rühren

in 500 ml VE-Wasser mit 1,73 mg Natriumhydrogensulfit getropft. Ein gelber Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit 200ml VE-Wasser gewaschen, getrocknet, in wenig Ethylacetat gelöst und gesäult (n-Hexan/Ethylacetat 3/1). Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 14,8 g weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 86,3%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 1,29-1,49 (4H), 1,52-1,65 (2H), 1,67-1,82 (2H), 1,90-2,11 (3H), 3,96-4,10 (4H), 6,99-7,08 (1H), 7,13-7,18 (1H), 7,18-7,56 (10H), 7,66-7,73 (1H), 12,45-12,54 (1H)

m/z: 489,195 (100%), 511,176 (5%), 633,266 (4%)

Smp.: 98°C

C (70,91%); N (5,60%); H (6,07%); theoretisch: C (71,23%); N (5,98%); H (5,73%)

3. Stufe (**6k**):

In einem Dreihalskolben wurden 28,2 mmol von Stufe 2 in 46 ml THF gelöst. 1,5 mol NaOH wurden in 460 ml VE-Wasser gelöst, mit der organischen Phase gemischt und für 18 Stunden unter Rühren und Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf RT abgekühlt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an einer Vakuumpumpe getrocknet, in Dichlormethan gelöst und mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt und die wässrige Phase verworfen. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Ethylacetat gelöst und gesäult (n-Hexan/Ethylacetat 1/1). Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 10,6 g weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 84%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 1,27-1,53 (6H), 1,64-1,83 (2H), 3,35-3,47 (2H), 4,01-4,13 (2H), 4,30-4,41 (1H), 6,99-7,09 (1H), 7,13-7,17 (1H), 7,19-7,59 (10H), 7,65-7,74 (1H), 12,40-12,60 (1H)

m/z: 447,182 (100%), 469,167 (3%), 489,195 (4%)

Smp.: 128°C

C (72,39%); N (6,14%); H (6,19%); theoretisch: C (72,55%); N (6,27%); H (6,09%)

4. Stufe (11):

In einem Zweihalskolben wurden 50 mmol Kaliumhexacyanoferrat (III) und 1,07 mol KOH in 500 ml VE-Wasser gelöst, auf 47°C erhitzt und mit Stickstoff gespült. 11,2 mmol **6k** wurden in 270 ml Dichlormethan gelöst und über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde mit Stickstoff gespült und für 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Waschen mit 50 ml VE-Wasser wurde die organische Phase im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Der Waschprozess wurde zweimal wiederholt. Die wässrige Phase wurde jeweils verworfen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde getrocknet und in n-Hexan/Ethylacetat (80/20) umkristallisiert. Der Rückstand wurde abfiltriert und an einer Vakuumpumpe getrocknet. Es wurden 7,3 g gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 73,1%).

¹H-NMR (DMSO-d₆), ppm: 1,28-1,51 (12H), 1,55-1,74 (4H), 3,34-3,49 (4H), 3,65-3,97 (4H), 4,30-4,42 (2H), 6,13-6,25 (1H), 6,51-6,61 (1H), 6,63-6,70 (1H), 6,82-7,32 (15H), 7,34-7,66 (8H)

m/z: 445,164 (100%), 891,337 (25%)

Smp.: 97°C

C (72,45%); N (6,24%); H (5,93%); theoretisch: C (72,72%); N (6,28%); H (5,88%)

4.1.2. Absorptionsverhalten der HABI-Derivate

4.1.2.1. Einfluss der Substituenten auf die Lage der Absorptionsspektren

In Tabelle 4 sind die Absorptionsmaxima sowie die Extinktionskoeffizienten der verwendeten HABI-Derivate **1a-1l** in Acetonitril zusammengefasst. Die dazugehörigen Absorptionsspektren, die Emissionsbande einer 395nm LED sowie das jeweilige Überlappungsintegral der Absorption des HABIs mit der Emission der LED sind in Abbildung 34 dargestellt. Zur späteren Diskussion sind die Absorptionseigenschaften der verwendeten Photoinitiatoren **2-4** ebenfalls in Tabelle 4 aufgelistet und in Abbildung 35 grafisch dargestellt.

Tabelle 4: Absorptionsmaxima sowie Extinktionskoeffizienten der verwendeten Photoinitiatoren am Absorptionsmaximum in **Acetonitril**

Photoinitiator	$\lambda_{\text{Max } 1}$ (nm)	ϵ ($\lambda_{\text{Max } 1}$) ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{Max } 2}$ (nm)	ϵ ($\lambda_{\text{Max } 2}$) ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1a	268	27600	-	-
1b	270	29440	-	-
1c	262	26785	-	-
1d	262	27590	350	7200
1e	267	43830	361	9840
1f	269	43185	-	-
1g	262	26870	350	8670
1h	261	29685	360	9285
1i	263	26615	-	-
1j	301	52335	-	-
1k	298	46690	398	16008
1l	267	29685	-	-
2	409	715	-	-
3	369	900	-	-
4	371	240	-	-

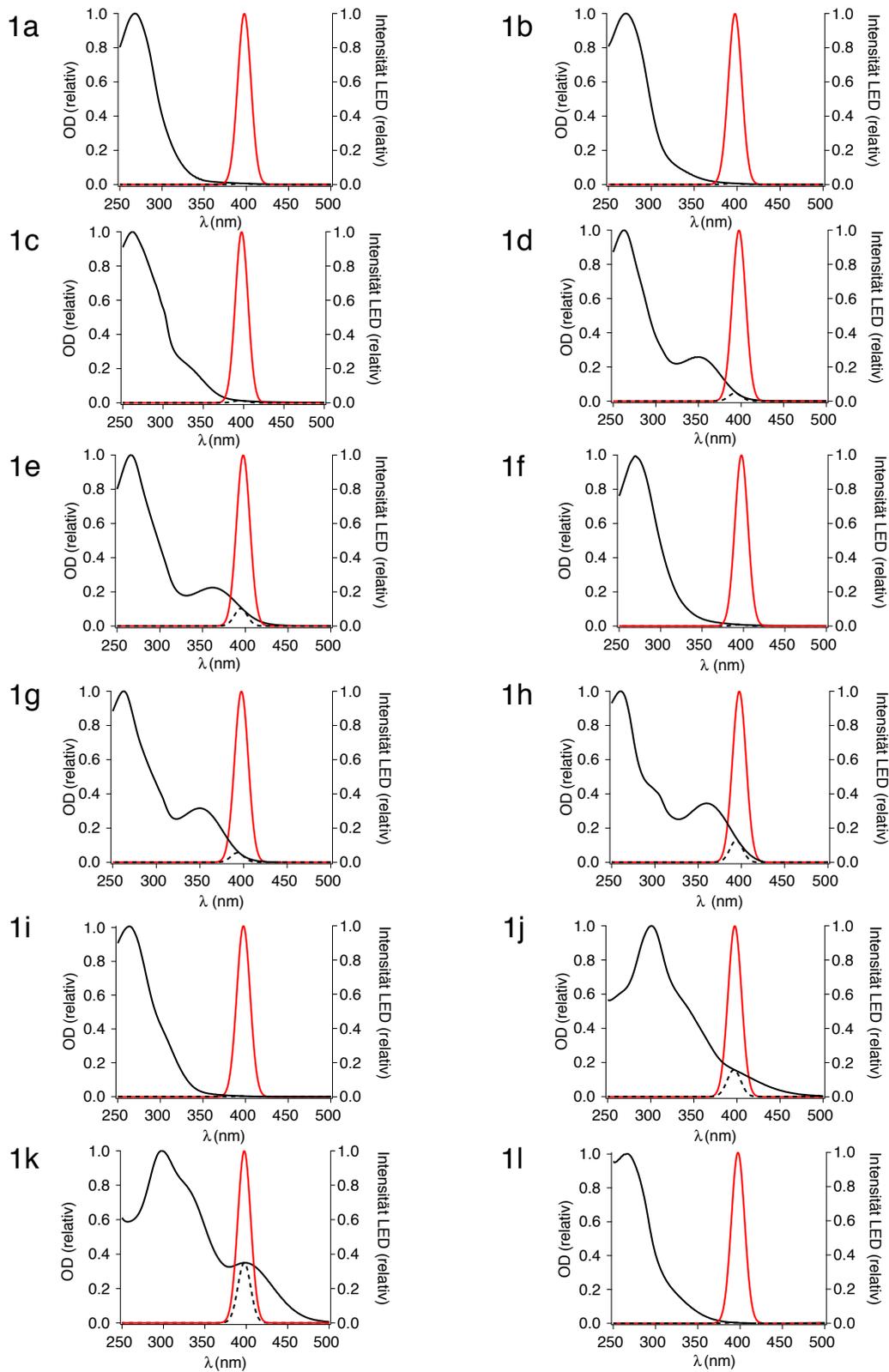


Abbildung 34: UV-VIS-Spektren der verwendeten HABIs in **Acetonitril** (schwarze Kurve), Emissionsspektrum der 395nm LED (rote Kurve) sowie Überlappungsintegral von Absorption und Emission (gestrichelte schwarze Linie)

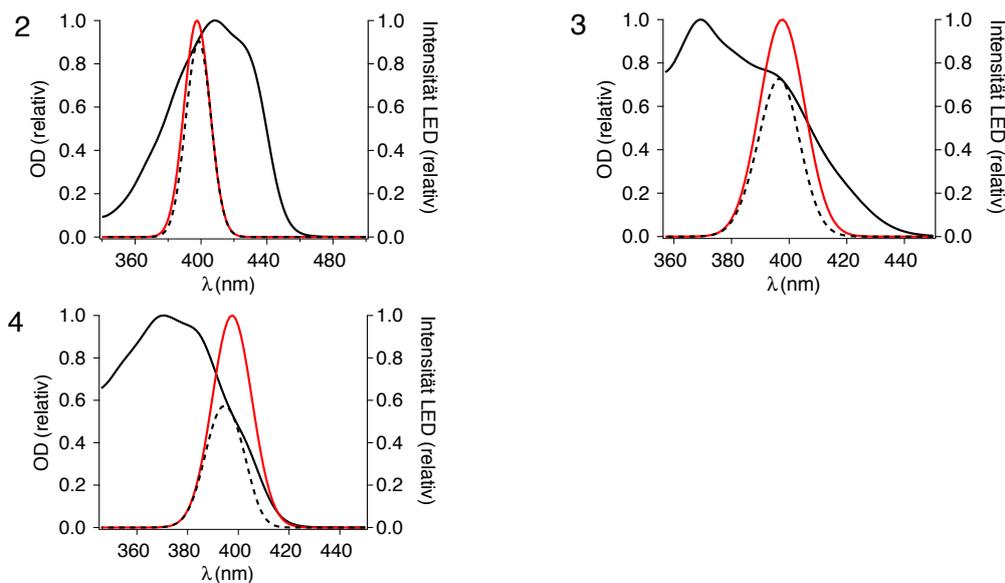


Abbildung 35: UV-VIS-Spektren der verwendeten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure TPO-L (**4**) in **Acetonitril** (schwarze Kurve), Emissionsspektrum der 395nm LED (rote Kurve) sowie Überlappungsintegral von Absorption und Emission (gestrichelte schwarze Linie)

Die Hauptabsorptionsbanden der HABIs **1a-1i** sowie **1l** liegen im UV-C-Bereich bei 262-270nm und sind auf einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zurückzuführen. Die Lage dieser Banden ist dabei relativ unabhängig von den jeweiligen Substituenten und variiert nur um wenige Nanometer. Die HABIs **1j** und **1k** weisen hingegen aufgrund ihres ausgeprägten π -Elektronensystems ein im Vergleich zu den anderen HABIs wesentlich breiteres Spektrum sowie eine deutlich bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf, wodurch dieses hier bei ca. 300nm liegt (Tabelle 4).

Die Absorptionsbanden der HABIs **1a-1c**, **1f**, **1i** und **1l** laufen flach in den sichtbaren Bereich aus. Ihre Absorption reicht somit nur knapp über 400nm. Die HABI-Derivate **1d**, **1e**, **1g**, **1h**, **1j** und **1k** hingegen unterscheiden sich in ihrem Absorptionsverhalten deutlich. Die Derivate **1d**, **1e**, **1g** und **1h** kennzeichnen sich durch eine zweite Absorptionsbande zwischen ca. 330-420nm aus. Auch HABI **1k** weist eine zusätzliche Absorptionsbande auf, welche jedoch noch weiter bathochrom verschoben ist (380-500nm). Durch diese zusätzlichen Absorptionsbanden sowie die sehr breite Absorptionsbande bei **1j** erstreckt sich die Absorption dieser HABI-Derivate weiter bis in das visuelle Spektrum.

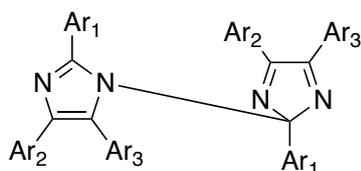


Abbildung 36: Allgemeine Strukturformel eines HABI-Derivats

Unter Berücksichtigung der Synthesen bzw. Strukturformeln lässt sich festhalten, dass sowohl durch den Einsatz von 2-Chlor-3',4'-dimethoxybenzil bei der Synthese als auch durch die Einführung eines ausgeprägten π -Elektronensystems über eine Diphenylamino-Gruppe an Ar_1 eine deutlich bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren im Vergleich zu dem industriell weit verbreiteten HABI **1a** zu erzielen ist.

Die Verwendung des 2-Chlor-3',4'-dimethoxybenzils führt zu zwei Methoxy-Gruppen in o- und m-Position des Benzolrings Ar_2 sowie einem Chlor-Atom in o-Position des Benzolrings Ar_3 . Beide Substituenten besitzen einen +M-Effekt und wirken somit als Elektronendonator für das π -Elektronensystem. In Verbindung mit elektronenziehenden Substituenten an Ar_1 führen diese Substituenten zu der ausgeprägten zusätzlichen Absorptionsbande zwischen ca. 330-420nm. Aus dem direkten Vergleich der Absorptionsspektren sowie Strukturformeln von **1a** mit **1g**, **1e** mit **1f** und **1h** mit **1i** lässt sich schlussfolgern, dass hier die Substituenten an Ar_2 und Ar_3 für die zusätzliche Absorptionsbande verantwortlich sind. Die Benzolringe Ar_2 und Ar_3 bei **1a**, **1f** und **1i** sind unsubstituiert. Diese Derivate weisen nur eine Absorptionsbande auf.

HABI **1c** besitzt ebenfalls zwei Methoxy-Gruppen als Substituenten. Allerdings sind diese jeweils in m-Position auf die beiden Benzolringe Ar_2 und Ar_3 verteilt und nicht wie bei **1d**, **1e**, **1g** und **1h** in o- und m-Position an Benzolring Ar_2 . Im Absorptionsspektrum von HABI **1c** sorgt der +M-Effekt dieser Methoxy-Gruppen für eine etwas breitere Absorptionsbande als bei **1a**, **1b**, **1f**, **1i** und **1l** und somit eine leicht bathochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zu diesen HABIs. Eine zusätzliche Absorptionsbande deutet sich leicht an, ist aber nur als Schulter zu erkennen und nicht voll ausgeprägt. Somit scheint die Anordnung der Methoxy-Gruppen bei den HABIs **1d**, **1e**, **1g** und **1h** mitverantwortlich zu sein für die zusätzliche Absorptionsbande und die damit verbundene bathochrome Verschiebung. Eine Erkenntnis, die sich beim Vergleich zweier ähnlicher HABIs in [WANG 11] ebenfalls andeutete. Ein weiterer Grund für die zweite Absorptionsbande zwischen ca. 330-420nm liegt in dem Chlor-Atom in o-Position des Benzolrings Ar_3 . Diese ergänzende auxochrome Gruppe verschiebt das Absorptionsspektrum mit seinem zusätzlichen +M-Effekt weiter bathochrom.

Durch den direkten Vergleich von **1d** bzw. **1g** mit **1e** lässt sich ferner feststellen, dass die zusätzliche antiauxochrome Nitrogruppe an Ar_1 bei **1e** durch ihren -M-Effekt verstärkend auf den bathochromen Effekt wirkt, wodurch die zweite Absorptionsbande um ca. weitere 10nm in den sichtbaren Bereich verschoben wird. Auch das erste Absorptionsmaximum zwischen 260-270nm wird um wenige Nanometer bathochrom verschoben. Dieser bei organischen Farbstoffen häufig beobachtete „push-pull“-Effekt [BREI 09] ist somit auch bei den hier untersuchten HABI-Derivaten zu erkennen.

Die Einführung eines durchfluorierten Benzolrings an Ar_1 bei **1h** mit sehr stark elektronenziehenden Substituenten bewirkt ähnlich wie die Einführung der Nitrogruppe bei **1e**

eine zusätzliche bathochrome Verschiebung der zweiten Absorptionsbande um ca. 10nm im Vergleich zu **1g**, welches nur mit einem Chlor-Atom an Ar₁ substituiert ist.

Sowohl die zusätzliche Nitro-Gruppe als auch die vollständige Substitution mit sehr elektronenziehenden Fluor-Atomen an Ar₁ verstärken somit den bathochromen Effekt der Substituenten an Ar₂ und Ar₃.

Die zusätzliche Absorptionsbande durch die Substituenten an Ar₂ und Ar₃ ist jedoch nur zu beobachten, wenn zudem Ar₁ mit elektronenziehenden Gruppen substituiert ist, die einen –I-Effekt aufweisen, wie bei den HABIs **1d** und **1g** (Cl-Atom in o-Stellung), **1e** (Cl-Atom in o-Stellung sowie Nitro-Gruppe in m-Stellung) und **1h** (durchfluoriert).

Bei den HABIs **1j** und **1k** mit einem sehr elektronenreichen Substituenten an Ar₁ führen dieselben Substituenten an Ar₂ und Ar₃ zu einem konträren Effekt. Hier wird bei der an Ar₂ und Ar₃ unsubstituierten Variante eine zusätzliche Absorptionsbande beobachtet, bei der substituierten hingegen nicht. Somit beeinflussen die Substituenten an Ar₁, Ar₂ und Ar₃ nicht nur einzeln betrachtet das Absorptionsspektrum. Es kommt zudem auf das Zusammenspiel der Substituenten im Ganzen und die jeweilige Art der Substituenten an (elektronenziehend/elektronenreich).

Beide Derivate, **1j** und **1k**, zeigen aufgrund des ausgeprägten π-Elektronensystems jedoch eine deutlich bathochrome Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums im Vergleich zu allen anderen HABIs. Der +M-Effekt verbunden mit zwei zusätzlichen Phenylringen sorgt hier für ein besonders elektronenreiches und delokalisiertes π-Elektronensystem, wodurch die starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums verursacht wird.

4.1.2.2. Einfluss der Substituenten auf die Höhe der Extinktionskoeffizienten

Bezüglich der Höhe des Extinktionskoeffizienten an den ersten Absorptionsmaxima liefern die Absorptionsspektren in Verbindung mit den Strukturformeln die Erkenntnis, dass die zusätzliche Nitro-Gruppe bei **1e** und **1f** sowie die Diphenylaminogruppe der HABIs **1j** und **1k** als jeweilige Substituenten an Ar₁ den größten Einfluss haben, siehe Tabelle 4. Vergleicht man die Extinktionskoeffizienten der HABIs **1a**, **1b**, **1i** und **1l** mit denen von **1f** und **1k** bzw. jene von **1g** und **1h** mit denen von **1e** und **1j**, so ist zu beobachten, dass beide Substituenten an Ar₁ den Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum merklich erhöhen, wobei der Einfluss der elektronenreichen Diphenylaminogruppe hier stärker ausgeprägt ist. Beim direkten Vergleich von **1e** mit **1f** fällt zudem auf, dass hier vor allem die Substitution an Ar₁ für die Höhe des Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum verantwortlich ist.

Bei **1h** und **1j** erhöhen die Substituenten an Ar₂ und Ar₃ den Extinktionskoeffizienten am ersten Absorptionsmaximum zusätzlich um ca. 10%.

Vergleicht man den Extinktionskoeffizienten der Verbindungen **1e** und **1g** am zweiten Absorptionsmaximum, so ist durch die zusätzliche Nitrogruppe an Ar₁ auch hier eine Erhöhung des Extinktionskoeffizienten zu erkennen. Ein ähnlicher Effekt wird durch den durchfluorierten Aromaten Ar₁ bei **1h** im Vergleich zu **1g** erzielt.

Zusammenfassend lässt sich bezüglich des Einflusses der Substituenten auf das Absorptionsverhalten der HABIs festhalten, dass die beiden Methoxy-Gruppen an Ar₂ sowie das Chlor-Atom an Ar₃ durch die Verwendung von 2-Chlor-3',4'-dimethoxybenzil bei der Synthese hauptsächlich für das Auftreten eines zweiten Absorptionsmaximums verantwortlich sind. Die Nitrogruppe an Ar₁ führt neben einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung dieses Absorptionsmaximums vor allem zu einer Erhöhung der Extinktionskoeffizienten der beiden Absorptionsmaxima. Die Diphenylamino-Gruppe an Ar₁ erhöht den Absorptionskoeffizienten merklich und verschiebt das gesamte Absorptionsspektrum deutlich bathochrom. Hyperchromer und bathochromer Effekt dieses Substituenten sind hier parallel zu beobachten [NASS 83].

Ein durchfluorierter Benzolring Ar₁ sorgt bei gleichzeitiger Verwendung von 2-Chlor-3',4'-dimethoxybenzil bei der Synthese ebenfalls für eine zusätzliche bathochrome Verschiebung des zweiten Absorptionsmaximums, beeinflusst jedoch nicht die Höhe des Extinktionskoeffizienten.

Aufgrund oben beschriebener Absorption im UV-Bereich eignen sich alle hier untersuchten HABIs zur Anregung durch konventionelle Quecksilberdampf lampen mit entsprechenden Emissionsbanden im gesamten UV-Bereich (siehe 2.2.1.). Durch ihre Absorption bis knapp in den sichtbaren Bereich hinein lassen sie sich auch mit selektivem Licht im UV-A-Bereich zwischen 320 und 390nm anregen. Auch wenn einige HABIs nur eine sehr geringe Überlappung mit der Emissionsbande der 395nm LED aufweisen ist auch diese Lichtquelle zur Anregung geeignet, wobei die HABIs **1d**, **1e**, **1g**, **1h** und **1k** aufgrund ihrer zusätzlichen Absorptionsbande sowie HABI **1j** aufgrund der ausgeprägten Schulter bis ca. 500nm hier ein deutlich größeres Überlappungsintegral aufweisen. Bei Bestrahlung mit einer 395nm LED sind diese Verbindungen in Bezug auf Photonen ausbeute somit deutlich effizienter als die übrigen HABIs, da im Emissionsbereich der LED mehr Photonen absorbiert werden, die zum angeregten Zustand der Moleküle führen. Zudem bietet die zusätzliche Absorptionsbande eine Möglichkeit, durch die Verwendung von zwei Lichtquellen zur Bestrahlung bei unterschiedlichen Wellenlängen eine gute Oberflächentrocknung mit einer guten Durchtrocknung zu kombinieren [PAPP 92]. Durch die erhöhte Absorption dieser HABIs im sichtbaren Bereich eignen sie sich ferner als Photoinitiator für Systeme, in denen UV-Absorber

oder Pigmente eingearbeitet sind. So ließen sich Lacke durch Verwendung dieser HABIs als Photoinitiatoren, insbesondere der HABIs **1j** und **1k**, mit Emissionsquellen im sichtbaren Bereich wie beispielsweise einer 470nm LED aushärten. Wie in Abbildung 35 zu sehen, lassen sich auch die kommerziellen Photoinitiatoren **2-4** sehr gut mit der 395nm LED anregen. Ihr Überlappungsintegral mit der Emissionsbande der LED ist sogar deutlich größer als bei den verwendeten HABIs.

4.1.2.3. Absorptionsverhalten der HABIs nach Bestrahlung

Wie in [GREE 10] beschrieben, bleichen einige Photoinitiatoren bei Bestrahlung aus, d.h. die Photoprodukte absorbieren in einem anderen Wellenlängenbereich als die entsprechenden Photoinitiatoren. Dies kann unter anderem die Tiefenhärtung dieser Systeme deutlich verbessern, da so mehr Photonen in tiefere Schichten vordringen können [DECK 98, GARR 17, SCHW 07]. Ferner kann hierdurch auch die Reaktivität des Systems insgesamt erhöht werden, da mehr Photonen zum Anregen der Initiator-moleküle und damit zur Härtingsreaktion zur Verfügung stehen als bei Nichtausbleichen. Um ein mögliches Ausbleichen der verwendeten HABI-Derivate sowie der kommerziellen Photoinitiatoren zu untersuchen, wurden wie in 3.2.2. beschrieben Absorptionsspektren der Systeme vor und nach Bestrahlung aufgenommen. Mögliche Unterschiede hierbei können später im Hinblick auf unterschiedliche Photoreaktivitäten zur Diskussion herangezogen werden.

Die Absorptionsspektren der HABIs **1a-1l** vor und nach Bestrahlung in HDDA sind in Abbildung 37 dargestellt.

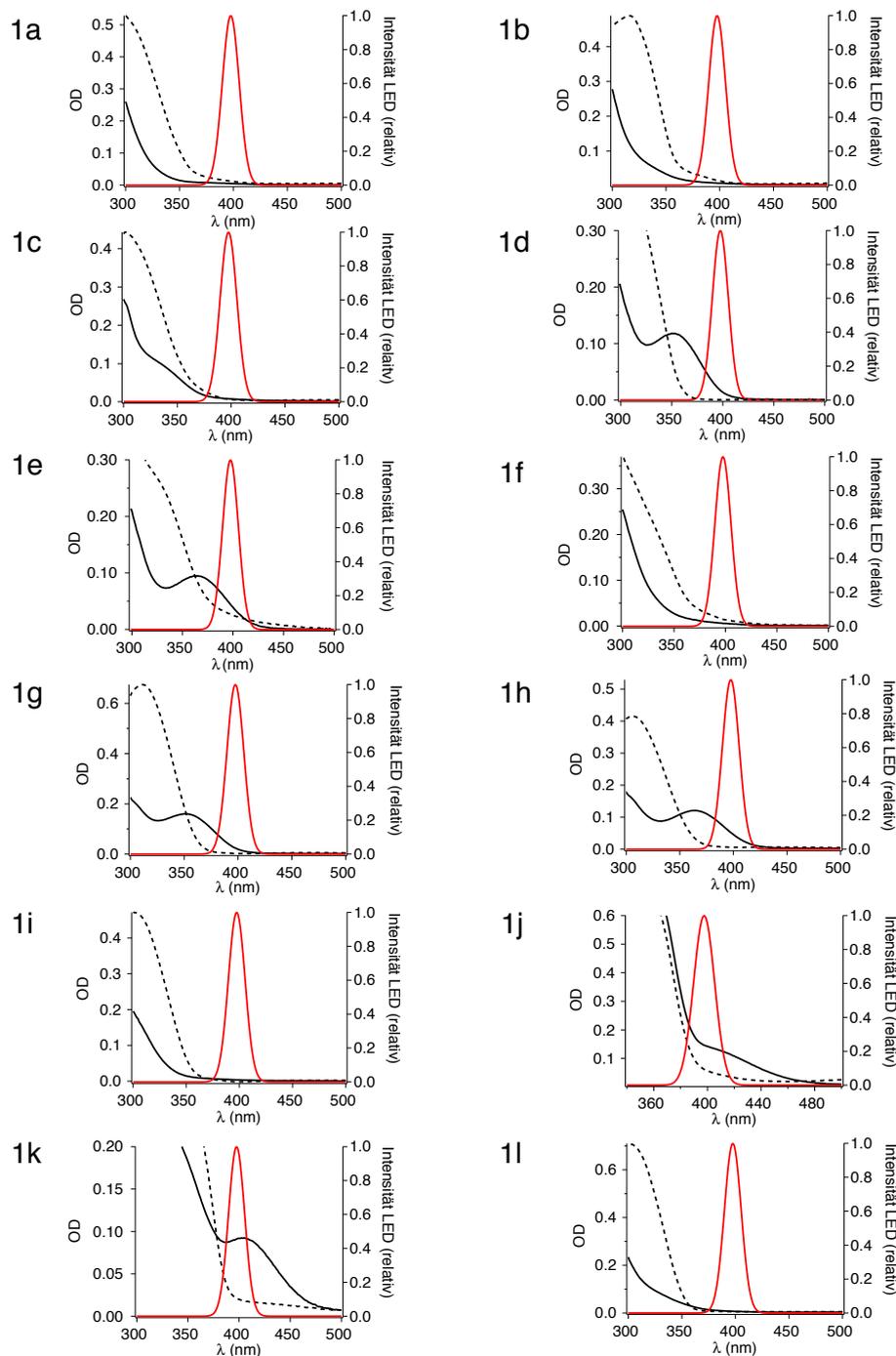


Abbildung 37: Absorptionsspektren der HABIs **1a-1l** mit Mercaptotriazol in **HDDA** vor Bestrahlung (schwarze Kurve), nach Bestrahlung des Systems mit einer 395nm LED (schwarze gestrichelte Kurve) sowie das Emissionsspektrum der LED

Um das Ausbleichen der Systeme praxisnah zu untersuchen, wurde Mercaptotriazol als Co-Initiator mit in das System eingearbeitet. Zur Bestrahlung diente eine 395nm LED.

Die HABI-Derivate **1a-1l** zeigen deutliche Unterschiede im Ausbleichverhalten, insbesondere im Emissionsbereich der 395nm LED. Die HABIs **1a-1c**, **1f**, **1i** und **1l** weisen im untersuchten Wellenlängenbereich keinerlei Ausbleichen auf. Vielmehr absorbieren ihre Photoprodukte deutlich stärker im Bereich von 300-350nm. Die Photoprodukte der HABIs **1a**, **1b** und **1f** zeigen sogar eine leicht erhöhte Absorption im Emissionsbereich der LED und wirken somit als

innerer Filter des Systems. Dies kann sich nachteilig auf die Reaktivität sowie eine Tiefenhärtung bei Bestrahlung mit einer 395nm LED auswirken, zumal diese HABIs ohnehin eine sehr geringe Absorption in diesem Wellenlängenbereich aufweisen. Bei den HABIs **1d**, **1e**, **1g**, **1h**, **1j** und **1k** hingegen ist ein deutliches Ausbleichen durch die Bestrahlung zu erkennen. Das zweite Absorptionsmaximum der HABIs **1d**, **1e**, **1g**, **1h** und **1k** bei Wellenlängen >350nm sowie die ausgeprägte Schulter der Absorptionsbande von HABI **1j** sind im Absorptionsspektrum der Photoprodukte nicht mehr vorhanden. Im Vergleich zu den korrespondierenden HABIs sinkt hierdurch die Absorption im Emissionsbereich der LED deutlich. Insbesondere die Photoprodukte der HABIs **1d**, **1g** und **1h** weisen hier kaum noch eine Absorption auf. Dieses Ausbleichen kann sich positiv auf die Tiefenhärtung und auch die Photoreaktivität dieser Systeme bei einer Härtung mit einer 395nm LED auswirken, da so mehr Photonen zur Anregung der HABI-Moleküle und damit zur Photopolymerisation zur Verfügung stehen. Die Photoprodukte der HABIs **1e**, **1j** und **1k** absorbieren trotz Ausbleichen noch im Emissionsbereich der LED, wodurch diese HABIs im Hinblick auf Tiefenhärtung und Photoreaktivität im Vergleich zu den HABIs **1d**, **1g** und **1h** unter Umständen schlechtere Ergebnisse aufweisen können.

Eine Gemeinsamkeit aller HABIs bis auf **1j** ist die erhöhte Absorption ihrer Photoprodukte im Wellenlängenbereich <350nm im Vergleich zu den ursprünglichen HABIs. Bei HABI **1j** bleibt die Absorption annähernd gleich. Bei Bestrahlung mit Lichtquellen, die in diesem Wellenlängenbereich emittieren, beispielsweise konventionelle Quecksilberdampflampen, wirken die Photoprodukte somit als innerer Filter und können die Photoreaktivität dieser Systeme negativ beeinflussen.

Auch das Ausbleichverhalten der kommerziellen Photoinitiatoren **2-4** (Ivocerin®, Irgacure 819® und Irgacure TPO-L®) in HDDA bei Bestrahlung mit der 395nm LED wurde untersucht. Die Absorptionsspektren sind in Abbildung 38 dargestellt.

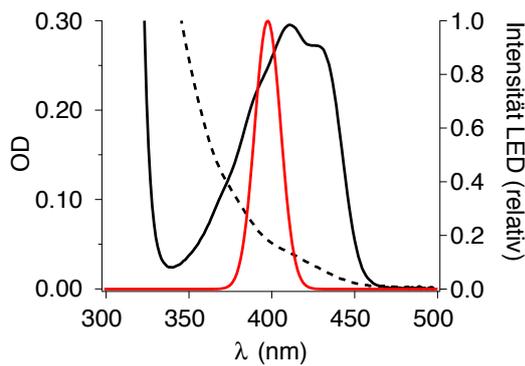
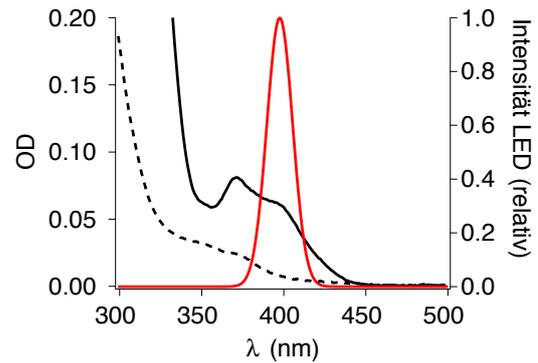
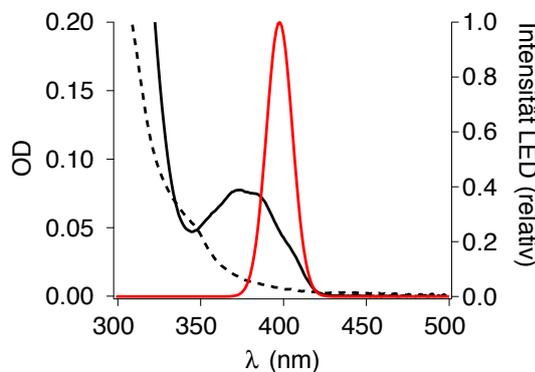
2**3****4**

Abbildung 38: Absorptionsspektren der Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure 819® (**3**) sowie Irgacure TPO-L® (**4**) in **HDDA** vor Bestrahlung (schwarze Kurve), nach Bestrahlung mit einer 395nm LED (schwarze gestrichelte Kurve) sowie das Emissionsspektrum der LED

Auch diese Photoinitiatoren zeigen bei Bestrahlung ein deutliches Ausbleichen. Die Photoprodukte weisen eine wesentlich geringere Absorption im Emissionsbereich der LED auf als die ursprünglichen Photoinitiatoren **2-4**. Dennoch ist hier eine restliche Absorption vorhanden, insbesondere bei Photoinitiator **2** (Ivocerin®). Die Absorption bei Wellenlängen <350nm hat bei Photoinitiator **3** (Irgacure 819®) ebenfalls deutlich abgenommen, was sich im Hinblick auf die Photoreaktivität sowie Tiefenhärtung bei Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich positiv auswirken kann. Die Absorption von Photoinitiator **4** (Irgacure TPO-L®) hat sich hier durch Bestrahlung kaum verändert, wohingegen die Photoprodukte von Photoinitiator **2** (Ivocerin®) hier stärker absorbieren und somit als innerer Filter wirken.

4.1.3. Spektrales Verhalten der generierten Lophyl-Radikale

Die Absorptionsspektren der durch Bestrahlung der korrespondierenden HABI-Derivate **1a-1l** generierten Lophylradikale in Acetonitril sind in Abbildung 39 dargestellt. Die dazugehörigen Absorptionsmaxima sowie Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Absorptionsmaxima der durch Bestrahlung (365nm) aus den HABI-Derivaten **1a-1l** generierten Lophyl-Radikale sowie deren Extinktionskoeffizient bei λ_{Max} in **Acetonitril**

Lophylradikal	λ_{Max} (nm)	ϵ (λ_{Max}) ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
a	549	2820 \pm 225
b	613	2625 \pm 45
c	556	785 \pm 25
d	791	4210 \pm 132
e	822	4730 \pm 172
f	541	2030 \pm 120
g	800	4210 \pm 132
h	830	3550 \pm 159
i	473	1595 \pm 15
j	870	16000 \pm 212
k	808	19330 \pm 987
l	595	8740 \pm 175

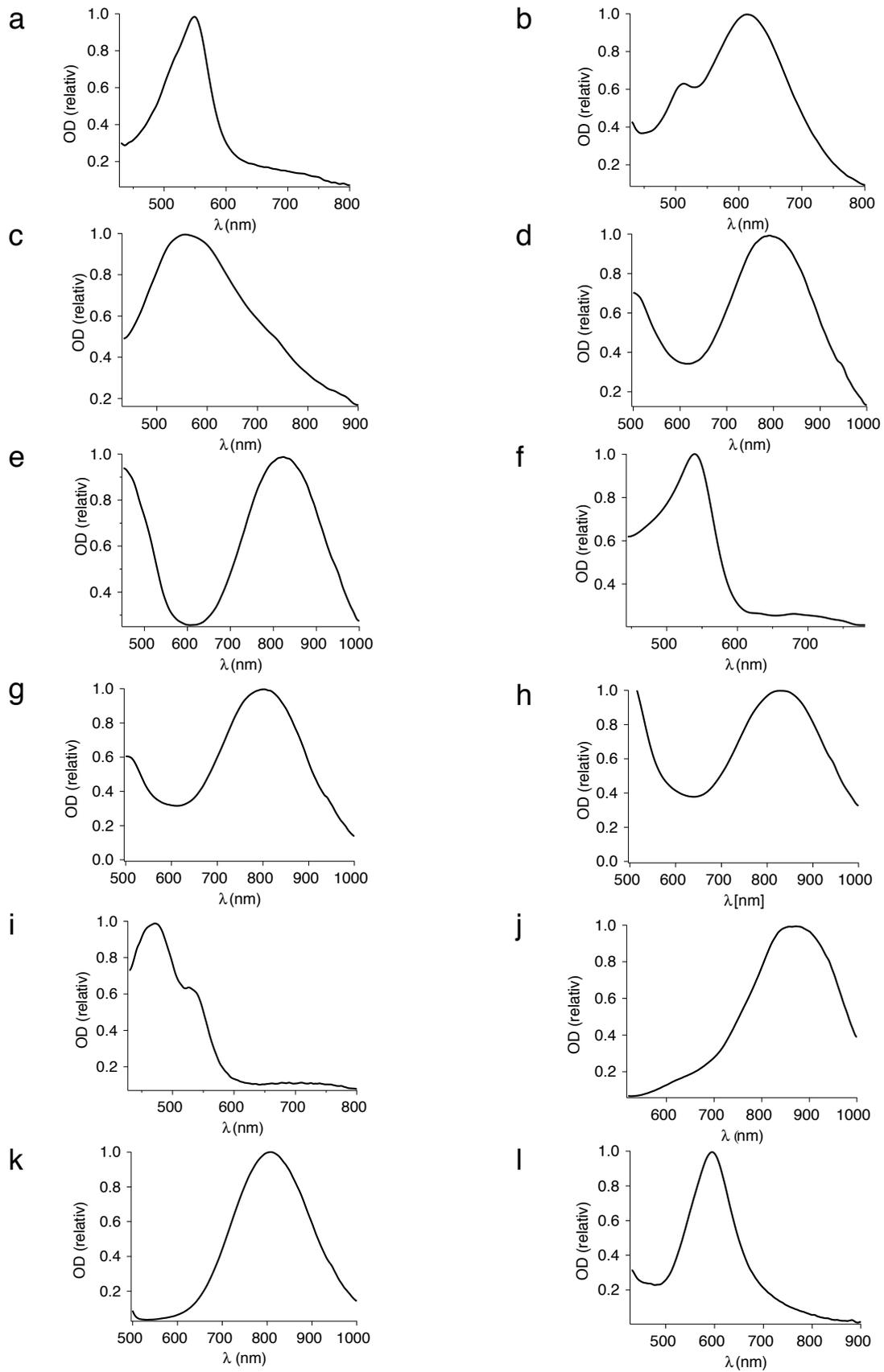


Abbildung 39: Absorptionsspektren **a-l** der durch Bestrahlung (365nm) aus den HABI-Derivaten **1a-1l** generierten Lophyl-Radikale in **Acetonitril**; Aufnahme des Absorptionsspektrums nach Erreichen einer konstanten OD bei λ_{Max}

Wie in Abbildung 39 und Tabelle 5 zu sehen, haben die unterschiedlichen Substituenten bei den planaren Lophylradikalen einen sehr viel größeren Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums als bei den korrespondierenden HABIs. Variierte die Lage der Absorptionsmaxima bei den HABIs **1a-1l** in Abhängigkeit der Substituenten lediglich um wenige Nanometer, so liegen diese bei den daraus generierten Lophylradikalen teilweise um mehrere hundert Nanometer auseinander. Das Lophylradikal von **1a** beispielsweise weist ein Absorptionsmaximum bei 549nm auf, wohingegen jenes von **1j** bei 870nm liegt. Dieser sehr viel größere Einfluss der unterschiedlichen Substituenten bei Lophylradikalen zeigte sich auch schon in vorherigen Untersuchungen anderer HABI-Derivate [ALLO 03, CESC 71a] und wurde auf die Planarität der Radikale im Vergleich zu den HABIs zurückgeführt [CESC 71a]. Vor allem die beiden Methoxy-Gruppen an Ar₂ in Verbindung mit dem Chlor-Atom an Ar₃ sorgen durch ihren zusätzlichen +M-Effekt für eine sehr stark bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu jenen Lophylradikalen, welche keinen Substituenten an Ar₂ bzw. Ar₃ aufweisen. Die HABI-Derivate **1a**, **1f** und **1i** stellen jeweils die an Ar₂ und Ar₃ unsubstituierten Varianten der Verbindungen **1g**, **1e** bzw. **1h** dar. Das Absorptionsmaximum der bei Bestrahlung generierten Lophylradikale der unsubstituierten Varianten **1a**, **1f** bzw. **1i** liegt bei 549, 541 bzw. 534nm, jenes der Lophylradikale von **1g**, **1e** und **1h** bei 800, 820 und 830nm und somit deutlich bathochrom verschoben. Diese Tendenz war auch schon bei den entsprechenden HABIs zu beobachten (siehe 3.1.2.), allerdings nicht so stark ausgeprägt.

Die Mesomerie-Effekte der Substituenten wirken sich somit deutlich stärker auf das Absorptionsverhalten der planaren Lophylradikale aus als bei den nicht planaren HABI-Molekülen. Die bei den HABI-Derivaten beobachtete weitere bathochrome Verschiebung durch die zusätzliche Nitro-Gruppe an Ar₁ ist auch bei den Lophylradikalen zu sehen, was beim Vergleich der Absorptionsmaxima von Radikal **g** mit **e** deutlich wird. Ähnliches gilt für den durchfluorierten Benzolring Ar₁, der wie schon bei den HABIs für eine zusätzliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums verantwortlich ist, siehe Absorptionsmaxima von Radikal **h** bzw. **g**.

Der unterschiedliche Einfluss der Substituenten an Ar₂ und Ar₃ auf die Absorptionsspektren von HABIs mit elektronenziehenden bzw. elektronenreichen Substituenten an Ar₁ ist auch bei den daraus generierten Lophylradikalen zu erkennen. So liegt das Absorptionsmaximum des an Ar₂ und Ar₃ substituierten Radikals **j** zwar auch hier bathochrom verschoben im Vergleich zur unsubstituierten Variante. Die Verschiebung fällt jedoch deutlich geringer aus als beim Vergleich der Radikale **e** und **f** bzw. **h** und **i**. Ein Grund hierfür ist der sehr elektronenreiche Substituent an Ar₁ bei den Radikalen **j** und **k**. Hierdurch absorbieren beide Verbindungen stark im langwelligen Bereich, weshalb der Einfluss der zusätzlichen Substituenten an Ar₂ und Ar₃ hier geringer ausfällt.

Die Absorptionsspektren der aus HABI **1d** bzw. **1g** generierten Lophylradikale sollten aufgrund der ähnlichen Strukturformeln der HABIs annähernd gleich sein. Allerdings handelt es sich bei HABI **1d** um ein unsymmetrisches HABI, welches bei Bestrahlung sowohl Radikal **a** als auch Radikal **g** generiert. Bei dem Absorptionsspektrum der aus HABI **1d** generierten Radikale handelt es sich somit um eine Überlagerung der Spektren von Radikal **a** und Radikal **g**, wobei die Absorption von Radikal **g** hier aufgrund seines höheren Extinktionskoeffizienten (Tabelle 5) stärker ins Gewicht fällt. Ein weiterer Grund für die Dominanz der Absorption von Radikal **g** im Absorptionsspektrum der aus HABI **1d** generierten Radikale liegt in der wesentlich schnelleren Rekombination des Radikals **a** im Vergleich zu Radikal **g** (siehe 4.1.4.), wodurch der Anteil an Radikal **a** weiter abnimmt. Dennoch ist ein Einfluss der Absorption von Radikal **a** im Absorptionsspektrum **d** zu erkennen. Sowohl die Absorption im Wellenlängenbereich von 500-700nm als auch jene bis 800 ist im Vergleich zum reinen Radikal **g** leicht erhöht, wodurch der geringe Wellenlängenunterschied bzgl. λ_{Max} zu erklären ist.

Mit Hilfe der in 3.2.2. neu vorgestellten Methode konnten zudem erstmals die Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale aller verwendeten HABI-Derivate bestimmt werden. Bis auf jene der Lophylradikale von **1a** sowie **1l** waren in der Literatur keine Werte bekannt. Die hier ermittelten Werte für Radikal **a** ($2820 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sowie **l** ($8740 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) passen sehr gut zu den literaturbekannten Werten (**a**: $2800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [CESC 71a]; **l**: $9610 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [SATH 15]). Die im Rahmen dieser Arbeit neu ausgearbeitete und in 3.2.2. vorgestellte Methode liefert somit verlässliche Werte und kann als neue Methode zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten von unbekanntem Lophylradikalen für neue HABI-Derivate genutzt werden. Im Vergleich zu der in [SATH 15] vorgestellten Methode ist bei der hier ausgearbeiteten Methode kein zusätzliches ESR-Equipment notwendig, wodurch die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Lophylradikalen auch Einrichtungen ohne ein solches Equipment zugänglich wird.

Anhand der so ermittelten Werte (siehe Tabelle 5) lässt sich erkennen, dass auch die Höhe des Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum bei den Lophylradikalen deutlich stärker durch unterschiedliche Substituenten beeinflusst wird als bei den jeweiligen HABIs. Der Extinktionskoeffizient von Radikal **a** beispielsweise beträgt das ca. 3,5-fache des Wertes von Radikal **c**, wohingegen die Extinktionskoeffizienten der entsprechenden HABIs annähernd gleich groß sind (vgl. Tabelle 4). Auch das stark ausgeprägte π -Elektronensystem bei den Lophylradikalen **j** und **k** hat hier einen noch größeren Effekt als bei den HABIs, wodurch die Extinktionskoeffizienten dieser Lophylradikale bedeutend höhere Werte aufweisen als bei den übrigen Radikalen. Ein weiterer Unterschied zu den HABI-Derivaten liegt in dem Einfluss der beiden Methoxy-Gruppen an Ar_2 in Verbindung mit dem Chlor-Atom an Ar_3 auf die Höhe des Extinktionskoeffizienten bei λ_{Max} . Beim direkten Vergleich der HABIs **1e** und **1f** bzw. **1h** und **1i** waren hier nur leichte Unterschiede zwischen den substituierten und unsubstituierten

Varianten festzustellen. Der Einfluss der Substituenten auf die Höhe der Extinktionskoeffizienten der daraus generierten Radikale hingegen macht sich sehr viel stärker bemerkbar. Die Extinktionskoeffizienten der substituierten Radikale **e** und **h** sind mehr als doppelt so hoch wie die der jeweils unsubstituierten Varianten **f** und **i**.

Ein weiteres interessantes Ergebnis, welches sich anhand der in 3.2.2. vorgestellten neuen Methode zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale ergab, ist die Tatsache, dass bei Bestrahlung der unsymmetrischen Verbindung **1d** im Gleichgewicht wesentlich mehr Radikale **g** als **a** vorliegen, obwohl laut Strukturformel von beiden Lophylradikalen die gleiche Menge gebildet werden müsste. Durch die Trennung der Produkte nach Bestrahlung über eine Flüssigchromatographie konnten die Radikale **g** und **a** bzw. die daraus entstandenen Lophine separat voneinander erfasst und quantifiziert werden. Die Menge an Radikal **g** im Gleichgewicht ist in etwa viermal so groß wie die von Radikal **a**. Eine Ursache für diesen Befund dürfte in der wesentlich schnelleren Rekombination von Radikal **a** liegen (siehe 4.1.4.), wodurch dieses zum Teil aus dem System entfernt wird und dessen Anteil im Gleichgewicht abnimmt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Einfluss der Substituenten auf die Lage des Absorptionsmaximums der Lophylradikale erheblich größer ist als bei den jeweiligen HABI-Derivaten, die Tendenzen jedoch die gleichen sind. Auch der Einfluss auf die Extinktionskoeffizienten ist deutlicher ausgeprägt.

Durch die neu ermittelten Extinktionskoeffizienten können nun zudem die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination sowie Radikalkonzentrationen berechnet und somit tiefe Einblicke in den Mechanismus der Rekombination sowie Radikalbildung gewonnen werden.

4.1.4. Kinetische Untersuchungen zur Photoinitiation (Rekombination)

Durch Aufzeichnung der optischen Dichte am zuvor ermittelten Absorptionsmaximum lassen sich sowohl die Bildung bei Bestrahlung als auch die Rekombination der Lophylradikale während der Dunkelphase beobachten, siehe Abbildung 24. Die Rekombination folgt hierbei über einen bestimmten Zeitraum einer Kinetik 2. Ordnung, wodurch sich bei Auftragen von $1/OD$ gegen die Zeit eine Gerade ergibt:

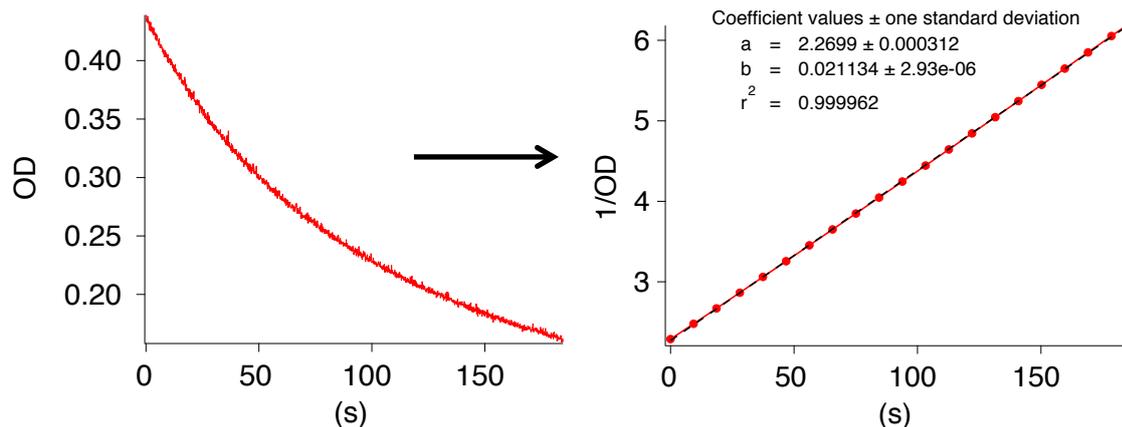


Abbildung 40: Abnahme der optischen Dichte (OD) am Absorptionsmaximum von Radikal **g** nach Abschalten der Bestrahlung von HABI **1g** in ACN (**links**) sowie die lineare Regression bei Auftragen von 1/OD gegen die Zeit (**rechts**)

Mit Hilfe der in 4.1.3. ermittelten Extinktionskoeffizienten lassen sich nun anhand der Geradengleichung (Gl. 24) und der durch lineare Regression ermittelten Steigung der Geraden die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination, k_{rek} berechnen. Unterschiede bzgl. der Radikalrekombination lassen sich nun nicht mehr nur qualitativ beschreiben, sondern anhand der Werte für k_{rek} auch quantitativ erfassen. Diese lassen sich dann in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Lophylradikale, insbesondere im Hinblick auf sterische und elektronische Einflüsse, sowie des umgebenen Mediums diskutieren. Eventuelle Auswirkungen der Rekombinationskinetik der unterschiedlichen Lophylradikale auf die Photoreaktivität der korrespondierenden HABIs können so später zusätzlich erörtert werden.

4.1.4.1. Einfluss der Struktur der Lophylradikale auf die Rekombinationskinetik

Zur Beurteilung möglicher sterischer sowie elektronischer Einflüsse auf die Rekombinationskinetik wurden sowohl Bildung als auch Rekombination der durch Bestrahlung aus den HABIs **1a-1i** generierten Radikale untersucht. Die Strukturformeln der generierten Radikale sind in Abbildung 41 zusammengefasst.

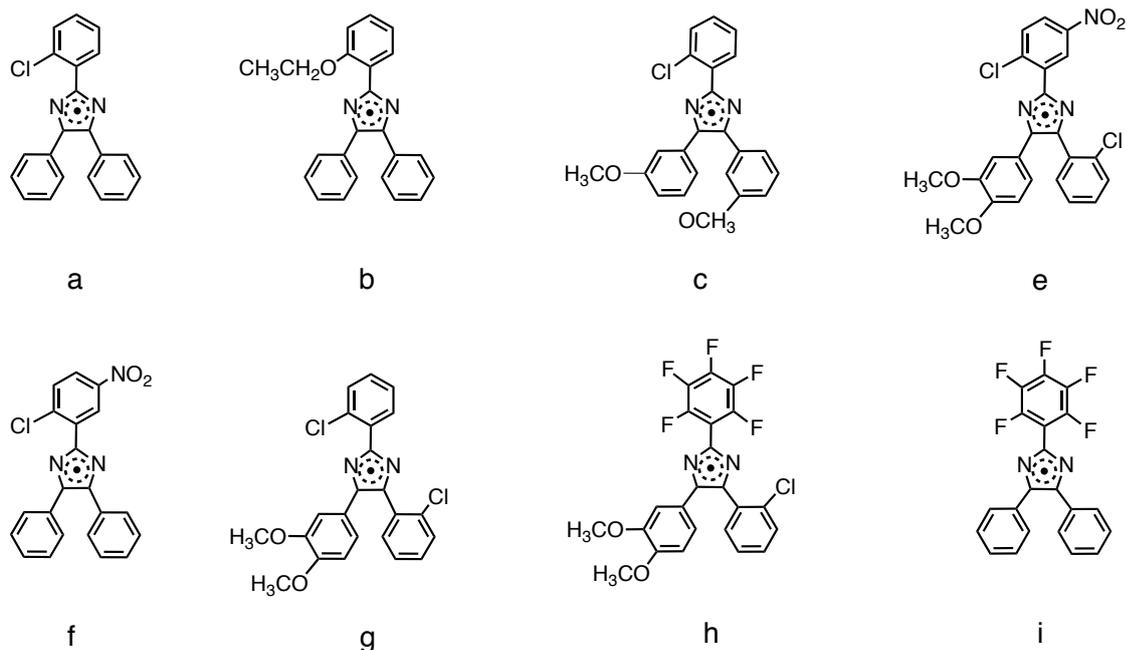


Abbildung 41: Strukturformeln der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale

Die Bestrahlung von HABI **1d** generiert aufgrund seiner Asymmetrie sowohl Radikal **a** als auch **g**. Aufgrund der Dominanz der Absorption von Radikal **g** im Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 39) und der daraus resultierenden besseren Detektierbarkeit wurden Zerfall und Rekombination von HABI **1d** spektroskopisch am Absorptionsmaximum von Radikal **g** verfolgt. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Radikalrekombination in HDDA sind in Abbildung 42 zusammengefasst.

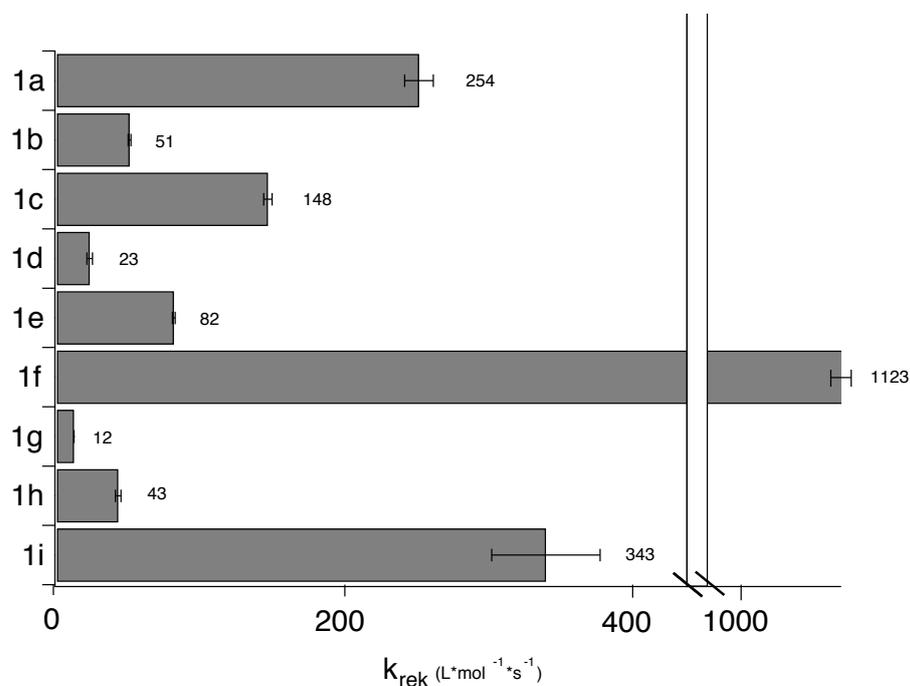


Abbildung 42: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale in HDDA

Generell zeigen die Lophylradikale eine hohe Stabilität und damit verbundene Langlebigkeit. Die Rekombination erfolgt über einen Zeitraum von mehreren Sekunden bzw. Minuten. Grund für die Stabilität der Lophylradikale ist eine generelle sterische Hinderung der Rekombination, bei der Drehungen der Phenylringe erfolgen müssen [QIN 91].

Die verschiedenen Lophylradikale weisen dennoch in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Struktur deutliche Unterschiede bezüglich der Rekombinationskinetik auf. Wie in Abbildung 42 zu sehen, rekombinieren vor allem die Lophylradikale von HABI **1f**, aber auch jene von **1i**, **1a** und **1c** deutlich schneller als die der übrigen HABIs. Insbesondere die Lophylradikale der HABIs **1d**, **1g** und **1h** zeigen eine im Vergleich sehr viel langsamere Rekombination. Dieser Befund ist auf eine höhere Stabilität und eine daraus resultierende Langlebigkeit dieser Radikale zurückzuführen. Die deutlichen Unterschiede machen sich auch in der Dauer bemerkbar, während der die verschiedenen Lophylradikale einer Rekombination 2. Ordnung folgen. Beispielhaft ist dies für die Radikale **f** und **g** in Abbildung 43 dargestellt.

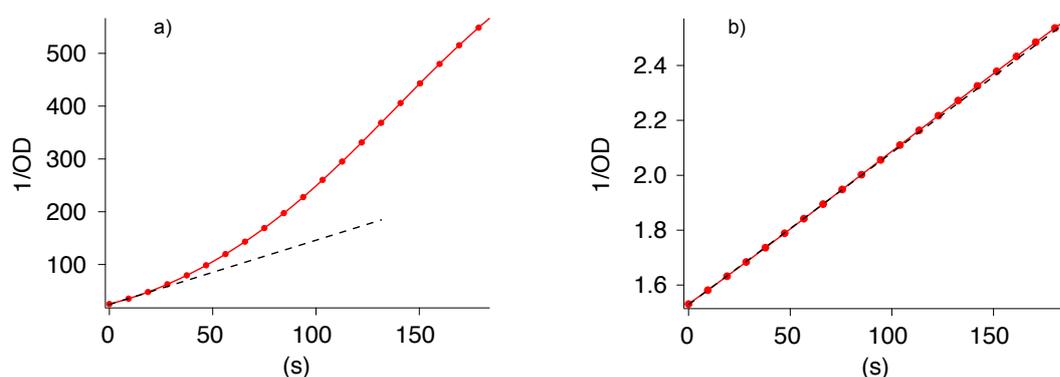


Abbildung 43: Grafische Darstellung des Verlaufes von 1/OD gegen die Zeit (rote Kurve) für die Lophylradikale der HABIs **1f** (a) sowie **1g** (b) in HDDA inklusive fit des linearen Bereichs (schwarze gestrichelte Linie)

Die Lophylradikale von HABI **1f** folgen nur für ca. 25s einer Rekombination 2. Ordnung. Danach weicht die Rekombination des Systems von dieser Reaktionsordnung ab, wodurch der Kurvenverlauf nicht mehr mittels linearer Regression beschrieben werden kann, siehe Abbildung 43a. Die wesentlich langlebigeren Radikale **g** hingegen folgen über 180s der Rekombination 2. Ordnung.

Gründe für diese sehr unterschiedlichen Rekombinationsgeschwindigkeiten bzw. Stabilitäten der Radikale sind sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse der verschiedenen Substituenten. Bei den elektronischen Einflüssen sind hier die induktiven und mesomeren Effekte zu beachten, die sich stabilisierend (+I- bzw. +M-Effekt) oder destabilisierend (-I- bzw. -M-Effekt) auf die Radikale auswirken können.

Sterische Einflüsse an den frei drehbaren Phenylringen sind insbesondere beim direkten Vergleich der HABIs **1g** und **1a**, **1e** und **1f** sowie **1h** und **1i** zu beobachten. Die HABIs **1g**, **1e** und **1h** stellen die jeweils an Ar₂ und Ar₃ substituierten Varianten der HABIs **1a**, **1f** und **1i** dar.

Letztere besitzen keine Substituenten an Ar_2 und Ar_3 . Dieser strukturelle Unterschied macht sich deutlich in der Stabilität der Radikale und somit in der Rekombinationskinetik bemerkbar. Die an Ar_2 und Ar_3 substituierten Radikale zeigen eine signifikant höhere Langlebigkeit als die unsubstituierten Varianten. Durch die zusätzlichen Substituenten an den frei drehbaren Phenylringen Ar_2 und Ar_3 wird die Rekombination sterisch gehindert bzw. erschwert, wodurch diese Radikale wesentlich langsamer rekombinieren. Auch beim direkten Vergleich der Rekombinationskinetik der Radikale **a** und **c** ist ein sterischer Einfluss der Substituenten auf die Rekombination zu erkennen. Durch die zusätzlichen Methoxy-Gruppen an Ar_2 und Ar_3 verläuft die Rekombination der Radikale **c** langsamer als bei **a**. Der zusätzliche +M-Effekt der Methoxy-Gruppen wirkt hier ebenfalls stabilisierend.

Einen noch größeren sterischen Einfluss hat die Ethoxy-Gruppe bei **1b**, dessen Radikale deutlich langlebiger sind als die von **1a**. Da Ethoxy-Gruppen ebenso wie Chlor-Atome sowohl einen destabilisierenden -I- als auch einen stabilisierenden +M-Effekt aufweisen, ist die erheblich höhere Stabilität der Radikale **b** auf eine größere sterische Hinderung der Ethoxy-Gruppe im Vergleich zum Chloratom zurückzuführen. Die im Vergleich zu den beiden Methoxy-Gruppen bei **1c** stärkere Stabilisierung durch die Ethoxy-Gruppe bei **1b** ist auf die Position in o-Stellung zurückzuführen. Substituenten in dieser Position behindern die freie Drehbarkeit der Phenylringe stärker als in m-Stellung, wie dies bei den Methoxy-Gruppen bei **1c** der Fall ist.

Der elektronische Einfluss der Substituenten wird besonders beim direkten Vergleich der Rekombinationskinetiken der Radikale **e** mit **g** bzw. **f** mit **a** sichtbar. Die Lophylradikale **e** und **f** unterscheiden sich von **g** und **a** durch eine zusätzliche Nitrogruppe an Ar_1 . Trotz des zusätzlichen sterischen Einflusses durch die Nitrogruppe rekombinieren die Radikale **e** merklich schneller als die Radikale **g** bzw. die Radikale **f** deutlich schneller als die Radikale **a**. Der -M-Effekt der Nitrogruppe destabilisiert somit die Lophylradikale, wodurch diese kurzlebiger sind. Der Einfluss dieses elektronischen Effektes überwiegt gegenüber dem sterischen Effekt. Auch beim direkten Vergleich der Rekombinationen von **1f** mit **1i** bzw. **1e** mit **1h** macht sich der -M-Effekt der Nitrogruppe auf die Rekombinationskinetik bemerkbar. Ar_1 ist bei **1h** und **1i** ein durchfluorierter Benzolring. Die Fluor-Atome weisen genau wie das Chlor-Atom an Ar_1 bei **1e** und **1f** einen negativen induktiven Effekt verbunden mit einem +M-Effekt auf. Der -M-Effekt der Nitrogruppe destabilisiert die Radikale von **1e** und **1f** jedoch soweit, dass diese erheblich schneller rekombinieren als jene von **1h** bzw. **1i**.

Vergleicht man die Rekombinationskinetiken der Radikale **c** mit **g**, so lässt sich erkennen, dass die beiden Methoxy Gruppen an Ar_2 in Verbindung mit dem Chlor-Atom an Ar_3 bei den Radikalen **g** einen stärker stabilisierenden Effekt besitzen als die getrennten Methoxy-Gruppen an Ar_2 und Ar_3 der Radikale **c**. Neben der zusätzlichen sterischen Hinderung, die sich

vor allem in der o-Stellung an Ar₃ bemerkbar macht, bewirkt das Chlor-Atom durch seinen +M-Effekt zusätzlich eine elektronische Stabilisierung, wodurch die Radikale **g** wesentlich langsamer rekombinieren. Besonders ersichtlich wird diese Stabilisierung der Substituenten an Ar₂ und Ar₃ beim direkten Vergleich der Rekombination der Radikale **e** und **c**. Trotz der destabilisierenden Nitro-Gruppe an Ar₁ der Radikale **e** rekombinieren diese langsamer als die Radikale **c**.

Die schnellere Rekombination von **1d** im Vergleich zu **1g** ist in der asymmetrischen Struktur von **1d** und den daraus resultierenden Anteil an gebildeten Radikalen **a** zurückzuführen. Diese rekombinieren teilweise mit den Radikalen **g** [KIMO 09], und das deutlich schneller als die reinen Radikale **g** miteinander, siehe Abbildung 42. Durch diese überlagerte, gemischte Radikalrekombination ergibt sich die leicht höhere Geschwindigkeitskonstante bei **1d**.

Die Ergebnisse demonstrieren zudem, dass die Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale beim Vergleich von Rekombinationskinetiken essentiell ist, wie anhand des Beispiels in Abbildung 44 zu erkennen:

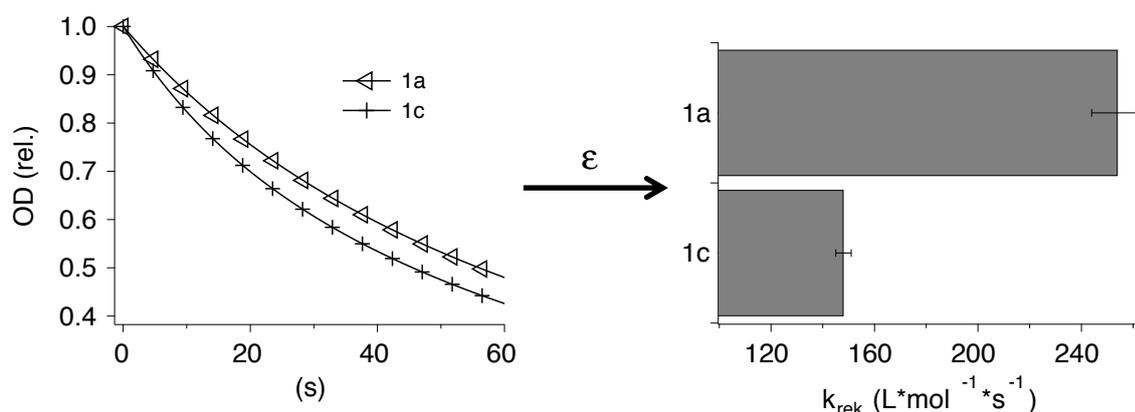


Abbildung 44: Unterschiede zwischen der **a)** rein qualitativen Beurteilung der Rekombination anhand der relativen Abnahme der OD ohne Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale der HABIs **1a** und **1c** und **b)** der quantitativen Erfassung der tatsächlichen Rekombinationskinetik anhand der Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Radikale **a** und **c**

Eine rein qualitative Beurteilung der Rekombination anhand der relativen Abnahme der OD ließe den Schluss zu, dass die durch Bestrahlung von HABI **1c** generierten Radikale schneller rekombinieren als die Radikale **a**. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Radikale **a** und **c** und der damit berechneten Geschwindigkeitskonstanten jedoch zeigt sich, dass in Wirklichkeit die Radikale **a** schneller rekombinieren.

Durch die neu ermittelten Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale lässt sich anhand der aufgezeichneten optischen Dichte zudem die Konzentration an Lophylradikalen zeitlich verfolgen:

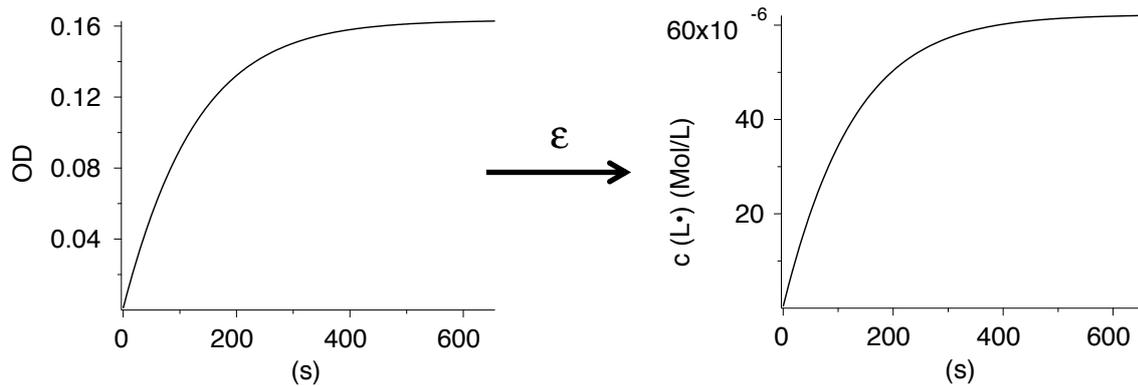


Abbildung 45: Beispiel des zeitlichen Verlaufs der Lophylradikalbildung bei Bestrahlung von HABI **1b** in HDDA anhand der aufgezeichneten OD am Absorptionsmaximum der Radikale (**links**) und der daraus berechneten Radikalkonzentration mithilfe des Extinktionskoeffizienten von Radikal **b** (**rechts**)

Der zeitliche Verlauf der Konzentration an generierten Lophylradikalen bei Bestrahlung der HABIs **1a-1i** in HDDA ($c = 5 \cdot 10^{-4}$) bis zum Erreichen des Gleichgewichts ist in Abbildung 46 dargestellt.

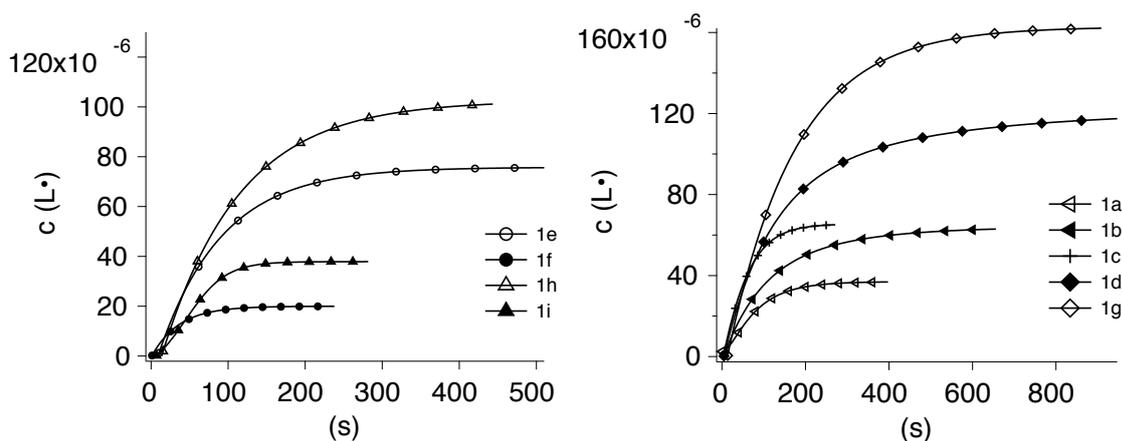


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Lophylradikalkonzentration während der Bestrahlung der HABIs **1a-1i** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) in HDDA

Die zuvor erwähnten Tendenzen, die bezüglich der Rekombinationskinetiken der unterschiedlichen Lophylradikale zu beobachten waren, sind auch anhand der erzielten Radikalkonzentrationen bzw. -ausbeuten im Gleichgewicht zu erkennen, siehe Abbildung 46 und Abbildung 47.

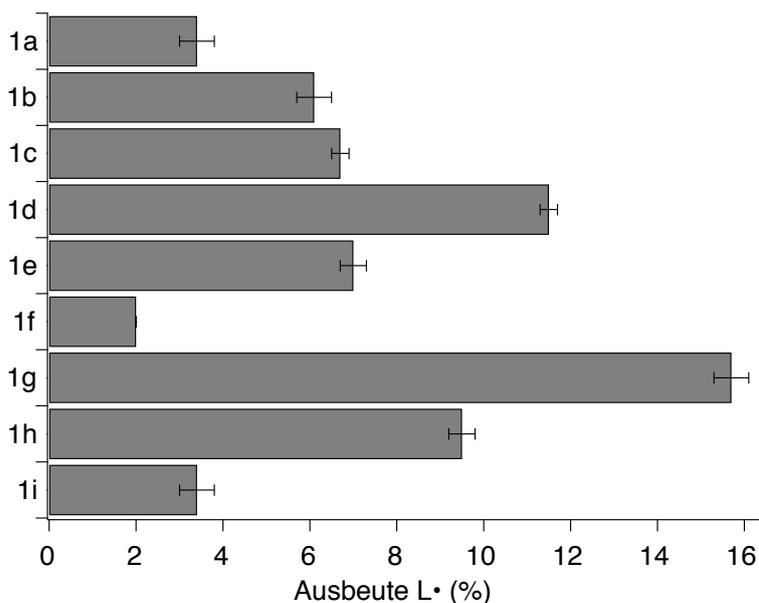


Abbildung 47: Prozentuale Ausbeute an Lophylradikalen im Gleichgewicht bei Bestrahlung ($\lambda=365\text{nm}$) der HABIs **1a-1i** in **HDDA** bezogen auf die eingesetzte Konzentration HABI ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$)

So liegen diese bei den stabileren Lophylradikalen mit langsamer Rekombination deutlich höher als bei jenen, die schneller rekombinieren, vgl. Abbildung 42, Abbildung 46 und Abbildung 47. Die Radikalausbeuten der sehr instabilen Radikale **f**, **i** und **a** liegen wesentlich niedriger als die der sehr stabilen Radikale **g** und **d**. Die Bestrahlung von HABI **1g** beispielsweise führt zu einer ca. 4-mal so hohen Gleichgewichtskonzentration an Radikalen wie die Bestrahlung von HABI **1a**. Auch die schnelleren Rekombinationen der an Ar_2 und Ar_3 unsubstituierten Lophylradikale im Vergleich zu ihren substituierten Varianten macht sich in einer erheblich niedrigeren Radikalkonzentrationen bemerkbar, vgl. **1a** und **1g**, **1f** und **1e** sowie **1h** und **1i** in Abbildung 42, Abbildung 46 und Abbildung 47.

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der HABIs bei der Wellenlänge, die zur Bestrahlung und somit zur Generierung der Lophylradikale genutzt wurde (365nm), so sind diese Tendenzen noch auffälliger, siehe Abbildung 48.

Da sich die Extinktionskoeffizienten der HABIs teilweise drastisch unterscheiden (siehe Tabelle 6), wurden ebenfalls Lösungen der HABIs mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt, so dass die Extinktion dieser Lösungen bei 365nm einen Wert von 0,3 erreicht. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die gleiche Anzahl an Photonen zur Radikalbildung absorbiert wird.

Tabelle 6: Extinktionskoeffizienten der HABIs **1a-1i** in **HDDA** bei 365nm

HABI	$\epsilon_{365\text{nm}}$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1a	375
1b	865
1c	1655
1d	6150
1e	9740
1f	980
1g	7480
1h	9075
1i	420

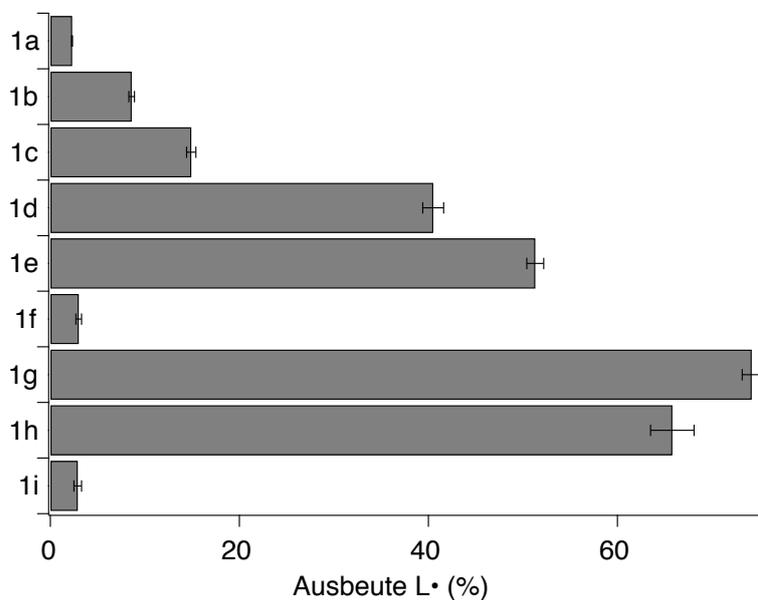


Abbildung 48: Prozentuale Ausbeute an Lophylradikalen im Gleichgewicht bei Bestrahlung der HABIs **1a-1i** in HDDA bezogen auf die Ausgangskonzentration an HABI bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten bei 365nm ($\text{OD}_{365\text{nm}} = 0,3$)

Die Radikalausbeute der sehr instabilen Radikale **a**, **f** und **i** bezogen auf die Ausgangskonzentration ihrer korrespondierenden HABIs liegt hier bei ca. 3% und damit deutlich unter denen der HABIs **1d**, **1e**, **1g** und **1h**, die in sehr langlebige Lophylradikale

zerfallen und Radikalausbeuten von bis zu 70% erreichen. Besonders ersichtlich werden die Unterschiede beim direkten Vergleich der an Ar₂ und Ar₃ substituierten HABIs **1e**, **1g** und **1h** mit ihren an Ar₂ und Ar₃ unsubstituierten Varianten **1a**, **1f** und **1i**, siehe Abbildung 48. Die Radikalausbeute letzterer ist aufgrund ihrer Instabilität um mehr als den Faktor 10 geringer.

Die trotz langsamerer Rekombination im Vergleich zu den Radikalen **e** niedrigere Radikalausbeute bei HABI **1d** ist durch seine asymmetrische Struktur zu erklären. HABI **1d** zerfällt in die Radikale **a** und **g**, wodurch die Ausbeute an Radikalen **g** geringer ausfällt.

Die Stabilität der gebildeten Radikale und damit die Geschwindigkeit ihrer Rekombination beeinflusst somit direkt ihre maximal erzielbare Konzentration bzw. Radikalausbeute bei Bestrahlung der korrespondierenden HABIs. Die durch Bestrahlung initiierte Lophylradikalbildung wird durch die parallel ablaufende Rekombination dabei umso stärker unterdrückt, je schneller diese Rekombination stattfindet. Dies führt zu niedrigeren Radikalkonzentrationen bzw. -ausbeuten.

4.1.4.2. Einfluss des umgebenen Mediums auf die Rekombinationskinetik

Neben den Auswirkungen der Struktur der HABIs auf die Rekombinationskinetik wurde zudem der Einfluss des umgebenen Mediums anhand unterschiedlicher Lösemittel bzw. Monomere mit verschiedenen dynamischen Viskositäten und Polaritäten untersucht. Unterschiede in den Rekombinationskinetiken in Abhängigkeit des umgebenen Mediums können Hinweise auf den Mechanismus der Rekombination liefern (siehe Abbildung 10). Eine Zunahme der Rekombinationsgeschwindigkeit bei Abnahme der Viskosität beispielsweise deutet auf eine Dominanz der diffusionsabhängigen Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs hin, wohingegen der Anteil der Rekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs vor allem bei hohen Viskositäten erhöht wird. Eine Tendenz zur schnelleren Rekombination bei erhöhter Viskosität deutet demnach auf eine vorherrschende Rekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs hin, da diese sehr viel schneller erfolgt als jene außerhalb des Lösemittelkäfigs. Neben der Viskosität hat auch die Struktur des Mediums und damit des Lösemittelkäfigs unter Umständen einen Einfluss auf die Rekombinationskinetik.

Als Medien dienten die Monomere HDDA und TPGDA sowie die Lösemittel Acetonitril, Toluol und DMSO. Die dynamischen Viskositäten sowie E_T(30)-Werte als Maß für die Polaritäten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Dynamische Viskositäten η (bei 25°C) sowie Polaritäten anhand von $E_T(30)$ -Werten der verwendeten Monomere und Lösemittel

Lösemittel/Monomer	$\eta^{25^\circ\text{C}}$	$E_T(30)$ -Wert
TPGDA	11,6 mPa•s	43,3 kcal•mol ⁻¹ [SCHM 16]
HDDA	6,8 mPa•s	42,8 kcal•mol ⁻¹ [SCHM 16]
DMSO	2,2 mPa•s	45,1 kcal•mol ⁻¹ [REIC 94]
Toluol	0,56 mPa•s	33,9 kcal•mol ⁻¹ [REIC 94]
Acetonitril	0,29 mPa•s	45,6 kcal•mol ⁻¹ [REIC 94]

Die untersuchten Lophylradikale zeigen eine deutliche Abhängigkeit ihrer Rekombinationskinetik vom umgebenen Medium. Beispielhaft ist dies für die Radikale von HABI **1e** in Abbildung 49 dargestellt.

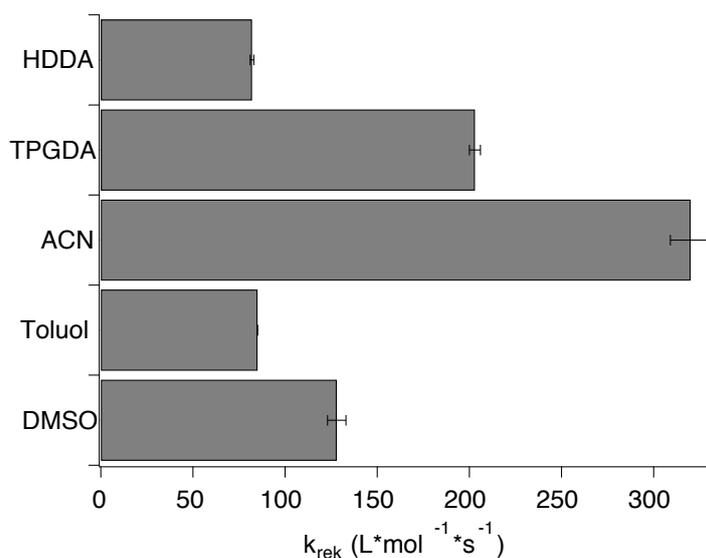


Abbildung 49: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **e** in unterschiedlichen Medien

Die Radikale sind in Acetonitril wesentlich instabiler und rekombinieren dementsprechend schneller als in HDDA. In TPGDA findet wiederum eine wesentlich schnellere Rekombination als in Toluol statt.

Trotz dieses klar erkennbaren Einflusses ist keine eindeutige Korrelation zu den dynamischen Viskositäten der verschiedenen Medien festzustellen. Ein Wechsel von HDDA zu TPGDA verdoppelt die dynamische Viskosität nahezu und führt zu einer wesentlich schnelleren Rekombination. Ein möglicher Grund hierfür ist ein erhöhter Anteil der deutlich schnelleren

Radikalrekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs aufgrund der erhöhten Viskosität, welche eine Diffusion aus dem Lösemittelkäfig unterdrückt. Umgekehrt sind die Radikale in Acetonitril jedoch noch instabiler und rekombinieren ebenfalls schneller als in HDDA, obwohl hier die dynamische Viskosität um mehr als das 20fache gesenkt wird. Diese Tendenz wiederum deutet auf eine Dominanz der Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs hin, da eine verringerte Viskosität die Diffusion durch das Medium erleichtert. Gleichzeitig weist die Rekombination in Acetonitril ebenfalls eine höhere Geschwindigkeitskonstante als in TPGDA auf. Bei Vorherrschen der sehr schnellen Rekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs in TPGDA aufgrund der höheren Viskosität, was z.B. beim direkten Vergleich mit der Rekombination in HDDA zu vermuten ist, sollte die Rekombination jedoch in TPGDA sehr viel schneller erfolgen als in Acetonitril.

Die verschiedenen Viskositäten der Medien haben somit unterschiedliche Einflüsse auf die Rekombinationskinetik und können nicht der einzige Grund für die teilweise großen Differenzen im Hinblick auf die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination sowie den vorherrschenden Mechanismus sein. Vielmehr scheint es sich um einen komplexen Vorgang zu handeln, bei dem beide Mechanismen der Rekombination parallel ablaufen und auch die Struktur des Lösemittels bzw. des Lösemittelkäfigs an sich und seine Wechselwirkung mit den Lophylradikalen einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Radikale und damit die Rekombinationskinetik haben.

Verdeutlicht wird dies auch durch die Tatsache, dass die verschiedenen Medien einen unterschiedlichen Einfluss auf die Rekombinationskinetiken der Radikale **a-i** haben, vgl. Abbildung 49 und Abbildung 50. Die Radikale **e** beispielsweise rekombinieren in Acetonitril am schnellsten, die Radikale **f** in DMSO und Acetonitril. Die Radikale **h** hingegen weisen ihre schnellste Rekombination in TPGDA auf. Bei einem bestimmten, nur durch die Viskosität definierten vorherrschenden Mechanismus der Radikalrekombination ist die gleiche Tendenz bei allen Radikalen beim Wechsel des Mediums zu erwarten. Dies ist hier nicht der Fall.

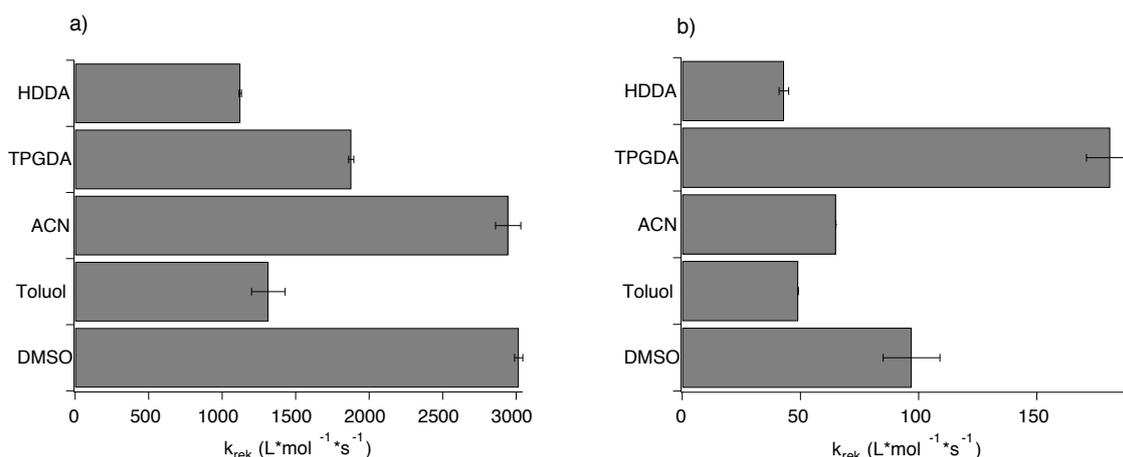


Abbildung 50: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **f** (a) und **h** (b) in unterschiedlichen Medien

Eine Besonderheit zeigen die Radikale **h** und **i** im Vergleich zu den anderen Radikalen. Sie rekombinieren in HDDA und Acetonitril annähernd gleich schnell, wohingegen alle anderen Radikale hier deutliche Unterschiede zeigen und in Acetonitril wesentlich instabiler sind. Dies ist auch anhand der erzielten Radikalausbeuten in HDDA und Acetonitril zu erkennen, siehe Abbildung 51. Die schnellere Rekombination in Acetonitril führt bei Bestrahlung der HABIs **1a-1g** zu wesentlich geringeren Radikalausbeuten als in HDDA, bei **1h** und **1i** hingegen sind die Ausbeuten in Acetonitril und HDDA annähernd gleich.

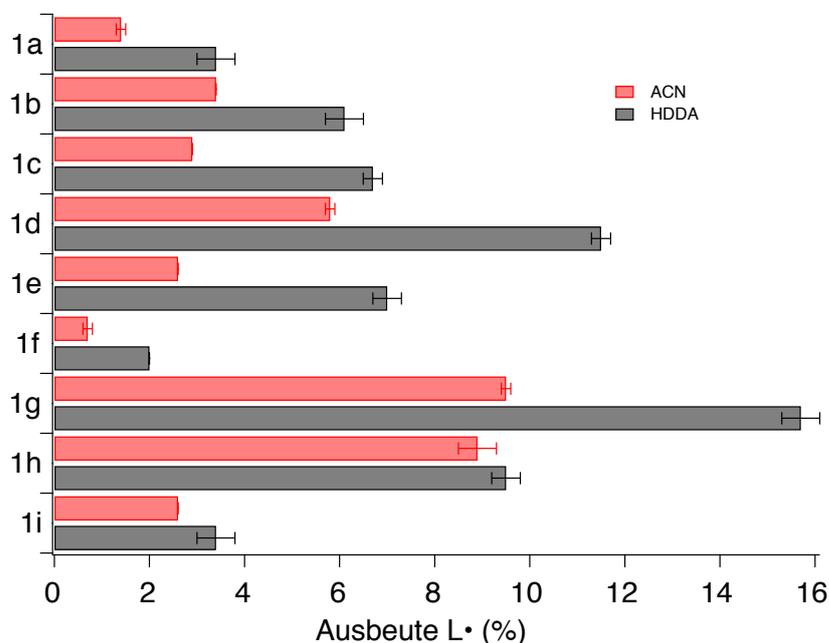


Abbildung 51: Vergleich der Radikalausbeuten der HABIs **1a-1i** bei gleicher Ausgangskonzentration an HABI ($c=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in **Acetonitril** und **HDDA**

Diese Beobachtungen deuten auf einen starken Einfluss der Struktur des Mediums bzw. des Lösemittelkäfigs und seine Wechselwirkung mit den unterschiedlichen Radikalen auf die Radikalrekombination und den vorherrschenden Mechanismus hin.

Eine Korrelation zu den unterschiedlichen Polaritäten der Medien ist allerdings nicht auszumachen. Ein Wechsel von DMSO zu TPGDA bzw. Toluol führt in beiden Fällen zu einer Abnahme der Polarität. In TPGDA jedoch rekombinieren die Radikale schneller, in Toluol langsamer als in DMSO. Auch bei den anderen Lophylradikalen ist keinerlei Korrelation zu Polarität oder dynamischer Viskosität des Mediums festzustellen.

Trotz dieses unterschiedlichen Einflusses auf die verschiedenen Lophylradikale ändern sich die in 4.1.4.1. beschriebenen Tendenzen bzgl. der Rekombinationskinetiken der Radikale **a-i** grundsätzlich nicht bei Austausch des Mediums (siehe Anhang).

Um den Einfluss der Viskosität getrennt vom Einfluss der Struktur des umgebenen Mediums zu untersuchen, wurde die Rekombination in den verschiedenen Medien bei unterschiedlichen Temperaturen verfolgt. Eine Veränderung der Temperatur bringt eine Veränderung der Viskosität mit sich, ohne die Struktur des Mediums an sich zu verändern.

So können auch die Anteile der Rekombination innerhalb und außerhalb des Käfigs getrennt voneinander beurteilt werden. Eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination bei tieferen Temperaturen deutet auf eine Dominanz der Rekombination innerhalb, eine Abnahme hingegen auf eine vorherrschende diffusionsabhängige Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs hin. Hierzu wurden die Rekombinationskinetiken in TPGDA, HDDA, Acetonitril und Toluol bei 15°C, 25°C und 35°C untersucht. Bei DMSO wurde aufgrund des höheren Gefrierpunktes bei 20°C, 25°C und 35°C gemessen. Die dynamischen Viskositäten der verschiedenen Medien bei den unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Dynamische Viskositäten der verwendeten Medien bei unterschiedlichen Temperaturen (η_1 : 15°C (bei DMSO η_1 : 20°C); η_2 : 25°C; η_3 : 35°C)

Medium	η_1 (mPa•s)	η_2 (mPa•s)	η_3 (mPa•s)
TPGDA	18,3	11,6	7,9
HDDA	9,7	6,8	5,1
DMSO	2,4	2,2	1,8
Toluol	0,65	0,56	0,47
ACN	0,37	0,29	0,24

Die Rekombination der Lophylradikale in den verschiedenen Medien weist eine deutliche Temperatur- und somit Viskositätsabhängigkeit auf. Beispielhaft ist dies für die Rekombination der Radikale **g** in HDDA in Abbildung 52 dargestellt.

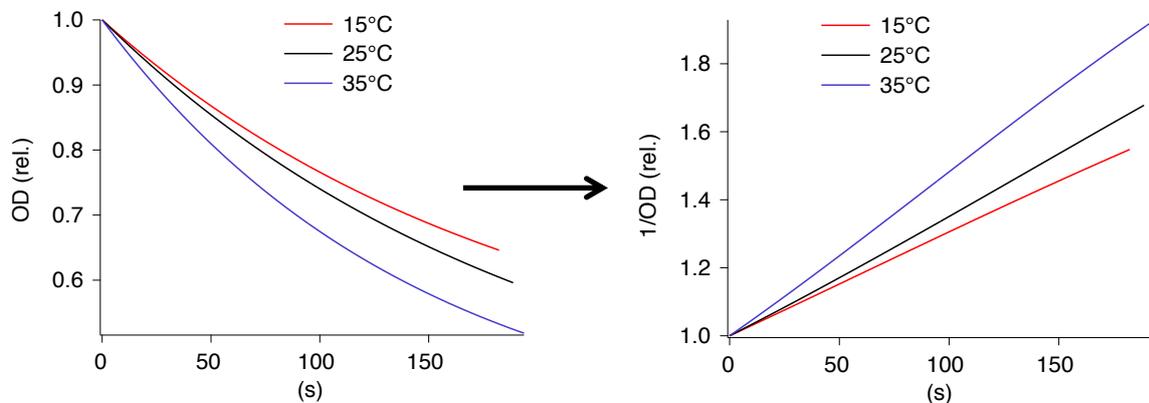


Abbildung 52: Relative Abnahme der OD am Absorptionsmaximum der Radikale **g** in **HDDA** während der Rekombination in der Dunkelphase (**links**) bei verschiedenen Temperaturen sowie der daraus resultierende Verlauf von $1/OD$ gegen die Zeit (**rechts**) zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination

Mit steigender Temperatur erfolgt während der Dunkelphase eine schnellere Abnahme der optischen Dichte am Absorptionsmaximum der Radikale, was auf eine rapidere Abnahme der Radikalkonzentration durch Rekombination zurückzuführen ist. Die Steigung der Geraden bei Auftragen von $1/OD$ gegen die Zeit nimmt dementsprechend aufgrund der schnelleren Radikalrekombination bei höheren Temperaturen ebenfalls zu, siehe Abbildung 52 rechts. Dieser Trend hin zu einer schnelleren Radikalrekombination bei höheren Temperaturen ist auch in den anderen Medien zu beobachten und beispielhaft für die Radikale **g** anhand der Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 53 dargestellt.

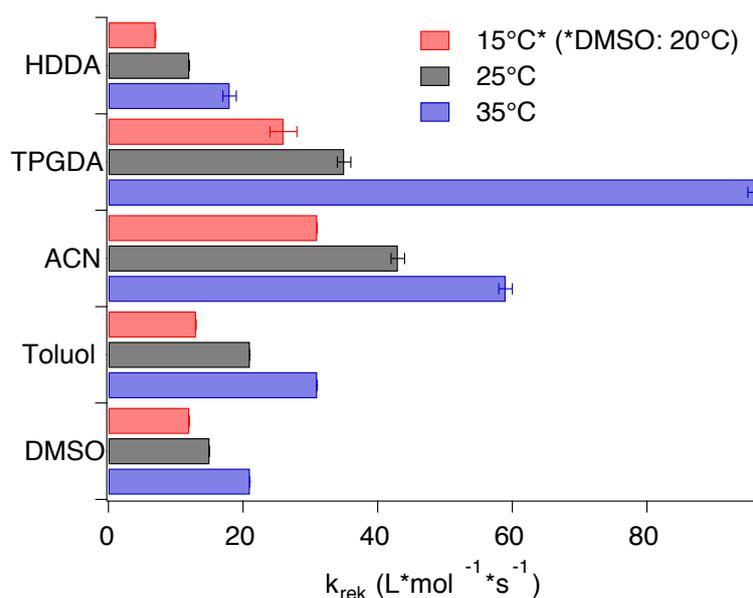


Abbildung 53: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **g** in unterschiedlichen Medien in Abhängigkeit von der Temperatur

Die höhere Geschwindigkeit der Rekombination bei höheren Temperaturen wirkt sich auch hier auf die erzielte Radikalkonzentration im Gleichgewicht bei Bestrahlung aus, siehe Abbildung 54.

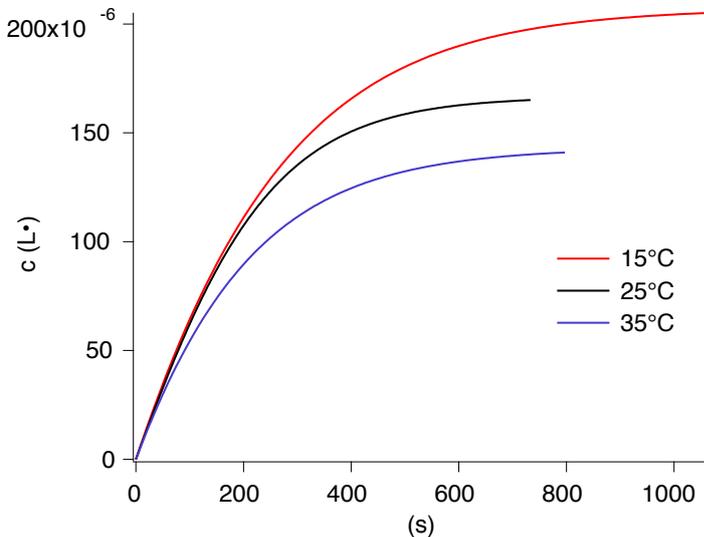


Abbildung 54: Erzielte Radikalkonzentrationen bei Bestrahlung von HABI **1g** in **HDDA** bei unterschiedlichen Temperaturen

Aufgrund der schnelleren Rekombination und der damit verbundenen stärker unterdrückten Radikalbildung werden bei höheren Temperaturen geringere Radikalkonzentrationen erreicht als bei niedrigen.

Die Viskositätsabnahme mit zunehmender Temperatur eines Mediums begünstigt somit die Rekombinationsgeschwindigkeit der Lophylradikale. Durch die verringerte Viskosität können die Radikale schneller durch das Medium diffundieren und außerhalb des Lösemittelkäfigs rekombinieren. Eine Veränderung der Viskosität eines Mediums macht sich hier demnach vor allem in der Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs bemerkbar. Hier ist eine deutliche Korrelation zwischen Viskosität und Rekombinationsgeschwindigkeit festzustellen. Die zuvor beobachtete fehlende eindeutige Korrelation zur Viskosität bei einem Wechsel des Mediums ist somit auf die chemische Struktur des Mediums an sich und damit eine unterschiedliche Stabilisierung der Radikale in Abhängigkeit dieser Struktur zurückzuführen, weniger auf die Viskosität des Mediums. Ein weiterer Fakt, der diese These stützt, ist die sehr viel schnellere Rekombination der Radikale **g** in TPGDA bei 35°C im Vergleich zur Rekombination bei 15°C bzw. 25°C in HDDA, siehe Abbildung 53. Die dynamische Viskosität von TPGDA bei 35°C liegt zwischen den Werten von HDDA bei 15 bzw. 25°C, vgl. Tabelle 8. Dennoch ist die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination bei 35°C in TPGDA deutlich höher. Auch bei den anderen Radikalen war dieses Ergebnis zu beobachten.

Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass die Art des Mediums und damit die Struktur des Lösemittelkäfigs in erster Linie den Anteil der Rekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs

beeinflusst, wohingegen Viskositätsänderungen eines Mediums durch Veränderung der Temperatur vorwiegend Auswirkungen auf die Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs haben. Die unterschiedlichen Einflüsse auf die beiden Mechanismen der Rekombination müssen somit getrennt voneinander betrachtet werden.

Ein interessanter Effekt ist zudem bei einigen Rekombinationen der instabilen Radikale **a**, **c**, **f** und **i** bei niedrigen Temperaturen zu beobachten. Hier erfolgt teilweise innerhalb der ersten Sekunden ein steiler Abfall der optischen Dichte am Absorptionsmaximum der Radikale. In Abbildung 55 ist dies am Beispiel der Radikale **i** in Acetonitril bei 15°C dargestellt.

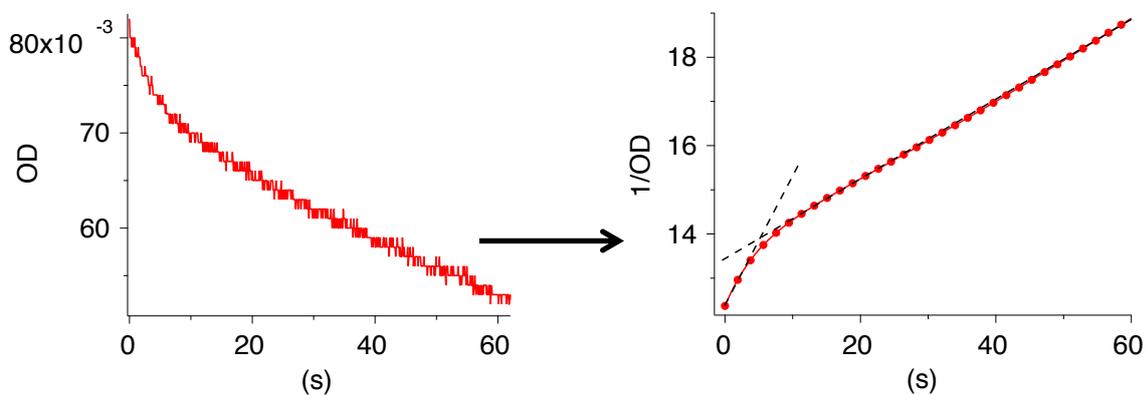


Abbildung 55: Rekombination der Radikale **i** in Acetonitril bei 15°C (**links**) sowie die grafische Darstellung von 1/OD gegen die Zeit incl. zweier linearer Fits (**rechts**)

Nach diesem steilen Abfall nimmt die OD im weiteren Verlauf deutlich langsamer ab. Beim Auftragen von 1/OD gegen die Zeit ergeben sich so zwei lineare Bereiche mit sehr unterschiedlichen Steigungen. Es existieren demnach zwei Phasen unterschiedlich schneller Rekombination: eine sehr schnelle innerhalb der ersten Sekunden gefolgt von einer wesentlich langsameren. Dieser Effekt kann bei einigen instabilen Radikalen sogar dazu führen, dass die Rekombination innerhalb der ersten Sekunden bei 15°C in gleicher (Abbildung 56 b) oder sogar höherer Geschwindigkeit (Abbildung 56 a) verläuft wie bei 25°C.

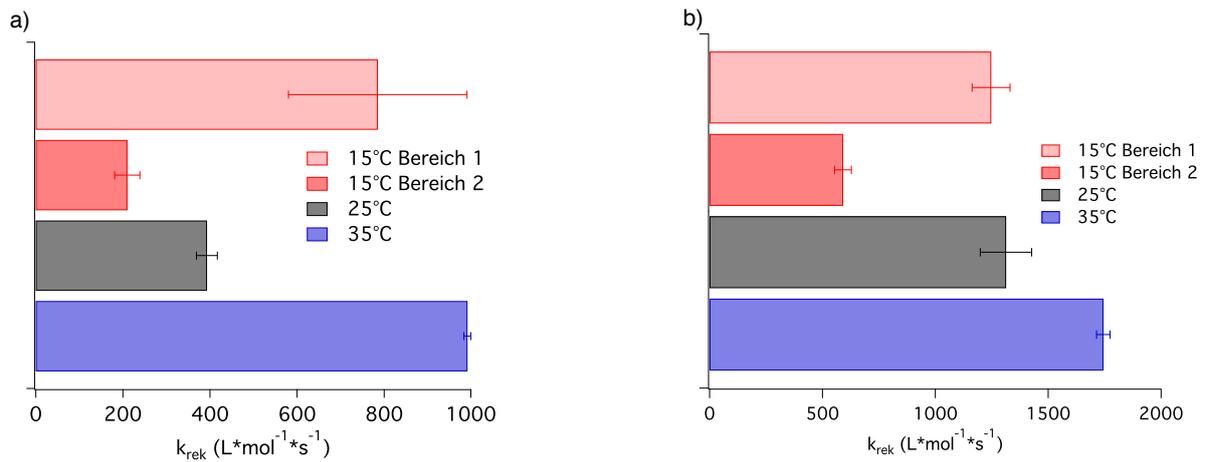


Abbildung 56: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **c** in **ACN** (a) sowie **f** in **Toluol** (b) bei unterschiedlichen Temperaturen incl. der 2 Bereiche unterschiedlicher Rekombinationsgeschwindigkeit bei 15°C

In DMSO ist der Effekt bereits bei einer geringen Temperaturdifferenz von 5°C deutlich zu erkennen (Abbildung 57), da die Messtemperatur von 20°C nur unwesentlich oberhalb des Gefrierpunktes (18,5°C) liegt.

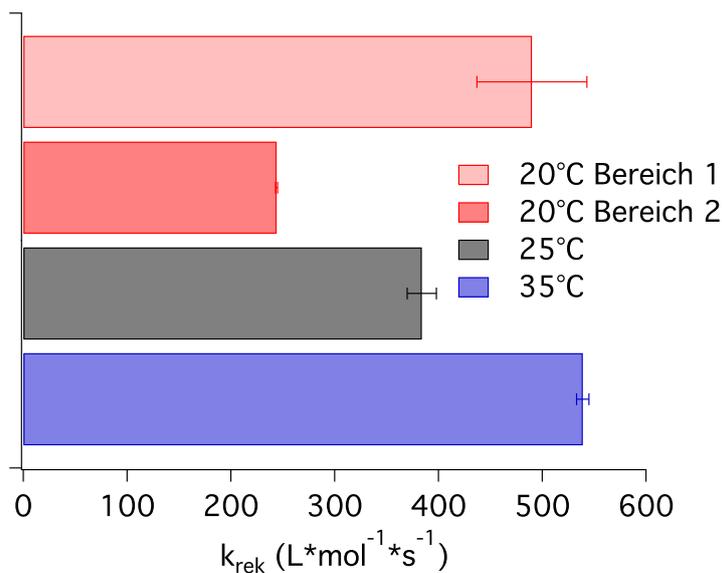


Abbildung 57: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **c** in **DMSO** bei unterschiedlichen Temperaturen incl. der 2 Bereiche unterschiedlicher Rekombinationsgeschwindigkeit bei 20°C

Diese Beobachtungen sind möglicherweise ein Hinweis auf die unterschiedlichen Mechanismen der Rekombination. Die schnellere Rekombination innerhalb der ersten Sekunden ist auf den erhöhten Anteil der sehr viel schnelleren Radikalrekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs zurückzuführen, da die Diffusion aus dem Käfig durch die erhöhte Viskosität bei niedrigeren Temperaturen eingeschränkt wird. Insbesondere bei DMSO dürfte die Diffusion aus dem Käfig bei 20°C aufgrund der Nähe zum Gefrierpunkt deutlich gehemmt sein.

Bei den instabilen Radikalen ist die Rekombination sterisch oder elektronisch kaum gehindert, weshalb diese sehr schnell rekombinieren und hier der Anteil der Rekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs höher ist als bei den stabileren Radikalen, bei denen nur eine Phase der Rekombination zu beobachten ist, siehe Abbildung 58.

Nach Diffusion aus dem Käfig folgt der zweite, langsamere Bereich, bei der beide Mechanismen parallel ablaufen, der Anteil der diffusionsabhängigen Rekombination außerhalb des Käfigs jedoch zugenommen hat, so dass die höhere Viskosität hier wieder zu einer langsameren Rekombination bei niedrigeren Temperaturen führt.

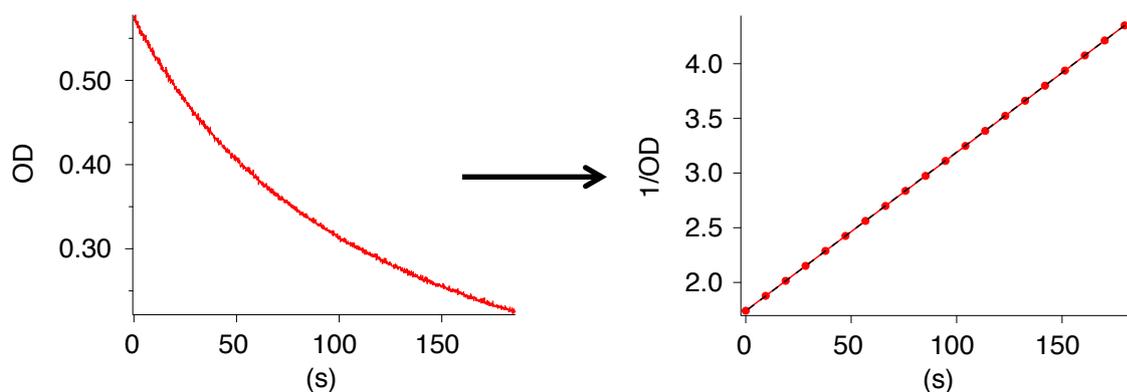


Abbildung 58: Rekombination der Radikale **g** in **Acetonitril** bei **15°C** (**links**) sowie die grafische Darstellung von $1/OD$ gegen die Zeit incl. linearem Fit (**rechts**)

Bei instabilen Radikalen und niedrigeren Temperaturen ist somit die Dominanz des Anteils der sehr viel schnelleren Rekombination innerhalb des Lösemittelkäfigs für eine kurze Zeit zu beobachten. Bei langlebigen Radikalen hingegen ist dieser Effekt aufgrund der höheren Stabilität nicht zu sehen. Hier dominiert die langsamere Rekombination außerhalb des Lösemittelkäfigs.

Die Tatsache, dass dieser Effekt nicht nur in Medien mit einer generell höheren Viskosität wie z.B. TPGDA, sondern auch in niedrigviskoserer Lösemitteln wie Acetonitril zu beobachten ist deutet wieder auf einen großen Einfluss der Struktur des Lösemittelkäfigs an sich hin.

4.2. Photoinduzierte radikalische Polymerisation

Zur Untersuchung der Photoreaktivität der unterschiedlichen Systeme wurden Photo-DSC-Messungen durchgeführt. Der Einsatz verschiedener Mercaptoverbindungen sollte Kenntnisse über den Einfluss dieser Verbindungen auf die Reaktivität des Systems sowie deren Eignung als Co-Initiator verschiedener HABI-Derivate liefern. Die Verwendung unterschiedlicher Monomere sollte zudem deren Einflüsse auf den Reaktionsverlauf,

insbesondere im Hinblick auf Reaktivität und Doppelbindungsumsatz, erörtern. Aufbauend auf den Erkenntnissen der ersten Versuche sollten später neuartige HABI-Derivate synthetisiert und deren Effekte auf die Photopolymerisation bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED untersucht werden. Anhand ausgewählter HABI-Derivate wurde zudem deren Fähigkeit, als Photoinitiator zur radikalischen Photopolymerisation im sichtbaren Bereich zu fungieren, durch Bestrahlung mit entsprechenden LEDs analysiert.

4.2.1. Initiierung mit Hg-Lampen

Zunächst wurde die Photopolymerisation der kommerziell erhältlichen HABIs **1a-1d** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in TPGDA als Monomer bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf Lampe im Wellenlängenbereich von 320-390nm untersucht. Die Variation der Mercaptoverbindungen sollte Kenntnisse über die Einflüsse der strukturellen Unterschiede sowie der Wechselwirkung mit den HABIs **1a-1d** auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. den Polymerisationsverlauf bringen. Vorherige Untersuchungen anderer Systeme [BERD 14, LALE 09] zeigten hier teils deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Struktur der Mercaptoverbindung.

Wie in 3.3.1. beschrieben dienten die Werte der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit ($R_{p_{\text{Max}}}$), die Zeit bis zum Erreichen dieser maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit (t_{Max}) sowie der erzielte Umsatz an Doppelbindungen als Kennwerte, um die Reaktivitäten der verschiedenen Systeme miteinander zu vergleichen (siehe Abbildung 26).

4.2.1.1. Einfluss der Mercaptoverbindungen

Die Variation der Mercaptoverbindungen **5a-5i** hat erhebliche Auswirkungen auf die Photoreaktivität des Systems. Anhand der Photopolymerisation mit HABI **1a** in TPGDA ist dieser Sachverhalt in Abbildung 59 dargestellt:

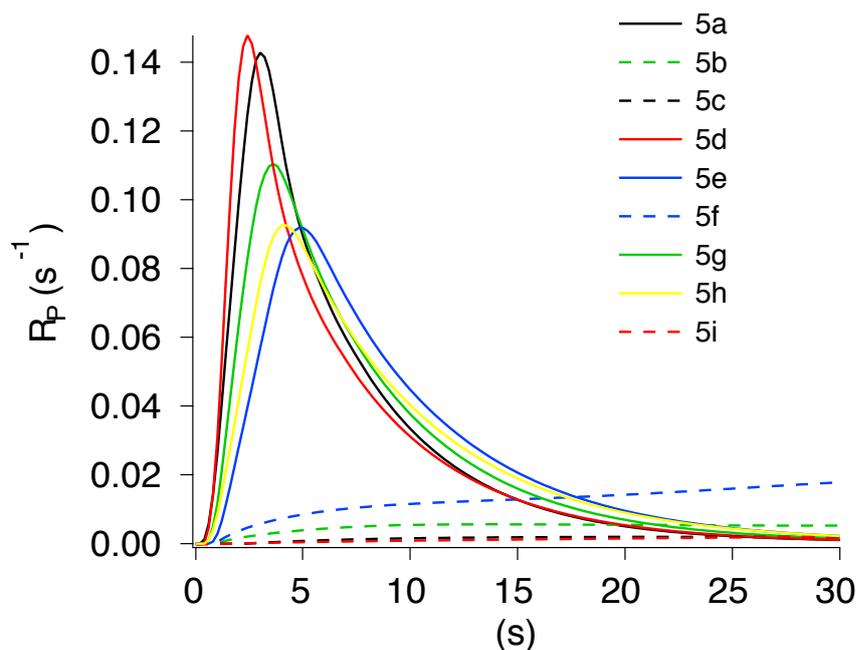


Abbildung 59: Zeitlicher Verlauf der Photopolymerisation bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf Lampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in TPGDA während der ersten 30 Sekunden

In Abhängigkeit des jeweils verwendeten Co-Initiators zeigen die Systeme wesentliche Unterschiede hinsichtlich Reaktionsverlauf und Reaktivität. Die Mercaptoverbindungen **5a-5i** lassen sich dabei in grob drei Bereiche unterschiedlicher Reaktivitäten einordnen. Die Verbindungen **5a** und **5d** weisen die höchste Reaktivität der untersuchten Co-Initiatoren auf. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit liegt hier mit Werten von $0,14-0,15 \text{ s}^{-1}$ höher als bei den restlichen Verbindungen. Mercaptoverbindung **5d** zeigte u.a. schon bei der Polymerisation verschiedener Alkene eine sehr hohe Reaktivität [LALÉ 06b].

Die erzielten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Einsatz von **5e**, **5g** und **5h** als Co-Initiator sind etwas niedriger.

Dennoch sind auch diese Verbindungen deutlich reaktiver als die Mercaptoverbindungen **5b**, **5c**, **5f** und **5i**, welche die bei weitem geringste Reaktivität aufweisen und nur sehr langsam eine Polymerisation auslösen. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht sehr niedrige Werte von $0,002-0,019 \text{ s}^{-1}$ und liegt hier erkennbar unter jenen Werten, die mit den Mercaptoverbindungen **5a**, **5d**, **5e**, **5g** und **5h** erzielt wurden. Auch die Werte für t_{Max} liegen hier merklich höher, d.h., diese Systeme verglasen sehr viel langsamer, was Abbildung 60 anschaulich dokumentiert.

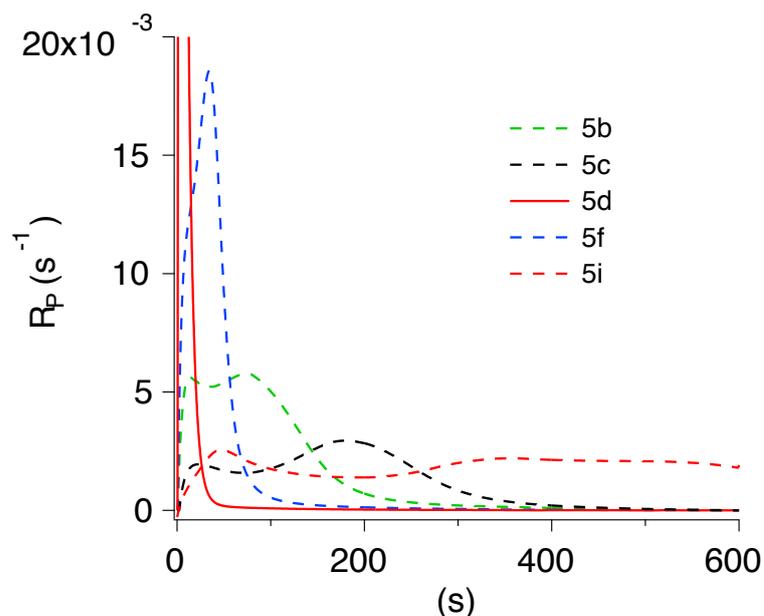


Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf der Photopolymerisation bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5b**, **5c**, **5d**, **5f** und **5i** als Co-Initiator in **TPGDA** während der gesamten Bestrahlungszeit von 10 Minuten

Hier ist der Reaktionsverlauf über die komplette Bestrahlungszeit dargestellt. Aufgrund der sehr viel langsameren Polymerisation dieser Systeme wird die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit wesentlich später erreicht als bei **5a**, **5d**, **5e**, **5g** und **5h**, woraus sich ein deutlich flacherer Kurvenverlauf ergibt, insbesondere bei **5b**, **5c** und **5i**. Während bei den Systemen mit den Verbindungen **5a**, **5d**, **5e**, **5g** und **5h** die Polymerisation bereits nach 30 Sekunden abgeschlossen war, dauert dies bei Verwendung von Mercaptoverbindung **5f** ca. 150s, bei **5c** sogar 400s. Die Photopolymerisation der linearen Mercaptoverbindung **5i** ist auch nach 10 Minuten noch nicht abgeschlossen. Die Ergebnisse für die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie t_{Max} sind in **Abbildung 61** und **Abbildung 62** zusammengefasst.

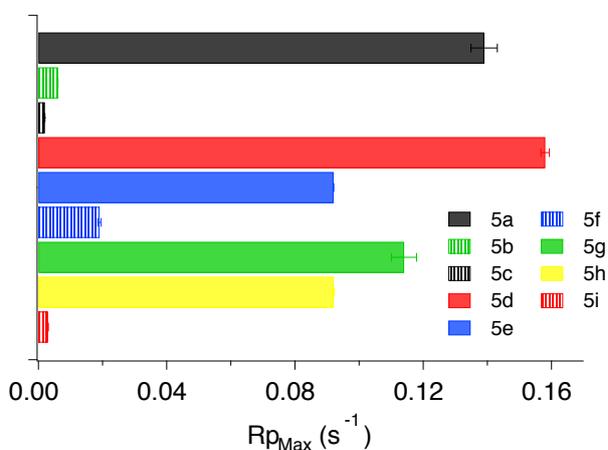


Abbildung 61: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**

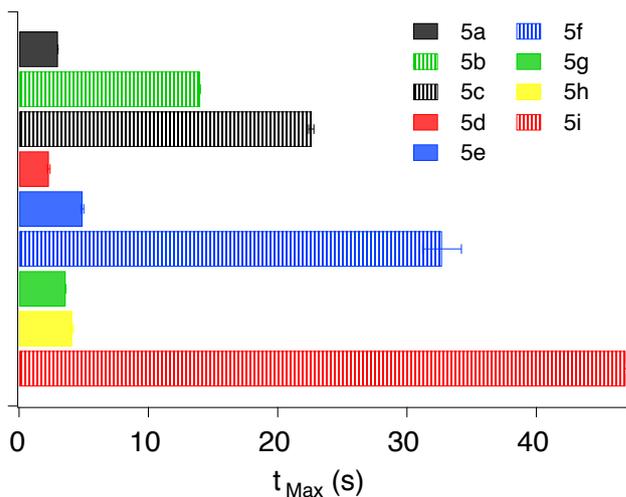


Abbildung 62: Zusammenfassung der Zeiten bis zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**

Diese sehr unterschiedlichen Reaktionsverläufe und Reaktivitäten sind auch an den erzielten Doppelbindungsumsätzen der Systeme erkennbar:

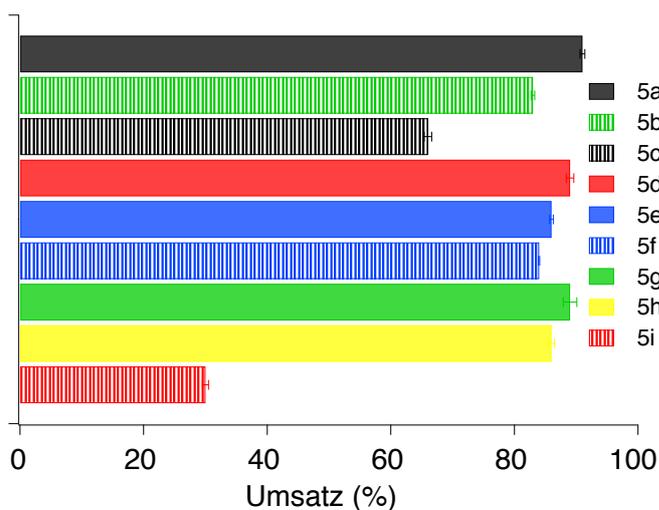


Abbildung 63: Erzielte Doppelbindungsumsätze nach 10 Minuten Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**

Vor allem die sehr viel geringere Reaktivität der Systeme mit **5c** und **5i** als Co-Initiator macht sich hier bemerkbar. Bei Verwendung der Verbindungen **5a** und **5b** sowie **5e-5h** wurden zwischen 80 und 90% der acrylischen Doppelbindungen am Ende der 10-minütigen Bestrahlung umgesetzt. Die Systeme mit den Verbindungen **5c** und **5i** hingegen erreichen nur Umsätze von 66 bzw. 30%. Noch deutlicher wird die sehr viel langsamere Polymerisation der weniger reaktiven Co-Initiatoren bei kürzeren Bestrahlungszeiten:

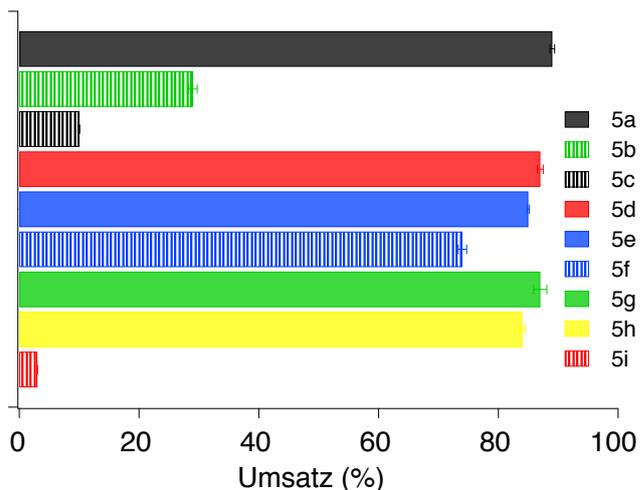


Abbildung 64: Erzielte Doppelbindungsumsätze nach 1 Minute Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in TPGDA

Nach 1 Minute Bestrahlung sind die Photopolymerisationen der meisten Systeme nahezu abgeschlossen und die Umsätze an Doppelbindungen liegen mit über 80% nahe am Endwert, wohingegen die Umsätze der Systeme mit den am wenigsten reaktiven Co-Initiatoren **5b**, **5c** und **5i** hier gerade einmal 29%, 10% bzw. 3% betragen.

Die sehr unterschiedlichen Auswirkungen bei Verwendung verschiedener Mercaptoverbindungen als Co-Initiator auf den Reaktionsverlauf sowie die Reaktivitäten des Systems lassen sich somit anhand von Photo-DSC-Messungen und der daraus gewonnenen Werte sehr gut verfolgen.

Die geringste Reaktivität der untersuchten Co-Initiatoren weist die lineare Mercaptoverbindung **5i** auf. Ein Vergleich der Reaktivitäten von **5a** mit **5b** unter Berücksichtigung der Strukturformeln lässt den Schluss zu, dass die zusätzliche Methylgruppe bei **5b** die Reaktivität der Verbindung deutlich herabsetzt.

Ein möglicher Grund für die verringerte Reaktivität von **5b** sind die zusätzlichen sterischen Einflüsse der Methylgruppe, die sich negativ auf die Wechselwirkungsreaktion mit den Lophylradikalen auswirkt. Die Reaktivität von Verbindung **5d** ist jedoch trotz zusätzlicher Phenylgruppe ähnlich hoch wie von **5a** und erheblich höher als von **5b**. Der sterische Einfluss kann somit nicht der Hauptgrund für die verringerte Reaktivität sein.

4.2.1.1.1. ^1H -NMR-Messungen zur Untersuchung des Einflusses des Thiol/Thion-Gleichgewichts der Mercaptoverbindungen auf die Reaktivität

Vorherige Untersuchungen [BERD 14] anderer Systeme deuten darauf hin, dass das Thiol-Thion-Gleichgewicht der Mercaptoverbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Systems haben kann und sich ein gewisser Thion-Anteil positiv auf die Reaktivität des Systems auswirkt. Aus diesem Grund wurden ^1H -NMR-Untersuchungen der gelösten Mercaptoverbindungen in TPGDA durchgeführt, um zu prüfen, ob dies auch für die hier untersuchten Systeme zutrifft. Zudem lassen sich so Rückschlüsse auf den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen primär generiertem Lophylradikal und Mercaptoverbindung ziehen und darauf, welcher Mechanismus eine hohe Reaktivität begünstigt. Die Thiol-Form lässt nur eine H-Abstraktion zu, wohingegen die Thion-Form diese ausschließt. Ein möglicher Mechanismus wäre hier eine Additions-Eliminierungs-Reaktion [BERD 14].

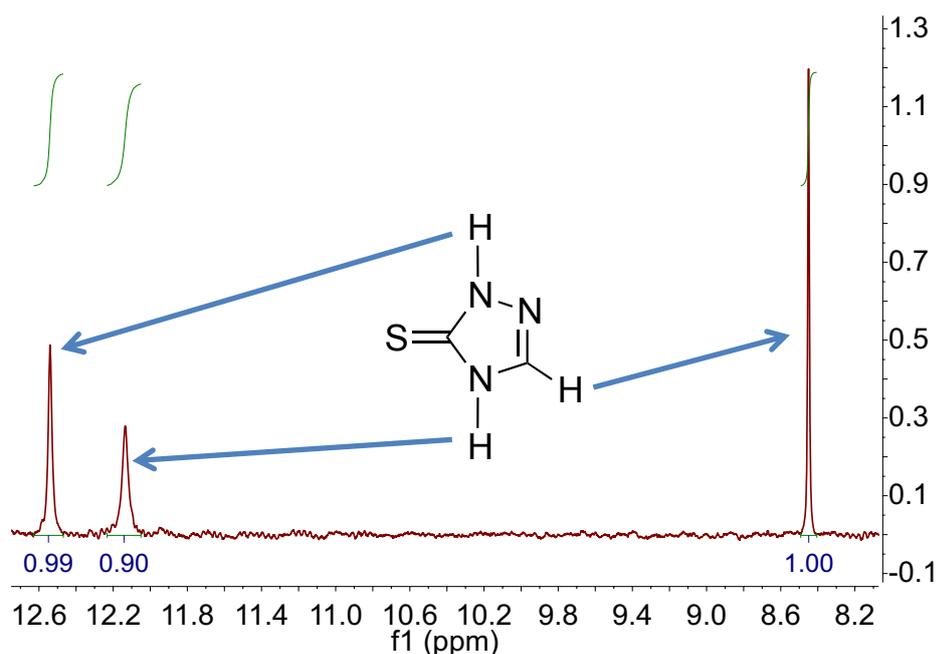


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum von **5a** in TPGDA sowie die Strukturformel der dazugehörigen Thion-Form

Abbildung 65 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von Mercaptoverbindung **5a** in TPGDA. Die Peaks bei 12,14 sowie 12,54 können jeweils einem Proton an einem Stickstoffatom zugeordnet werden. Diese Verbindung liegt somit zu einem bestimmten Anteil in Thion-Form vor, wie anhand der Strukturformel in Abbildung 65 verdeutlicht. Durch Integration der Peaks erhält man einen Thion-Anteil von 90%. Dieses Ergebnis sowie die Tatsache, dass die lineare Mercaptoverbindung **5i** die geringste Reaktivität der untersuchten Co-Initiatoren aufweist, ließe den Schluss zu, dass ein gewisser Thion-Anteil eine hohe Reaktivität begünstigt,

wohingegen sich die Thiol-Form negativ auf die Reaktivität des Systems auswirkt. Die lineare Mercaptoverbindung **5i** kann keine Thion-Form bilden und demnach ausschließlich über eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen wechselwirken. Dies würde bedeuten, dass die H-Abstraktion den langsameren Prozess darstellt und Mercaptoverbindungen in Thiol-Form weniger reaktive Co-Initiatoren sind, wohingegen solche in Thion-Form über einen anderen, schnelleren Mechanismus wechselwirken und so das reaktivere System abbilden. Mercaptoverbindungen mit einem hohen Thion-Anteil wären somit die reaktiveren Co-Initiatoren für HABI-Derivate. Allerdings liegt auch die sehr unreaktive Verbindung **5b** in Thion-Form vor:

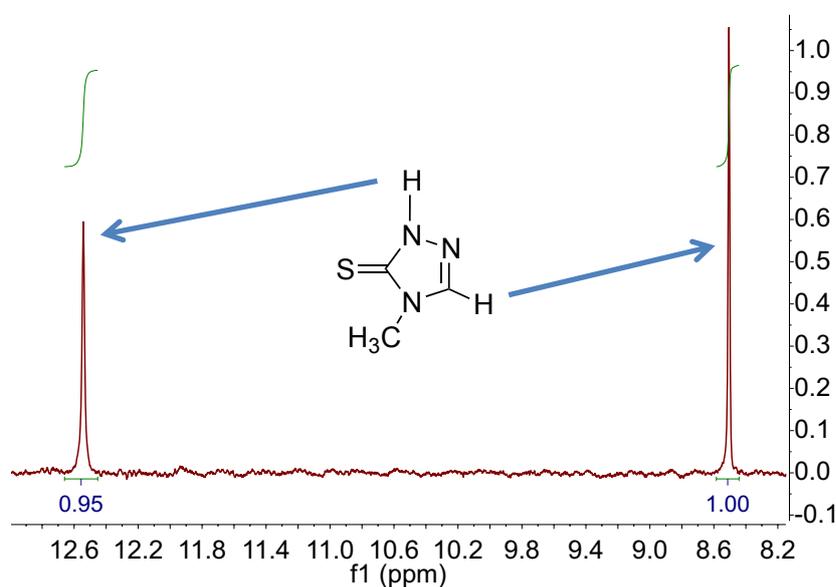


Abbildung 66: ¹H-NMR-Spektrum von **5b** in TPGDA sowie die Strukturformel der dazugehörigen Thion-Form

In Abbildung 66 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **5b** in TPGDA dargestellt. Wie bei **5a** bildet auch diese Verbindung die Thion-Form. Die Integration der Peaks ergibt einen Thion-Anteil von 95%. Diese Verbindung kann somit nur zu einem sehr geringen Anteil über eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen reagieren. Der überwiegend stattfindende Mechanismus der Wechselwirkung muss demnach ein anderer sein. Auch das ebenfalls sehr unreaktive **5c** bildet in TPGDA die Thion-Form, siehe Abbildung 67. Eine Integration war hier aufgrund der Überlagerung mit den Signalen des TPGDA nicht möglich. Das Vorliegen der Thion-Form ist dennoch deutlich zu erkennen:

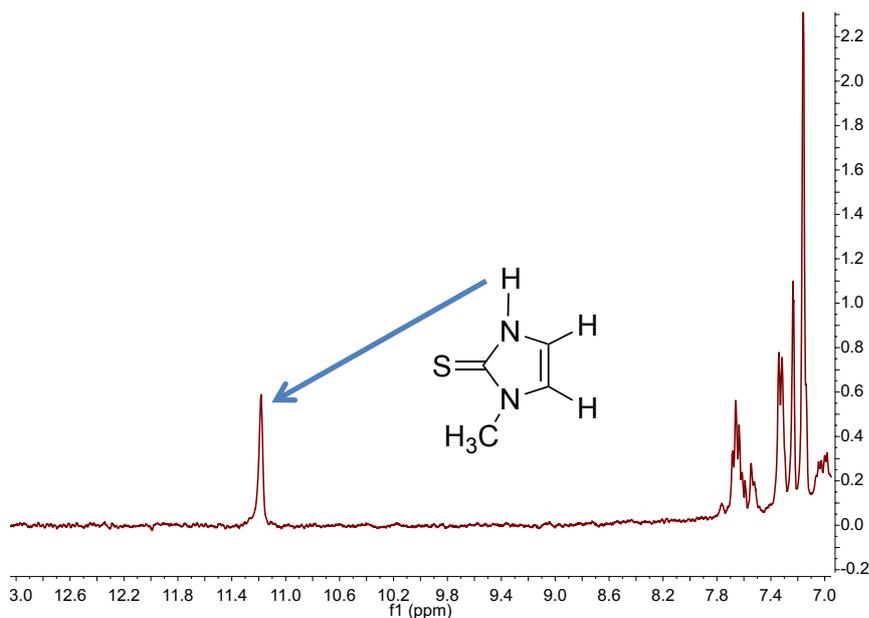


Abbildung 67: ^1H -NMR-Spektrum von **5c** in TPGDA sowie die Strukturformel der dazugehörigen Thion-Form

Da die Systeme mit diesen Co-Initiatoren im Vergleich zu **5a** eine sehr niedrige Reaktivität aufweisen, kann nun nicht mehr der Schluss gezogen werden, dass sich Mercaptoverbindungen in Thion-Form generell positiv auf die Reaktivität des Systems auswirken. Umgekehrt lässt sich anhand der Ergebnisse jedoch auch nicht sagen, dass eine H-Abstraktion über die Thiol-Form der Mercaptoverbindungen eine hohe Reaktivität begünstigt. Der Co-Initiator mit der geringsten Reaktivität, **5i**, liegt zu 100% als Thiol vor.

Die ^1H -NMR-Messungen zur Aufklärung des Tautomerie-Gleichgewichts der Co-Initiatoren im Monomer in Verbindung mit den Untersuchungen zur Reaktivität mittels Photo-DSC lassen somit keine eindeutige Schlussfolgerung bezüglich des bevorzugten Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Mercaptoverbindung und Lophylradikal und dessen Einfluss auf die Reaktivität des Systems zu. Hier müssen weitere Einflussgrößen berücksichtigt werden. Jedoch liefern die Beobachtungen die Erkenntnis, dass einige Mercaptoverbindungen im untersuchten Monomer ausschließlich über die Thiol-Form und eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen reagieren, wohingegen andere Mercaptoverbindungen aufgrund der Thion-Form diese ausschließen und über einen alternativen Mechanismus mit den Radikalen wechselwirken müssen.

4.2.1.2. Einfluss der HABI-Derivate

Neben den Mercaptoverbindungen wurden auch die HABI-Derivate variiert, um deren Einfluss auf die Reaktivität sowie mögliche Unterschiede bzgl. der Wechselwirkung zwischen

verschiedenen Lophylradikalen mit diversen Mercaptoverbindungen näher zu untersuchen. Hierzu wurden die Systeme der HABIs **1a-1d** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a-5i** in TPGDA bestrahlt und der Verlauf der Polymerisation mittels Photo-DSC verfolgt.

Die Ergebnisse der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 68 zusammengefasst:

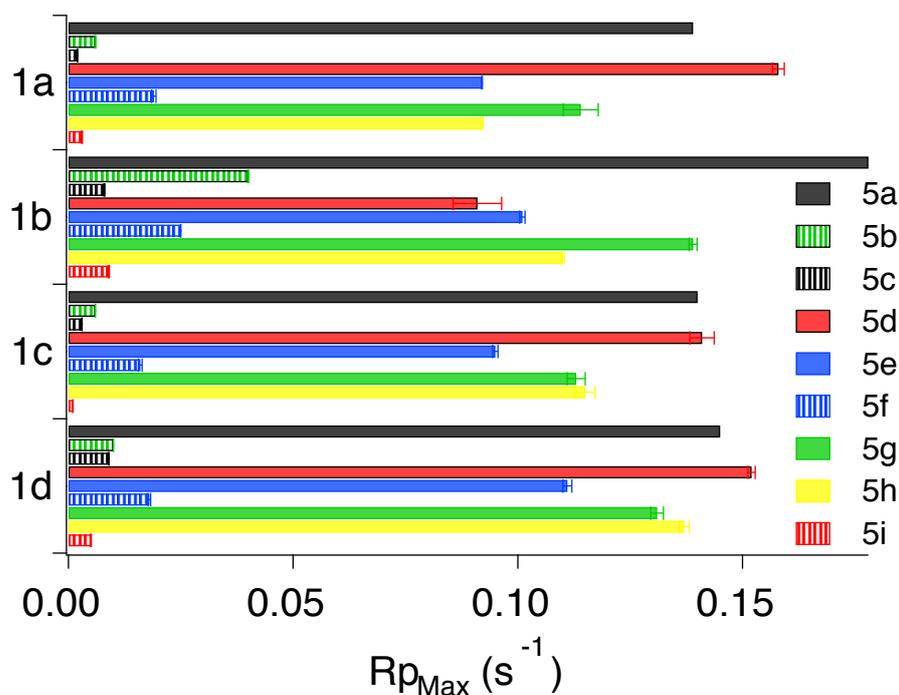


Abbildung 68: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a-1d** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in TPGDA

Die verschiedenen HABIs zeigen bzgl. der Reaktivität mit den unterschiedlichen Mercaptoverbindungen einige Gemeinsamkeiten. So weist Verbindung **5a** als Co-Initiator in Kombination mit allen untersuchten HABIs eine sehr hohe Reaktivität auf, wohingegen die Verbindungen **5b**, **5c**, **5f** und **5i** in allen Systemen sehr unreaktive Co-Initiatoren darstellen. Neben diesen Gemeinsamkeiten sind jedoch auch Unterschiede zu beobachten. Verbindung **5d** beispielsweise ist in Kombination mit den HABIs **1a**, **1c** und **1d** ein sehr reaktiver Co-Initiator, bei HABI **1a** und **1d** sogar der reaktivste. In Kombination mit HABI **1b** jedoch ist seine Reaktivität merklich niedriger. Verbindung **5b** wiederum ist als Co-Initiator von HABI **1b** wesentlich reaktiver als bei den HABIs **1a**, **1c** und **1d**. Mit den HABIs **1a** und **1b** ist **5g** reaktiver als **5h**, in Kombination mit **1c** und **1d** hingegen weist **5h** eine tendenziell höhere Reaktivität auf. Ferner ist zu beobachten, dass der Einfluss des HABI-Derivats je nach Reaktivität der Mercaptoverbindung unterschiedlich ausfällt:

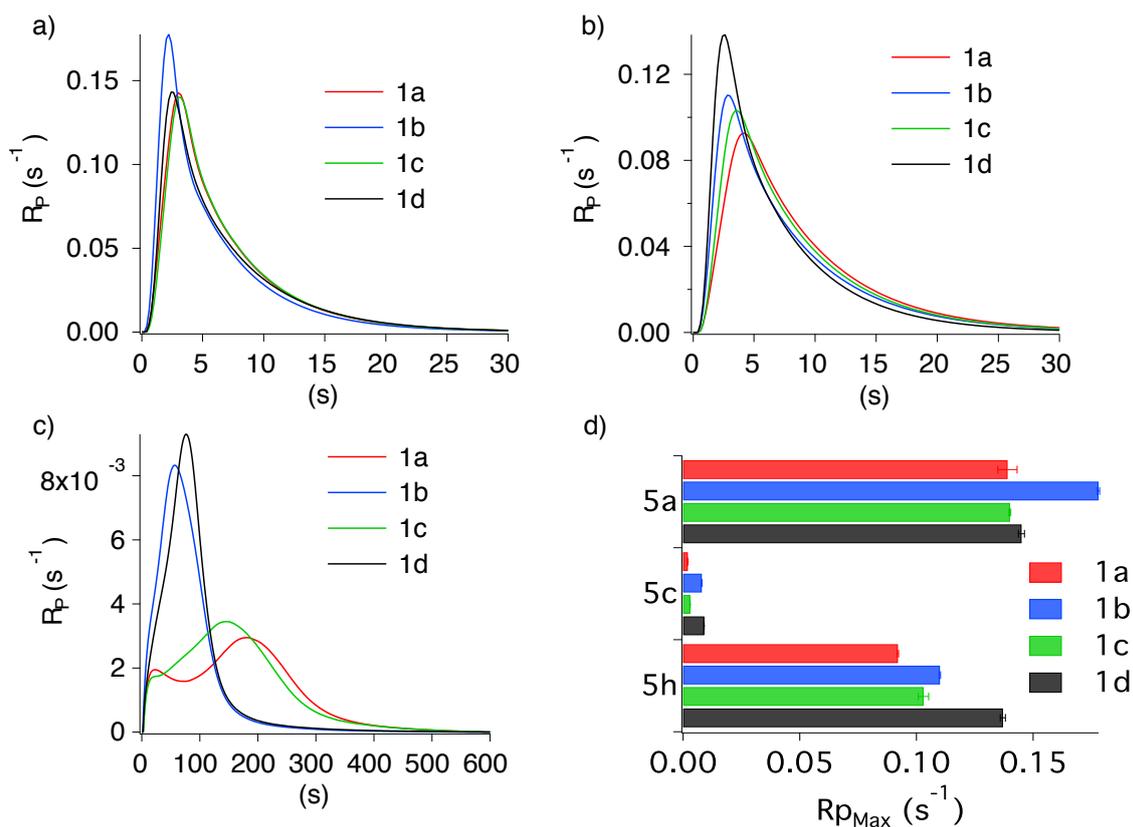


Abbildung 69: Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a-1d** als Photoinitiator und **a)** Mercaptoverbindung **5a**, **b)** Mercaptoverbindung **5h**, **c)** Mercaptoverbindung **5c** als Co-Initiator in TPGDA sowie die Zusammenfassung der erzielten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten (**d**)

Bei der sehr reaktiven Verbindung **5a** ist der Einfluss des verwendeten HABIs relativ gering. Tendenziell ist HABI **1b** hier der reaktivste Photoinitiator. Die Reaktivitäten von **1a**, **1c** und **1d** sind nahezu identisch. Bei der weniger reaktiven Verbindung **5h** hingegen macht sich die Variation des HABI-Derivats schon deutlicher bemerkbar, siehe Abbildung 69b. Die höchste Reaktivität wird hier mit HABI **1d** erzielt. Am größten ist der Einfluss des HABI-Derivats jedoch bei dem sehr unreaktiven Co-Initiator **5c**. Die HABI-Derivate **1b** und **1d** sind hier wesentlich reaktiver als **1a** und **1c**. Auch bei den ebenfalls sehr unreaktiven Verbindungen **5b** und **5i** ist dieser Effekt zu beobachten. Mit sinkender Reaktivität der Mercaptoverbindung scheint somit der Einfluss des HABI-Derivats zu steigen. Zusätzlich wird die Reaktivität des Systems teilweise erheblich von der jeweiligen HABI-Mercapto-Kombination beeinflusst:

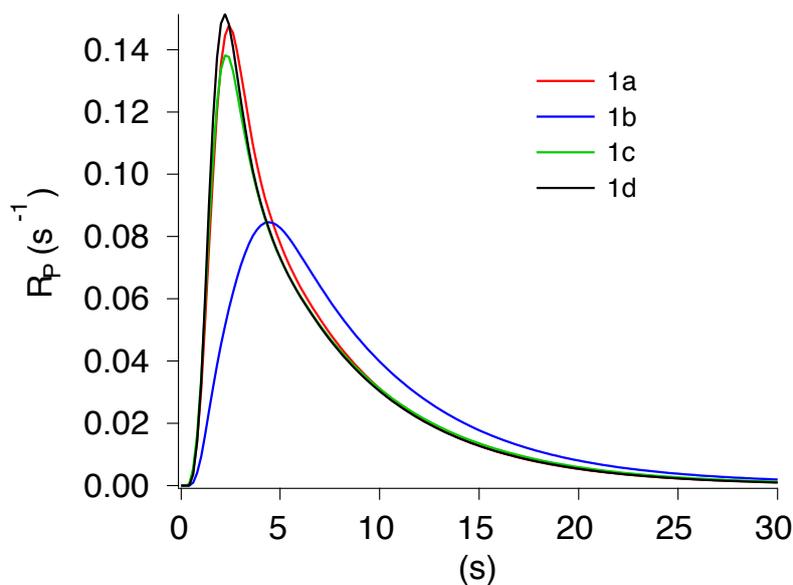


Abbildung 70: Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a-1d** als Photoinitiator und Mercaptoverbindung **5d** als Co-Initiator in TPGDA

In Kombination mit Verbindung **5d** ist die Reaktivität von HABI **1b** deutlich niedriger als mit den HABIs **1a**, **1c** und **1d**. Mit Co-Initiator **5a** hingegen weist HABI **1b** die höchste Reaktivität auf, vgl. Abbildung 69a und Abbildung 70.

Aufgrund dieses unterschiedlichen Verhaltens handelt es sich nicht nur um die photochemischen Einflüsse des HABI-Derivats. Andernfalls wäre dieselbe Tendenz bei allen untersuchten Mercaptoverbindungen zu beobachten. Ein möglicher Grund für die differierenden Reaktivitäten der verschiedenen HABIs mit den unterschiedlichen Mercaptoverbindungen sind spezifische, unterschiedlich schnelle Wechselwirkungen bei der Reaktion der primär gebildeten Lophylradikale mit den Mercaptoverbindungen. Um nähere Informationen über diese Wechselwirkungen zu bekommen wurden Blitzlichtphotolyse-Versuche durchgeführt. Anhand der Ergebnisse können zudem einige Resultate aus 4.2.1.1. näher diskutiert werden.

4.2.1.2.1. Blitzlichtphotolyse zur Untersuchung der Kinetik der Wechselwirkung zwischen Lophylradikalen und Mercaptoverbindung

Abbildung 71 stellt die zeitliche Entwicklung der optischen Dichte am Absorptionsmaximum des Radikals **b** einer Lösung von HABI **1b** in Acetonitril bei Abwesenheit eines Reaktionspartners innerhalb der ersten μ s nach Bestrahlung mit einem Laserpuls dar:

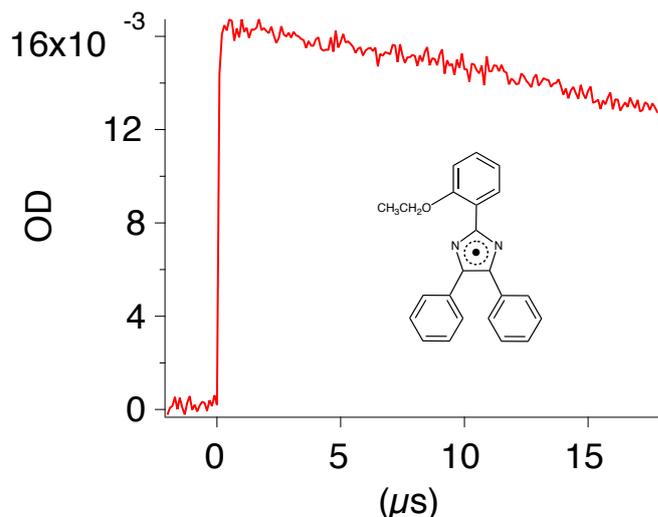


Abbildung 71: Entwicklung der optischen Dichte am Absorptionsmaximum des Radikals **b** (613nm) nach Bestrahlung einer Lösung von HABI **1b** in **Acetonitril** mit einem Laserpuls ($I_{\text{Ex}} = 355\text{nm}$, 5ns Pulsbreite) incl. Strukturformel des Radikals **b**

Bei $t=0$ wurde die Lösung mit einem kurzen Laserpuls bestrahlt. Direkt nach Bestrahlung ist ein Anstieg der OD durch die Lophylradikalbildung zu beobachten. Aufgrund der Radikalrekombination während der darauffolgenden Dunkelphase nimmt die OD im weiteren Verlauf wieder ab. Bedingt durch die generelle Stabilität der Lophylradikale (4.1.4.) erfolgt diese Abnahme bei Abwesenheit eines Reaktionspartners über einen Zeitraum von mehreren Sekunden. Die Reaktion mit einer Mercaptoverbindung hingegen ist wesentlich schneller, so dass die OD bei Anwesenheit eines solchen Reaktionspartners sehr rapide abnimmt. Die Geschwindigkeit der Reaktion variiert jedoch in Abhängigkeit von der Reaktivität der Mercaptoverbindung deutlich:

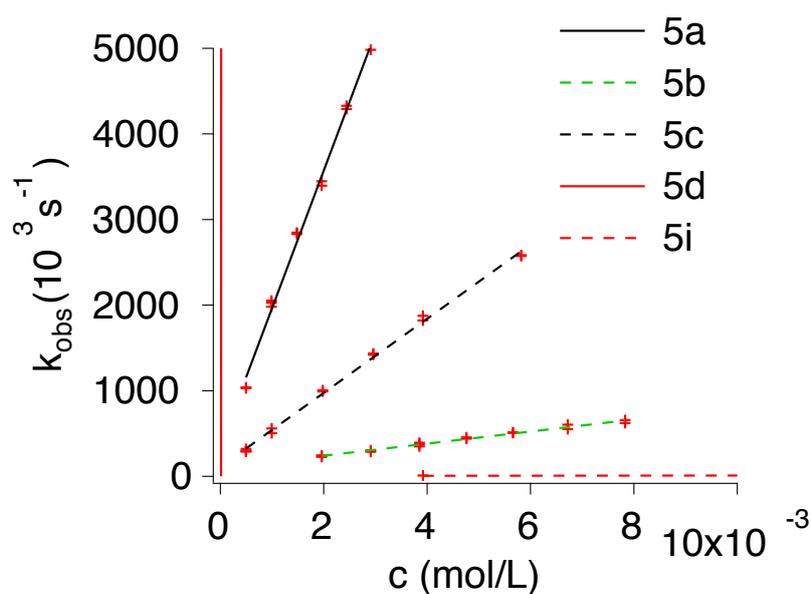


Abbildung 72: Geschwindigkeiten der Abnahme der optischen Dichte am Absorptionsmaximum von Radikal **b** nach Bestrahlung einer Lösung mit konstanter Konzentration von HABI **1b** in **Acetonitril** und unterschiedlichen Konzentrationen an Mercaptoverbindung **5a-5d** bzw. **5i** mit einem Laserpuls ($I_{\text{Ex}} = 355\text{nm}$, 5ns Pulsbreite)

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten sind für **5d** und **5i** nicht alle Messpunkte in Abbildung 72 dargestellt, der Verlauf der linearen Regression ist jedoch klar erkennbar. Anhand der Steigungen der Geraden konnten die Geschwindigkeitskonstanten, k_q , der Wechselwirkung zwischen den Lophylradikalen von HABI **1a** und **1b** mit den Mercaptoverbindungen **5a-5d** berechnet werden. Die errechneten Werte für k_q sowie die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten dieser Photoinitatorsysteme in TPGDA sind in Abbildung 73 zusammengefasst:

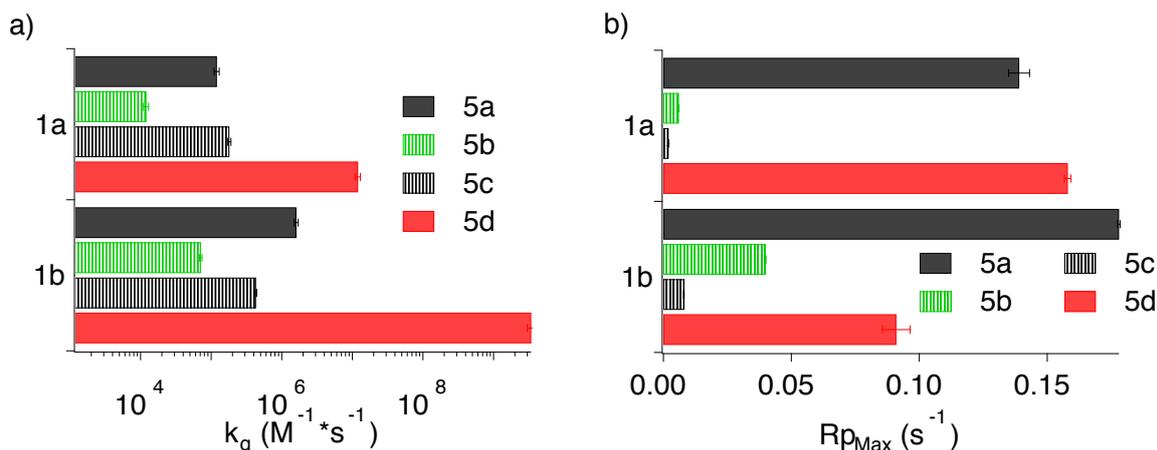


Abbildung 73: a) Geschwindigkeitskonstanten (k_q) der Wechselwirkungsreaktion zwischen den Lophylradikalen der HABIs **1a** und **1b** mit den Mercaptoverbindungen **5a-5d**; b) maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten ($R_{p_{Max}}$) bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a** und **1b** als Photoinitiator und Mercaptoverbindungen **5a-5d** als Co-Initiator in TPGDA

Die Werte für k_q variieren je nach Mercaptoverbindung und HABI sehr deutlich, teilweise um mehrere Größenordnungen. Die Lophylradikale **b** reagieren mit allen untersuchten Mercaptoverbindungen schneller als die Radikale **a**. Einige der zuvor beschriebenen Beobachtungen korrelieren mit den Ergebnissen der Blitzlichtphotolyse. So spiegeln sich die höheren maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten der Co-Initiatoren **5b** und **5c** bei Verwendung von HABI **1b** im Vergleich zu **1a** in einer schnelleren Desaktivierung der Lophylradikale **b** durch diese Mercaptoverbindungen wider, siehe Abbildung 73. Auch die sehr hohe Polymerisationsgeschwindigkeit des Systems **1a/5a** passt zu einer sehr schnellen Wechselwirkungsreaktion der Radikale **a** mit Mercaptoverbindung **5a**. Ebenso weist der bei weitem unreaktivste Co-Initiator **5i** auch die niedrigste Geschwindigkeitskonstante bei der Wechselwirkung mit den Radikalen **b** auf:

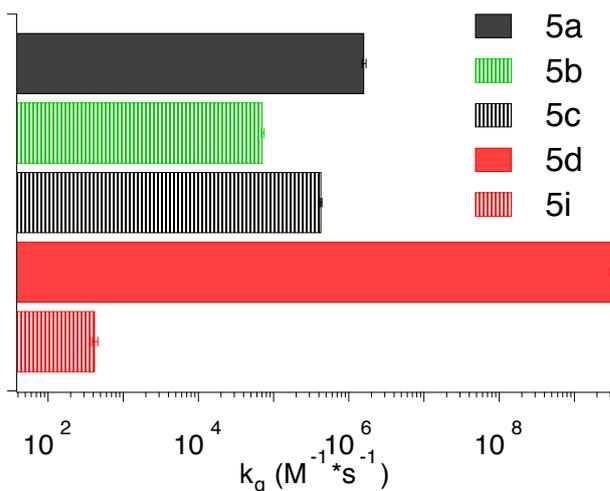


Abbildung 74: Geschwindigkeitskonstanten (k_q) der Wechselwirkungsreaktion zwischen den Lophylradikalen von HABI **1b** mit den Mercaptoverbindungen **5a-5d** sowie **5i** in **Acetonitril**

Dennoch lassen sich nicht alle Tendenzen bzgl. der Polymerisationsgeschwindigkeiten durch die Ergebnisse der Blitzlichtphotolyse erklären. Das System mit HABI **1a** und Verbindung **5a** als Co-Initiator ist sehr viel reaktiver als jenes unter Verwendung von Mercaptoverbindung **5c**. Bzgl. der Werte für k_q von Radikal **a** mit **5a** und **5c** jedoch ist die umgekehrte Tendenz zu beobachten, siehe Abbildung 73. Selbiges gilt auch beim Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten der Systeme **1b/5a** bzw. **1b/5d** mit den Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkungsreaktionen. Auch die sehr viel niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung von HABI **1b** in Kombination mit Mercaptoverbindung **5d** im Vergleich zu den Systemen **1a/5d** bzw. **1d/5d** ist nicht durch die Ergebnisse der Blitzlichtphotolyse zu erklären. Hier wäre ein konträres Verhalten zu erwarten:

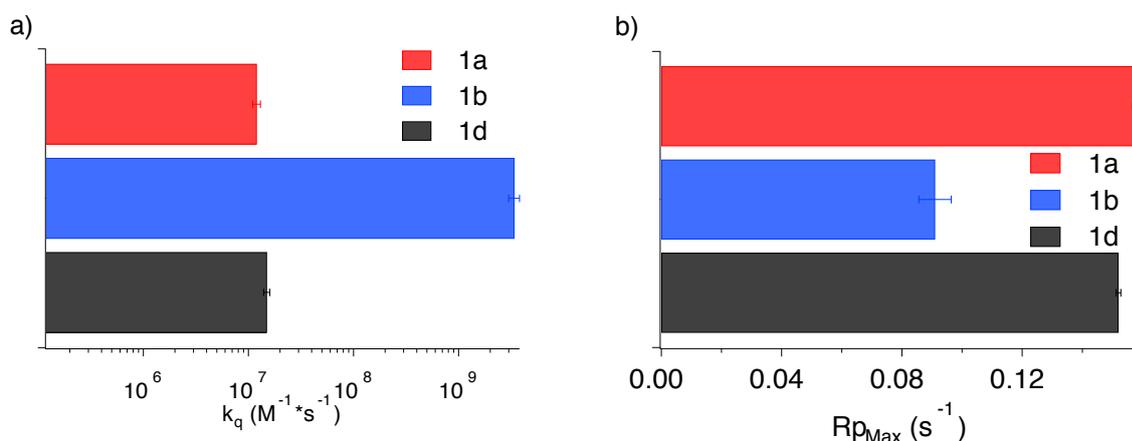


Abbildung 75: a) Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkungsreaktion zwischen den Lophylradikalen der HABIs **1a**, **1b** und **1d** und Mercaptoverbindung **5d**; b) maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a**, **1b** und **1d** als Photoinitiator und Mercaptoverbindung **5d** als Co-Initiator in **TPGDA**

Die Ergebnisse der Blitzlichtphotolyse müssen somit getrennt von den Ergebnissen der Photo-DSC-Versuche betrachtet werden. Sie geben in erster Linie Auskunft über die Geschwindigkeit der Wechselwirkung der primär generierten Lophylradikale mit den Mercaptoverbindungen, ohne die dadurch letztlich ausgelöste Polymerisation zu berücksichtigen. Diese Geschwindigkeiten können dennoch erste Hinweise auf die Reaktivität des Systems liefern und teilweise mit den Tendenzen der Polymerisationsgeschwindigkeiten korrelieren. Sehr langsame Wechselwirkungen wie bei Co-Initiator **5i** resultieren beispielsweise in sehr langsam polymerisierenden Systemen. Jedoch stimmen die Tendenzen nicht immer überein und es müssen weitere Einflüsse auf die Polymerisationsgeschwindigkeit wie beispielsweise die Additions­geschwindigkeit der gebildeten Thiyl-Radikale an die acrylischen Doppelbindungen in Betracht gezogen werden [FOUA 12].

Um die Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkung dennoch in eine mögliche Korrelation zum Thiol/Thion-Gleichgewicht zu setzen, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen Mercaptoverbindung in Acetonitril aufgenommen. Hierdurch konnte ermittelt werden, in welcher Form die Mercaptoverbindung in Acetonitril vorliegt und wie sich diese Form möglicherweise auf die Geschwindigkeit der Wechselwirkung mit den Lophylradikalen auswirkt, unabhängig von der daraus resultierenden Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Mercaptoverbindung mit der niedrigsten Geschwindigkeitskonstante der Wechselwirkung mit den Lophylradikalen von HABI **1b**, **5i** (Abbildung 74), ist eine lineare Mercaptoverbindung. Diese liegt ausschließlich in Thiol-Form vor und kann demnach nur über eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen reagieren. Die Werte für k_q bei der Reaktion zwischen Radikal **b** und den Verbindungen **5a** bzw. **5c** hingegen liegen ca. um den Faktor 3000 bzw. 200 höher als bei **5i**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen in ACN sind in Abbildung 76 dargestellt:

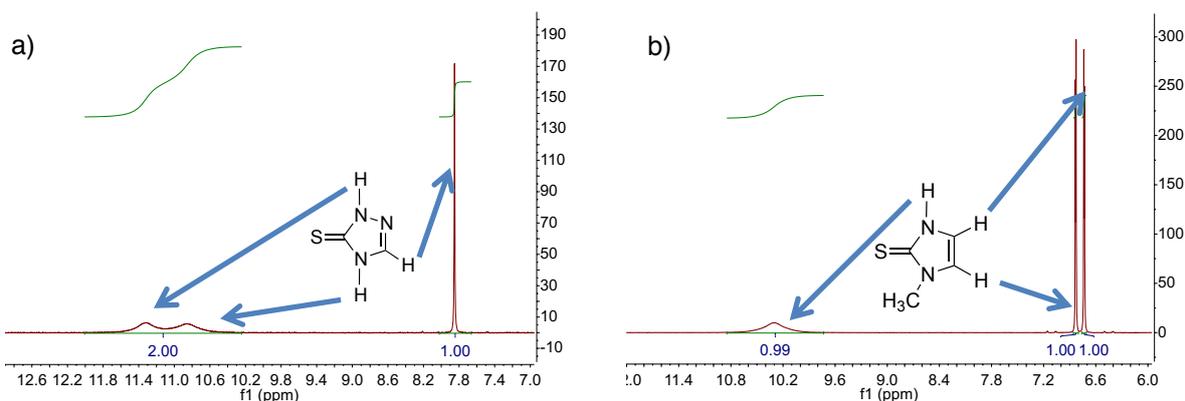


Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie die Strukturformeln der Thion-Form von a) Mercaptoverbindung **5a** und b) Mercaptoverbindung **5c** in Acetonitril

Sowohl **5a** als auch **5c** liegen zu nahezu 100% als Thion-Form in Acetonitril vor, d.h. sie können nicht oder nur sehr begrenzt über eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen reagieren. Der Mechanismus der Wechselwirkung muss bei diesen Verbindungen somit ein

anderer sein. Beim Vergleich der Werte für k_q von **5i** mit jenen von **5a** und **5c** wäre demnach dieser, nicht auf einer H-Abstraktion basierende Mechanismus der bei weitem schnellere bzgl. der Reaktion mit Lophylradikalen. Diese Annahme ist jedoch nicht generell gültig, wie der Wert von k_q für **5d** (Abbildung 74) unter Berücksichtigung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dieser Verbindung in Acetonitril zeigt:

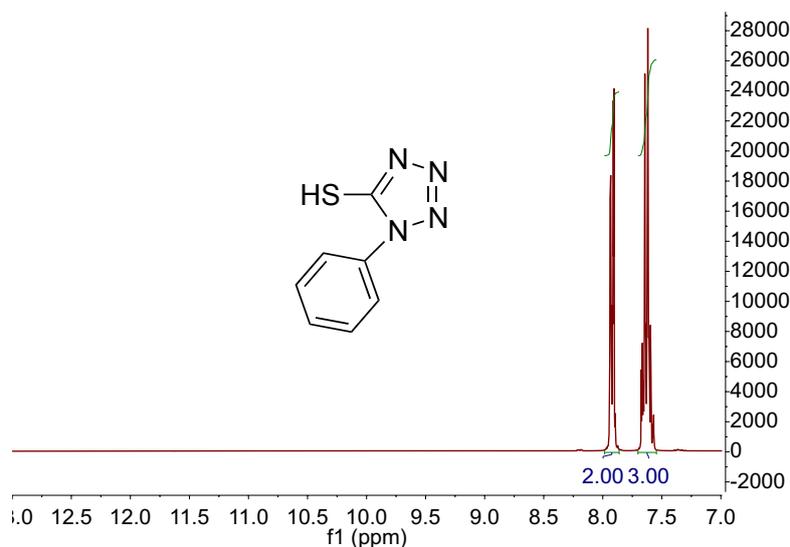


Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sowie die Strukturformel der Thiol-Form von **5d** in Acetonitril

Der charakteristische Peak im Bereich $>10\text{ppm}$ eines am Stickstoff gebundenen Protons ist hier nicht zu erkennen, d.h. diese Mercaptoverbindung bildet keine Thion-Form in Acetonitril. Somit bilden sowohl der Co-Initiator mit der höchsten (**5d**) als auch mit der niedrigsten (**5i**) Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Radikal **b** zu 100% die Thiol-Form und können demnach ausschließlich über eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen reagieren. Dieser Befund sowie die Tatsache, dass andere Mercaptoverbindungen mit hohen Werten für k_q wiederum zu 100% als Thion vorliegen und demnach keine H-Abstraktion ermöglichen, führen zu dem Schluss, dass es keine eindeutige Korrelation zwischen Tautomerie-Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Wechselwirkung mit den Lophylradikalen gibt. Dies ist eine neue Erkenntnis zu [BERD 14]. Vielmehr scheint für einige Mercaptoverbindungen eine H-Abstraktion der bevorzugte Mechanismus zu sein, für andere hingegen, die ausschließlich in Thion-Form vorliegen, muss ein alternativer Mechanismus gelten. Die Art des Mechanismus lässt jedoch keine generellen Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu.

4.2.1.3. Einfluss der Monomere

Neben den HABIs und Mercaptoverbindungen beeinflusst auch das verwendete Monomer die Photopolymerisation, insbesondere deren zeitlichen Verlauf. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurden einige HABI-Mercapto-Systeme in verschiedenen Monomeren unterschiedlicher Viskosität sowie Funktionalität zur Photopolymerisation genutzt. Als HABIs dienten hier das kommerziell weit verbreitete HABI **1a** sowie HABI **1b**, als Co-Initiatoren wurden die Verbindungen **5a**, **5e** und **5c** als jeweils ein Vertreter hoher, mittlerer und niedriger Reaktivität (vgl. 4.2.1.1. und Abbildung 61) gewählt. Die erzielten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, die Werte für t_{Max} sowie die erzielten Umsätze sind in Abbildung 78, Abbildung 79 und Abbildung 80 zusammengefasst:

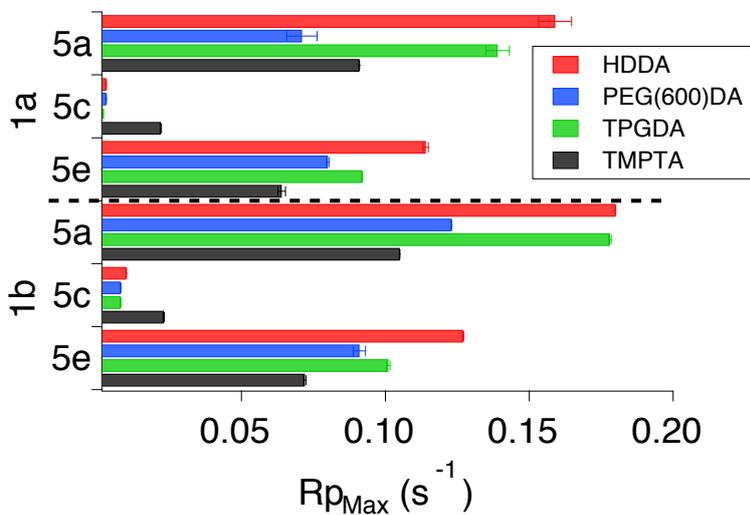


Abbildung 78: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung der HABIs **1a** und **1b** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a**, **5c** und **5e** als Co-Initiator in unterschiedlichen Monomeren

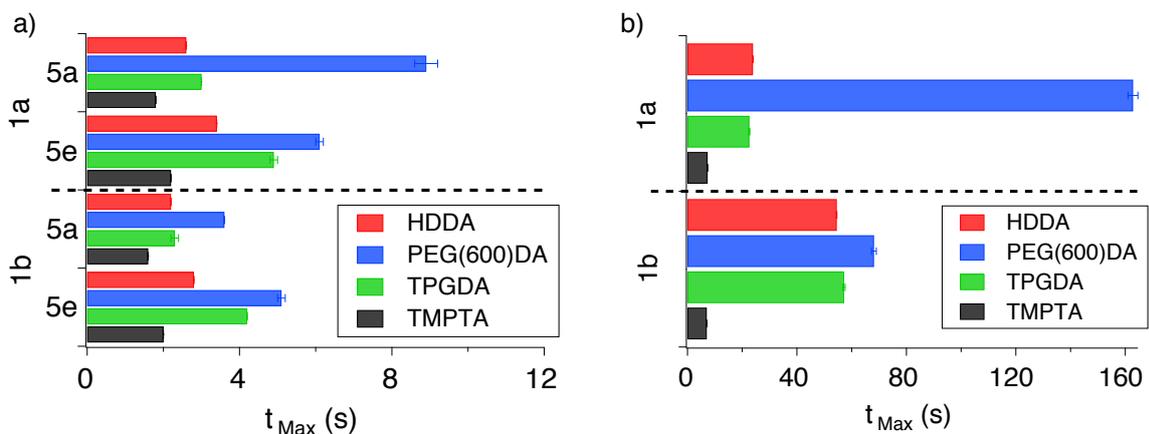


Abbildung 79: a) Werte für t_{Max} bei Bestrahlung der HABIs **1a** und **1b** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a** und **5e** sowie b) **5c** als Co-Initiator in unterschiedlichen Monomeren

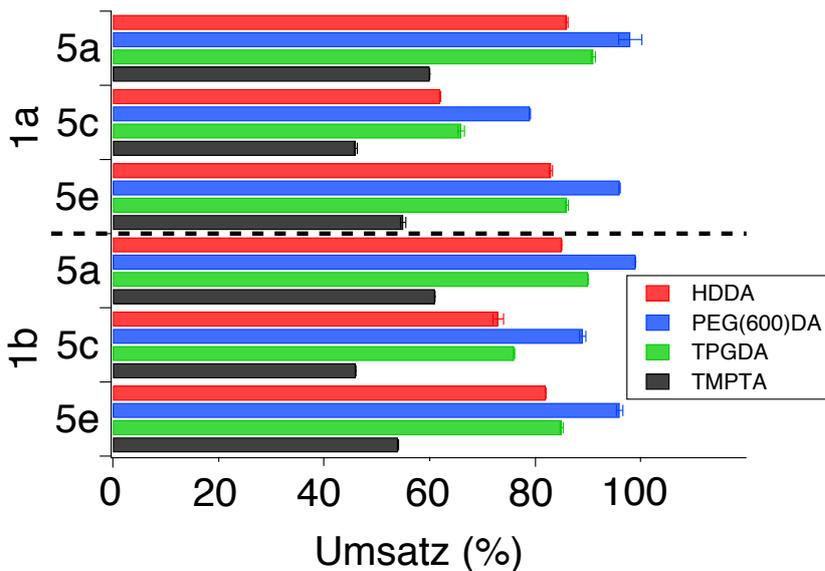


Abbildung 80: Erzielte Umsätze bei Bestrahlung der HABI **1a** und **1b** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a**, **5c** und **5e** als Co-Initiator in unterschiedlichen Monomeren

Die verschiedenen HABI-Mercapto-Systeme zeigen in Abhängigkeit des jeweils zu polymerisierenden Monomeren ein sehr unterschiedliches Polymerisationsverhalten. Bei den sehr reaktiven Systemen mit HABI **1a** und **1b** in Kombination mit Co-Initiator **5a** werden die höchsten Polymerisationsgeschwindigkeiten in den beiden Diacrylaten HDDA und TPGDA erzielt (Abbildung 78). Die Werte für $R_{p_{\text{Max}}}$ liegen hier deutlich über jenen in PEG(600)DA und TMPTA. Somit sind in diesen Monomeren die höchsten Reaktivitäten bei den untersuchten Photopolymerisationen zu erzielen. Die tendenziell etwas höhere Reaktivität von HABI **1b** im Vergleich zu **1a** in TPGDA (siehe 4.2.1.2.) ist auch in den übrigen Monomeren zu erkennen.

Auffällig ist die bei Verwendung des sehr unreaktiven Co-Initiators **5c** im Vergleich zu den anderen Monomeren wesentlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeit in TMPTA (Abbildung 78). In diesem sehr langsamen System macht sich die erhöhte Doppelbindungskonzentration des Triacrylats im Hinblick auf die Reaktivität des Systems positiv bemerkbar. Bei den anderen, bedeutend reaktiveren Systemen mit **5a** bzw. **5e** als Co-Initiator hingegen wirkt sich die erhöhte Funktionalität von TMPTA im Vergleich zu den anderen Monomeren negativ auf die Reaktivität aus. Diese Systeme erreichen in TMPTA wesentlich niedrigere maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten als in den Diacrylaten TPGDA und HDDA (Abbildung 78). Anhand der Werte für t_{Max} (Abbildung 79) ist zu erkennen, dass die Systeme in TMPTA im Vergleich zu den anderen Monomeren die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit eher erreichen und demnach schneller verglasen. Hierdurch werden die weitere Polymerisation und damit die Beweglichkeit der wachsenden Polymerketten sehr früh eingeschränkt, weshalb die Polymerisationsgeschwindigkeit in diesen Systemen nicht so stark ansteigen kann. Dieses frühe Verglasen der reaktiven Systeme macht

sich auch in den erzielten Umsätzen bemerkbar (Abbildung 80). Diese liegen in TMPTA jeweils erheblich unter jenen in den anderen Monomeren.

In den sehr unreaktiven Systemen mit **5c** als Co-Initiator hingegen bewirkt die hohe Doppelbindungskonzentration in TMPTA eine deutlich erhöhte Reaktivität. Diese Systeme verglasen per se langsamer, wodurch die limitierte Kettenbeweglichkeit hier erst später einsetzt und somit die höhere Funktionalität und damit schnellere Polymerisation von TMPTA im Vergleich zu den anderen Monomeren wirksam wird.

Eine Sonderstellung nimmt auch PEG(600)DA als Monomer ein. Wie bei HDDA und TPGDA handelt es sich hier um ein Diacrylat. Im Unterschied zu HDDA und TPGDA ist jedoch aufgrund der Polyethylenglykol-Kette und der daraus resultierenden höheren Molmasse die Doppelbindungskonzentration sehr viel niedriger. Dies macht sich in einer verringerten Reaktivität bemerkbar (Abbildung 78). Vor allem aber ist diese langsamere Polymerisation anhand der Werte für t_{Max} zu erkennen (Abbildung 79). Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit wird in PEG(600)DA wesentlich später erreicht als in den übrigen Monomeren. Dies wirkt sich auch auf die in PEG(600)DA erzielten Umsätze aus. Durch die später einsetzende Verglasung des Systems und die flexiblen Polyethylenglykol-Ketten zwischen den Acrylatgruppen bleiben die wachsenden Makroradikale länger beweglich und können somit über einen längeren Zeitraum weitere Monomereinheiten umsetzen als die anderen Monomere, die früher ein steifes Netzwerk ausbilden [ANDR 01, ANSE 95, DECK 88, DECK 02b]. Hierdurch werden in PEG(600)DA merklich höhere Umsätze erzielt, in den Systemen mit **5a** und **5e** sogar nahezu 100%.

Besonders deutlich werden die beschriebenen unterschiedlichen Reaktionsverläufe in TMPTA, PEG(600)DA und HDDA beim Auftragen von R_p gegen den Umsatz:

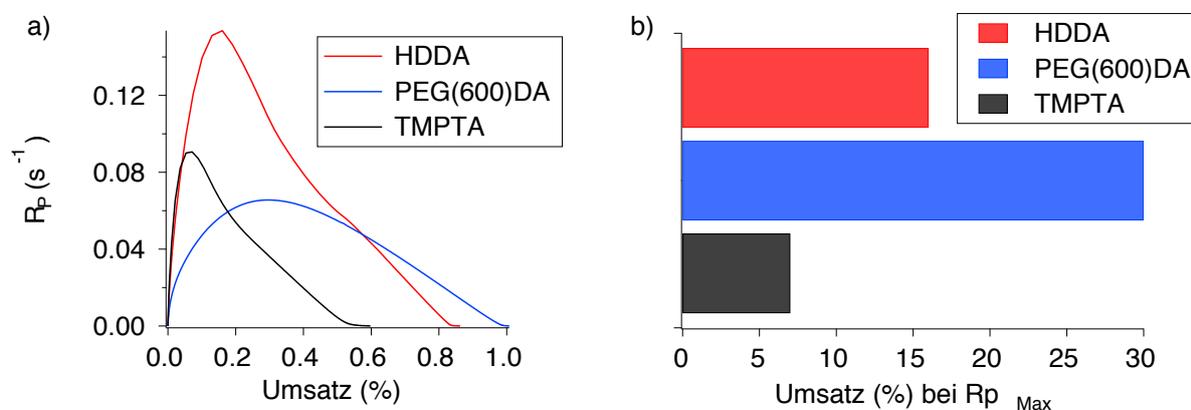


Abbildung 81: a) Abhängigkeit des Umsatzes von R_p sowie b) erzielter Umsatz an $R_{p_{\text{Max}}}$ für die Photopolymerisationen von HABI **1a** mit Mercaptoverbindung **5a** in unterschiedlichen Monomeren zur Darstellung des unterschiedlichen Polymerisationsverlaufes

Hier ist klar zu erkennen, dass die Systeme in Abhängigkeit vom Monomeren die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit und somit den Gelpunkt bei sehr unterschiedlichen Umsätzen erreichen. Die Verglasung des Systems **1a/5a** setzt in TMPTA schon bei 7% Doppelbindungsumsatz ein, in PEG(600)DA hingegen erst bei 30%. Diese Unterschiede bzgl. des Zeitpunktes der Verglasung machen sich letztlich in den erzielten Umsätzen am Ende der Bestrahlung bemerkbar: in TMPTA werden nur ca. 60% an Doppelbindungen umgesetzt, in PEG(600)DA aufgrund der später einsetzenden Verglasung hingegen 100%. Bei Verwendung von HDDA als Monomer sind sowohl eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit als auch Umsätze von ca. 85% zu erzielen.

4.2.2. Initiierung mit LEDs

Neben der Quecksilberdampfampe als konventionelle Lichtquelle wurden auch LEDs als alternative Bestrahlungsquelle zur Photopolymerisation genutzt. Die Reaktionsverläufe der hiermit initiierten Polymerisationen wurden ebenfalls mithilfe der Photo-DSC aufgezeichnet. Im Unterschied zu den vorherigen Versuchen mit der Quecksilberdampfampe sollten hier insbesondere die Einflüsse der verschiedenen HABIs bei Bestrahlung im nahen UV und sichtbaren Bereich in Hinblick auf die Photoreaktivität und die Fähigkeit, als Photoinitiator für alternative Lichtquellen in diesem Wellenlängenbereich zu fungieren, näher untersucht werden. Hierzu wurden neben den kommerziell erhältlichen HABIs **1a-1d** auch die selbst synthetisierten HABIs **1e-1i** verwendet. Als Co-Initiator diente bei allen Bestrahlungen Mercaptoverbindung **5a**. Um zusätzlich den Einfluss der Sauerstoffinhibierung auf die Photopolymerisation näher zu analysieren, wurden die Photo-DSC-Messungen ausgewählter Systeme jeweils unter Stickstoff-Atmosphäre (Inertgas) sowie unter synthetischer Luft durchgeführt. Hier wurden auch die Monomere variiert, um zusätzliche Informationen über einen möglichen Einfluss der Viskosität auf die Sauerstoffinhibierung zu gewinnen. Als Monomere dienten hierzu HDDA sowie TMPTA, da die Differenz der dynamischen Viskosität zwischen diesen Monomeren am größten ist.

Im Allgemeinen lagen die Reaktivitäten etwas niedriger als bei Bestrahlung mit der konventionellen Quecksilberdampfampe. Dennoch konnten trotz einer deutlich geringeren Intensität (40mW/cm^2 im Vergleich zu 750mW/cm^2) sehr effiziente Photopolymerisationen bei Verwendung der 395nm-LED erzielt werden. Im Vergleich zu den Bestrahlungen mit der Quecksilberdampfampe (Vgl. Abbildung 69a) sind bei den Versuchen mit der 395nm-LED jedoch wesentlich größere Unterschiede im Hinblick auf die Photoreaktivitäten und Polymerisationsverläufe zu beobachten. In Abbildung 82 sind die erzielten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten der HABIs **1a-1i** in HDDA sowie die dazugehörigen Werte für t_{Max} zusammengefasst:

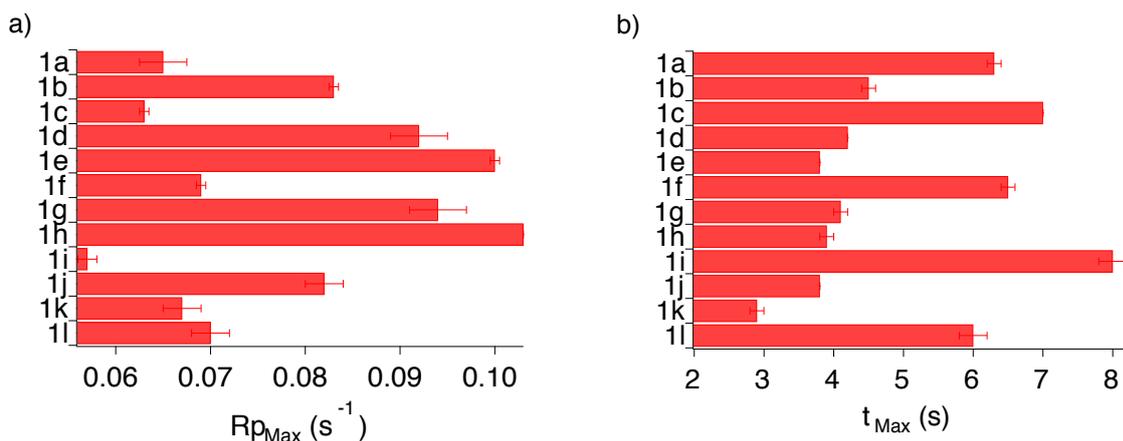


Abbildung 82: a) Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie b) Zeiten bis zum Erreichen dieser maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Verwendung der HABIs **1a-1l** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit wird bei Verwendung des neu synthetisierten HABI-Derivats **1h** erreicht. Auch mit den HABIs **1b**, **1d**, **1e**, **1g** und **1j** sind im Vergleich zu den übrigen HABIs wesentlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten zu erzielen. Die geringste Reaktivität weist HABI **1i** auf. Die Reaktivität des kommerziell weit verbreiteten HABIs **1a** ist im direkten Vergleich ebenfalls sehr niedrig. Hier zeigen die neu synthetisierten HABI-Derivate **1f**, **1j** und **1k** vergleichbare oder sogar höhere Reaktivitäten. Die deutlichen Differenzen spiegeln sich auch in den Werten für t_{Max} wider. Auffällig ist hier die sehr schnelle Verglasung bei HABI **1k**. Diese sehr schnelle Polymerisation ist möglicherweise ein Grund für die vergleichsweise geringe maximale Polymerisationsgeschwindigkeit dieses Systems. Besonders anschaulich werden die unterschiedlichen photochemischen Eigenschaften der verschiedenen HABI-Derivate anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 83, wo der zeitliche Verlauf von R_p anhand einiger HABIs beispielhaft dargestellt ist:

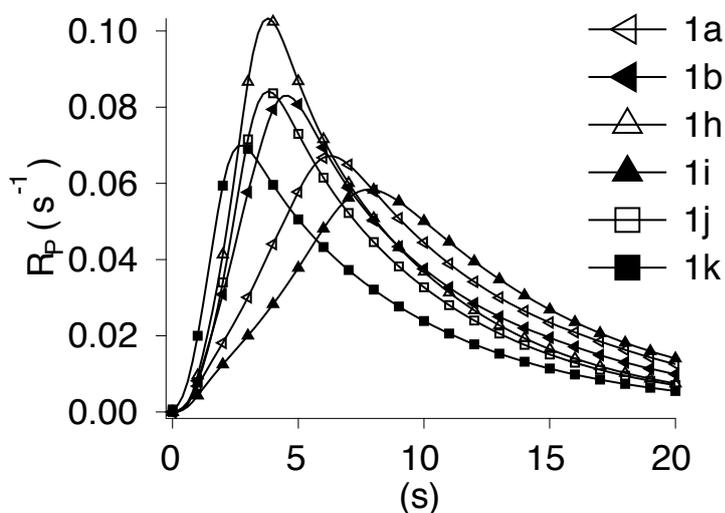


Abbildung 83: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1b**, **1h**, **1i**, **1j** und **1k** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Die unterschiedlichen Strukturen und damit verbundenen photochemischen Eigenschaften der HABIs beeinflussen die Reaktivität der Systeme bei Verwendung einer 395nm-LED somit sehr viel deutlicher als bei der konventionellen Quecksilberdampf Lampe. Beim Vergleich der Reaktivitäten unter Beachtung der Strukturformeln fällt auf, dass die jeweils an Ar₂ und Ar₃ substituierten HABIs **1g**, **1e**, **1h** und **1j** eine merklich höhere Reaktivität zeigen als ihre an Ar₂ und Ar₃ unsubstituierten Varianten **1a**, **1f**, **1i** und **1k**:

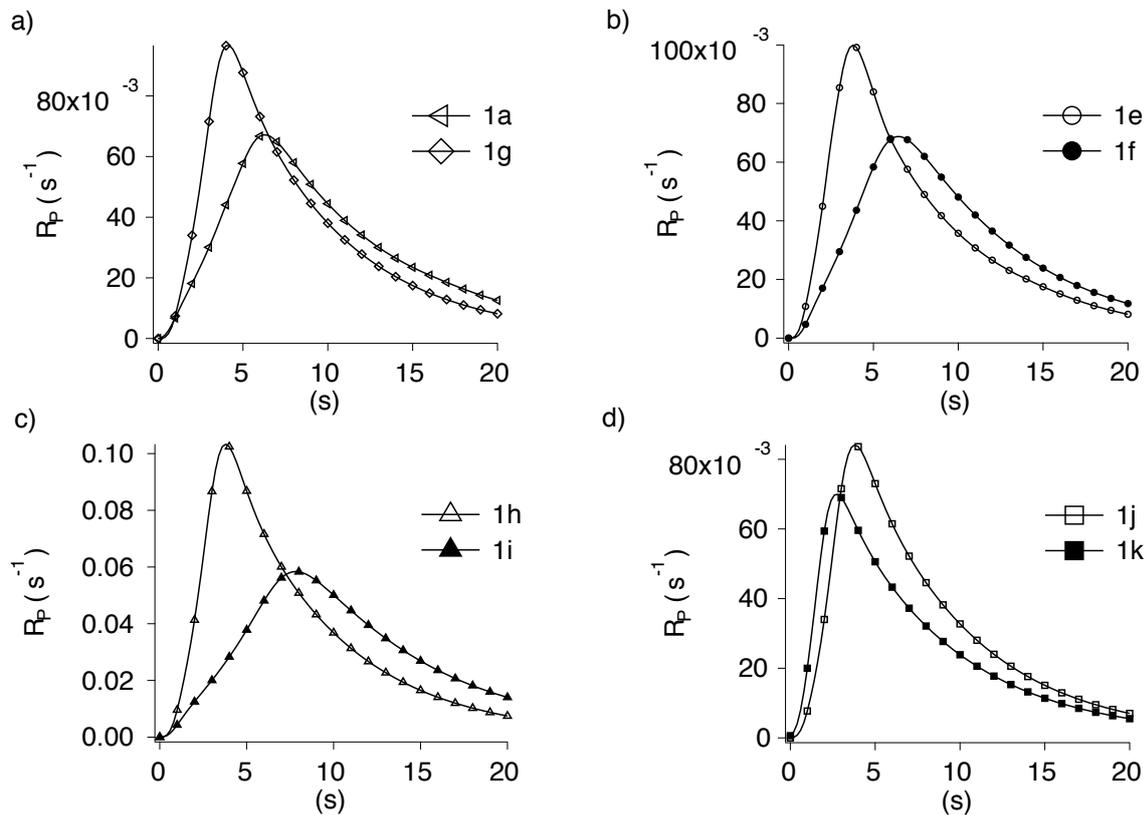


Abbildung 84: Zeitliche Entwicklung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung von a) **1a** und **1g**, b) **1e** und **1f**, c) **1h** und **1i** und d) **1j** und **1k** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Besonders deutlich wird dies beim Vergleich von **1h** mit **1i**. Ein möglicher Grund für die höhere Reaktivität der HABIs **1g**, **1e**, **1h** und **1j** ist die stärkere Überlappung der Absorption im Emissionsbereich der 395nm-LED, die sich vor allem in höheren Extinktionskoeffizienten am Emissionsmaximum der LED bemerkbar macht:

Tabelle 9: Extinktionskoeffizienten der untersuchten HABIs bei 395nm in **HDDA**

Photoinitiator	$\epsilon_{395\text{nm}}$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1a	210
1b	310
1c	340
1d	1230
1e	4950
1f	375
1g	1500
1h	4220
1i	185
1j	7790
1k	12055
1l	310

Allerdings kann die erhöhte Absorption bei 395nm bzw. die größere Überlappung der Absorption mit der Emission der LED (Abbildung 34) nicht die einzige Ursache für die höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten sein. Der Extinktionskoeffizient von HABI **1k** bei 395nm beispielsweise ist erheblich höher als von HABI **1j**. Dennoch weist das System mit HABI **1j** die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Ebenso lässt sich die deutlich höhere Reaktivität von HABI **1b** im Vergleich zu der von **1c** nicht anhand der Extinktionskoeffizienten erklären. Trotz der sehr geringen Überlappung mit dem Emissionsbereich der LED (Abbildung 34) und dem niedrigeren Extinktionskoeffizienten lässt sich mit HABI **1b** eine wesentlich effektivere Polymerisation als mit **1c** erzielen.

Insbesondere bei den HABI-Derivaten mit großer Überlappung mit der Emission der LED (**1d**, **1e**, **1g**, **1h**, **1j** und **1k**) muss hier zusätzlich deren Ausbleichverhalten bei Bestrahlung berücksichtigt werden. Die Reaktivitäten der Systeme mit HABI **1j** und **1k** sind trotz erheblich größerem Extinktionskoeffizienten bei 395nm geringer als bei HABI **1d** und **1g**. Wie in Abbildung 37 zu sehen, absorbieren die Photoprodukte von **1j** und **1k** jedoch noch deutlich im

Emissionsbereich der LED, wohingegen jene von **1d** und **1g** hier keine Absorption mehr aufweisen. Somit wirken die Photoprodukte bei **1j** und **1k** teilweise noch als innerer Filter im System, was ihre vergleichsweise niedrige Reaktivität erklärt. Das neu synthetisierte HABI-Derivat **1h** hingegen zeigt sowohl eine große Überlappung der Absorption mit dem Emissionsbereich der LED (bzw. einen hohen Extinktionskoeffizienten am Emissionsmaximum) als auch ein sehr gutes Ausbleichverhalten. Hier wird somit ein sehr großer Anteil der emittierten Photonen zur Photopolymerisation genutzt, was ein Grund für die hohe Reaktivität bei Verwendung dieses HABI-Derivats ist.

Auf die erzielten Umsätze nach 10-minütiger Bestrahlung unter Inertgas haben die unterschiedlichen HABIs keinen großen Einfluss. Bei allen untersuchten Systemen liegt der Doppelbindungsumsatz nach 10 Minuten bei 81-85%. Die beobachteten Reaktivitätsunterschiede machen sich nur bei kürzerer Bestrahlungszeit (30s) bemerkbar:

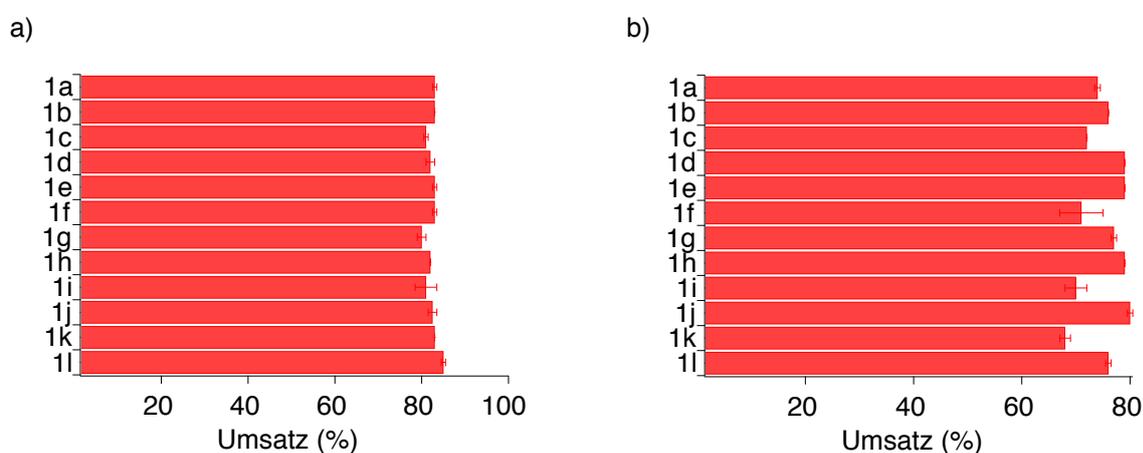


Abbildung 85: Erzielte Umsätze bei Verwendung der HABIs **1a-1l** in **HDDA** nach **a)** 10 Minuten und **b)** 30 Sekunden Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Bei den reaktiven Systemen mit **1b**, **1d**, **1e**, **1g**, **1h** und **1j** war die Photopolymerisation nach 30 Sekunden nahezu abgeschlossen und die Endumsätze fast erreicht. Nach 1 Minute war dies auch bei den anderen Systemen der Fall.

Einige der neu synthetisierten HABI-Derivate eignen sich somit sehr gut als Photoinitiator bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED und weisen vergleichbare, teilweise sogar höhere Reaktivitäten auf als die kommerziell erhältlichen HABIs **1a-1d**.

Ein interessantes Verhalten ist bei den beiden HABI-Derivaten **1j** und **1k** vor Beginn der Bestrahlung zu beobachten, was anhand des Beispiels von **1j** im Vergleich zu **1a** in verdeutlicht wird:

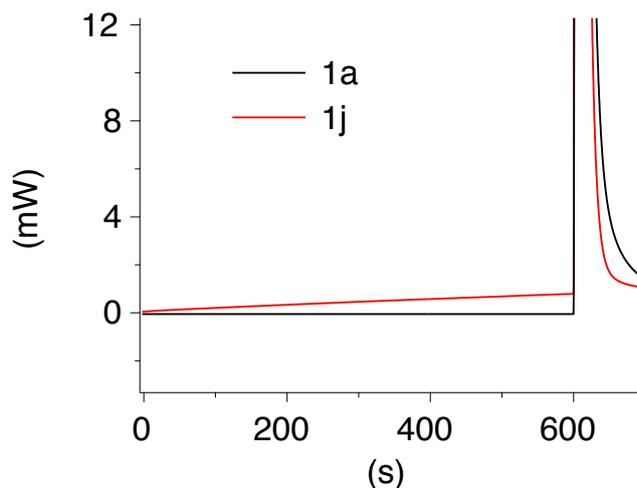


Abbildung 86: Wärmefluss der Systeme mit HABI **1j** und **1a** in **HDDA** vor Beginn der Bestrahlung unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Während der 10-minütigen isothermen Phase bei 40°C vor Beginn der Bestrahlung ist bei dem System mit HABI **1j** ein leichter Wärmefluss zu beobachten, bei dem System mit HABI **1a** (sowie bei **1b-1i** und **1l**) hingegen nicht. Ein möglicher Grund für diesen leichten Wärmefluss während der isothermen Phase bei **1j** ist eine thermische Instabilität des HABI-Derivats, welche einen partiellen Zerfall in Startradikale und somit eine leichte Vorpolymerisation zur Folge hat.

Aufgrund dieser Beobachtung wurden Proben mit HABI-Derivat **1j** über einen längeren Zeitraum bei unterschiedlichen Temperaturen in der DSC isotherm gehalten und jeweils der Wärmefluss gemessen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 87** dargestellt:

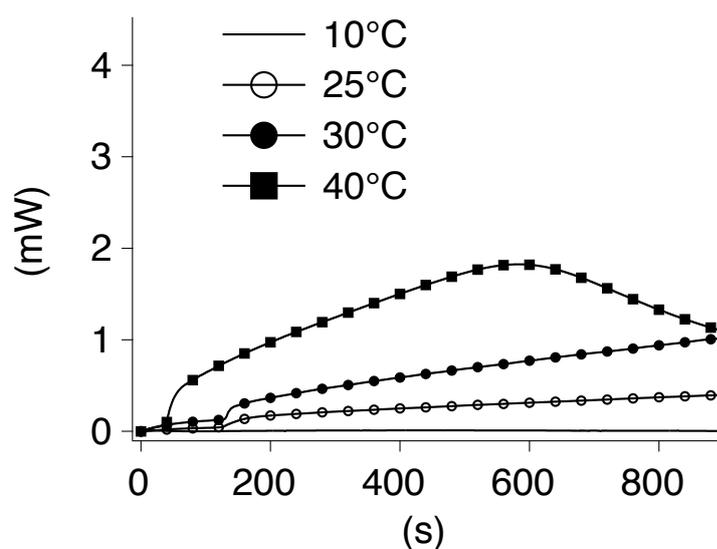


Abbildung 87: Beobachteter Wärmefluss des Systems mit HABI **1j** als Photoinitiator sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** während einer isothermen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen

Es ist ein klarer Einfluss der Temperatur während der isothermen Phase zu erkennen. Mit steigender Temperatur ist ein zunehmender Wärmefluss zu beobachten. Die Proben scheinen demnach empfindlich auf eine Temperaturerhöhung zu reagieren, was auf eine gewisse thermische Instabilität des HABI-Derivats **1j** und eine dadurch verursachte Vorpolymerisation hindeutet. Zusätzlich zu diesen Versuchen wurden Lösungen der HABIs **1a** und **1j** in Acetonitril ohne Bestrahlung bei 40°C über 10 Minuten temperiert und die Entwicklung der OD am Absorptionsmaximum der Radikale **a** und **j** spektroskopisch verfolgt:

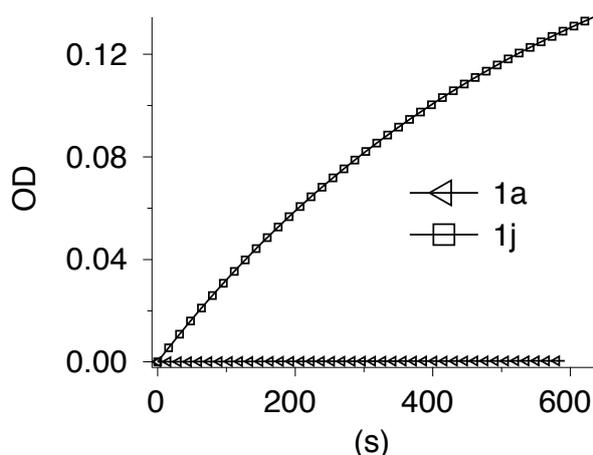


Abbildung 88: Zeitliche Entwicklung der OD am Absorptionsmaximum der Radikale **a** und **j** bei 10-minütiger Temperierung von Lösungen der HABIs **1a** und **1j** in **Acetonitril** bei 40°C

Bei HABI **1j** ist eine sehr deutliche Lophylradikalbildung zu erkennen, wohingegen bei HABI **1a** keinerlei Radikalbildung zu verzeichnen ist. Da die Lösungen nicht bestrahlt, sondern nur bei 40°C temperiert wurden, beruht die Lophylbildung in diesem Fall nicht auf einem photochemisch, sondern einem thermisch induzierten Zerfall des HABI-Derivats **1j**.

Diese Verbindung weist somit eine gewisse thermische Instabilität auf. Bei dem beobachteten Wärmefluss vor Bestrahlung in der Photo-DSC handelt es sich demnach um eine leichte Vorpolymerisation des Systems aufgrund des teilweisen thermischen Zerfalls von HABI **1j** in Startradikale. Durch diese Vorpolymerisation wird ein Teil des Photoinitiators sowie des Monomers schon vor der Bestrahlung verbraucht, was ein weiterer Grund für die trotz sehr großer Absorption im Emissionsbereich der LED verhältnismäßig niedrige Reaktivität des Systems mit HABI **1j** ist. Die gleichen Beobachtungen gelten auch für HABI **1k**. Die übrigen HABIs hingegen sind thermisch deutlich stabiler und zerfallen bei 40°C nicht in Lophylradikale, weshalb hier keinerlei Vorpolymerisation zu beobachten ist. Lösungen der HABIs **1a-1i** sowie **1l** zeigten auch bei 70°C keinerlei Radikalbildung. Der Diphenylamino-Rest an Ar₁ bei den beiden HABIs **1j** und **1k** führt somit zu einer wesentlich geringeren thermischen Stabilität im Vergleich zu den übrigen untersuchten HABI-Derivaten.

Um den Einfluss der Sauerstoffinhibierung auf die Polymerisation zu analysieren, wurden Photo-DSC-Messungen auch unter Verwendung von synthetischer Luft anstelle des Inertgases durchgeführt. Hierzu wurden die Systeme mit den beiden reaktivsten HABI-Derivaten **1h** und **1e**, dem sehr unreaktiven **1i**, dem kommerziell stark genutzten **1a** sowie dem zu einer sehr schnellen Verglasung führenden HABI **1k** bestrahlt. Als Monomer wurde neben HDDA auch TMPTA mit einer wesentlich höheren dynamischen Viskosität sowie schnelleren Vernetzung gewählt.

Unter Inertgas zeigen die Systeme in TMPTA ähnlich wie bei Bestrahlung mit der Quecksilberdampf Lampe eine deutlich geringere Reaktivität als in HDDA:

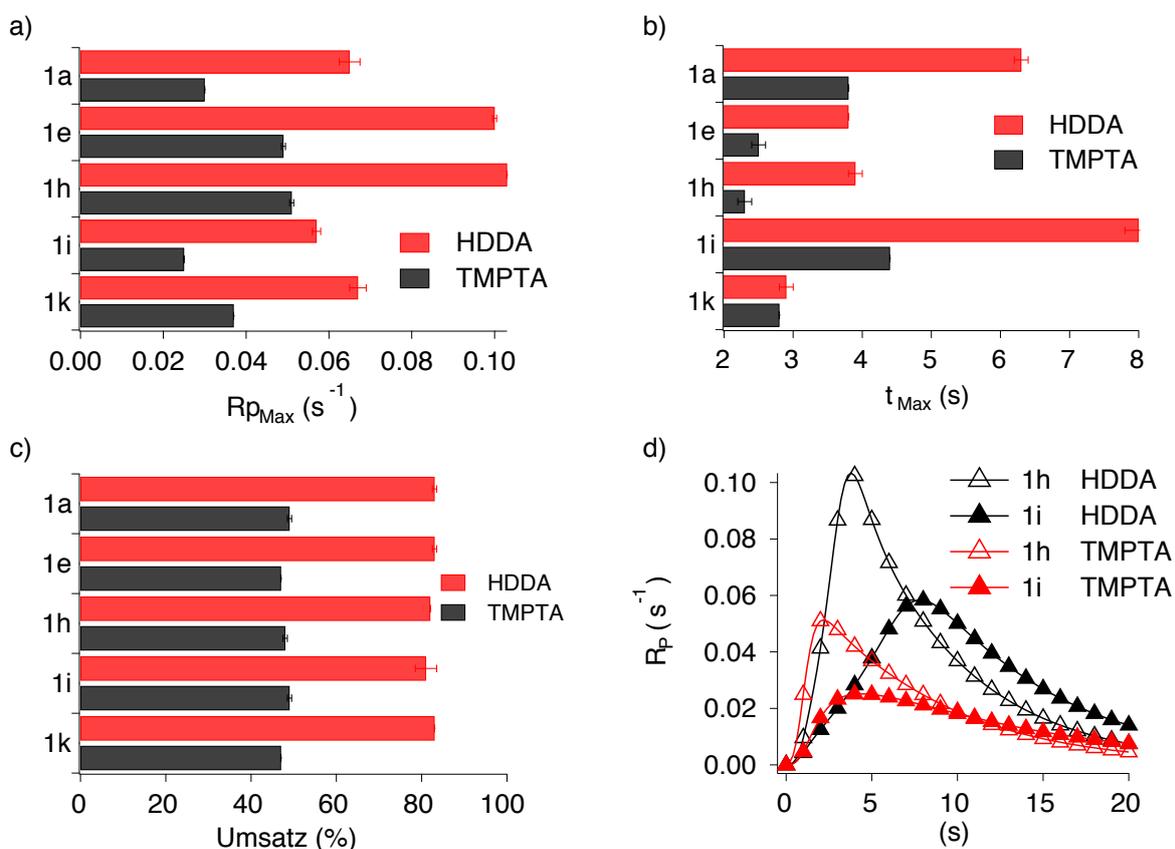


Abbildung 89: Zusammenfassung der **a)** maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, **b)** Werte für t_{Max} , **c)** erzielten Umsätze bei Verwendung der HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** sowie **d)** die zeitliche Entwicklung von R_p der Systeme mit **1h** und **1i** in **HDDA** bzw. **TMPTA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Die Systeme erreichen in TMPTA sehr viel niedrigere maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten als in HDDA (Abbildung 89a), verglasen sehr viel früher (Abbildung 89b) und erzielen infolge dessen erheblich niedrigere Umsätze an Doppelbindungen (Abbildung 89c). Die sehr unterschiedlichen Polymerisationsverläufe in HDDA und TMPTA sind beispielhaft für die Systeme mit HABI **1h** und **1i** in Abbildung 89d)

dargestellt. Die niedrigeren Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie die früher einsetzende Verglasung in TMPTA sind hier deutlich zu beobachten.

Beim Spülen mit synthetischer Luft anstelle von Stickstoff als Inertgas ist der Einfluss der Sauerstoffinhibierung eindeutig zu erkennen:

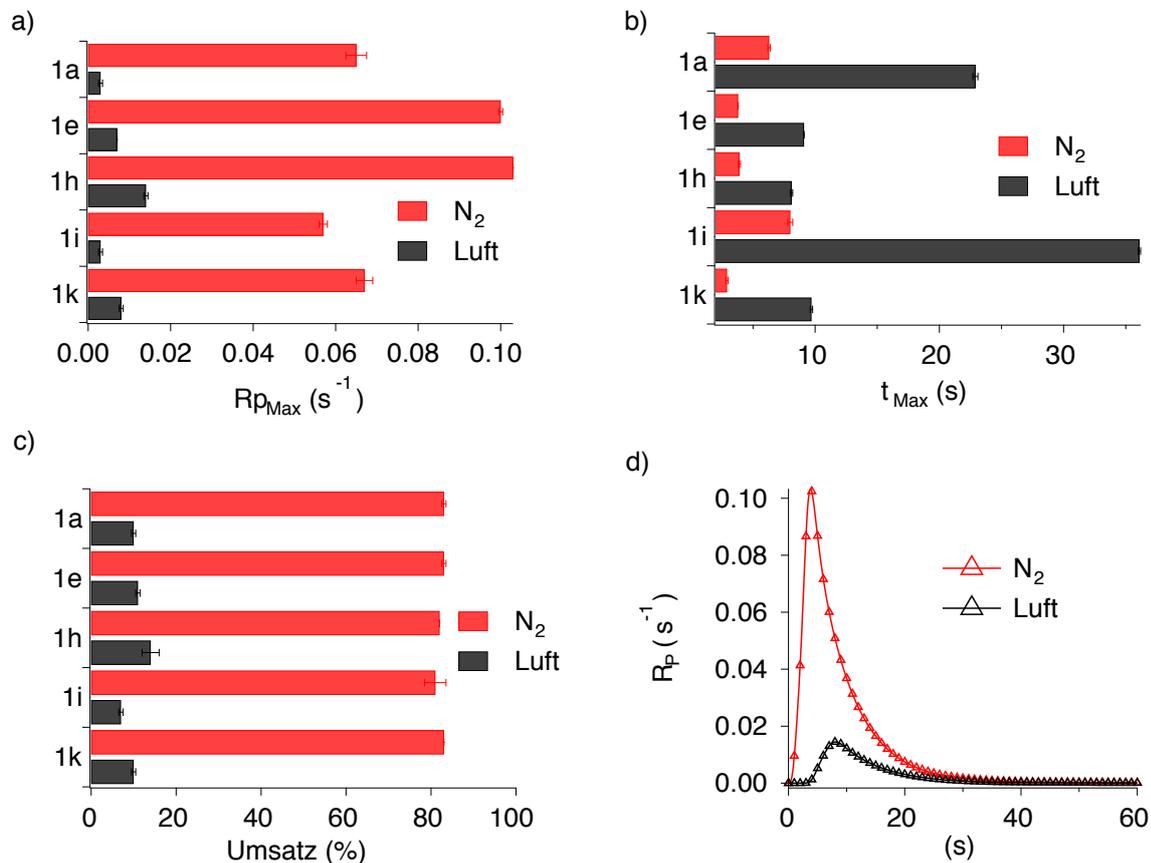


Abbildung 90: Zusammenfassung der **a)** maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, **b)** Werte für t_{Max} , **c)** erzielten Umsätze bei Verwendung der HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** sowie **d)** die zeitliche Entwicklung von R_p des Systems mit **1h** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas bzw. synthetischer Luft; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Unter dem Einfluss des Sauerstoffs aus der Luft sind die Systeme wesentlich unreaktiver. Es werden bedeutend geringere Polymerisationsgeschwindigkeiten als unter Inertgas erreicht (Abbildung 90a).

Aufgrund der einsetzenden Sauerstoffinhibierung und den damit verbundenen Kettenabbrüchen liegen die erzielten Umsätze bei $< 20\%$ und damit signifikant unter denen, die bei Bestrahlung unter Inertgas erzielt werden (Abbildung 90c). Die unvollständige Polymerisation war auch nach der Bestrahlung an den Proben zu beobachten. Diese waren aufgrund des großen Anteils an nicht umgesetztem Monomer noch sehr klebrig und kaum ausgehärtet. Die sehr viel langsamere Polymerisation ist neben den wesentlich höheren Werten für t_{Max} (Abbildung 90b) auch am Polymerisationsverlauf sichtbar, siehe Abbildung 90d. Die eigentliche Polymerisation startet nicht wie unter Inertgas direkt mit Beginn der Bestrahlung, sondern in dem Beispiel von HABI **1h** erst nach einer Inhibierungsphase von ca.

3 Sekunden. Diese Inhibierungsphase, in der die Abbruchgeschwindigkeit noch höher als die Polymerisationsgeschwindigkeit ist [BHAN 91], ist auch bei den übrigen Systemen klar ersichtlich und je nach Reaktivität unterschiedlich stark ausgeprägt:

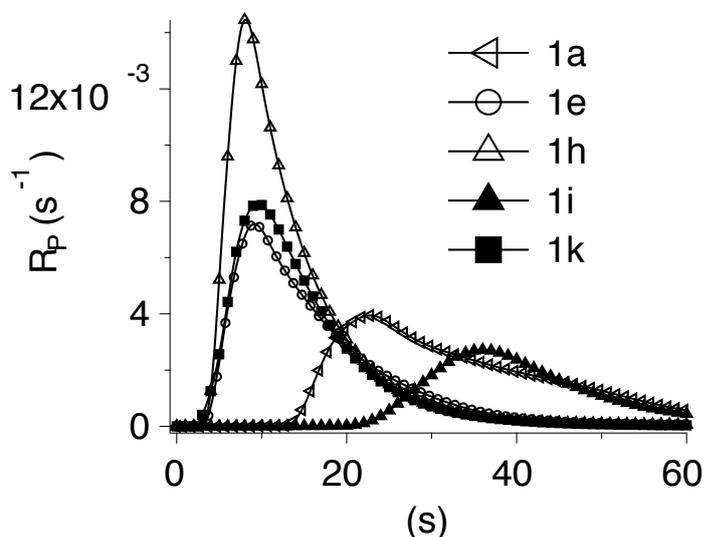


Abbildung 91: Zeitliche Entwicklung von R_p für die HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Luft; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Besonders bei den unreaktiven HABIs **1a** und **1i** ist eine deutliche Inhibierungsphase zu beobachten. Diese Systeme fangen erst nach 15 bzw. 20 Sekunden Bestrahlung an zu polymerisieren. Vor Beginn der Polymerisation werden hier die gebildeten Startradikale vom im Monomer gelösten Sauerstoff abgefangen, wodurch die Polymerisation so lange unterdrückt wird, bis der gelöste Sauerstoff verbraucht ist [BHAN 91]. Die reaktiveren HABIs bilden, u.a. aufgrund der erhöhten Absorption im Emissionsbereich der LED, sehr viel mehr Startradikale, weshalb die Polymerisation hier eher einsetzt. Die wesentlich schnellere Verglasung bei Verwendung dieser HABIs, die auch schon unter Stickstoff beobachtet wurde (Vgl. Werte für t_{Max} in Abbildung 90b) macht sich somit vor allem bei der Polymerisation unter Luft bemerkbar. Hierdurch werden deutlich kürzere Inhibierungsphasen als bei den unreaktiven HABIs **1a** und **1i** beobachtet. Die Reaktivität des HABI-Derivats hat somit einen entscheidenden Einfluss auf das Ausmaß der Sauerstoffinhibierung. Dieser Befund bestätigt vorherige Untersuchungen mit anderen Initiatorsystemen [STUD 03b].

Jedoch ist auch bei den reaktiveren HABIs eine gewisse Inhibierungsphase zu erkennen. Nach Beginn der Polymerisation diffundiert weiterer Sauerstoff ins Monomer nach, weshalb die Polymerisation erheblich langsamer verläuft [BHAN 91, STUD 03a], irgendwann trotz andauernder Bestrahlung zum Erliegen kommt und noch sehr viel Restmonomer verbleibt. Interessanterweise ist die Sauerstoffinhibierung auch beim thermisch instabilen HABI **1k** vor der Bestrahlung festzustellen:

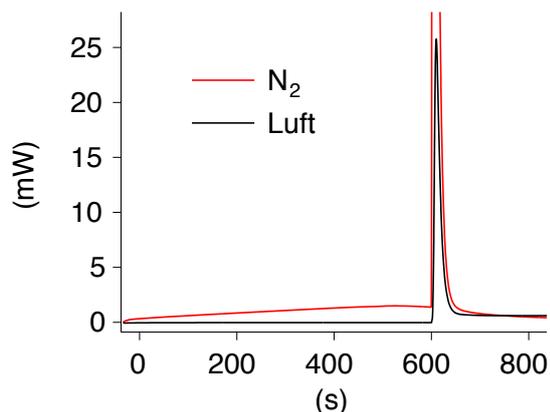


Abbildung 92: Wärmefluss des Systems mit HABI **1k** als Photoinitiator sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** vor Beginn der Bestrahlung unter Inertgas sowie unter synthetischer Luft

Während der thermisch induzierte Zerfall von **1k** unter Stickstoff zu einer Vorpolymerisation führt, ist unter Luft keine Vorpolymerisation des Systems wahrnehmbar. Die wenigen Startradikale, die durch den partiellen Zerfall von **1k** entstehen, werden hier direkt vom Sauerstoff verbraucht und reichen nicht aus, um eine leichte Vorpolymerisation des Systems auszulösen. Das Beispiel von HABI **1k** in Abbildung 92 zeigt auch, dass die Inhibierungsphase hier aufgrund der sehr schnell einsetzenden Polymerisation (Vgl. Werte für t_{Max} in HDDA in Abbildung 82b und Abbildung 90b) nur sehr gering ausgeprägt ist.

Eine Sauerstoffinhibierung ist ebenfalls bei der Bestrahlung der Systeme in **TMPTA** zu sehen. Allerdings ist der Einfluss hier nicht so stark ausgeprägt wie in **HDDA**. Dies führt zu einem konträren Verhalten gegenüber den Beobachtungen unter Inertgas:

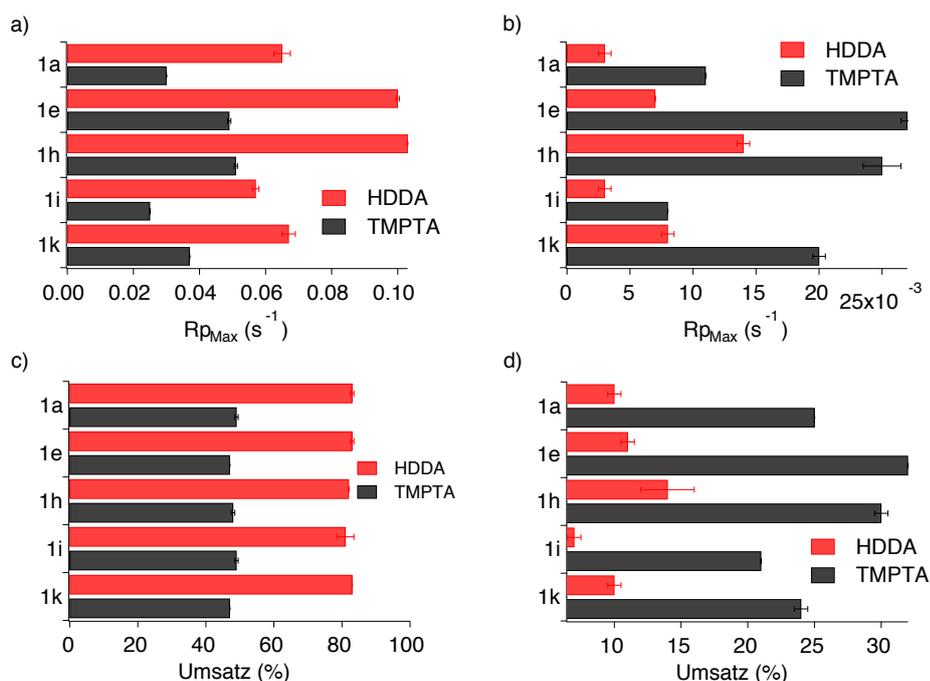


Abbildung 93: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten der Systeme mit den HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** in **HDDA** und **TMPTA** unter **a)** Inertgas und **b)** Luft sowie die erzielten Umsätze dieser Systeme unter **c)** Inertgas und **d)** Luft bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Unter Stickstoff sind die Systeme in HDDA sehr viel reaktiver als in TPMTA (Vgl. Abbildung 93a und c). Unter dem Einfluss des Sauerstoffs aus der Luft hingegen verhält es sich genau umgekehrt (Vgl. Abbildung 93b und d). Die Sauerstoffinhibierung macht sich demnach in HDDA sehr viel stärker bemerkbar als in TPMTA, was vor allem anhand des Reaktionsverlaufs deutlich zu erkennen ist:

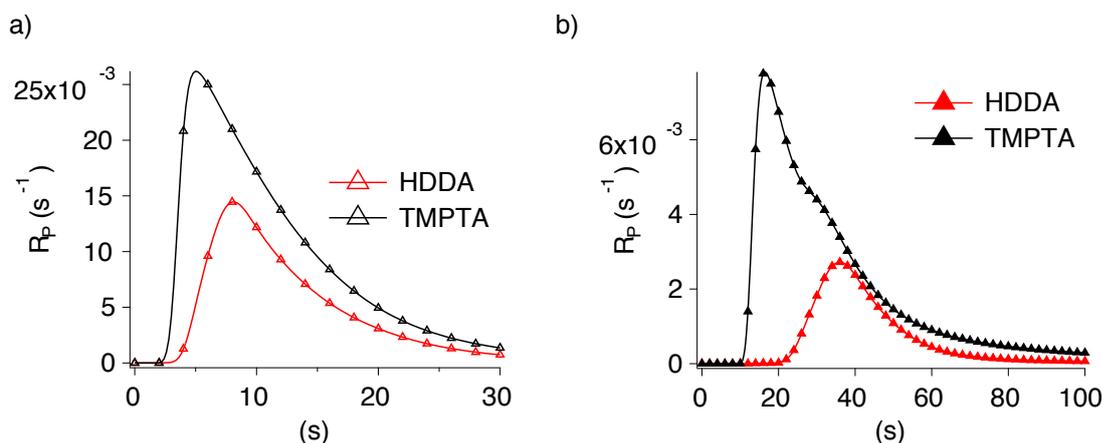


Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeiten der Systeme mit a) **1h** und b) **1i** in **HDDA** und **TMPTA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Luft; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**

Gründe für diese Beobachtung sind sowohl die höhere Viskosität [ANDR 01, STUD 03a] des TMPTA im Vergleich zu HDDA als auch die sehr viel schneller einsetzende Polymerisation in TMPTA [FENG 09].

Aufgrund der höheren Doppelbindungskonzentration wird hier, besonders an der Oberfläche der Probe, schneller ein Netzwerk aufgebaut. In Kombination mit der höheren Viskosität führt dieser Effekt dazu, dass weniger Sauerstoff aus der Luft nachdiffundieren kann als in HDDA. Hierdurch werden höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten und Umsätze erreicht, da die Polymerisation erst zu einem späteren Zeitpunkt zum Erliegen kommt. Dennoch sind auch die Proben mit TMPTA nach Bestrahlung noch größtenteils flüssig, da es auch hier, wenn auch erst später, zu Kettenabbrüchen durch den Einfluss des Sauerstoffs kommt und somit Restmonomer in der Probe verbleibt. Der Einfluss der höheren Viskosität ist trotzdem klar ersichtlich, auch anhand der kürzeren Inhibierungsphasen in TMPTA. Die höhere Viskosität reduziert die Sauerstoffdiffusion auch schon vor Einsetzen der Polymerisation, so dass weniger Sauerstoff im Monomer gelöst ist, dieser schneller verbraucht wird und die Polymerisation zu einem früheren Zeitpunkt startet.

Anhand von Vergleichsmessungen mit kommerziell genutzten Photoinitiatoren wurde die Fähigkeit der HABILs, insbesondere der neu synthetisierten Derivate, als Photoinitiator bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED effektiv eine Polymerisation auszulösen, untersucht. Die Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen der Systeme mit den HABILs **1a-1l** mit

Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in HDDA sind im Vergleich zu den Systemen mit dem kommerziell genutzten Germaniuminitiator Ivocerin® (**2**) sowie den Acylphosphinoxiden Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) in Abbildung 95 zusammengefasst. Die unterschiedlichen Polymerisationsverläufe sind anhand einiger Beispiele in Abbildung 96 dargestellt:

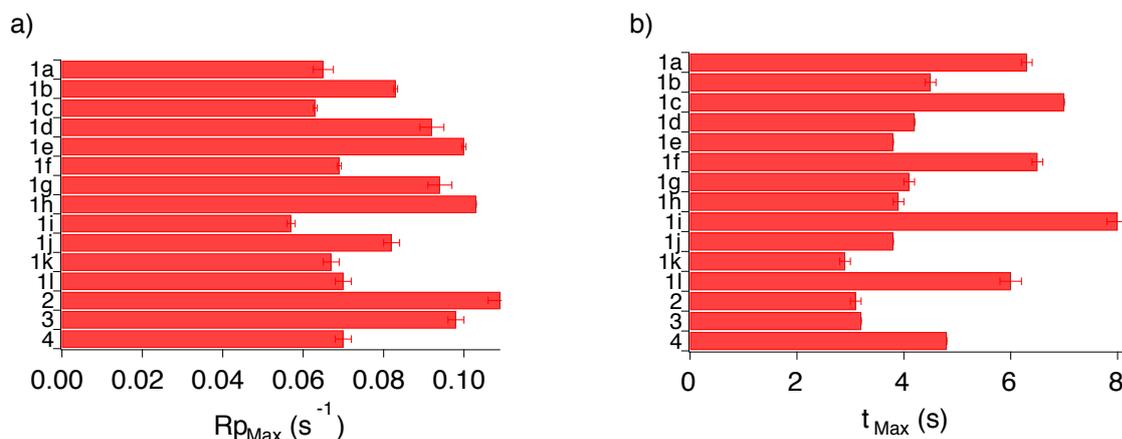


Abbildung 95: a) Zusammenfassung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie b) der Werte für t_{Max} für die Systeme mit den HABIs **1a-1l** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas

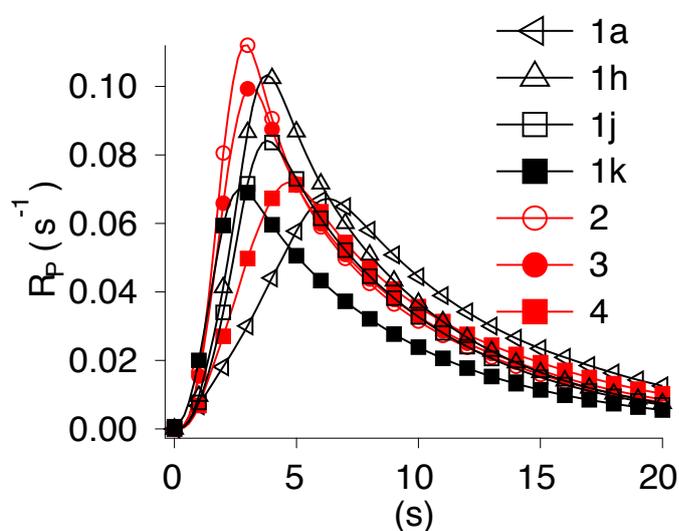


Abbildung 96: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1a, 1h, 1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas

Die Reaktivität des Bisacylphosphinoxids Irgacure® 819 (**3**) ist deutlich höher als jene des Monoacylphosphinoxids Irgacure® TPO-L (**4**). Das zusätzlich generierte Benzoylradikal bewirkt hier eine Reaktivitätssteigerung. Das kommerziell genutzte HABI-Derivat **1a** sowie das neu synthetisierte **1k** erreichen eine ähnliche maximale Polymerisationsgeschwindigkeit wie Irgacure® TPO-L (**4**), jedoch wird diese bei **1a** etwas später, bei **1k** etwas früher erreicht. Das ebenfalls neu synthetisierte HABI **1j** ist reaktiver als Irgacure® TPO-L.

Reaktivitäten werden jedoch mit den kommerziellen Photoinitiatoren Ivocerin® und Irgacure® 819 sowie den HABI-Derivaten **1d**, **1e**, **1g** und **1h** beobachtet. Insbesondere das neu synthetisierte HABI-Derivat **1h** erweist sich hier als ähnlich reaktiv und stellt somit eine echte Alternative als Photoinitiator für die Strahlenhärtung mit einer 395nm-LED zu den industriell genutzten Verbindungen **2** und **3** dar.

Bzgl. der erzielten Umsätze nach 10 Minuten Bestrahlung sind keine großen Unterschiede festzustellen. Mit allen Systemen werden Doppelbindungsumsätze von 81-85% erreicht.

Aufgrund der erhöhten Absorption einiger, insbesondere der neu synthetisierten, HABI-Derivate bis in den sichtbaren Bereich hinein sollte die Fähigkeit dieser Verbindungen überprüft werden, als Photoinitiatoren in diesem Wellenlängenbereich zu fungieren. Hierzu wurden Photopolymerisationen dieser Systeme sowie der kommerziellen Photoinitiatoren **2-4** mit der Photo-DSC bei Bestrahlung mit zwei weiteren LEDs untersucht, die ihr Emissionsmaximum bei 470 bzw. 525nm aufweisen und somit im sichtbaren Bereich emittieren. Die Absorptionsspektren der untersuchten Photoinitiatoren sowie die Emissionsspektren der LEDs sind in Abbildung 97 zusammengefasst:

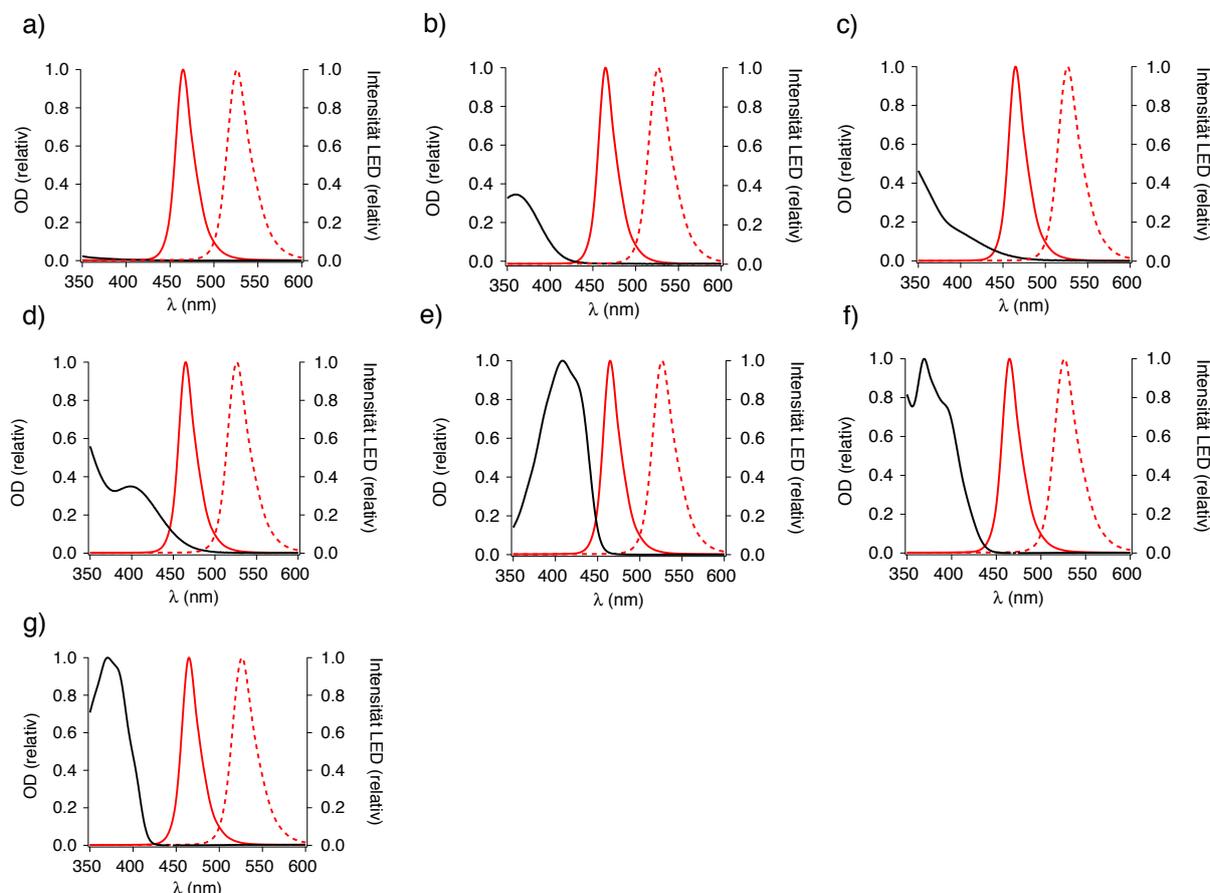


Abbildung 97: Emissionsspektren (normiert) der 470nm-LED (rote Kurve) und 525nm-LED (rote gestrichelte Kurve) sowie die normierten UV-VIS-Spektren (schwarze Kurve) von **a)** HABI **1a**, **b)** HABI **1h**, **c)** HABI **1j**, **d)** HABI **1k**, **e)** Ivocerin®, **f)** Irgacure® 819 und **g)** Irgacure® TPO-L in Acetonitril

Im Emissionsbereich der 470nm-LED weisen Ivocerin® sowie die HABIs **1j** und vor allem **1k** eine wesentlich höhere Absorption auf als die übrigen Photoinitiatoren. Irgacure® 819, Irgacure® TPO-L und die HABIs **1a** und **1h** absorbieren kaum noch in diesem Wellenlängenbereich. Aufgrund seiner industriellen Bedeutung sollte HABI **1a** dennoch mit untersucht werden. Die Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen sind in Abbildung 98 anhand der Polymerisationsverläufe sowie in Abbildung 99 zusammengefasst:

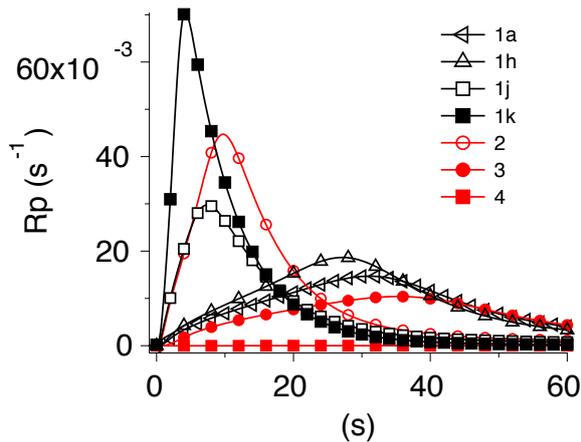


Abbildung 98: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1h**, **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) bei Bestrahlung mit einer 470nm-LED unter Inertgas

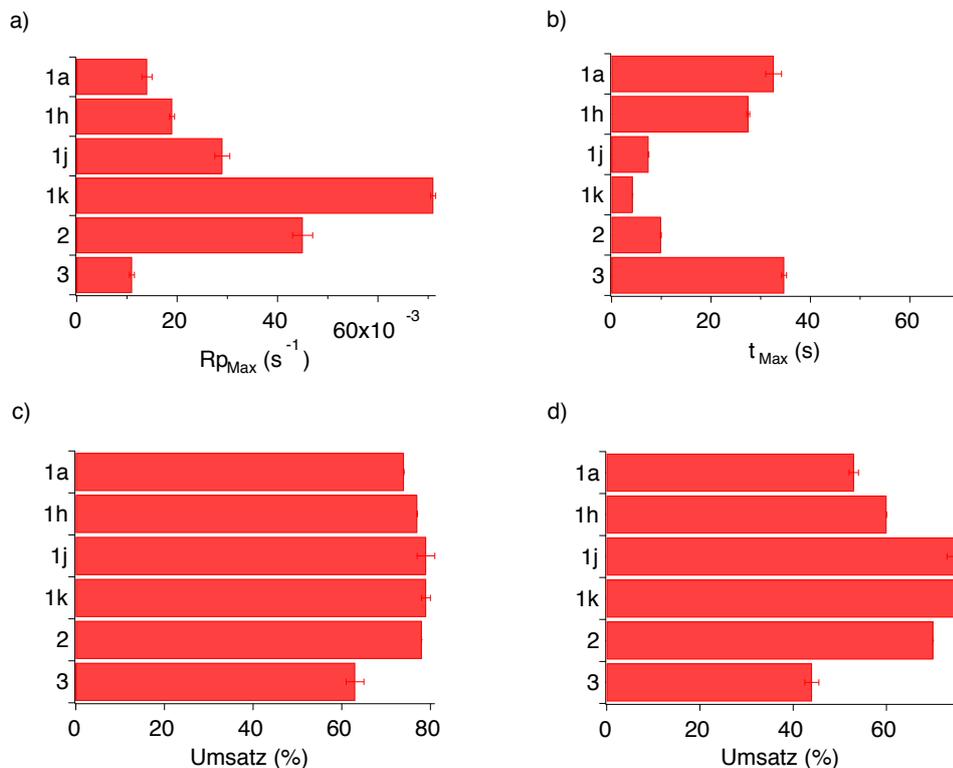


Abbildung 99: Zusammenfassung der a) maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, b) Werte für t_{Max} sowie der erzielten Umsätze nach c) 10 Minuten und d) 1 Minute Bestrahlung mit einer 470nm-LED unter Inertgas für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1h**, **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**) und Irgacure® 819 (**3**)

Generell verlaufen die Photopolymerisationen bei Bestrahlung mit der 470nm-LED deutlich langsamer als mit der 395nm-LED, was insbesondere anhand der Werte für $R_{p\text{Max}}$ sowie t_{Max} zu erkennen ist (Vgl. Abbildung 82 und Abbildung 99). Bei dem System mit dem kommerziellen Monoacylphosphinoxid Irgacure® TPO-L war keinerlei Polymerisation feststellbar. HABI-Derivat **1a** hingegen löste, trotz ähnlich geringer Überlappung der Absorption mit dem Emissionsbereich der 470nm-LED, eine Polymerisation aus. Nach 10 Minuten Bestrahlung waren 74% der Doppelbindungen umgesetzt. Allerdings ist die Reaktivität dieses Systems sehr gering, was anhand der Umsätze nach 1 Minute (Abbildung 99d), vor allem aber an der sehr niedrigen maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit (Abbildung 99a), dem hohen Wert für t_{Max} (Abbildung 99b) und dem daraus resultierenden langsamen Polymerisationsverlauf (Abbildung 98) zu erkennen ist. Dennoch ist dieses System reaktiver als jenes mit Irgacure® 819, welches bei Verwendung der 395nm-LED noch eine wesentlich höhere Reaktivität zeigte. Hier hingegen werden nach 10 Minuten Bestrahlung nur noch 63% der Doppelbindungen umgesetzt. Auch HABI **1h** ist hier etwas reaktiver. Die deutlich höhere Reaktivität von **1h** im Vergleich zu **1a**, die bei Verwendung der 395nm-LED beobachtet wurde, ist bei Bestrahlung mit der 470nm-LED nicht mehr zu beobachten. Ein Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Absorption im Emissionsbereich der LED hier nicht merklich höher ist. Bei Ivocerin® sowie den neu synthetisierten HABIs **1j** und **1k** hingegen ist der Einfluss der stärkeren Absorption deutlich sichtbar. Diese Systeme zeigen eine erheblich höhere Reaktivität. Vor allem HABI **1k** initiiert im Vergleich zu den übrigen untersuchten Systemen eine effektive und schnelle Photopolymerisation bei Bestrahlung mit der 470nm-LED.

Aufgrund der Ergebnisse mit der 470nm-LED sollte mit den HABIs **1j** und **1k** sowie Ivocerin® zusätzlich die Möglichkeit untersucht werden, noch weiter im sichtbaren Bereich eine Photopolymerisation auszulösen. Hierzu wurden die Proben mit einer 525nm-LED bestrahlt und der Reaktionsverlauf mit Hilfe der Photo-DSC untersucht:

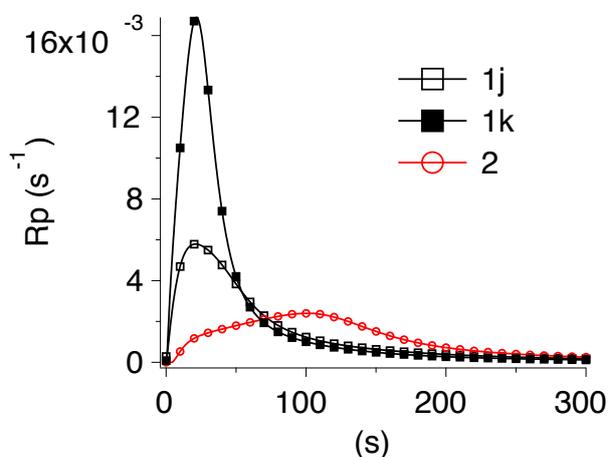


Abbildung 100: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu dem kommerziell genutzten Photoinitiator Ivocerin® (**2**) bei Bestrahlung mit einer 525nm-LED unter Inertgas

Trotz vergleichbarer, sehr geringer Überlappung der Absorption mit der Emission der 525nm-LED (Vgl. Abbildung 97) ist mit den beiden neu synthetisierten HABI-Derivate **1j** und vor allem **1k** als Photoinitiatoren eine wesentlich effektivere Polymerisation als mit Ivocerin® in diesem Wellenlängenbereich zu erreichen. Die erzielten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten liegen bei Verwendung der HABIs **1j** und insbesondere bei HABI **1k** signifikant höher und werden schon nach 21 Sekunden erreicht, wohingegen das System mit Ivocerin® sehr viel langsamer polymerisiert und $R_{p_{\text{Max}}}$ erst nach 102 Sekunden erreicht. Sehr deutlich macht sich die effektivere Photopolymerisation mit dem neu synthetisierten HABI-Derivat **1k** auch bei den erzielten Umsätzen. Nach zehnminütiger Bestrahlung sind hier 75% der acrylischen Doppelbindungen umgesetzt, wohingegen das System mit Ivocerin® nur 39% Umsatz erreicht.

Die neu synthetisierten HABI-Derivate **1j** und vor allem **1k** sind somit aufgrund ihres Absorptionsverhaltens geeignete und im Vergleich zum industriell genutzten Ivocerin® reaktivere Photoinitiatoren, um mit LEDs als alternative Lichtquelle im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums effektiv Photopolymerisationen zu initiieren.

4.3. Reversibler Polymeraufbau und Polymerabbau

HABI-Derivat **1l** besitzt im Gegensatz zu den übrigen HABIs eine reaktive Gruppe. Über die endständige Hydroxylgruppe ist es möglich, die Verbindung chemisch in ein Polymernetzwerk einzubauen und so eine Möglichkeit zu generieren, das entstehende Polymer durch Bestrahlung reversibel zu depolymerisieren. Im Unterschied zu vorherigen Arbeiten zu diesem Thema [AHN 17] [IWAM 13] wurde im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Ansatz bei der Herstellung sowie der chemischen Natur des Polymernetzwerks gewählt. So wurde hier zunächst das HABI-Derivat **1l** synthetisiert, um es im Nachhinein chemisch in ein Polyurethan-Netzwerk einzubauen.

4.3.1. Synthese von Materialien auf der Basis von Hexaarylbiimidazolen für reversiblen Polymeraufbau und Polymerabbau

Zum Aufbau des Polyurethan-Grundgerüsts dienen das OH-funktionelle Acrylat Macrynal SM515 sowie das aliphatische HDI-Trimerisat Desmodur N3300. Die jeweiligen Mengen der beiden Bindemittel wurden bei der Nullprobe ohne HABI so gewählt, dass das Verhältnis von NCO- zu OH-Gruppen 1:1 betrug. Diese Probe diente als Referenz. Zum Herstellen des depolymerisierbaren Polymers wurde ein bestimmter Teil der OH-Gruppen des Acrylats durch die OH-Gruppen des HABI-Derivats **1l** ausgetauscht. Der Anteil an Macrynal SM515 in der

Rezeptur wurde dementsprechend reduziert. Um den fehlenden Anteil an Butylacetat aus dem Macrynal SM515 zu berücksichtigen, wurde die Differenz bei den Proben mit HABI im Nachhinein dazugegeben. Das HABI-Derivat **1I** wurde so über seine freien Hydroxylgruppen in das Polyurethan-Netzwerk eingebaut. Um das pulverförmige HABI einzuarbeiten, wurde es zuvor in ein wenig Dichlormethan gelöst. Da die Proben bei 40°C vernetzt werden sollten, wurde eine 1%ige DBTL-Lösung als Katalysator verwendet. Es wurden Proben mit variierenden Anteilen an HABI **1I** hergestellt. Die verschiedenen Anteile an HABI sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Der Prozentsatz bezieht sich dabei auf den molaren Anteil der OH-Gruppen, die durch die HABI-Moleküle, bezogen auf die gesamte Stoffmenge an OH-Gruppen, in die Rezeptur eingebracht werden. Anhand der Proben 1 und 4 sind die Rezepturen zur Herstellung der depolymerisierbaren Polymere beispielhaft in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 10: Prozentuale Anteile an HABI bezogen auf den molaren Anteil an Hydroxyl-Gruppen

Probe	Anteil HABI (%)
1	0
2	5
3	10
4	30

Tabelle 11: Rezepturen der Proben 1 und 4 als Beispielrezepturen zur Herstellung der depolymerisierbaren Polymerfilme

Rohstoff	Probe 1	Probe 4
Desmodur N3300	498,58 mg (2,595 mmol NCO)	497,81 mg (2,595 mmol NCO)
Macrynal SM515	1384,01 mg (2,595 mmol OH)	970,37 mg (1,817 mmol OH)
Dichlormethan	500 µl	500 µl
DBTL-Lösung	20 µl	20 µl
Butylacetat	-	142 µl
HABI 1I	-	346,96 mg (0,778 mmol OH)

Die flüssigen Proben wurden wie in 3.3.2. beschrieben auf Kunststoff-Platten appliziert, um nach der Vernetzung freie Filme zu erzeugen. Anhand von DSC-Messungen wurden die Glasübergangstemperaturen der so erzeugten Polymere bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst:

Tabelle 12: Durch DSC-Messungen ermittelte Glasübergangstemperaturen (T_g) der freien Filme der Proben 1-4

Probe	T_g (°C)
1	46
2	45
3	45
4	42

Durch das ins Netzwerk eingebaute HABI-Derivat **11** wird die Glasübergangstemperatur des entstandenen Polyurethan-Netzwerks kaum beeinflusst. Tendenziell nimmt die T_g mit zunehmender Menge HABI leicht ab.

4.3.2. Photochemische Eigenschaften des lichtsensiblen Polymerfilms

Die Absorptionsspektren der Referenz (Probe 1) sowie der Polymerfilme der Probe 3 vor und nach Bestrahlung sind in Abbildung 101 dargestellt:

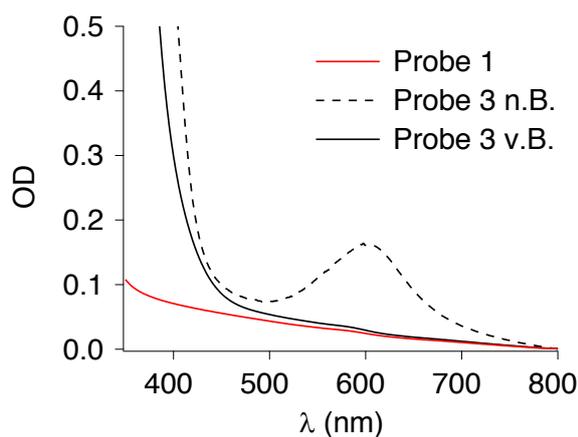


Abbildung 101: UV-VIS-Spektren der freien Filme der Referenz (Probe 1) sowie der Probe 3 vor (v.B.) und nach Bestrahlung (n.B.)

Die erhöhte Absorption der unbestrahlten Probe 3 ab ca. 400nm im Vergleich zur Referenz wird durch die Absorption des im Netzwerk eingebauten HABI-Derivats **11** verursacht. Nach Bestrahlung weist der Film der Probe 3 eine neue Absorptionsbande mit einem

Absorptionsmaximum bei 604nm auf. Die Form und Lage dieser Bande entspricht derjenigen der Radikale I in Lösung (Vgl. Abbildung 39) mit einer leicht bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Bei Bestrahlung des freien Films tritt die schon zuvor in Lösung beobachtete charakteristische Blaufärbung durch Bildung der Lophylradikale I auf. Zudem erweicht das Polymer bei Bestrahlung sichtbar. Um diese Erweichung messtechnisch zu erfassen, wurden DMA-Messungen der freien Filme bei Bestrahlung durchgeführt.

4.3.3. Änderung der mechanischen Eigenschaften des lichtsensiblen Polymerfilms bei Bestrahlung

Anhand von DMA-Messungen wurde die zeitliche Entwicklung des Speichermoduls E' als Maß für die Härte der lichtsensiblen Polymerfilme bei Bestrahlung verfolgt. Die Ergebnisse der DMA-Messungen der Proben 1, 2 und 4 sind in Abbildung 102 dargestellt:

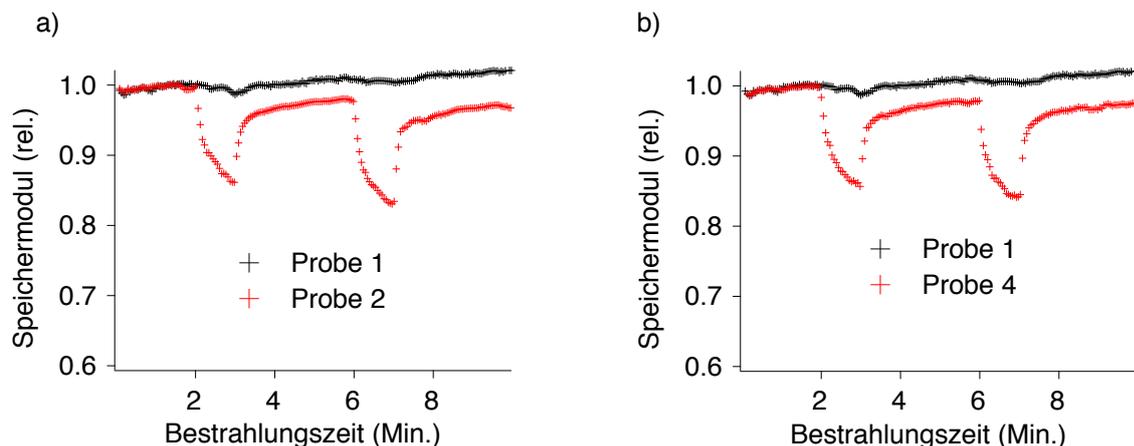


Abbildung 102: Entwicklung des Speichermoduls (relativ) der freien Filme von **a)** Probe 2 sowie **b)** Probe 4 bei temporärer Bestrahlung (320-390nm) zu bestimmten Zeitpunkten im Vergleich zu Probe 1

Mit einsetzen der Bestrahlung bei $t=2$ Min. ist ein eindeutiges Erweichen der Proben 2 und 4 zu erkennen. Während der 1-minütigen Bestrahlung nimmt der Speichermodul des Polymerfilms deutlich ab. Durch die eingestrahltten Photonen spalten die HABI-Moleküle in Radikale, wodurch das Netzwerk an den Punkten, an denen diese Moleküle eingebaut sind, depolymerisiert und dementsprechend erweicht. Die eingesetzte Menge an HABI hat hierbei keinen wesentlichen Einfluss auf das Ausmaß der Abnahme. Sowohl bei Probe 2 (5% HABI) als auch bei Probe 4 (30% HABI) nimmt der Speichermodul bei der ersten Bestrahlung um 15% ab. Eine Steigerung des HABI-Anteils über 5% führt somit zu keiner weiteren Abnahme des Speichermoduls. Ein Grund für diesen Befund ist die Tatsache, dass die Filme im Emissionsbereich der UV-Lampe eine recht hohe optische Dichte aufweisen:

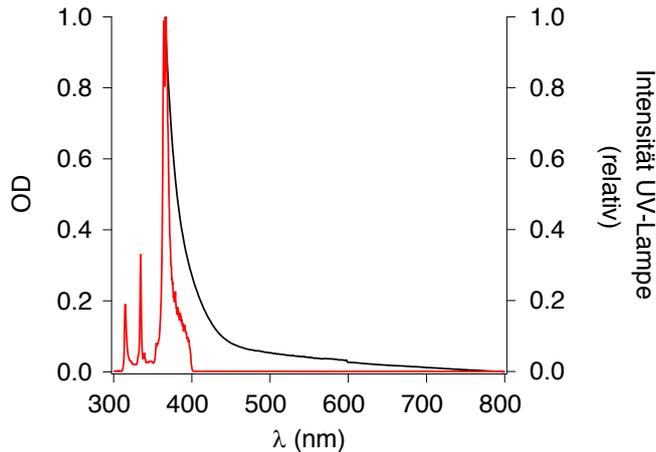


Abbildung 103: Absorptionsspektrum des freien Films von Probe 3 (schwarze Kurve) sowie normiertes Emissionsspektrum der zur Bestrahlung verwendeten Quecksilberdampf Lampe (rote Kurve)

Probe 3 mit 10% HABI besitzt am Emissionsmaximum der UV-Lampe bereits eine OD von 1. Der größte Teil der emittierten Photonen wird somit schon in den oberen Schichten des freien Films absorbiert und steht nicht mehr für eine lichtinduzierte Depolymerisation im gesamten Polymer zur Verfügung. Ein solcher Sättigungseffekt wurde auch schon in lichtinduzierten shape-memory Polymeren festgestellt [LEND 05].

Nach Ende der ersten Bestrahlung steigt der Speichermodul wieder unmittelbar an. Da die Radikale im Vergleich zu den bestrahlten Lösungen aus Kapitel 4.1.4. trotz partieller Depolymerisierung immer noch in einem relativ starren Polymernetzwerk eingebettet sind, erfolgt die Rekombination sehr viel schneller als in Lösung und es kommt zu einem schnellen Anstieg des Speichermoduls, da das Netzwerk durch die Rekombination der zuvor generierten Lophylradikale wieder aufgebaut wird. Es handelt sich bei dem lichtinduzierten Polymerabbau somit um einen reversiblen Prozess. Allerdings erreicht der Speichermodul nach einem sehr schnellen Anstieg nicht ganz seinen ursprünglichen Wert. Die Gründe hierfür werden im nächsten Kapitel erörtert. Ein erneuter Zyklus von Bestrahlung und Dunkelphase führt wieder zur Depolymerisation mit anschließendem Netzwerkaufbau. Der reversible Prozess ist somit mehrmals durchführbar. Parallel zur Entwicklung des Speichermoduls wurde auch die Entwicklung der Temperatur in unmittelbarer Nähe der freien Filme verfolgt, um mögliche thermische Effekte zu erklären:

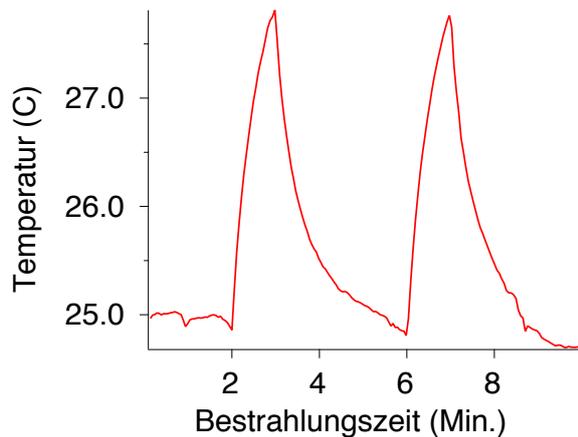


Abbildung 104: Entwicklung der Temperatur der freien Filme von Probe 2 bei temporärer Bestrahlung (320-390nm) zu bestimmten Zeitpunkten

Bei Einsetzen der Bestrahlungen ist ein direkter Anstieg der Temperatur am Polymerfilm zu beobachten. Während der Dunkelphase nimmt diese wieder ab. Der Anstieg ist mit ca. 3°C jedoch sehr moderat und die erreichte Maximaltemperatur von 28°C während der Bestrahlung liegt noch weit unterhalb der T_g der Polymere. Ein thermischer Effekt als Ursache für die Erweichung des Polymers ist somit sehr unwahrscheinlich. Um diesen thermischen Einfluss jedoch auszuschließen, wurden dieselben DMA-Versuche auch mit der Referenz (Probe 1) ohne lichtsensibles HABI-Derivat im Polymernetzwerk durchgeführt (Abbildung 102). Die Probe zeigt keinerlei Reaktion bei Bestrahlung. Der Speichermodul bleibt konstant. Somit ist bei Fehlen des HABIs im Polymernetzwerk keine Erweichung und damit Depolymerisation durch den Stimulus Licht zu erzielen. Die beobachtete Abnahme des Speichermoduls bei den Proben 2-4 ist demnach ein rein photochemischer und kein thermischer Effekt. Die Ergebnisse der DMA-Untersuchungen sind somit ein eindeutiger Beweis dafür, dass das HABI-Derivat **11** chemisch in das Polymernetzwerk eingebaut ist und eine lichtinduzierte, reversible Depolymerisation der erzeugten Polyurethan-Netzwerke ermöglicht. Dieser Effekt ist schon mit einer geringen Menge von 3 Gewichts-% HABI bezogen auf die eingesetzten Bindemittel zu erzielen (Probe 2).

4.3.4. Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf das Rekombinationsverhalten des lichtsensiblen Polymerfilms

Der unvollständige Rückgang des Speichermoduls bei den DMA-Messungen war auch optisch zu beobachten. Die bestrahlten Polymerfilme behielten am Ende der Messung eine gewisse Restfärbung durch generierte Lophylradikale. Erst nach Erwärmen der Filme verschwand die Blaufärbung komplett. Eine mögliche Ursache dieser Beobachtungen sind restliche, im Polymerfilm eingefrorene Radikale aufgrund der sehr schnellen lokalen Rekombination und dem damit verbundenen schnellen Wiederaufbau des Polymernetzwerks. Durch die nun

verringerte Mobilität der Radikale können diese nicht zu 100% rekombinieren, was die Blaufärbung und den unvollständigen Netzwerkaufbau erklären würde. Erst die Erwärmung sorgt für eine bestimmte Erweichung des Polymers, wodurch die Polymerketten und damit die restlichen Radikale mobiler werden und rekombinieren können. Um diesen Zusammenhang zwischen Temperatur und Vollständigkeit der Radikalrekombination zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein temperierbarer Probenhalter für Polymerfilme angefertigt (siehe Kapitel 3.3.5.), der eine zeitaufgelöste, spektroskopische Erfassung der Radikalbildung bei gleichzeitiger Bestrahlung sowie deren Rekombination innerhalb des Polymerfilms bei variierenden Temperaturen ermöglichte. Abbildung 105 zeigt die zeitliche Entwicklung der optischen Dichte am Absorptionsmaximum der Radikale I im freien Film der Probe 2 während der Bestrahlung sowie während der anschließenden Dunkelphase bei unterschiedlichen Temperaturen:

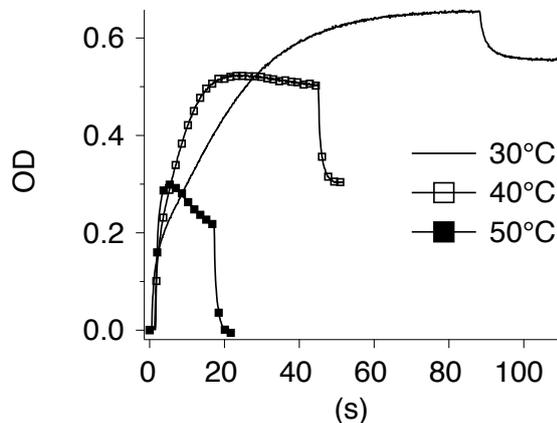


Abbildung 105: Zeitliche Entwicklung der optischen Dichte am Absorptionsmaximum der Radikale I im freien Film der Probe 2 während der Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (320-390nm) und der anschließenden Dunkelphase bei unterschiedlichen Temperaturen

Mit Beginn der Bestrahlung ist ein direkter Anstieg der OD aufgrund der generierten Lophylradikale im freien Film zu beobachten. Bei 30° wird nach ca. 90s ein Gleichgewicht erreicht. Bei Abschalten der Bestrahlung nimmt die OD durch die Rekombination der Lophylradikale schlagartig ab, verbleibt danach allerdings aufgrund der damit verbundenen Netzwerkbildung und nun verringerten Mobilität der Radikale auf einem recht hohen Wert. Bei 40°C erfolgt die Radikalbildung schneller, kommt allerdings auch eher zum Erliegen. Grund hierfür ist die schnellere Rekombination durch die erhöhte Mobilität, die parallel zur Radikalbildung abläuft und diese teilweise überlagert. Die erhöhte Mobilität der Radikale führt auch dazu, dass die OD bei Bestrahlungsstopp hier stärker abfällt als bei 30°C. Wird die Temperatur weiter auf 50°C erhöht, so macht sich die weitere Zunahme der Mobilität noch stärker bemerkbar. Die erzielte OD liegt nun noch niedriger und nimmt nach einem anfänglichen starken Anstieg trotz weiterer Bestrahlung wieder leicht ab. Hier wird die Radikalbildung durch die parallel ablaufende Rekombination stark überlagert. Dieser Effekt,

der in Lösung nicht zu beobachten war, ist durch die sehr viel schnellere Rekombination innerhalb des Polymers zu erklären. Eine Diffusion wie in Lösung ist hier kaum möglich, da die Radikale immer noch chemisch an die Polymerketten gebunden und so Teil des Netzwerks sind. Die Rekombination kann somit nur sehr lokal begrenzt stattfinden und verläuft dementsprechend sehr viel schneller.

Am stärksten macht sich die erhöhte Kettenmobilität bei 50°C jedoch bei der Rekombination während der Dunkelphase bemerkbar. Im Unterschied zu den Rekombinationen bei 30°C und 40°C findet diese nun vollständig statt. Die OD geht innerhalb von 3 Sekunden wieder auf 0 zurück, d.h. nach wenigen Sekunden sind keine Lophylradikale mehr im Polymerfilm vorhanden. Die bei Bestrahlung generierten Radikale haben somit zu 100% rekombiniert und das zuvor vorhandene Polymernetzwerk wurde wieder komplett aufgebaut. Es handelt sich folglich um einen vollständig reversiblen Prozess.

Interessant sind diese Ergebnisse vor allem unter Beachtung der Glasübergangstemperatur des Polymers, welche bei 45°C liegt. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist nur eine unvollständige Reversibilität der lichtinduzierten Depolymerisation zu beobachten. Bei Stoppen der Bestrahlung wird durch die sehr schnelle Rekombination jedoch auch hier in kurzer Zeit wieder ein Netzwerk aufgebaut, wodurch das System verglast und die restlichen Radikale aufgrund der nun sehr beschränkten Beweglichkeit eingefroren sind. Erst oberhalb der T_g ist eine ausreichende Kettenmobilität gewährleistet, so dass auch die restlichen Radikale rekombinieren können und eine vollständige Reversibilität beobachtet wird.

4.3.5. Photo-DSC-Untersuchungen zur Erzeugung von Radikalen auf der Oberfläche des lichtsensiblen Polymerfilms bei Bestrahlung

Aufgrund der Radikalgenerierung im Polyurethan-Netzwerk bei Bestrahlung sollte es prinzipiell möglich sein, eine Polymerisation auf der Oberfläche des HABI-haltigen Polymerfilms photonisch zu initiieren. Diese Möglichkeit wurde mit Hilfe von Photo-DSC-Messungen untersucht. Hierzu wurden geringe Mengen der freien Filme der Proben 1, 2 und 4 ausgeschnitten und im DSC-Tiegel mit einer geringen Menge Monomer (HDDA) überschichtet, in dem zusätzlich Mercaptoverbindung **5a** gelöst war. Die so angefertigten Proben wurden mit einer 395nm-LED bestrahlt:

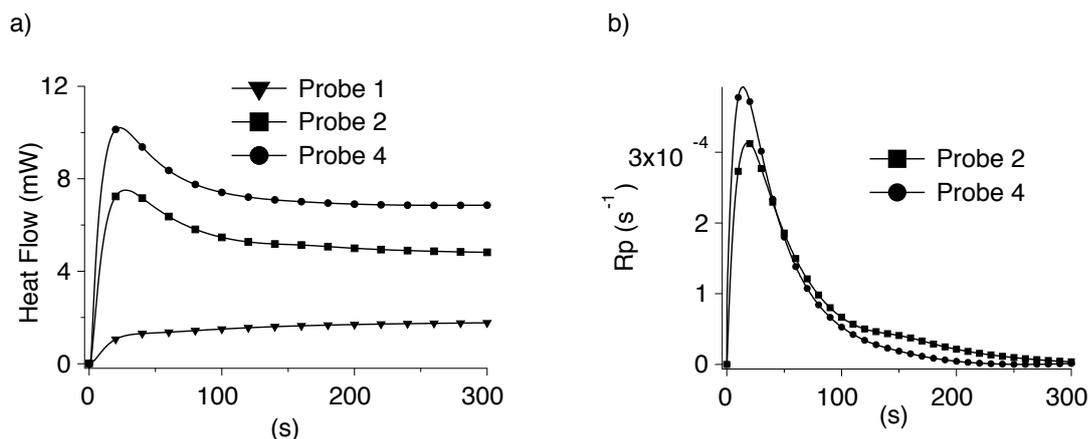


Abbildung 106: Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen der mit **HDDA** und darin gelöstem Co-Initiator **5a** überschichteten freien Filme der Proben 1, 2 und 4 bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED anhand der **a)** beobachteten Wärmeflüsse in mW sowie **b)** der daraus berechneten Polymerisationsgeschwindigkeiten bei den Proben 2 und 4 nach Korrektur der Basislinie

Bei der Referenz ohne chemisch eingebundenes HABI-Derivat war bei Bestrahlung keine Polymerisation festzustellen (Probe 1 in Abbildung 106a). Der beobachtete, sehr geringe und nahezu konstante Wärmefluss rührt von der Eigenabsorption der Probe. Bei Bestrahlung der beiden Proben mit HABI-Derivat **11** im Polymernetzwerk hingegen wurde eine Polymerisation ausgelöst (Probe 2 und 4 in Abbildung 106a). Die daraus berechneten Polymerisationsgeschwindigkeiten nach Abzug der auch hier beobachteten Eigenabsorption der Proben sind in Abbildung 106b dargestellt. Aufgrund des im Polymer enthaltenen HABIs ist die Eigenabsorption bei Probe 2 und 4 größer als bei Probe 1. Im Vergleich zu den DMA-Messungen bewirkt der erhöhte HABI-Anteil in Probe 4 im Vergleich zu Probe 2 hier eine höhere maximale Polymerisationsgeschwindigkeit, da hier nur Prozesse untersucht werden, die auf der Oberfläche des Polymers ausgelöst werden. Der zuvor beobachtete Sättigungseffekt durch die hohe optische Dichte der freien Filme ist somit nicht erkennbar.

Die so erzielten Doppelbindungsumsätze bei Probe 2 und 4 lagen bei 12%. Die Ergebnisse der Photo-DSC waren auch an den Proben nach Bestrahlung zu beobachten. Während die Mischung aus Monomer und Mercaptoverbindung **5a** bei Probe 1 noch komplett flüssig war, konnte bei Probe 2 und 4 eine leichte Polymerisation in Form von gelierten Partikeln festgestellt werden.

Diese Befunde zeigen, dass eine Polymerisation auf der Oberfläche der HABI-haltigen Polymere durch Bestrahlung initiiert werden kann. Sie sind zudem ein Beweis dafür, dass bei Bestrahlung auch tatsächlich Lophylradikale im Polymerfilm und auf seiner Oberfläche erzeugt werden. Da in der flüssigen Monommischung kein Photoinitiator eingearbeitet ist, müssen die Startradikale im bestrahlten Polymer generiert worden sein. Diese Lophylradikale reagieren mit dem im HDDA gelösten Co-Initiator und lösen so eine Polymerisation des Monomers auf der Oberfläche aus. Bei der Referenz ohne HABI-Derivat im Netzwerk hingegen wurde keine Photopolymerisation festgestellt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Neben der Synthese und Charakterisierung neuartiger, noch nicht beschriebener HABI-Derivate mit erhöhter Absorption im langwelligen UV- sowie sichtbaren Bereich lag der Fokus dieser Arbeit auf einer eingehenden Untersuchung des HABI-Mercapto-Systems bzgl. Photoreaktivitäten und möglicher Einflussgrößen auf diese Reaktivität. Von großem Interesse war hierbei insbesondere die Stabilität der primär generierten Lophylradikale wie auch ein tieferes Verständnis möglicher Mechanismen der anschließenden Wechselwirkung mit den Mercaptoverbindungen.

Anhand der UV-VIS-Spektren diverser bekannter und neu synthetisierter HABI-Derivate konnten strukturelle Einflüsse auf das Absorptionsverhalten näher erörtert werden. So generiert die Einführung von zwei Methoxy-Gruppen in m- und p-Stellung des Benzolrings Ar₂ sowie eines Chloratoms in o-Stellung des Benzolrings Ar₃ durch ihren +M-Effekt bei HABI-Derivaten mit elektronenziehenden Gruppen am Benzolring Ar₁ eine zweite Absorptionsbande zwischen ca. 330-420nm und führt damit zu einer deutlich bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums im Vergleich zum industriell weit verbreiteten o-Cl-HABI (**1a**). Eine zusätzliche antiauxochrome Nitro-Gruppe mit –M-Effekt an Ar₁ verstärkt diesen bathochromen Effekt und erhöht zugleich den Extinktionskoeffizienten am Hauptabsorptionsmaximum. Bei diesen HABI-Derivaten ist zudem ein effektives Ausbleichen bei Bestrahlung zu beobachten. Die Einführung eines sehr elektronenreichen Substituenten an Ar₁ durch die Verwendung von Diphenylaminobenzaldehyd bei der Synthese bewirkt durch das sehr ausgeprägte und delokalisierte π -Elektronensystem sowohl einen deutlich bathochromen wie auch hyperchromen Effekt.

Durch die so erhöhte Absorption im langwelligen UV- sowie sichtbaren Bereich konnte mit diesen neuartigen HABI-Derivaten eine effiziente Photopolymerisation bei Bestrahlung mit LEDs erzielt werden, die bei 470nm bzw. 525nm emittieren. Ein Einsatz dieser neuen HABI-Derivate als Photoinitiatoren zur Strahlenhärtung von Systemen, in denen UV-absorbierende Stoffe wie beispielsweise Pigmente, Füllstoffe oder Lichtschutzmittel eingearbeitet sind, ist somit denkbar.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit wurde auf die Untersuchung möglicher zusätzlicher Einflussgrößen auf die Photoreaktivität von HABI-Mercapto-Systemen gelegt. Insbesondere die Rekombinationskinetik der bei Bestrahlung primär generierten Lophylradikale war hier von besonderer Relevanz. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination werden die Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Lophylradikale benötigt. Da diese für die hier untersuchten Verbindungen nicht in der Literatur bekannt waren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten von

Lophylradikalen ausgearbeitet. Diese ermöglicht anhand einer Quantifizierung von Reaktionsprodukten eine indirekte Bestimmung der Radikalkonzentration bei Bestrahlung ohne ESR und macht somit auch Einrichtungen ohne ein solches Equipment die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten von Radikalen zugänglich. Die Extinktionskoeffizienten von neuartigen sowie bekannten Lophylradikalen wurden so erstmals bestimmt und ermöglichten eine quantitative Erfassung der Rekombinationskinetiken anhand der daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten. So konnten tiefe Einblicke in die Rekombination der verschiedenen Lophylradikale gewonnen und anhand sterischer und elektronischer Einflüsse durch strukturelle Unterschiede diskutiert werden. Die verschiedenen Substituenten an den Benzolringen der Lophylradikale beeinflussen die Kinetik der Rekombination drastisch. Die beiden Methoxy-Gruppen an Ar₂ in Verbindung mit dem Chloratom an Ar₃ führen zu einer deutlichen Stabilisierung der Lophylradikale im Vergleich zu den an Ar₂ und Ar₃ unsubstituierten Varianten. Die Stabilisierung ist hier vor allem auf eine stärkere sterische Hinderung der Rekombination zurückzuführen. Elektronische Einflüsse sind hingegen vor allem bei HABI-Derivaten mit einer Nitro-Gruppe an Ar₁ zu beobachten. Diese destabilisiert durch ihren -M-Effekt die Lophylradikale, wodurch diese wesentlich schneller rekombinieren. Durch die neu ermittelten Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale waren ferner Radikalkonzentrationen bei Bestrahlung zugänglich. Hier ist eine eindeutige Korrelation zur Rekombinationskinetik erkennbar. Eine geringe Stabilität der Radikale führt zu niedrigeren Konzentrationen im Gleichgewicht. Die Beobachtung der Rekombination in unterschiedlichen Lösemitteln und Monomeren ermöglichte zusätzliche Rückschlüsse auf den Einfluss des umgebenen Mediums auf die Rekombinationskinetik und insbesondere den Mechanismus der Rekombination. Durch Variation des Mediums einerseits sowie der Temperatur andererseits konnten die Einflüsse der Art des Mediums und der Viskosität getrennt voneinander untersucht werden. Eine eindeutige Korrelation zur dynamischen Viskosität der unterschiedlichen Medien konnte nicht festgestellt werden. Beim Wechsel des Mediums beeinflusst somit nicht nur seine dynamische Viskosität, sondern auch sehr stark seine Struktur die Rekombinationskinetik. Hierbei ist der Einfluss auf die verschiedenen Mechanismen der Rekombination unterschiedlich. Während die Art des Mediums vor allem die Struktur des Lösemittelkäfigs und damit die Rekombination innerhalb des Käfigs beeinflusst, hat eine Viskositätsabnahme bei Temperaturerhöhung überwiegend Einfluss auf den diffusionsabhängigen Anteil der Rekombination außerhalb des Käfigs.

Mittels Photo-DSC-Messungen konnten ferner die Reaktivitäten der verschiedenen HABI-Derivate sowie Mercaptoverbindungen bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Lichtquellen bestimmt werden. Die beobachteten Reaktivitäten bei Verwendung einer konventionellen Quecksilberdampf Lampe mit Cut-off-Filter (320-390nm) waren im Allgemeinen höher als bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED. Dennoch konnte trotz einer teilweise nur sehr geringen

Überlappung mit dem Emissionsbereich der 395nm-LED und merklich niedrigerer Strahlungsintensität dieser Lichtquelle mit allen untersuchten HABI-Derivaten eine effektive Photopolymerisation in diesem Wellenlängenbereich initiiert werden. Jedoch zeigten sich teilweise erhebliche Differenzen im Reaktionsverlauf der verschiedenen Systeme, die sich insbesondere in unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie Zeitpunkten der Verglasung äußerten. Die höchsten Reaktivitäten wurden hier mit jenen HABI-Derivaten erzielt, die eine hohe Absorption im Emissionsbereich der 395nm-LED verbunden mit einem effektiven Ausbleichen bei Bestrahlung aufweisen. Auch die langsame Rekombination und die damit einhergehende Langlebigkeit der bei Bestrahlung dieser HABI-Derivate generierten Lophylradikale wirken sich hier positiv auf die Effektivität der Photopolymerisation aus. Diese Systeme sind ähnlich reaktiv wie die kommerziellen Photoinitiatoren Ivocerin® und Irgacure® 819. Einige der neu synthetisierten HABI-Derivate stellen demnach sehr effiziente Photoinitiatoren dar, um flüssige Beschichtungen mit LEDs als alternative Lichtquellen zu konventionellen Quecksilberdampflampen auch bei geringen Intensitäten photonisch zu härten.

Einen sehr großen Einfluss auf die zu erzielenden Reaktivitäten haben auch die untersuchten Mercaptoverbindungen als Co-Initiatoren. Sehr hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten waren mit den Verbindungen **5a** und **5d** zu erzielen, wohingegen die Verbindung **5c** und insbesondere die lineare Mercaptoverbindung **5i** sehr unreaktive Co-Initiatoren für HABI-Derivate darstellen. Um die Rolle der Wechselwirkung des bimolekularen HABI-Mercapto-Systems näher zu untersuchen, wurden ergänzend zu den Photo-DSC-Messungen Blitzlichtphotolyse-Experimente sowie ¹H-NMR-Messungen der Mercaptoverbindungen durchgeführt. Anhand der Blitzlichtphotolyse-Experimente konnte ermittelt werden, wie schnell die bei Bestrahlung gebildeten Lophylradikale mit den unterschiedlichen Mercaptoverbindungen reagieren. Hier zeigten sich teils drastische Unterschiede bzgl. der Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkung. Allerdings stimmen diese Tendenzen mit den beobachteten Polymerisationsgeschwindigkeiten dieser Systeme nur teilweise überein, so dass hier keine eindeutige Korrelation auszumachen ist. Die ¹H-NMR-Messungen der Mercaptoverbindungen im Monomer bzw. in Lösung gaben zudem Aufschluss über das Tautomerie-Gleichgewicht und somit darüber, ob die Mercaptoverbindung in Thiol- oder Thion-Form im jeweiligen Medium vorliegt. Diese Informationen in Verbindung mit den zuvor beobachteten Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkung zwischen Lophylradikalen und Mercaptoverbindung bzw. der Polymerisationsgeschwindigkeiten sollten Rückschlüsse darauf ermöglichen, ob der Mechanismus der Wechselwirkung auf einer H-Abstraktion oder einem alternativen Mechanismus beruht und welcher Mechanismus eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit begünstigt. Anhand der beobachteten Ergebnisse lässt sich jedoch kein eindeutiger Zusammenhang feststellen. So liegen sowohl sehr reaktive als auch

sehr unreaktive Mercaptoverbindungen im zu polymerisierenden Monomer zu nahezu 100% in Thion-Form vor. Andere sehr unreaktive Verbindungen wiederum bilden ausschließlich die Thiol-Form. Eine eindeutige Korrelation zwischen Tautomerie-Gleichgewicht und Polymerisationsgeschwindigkeit ist somit nicht auszumachen. Vorherige Ergebnisse anderer Untersuchungen [BERD 14] konnten daher nicht auf die hier untersuchten Systeme transferiert werden. Auch in Bezug auf die bei den Blitzlichtphotolyse-Experimenten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und der jeweils vorliegenden Form der Mercaptoverbindung besteht keine eindeutige Korrelation. So liegen sowohl die Verbindung mit der höchsten als auch jene mit der niedrigsten Geschwindigkeitskonstanten zu 100% als Thiol vor. Andere Verbindungen mit sehr hohen sowie niedrigen Geschwindigkeitskonstanten wiederum bilden ausschließlich die Thion-Form. Ein bevorzugter Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Lophylradikal und Mercaptoverbindung ist somit nicht erkennbar. Vielmehr reagieren die Mercaptoverbindungen je nach vorliegender Form unterschiedlich: einige reagieren über eine H-Abstraktion mit den Lophylradikalen wohingegen andere aufgrund der Thion-Form nur über einen alternativen Mechanismus mit den Radikalen wechselwirken können.

Der Austausch des Inertgases durch synthetische Luft bei den Photo-DSC-Messungen ermöglichte zudem die Untersuchung der Sauerstoffinhibierung auf die Photopolymerisation. Hier waren bei allen untersuchten Systemen deutliche Inhibierungsphasen sowie unvollständige Doppelbindungsumsätze durch den Einfluss des molekularen Sauerstoffes aus der Luft zu erkennen. Ferner konnte hier ein positiver Einfluss der höheren dynamischen Viskosität verbunden mit einer schnelleren Vernetzung eines Triacrylats im Vergleich zu einem Diacrylat festgestellt werden. Die Diffusion des Sauerstoffs ins System wurde hier stärker unterbunden.

Neben der Verwendung als Photoinitiator konnte ein HABI-Derivat mit funktionellen Gruppen (11) darüber hinaus erfolgreich chemisch in ein Polymernetzwerk eingebaut werden. Diese Modifikation ermöglichte eine reversible, lokal begrenzte Depolymerisation des Netzwerkes bei Bestrahlung. Durch DMA-Messungen wurde die damit einhergehende Erweichung des Polymers messtechnisch erfasst. Über entsprechende Referenzmessungen konnte bewiesen werden, dass es sich bei der Erweichung um einen rein photonisch induzierten Prozess handelt. Ein thermischer Effekt konnte hier ausgeschlossen werden. Zudem wurden eine eindeutige Abhängigkeit des Grades der Reversibilität der Depolymerisation von der Umgebungstemperatur und ein Zusammenhang zur Glasübergangstemperatur des Polymerfilms festgestellt. Mittels Photo-DSC-Messungen wurde zusätzlich bewiesen, dass bei Bestrahlung des Polymers Radikale an der Oberfläche erzeugt werden, die eine Photopolymerisation einer darüber liegenden flüssigen Beschichtung initiieren können. Da so bei der Formulierung der zu polymerisierenden Schicht auf einen Photoinitiator verzichtet werden kann, ist eine Aushärtung vom Substrat aus möglich. Diese Art der

Photopolymerisation kann unter Umständen Haftungsprobleme reduzieren, da sich die bei Polymerisationen häufig auftretende Spannung so vom Substrat aus nach oben ausdehnen kann und dann nicht in der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung verbleibt. Des Weiteren ist es prinzipiell möglich, die erzeugten Radikale in der Oberfläche des Substrats chemisch in die Beschichtung zu integrieren, was ebenfalls die Haftung verbessert.

Durch eine Reaktion der reaktiven Gruppe des HABI-Derivats **11**, beispielsweise durch Umsetzen mit Acrylsäure, ist es außerdem möglich, Doppelbindungen chemisch an den Photoinitiator zu binden. Dieser kann dann zum Beispiel bei Photopolymerisationen mit in das Polymernetzwerk einpolymerisieren oder schon vorher chemisch an ein Präpolymer gebunden und so als flüssiger Photoinitiator verwendet werden. Beides erhöht deutlich die Migrationsstabilität der Verbindung, wodurch diese Photoinitiatoren beispielsweise bei Beschichtungen im Lebensmittelbereich Anwendung finden könnten.

6. Referenzen

- [AHN 15] Ahn, D.; Sathe, S.S.; Clarkson, B.H.; Scott, T.F., Hexaarylimidazoles as Visible Light Thiol-ene Photoinitiators. *Dental Materials* 2015, 31 (9), 1075-1089
- [AHN 17] Ahn, D.; Zavada, S. R.; Scott, T. F., Rapid, Photomediated Healing of Hexaarylimidazole-Based Covalently Cross-Linked Gels. *Chemistry of Materials*, 2017, 29 (16), 7023-7031
- [ALLE 96] Allen, N.S., Photoinitiators for UV and Visible Curing of Coatings: Mechanisms and Properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996, 100 (1-3), 101-107
- [ALLO 00] Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Kaji, M.; Miyasaka, M., On the Ability of Coumarin Derivatives to Interact with Photoinitiators. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2000, 13 (2), 237-242
- [ALLO 01] Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Kaji, M.; Miyasaka, M.; Hidaka, T., Two and Three Component Photoinitiating Systems Based on Coumarin Derivatives. *Polymer* 2001, 42 (18), 7627-7634
- [ALLO 03] Allonas, X.; Obeid, H.; Fouassier, J.P.; Kaji, M.; Ichihashi, Y.; Murakami, Y., Photochemistry and Polymerization Efficiency of Bis-imidazole Based Photoinitiator Systems. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2003, 16 (1), 123-128
- [ALLO 04] Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Obeid, H.; Kaji, M.; Ichihashi, Y., Mechanistic Analysis of Photopolymerization Reactions in the Presence of HABI/Hydrogen Donor Photoinitiating System. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2004, 17 (1), 35-40
- [AMAM 11] Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K., Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (7), 1660-1663
- [ANDR 97a] Andrzejewska, E.; Lindén, L.-A.; Rabek, J.F., Modeling the Kinetics of Photoinitiated Polymerization of Di(meth)acrylates. *Polymer International* 1997, 42 (2) 179-187
- [ANDR 97b] Andrzejewska, E.; Bogacki, M.B., Monomolecular and Bimolecular Termination in the Polymerization of Di(meth)acrylates. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1997, 198 (5), 1649-1664

- [ANDR 01] Andrzejewska, E., Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers, *Progress in Polymer Science* 2001, 26 (4), 605-665
- [ANSE 94] Anseth, K.S.; Wang, C.M.; Bowman, C.N., Kinetic Evidence of Reaction Diffusion during the Polymerization of Multi(meth)acrylate Monomers. *Macromolecules* 1994, 27 (3) 650-655
- [ANSE 95] Anseth, K.S.; Kline, L.M.; Walker, T.A.; Anderson, K.L.; Bowman, C.N., Reaction Kinetics and Volume Relaxation during Polymerizations of Multiethylene Glycol Dimethacrylates. *Macromolecules* 1995, 28 (7), 2491-2499
- [BALZ 14] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A., *Photochemistry and Photophysics*. Wiley-VCH 2014
- [BAUM 14] Baumann, H.; Ernst, U.; Goetz, M.; Griesbeck, A.; Oelgemöller, M.; Oppenländer, T.; Schlörholz, M.; Strehmel, B., Licht als kleinstes Reagenz und Werkzeug. *Nachrichten aus der Chemie* 2014, 62 (5), 507-512
- [BAUM 66] Baumgaertel, H.; Zimmermann, H., Über Triarylimidazolyle und Triarylimidazol-Farbstoffe. *Chemische Berichte* 1966, 99 (3), 843-849
- [BHAN 91] Bhanu, V.A.; Kishore, K., Role of Oxygen in Polymerization Reactions. *Chemical Reviews* 1991, 91 (2), 99-117
- [BECK 75] Becker, H.G.O., *Einführung in die Photochemie*. 1 ed.; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975
- [BELO 10] Belon, C.; Allonas, X.; Croutxé-Barghorn, C.; Lalevée, J., Overcoming the Oxygen Inhibition of Acrylates: A Study of the Beneficial Effect of Triphenylphosphine. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry* 2010, 48 (11), 2462-2469
- [BERD 13] Berdzinski, S.; Horst, J.; Strassburg, P.; Strehmel, V., Recombination of Lophyl Radicals in Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids. *ChemPhysChem* 2013, 24 (9), 1751-1760
- [BERD 14] Berdzinski, S.; Strehmel, N.; Lindauer, H.; Strehmel, V.; Strehmel, B., Extended Mechanistic Aspects on Photoinitiated Polymerization of 1,6-hexanediol Diacrylate by Hexaaryl-bisimidazoles and Heterocyclic Mercapto Compounds. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2014, 13 (5), 789-798
- [BERD 15] Berdzinski, S.; Strehmel, V.; Strehmel, B., Photogenerated Lophyl Radicals in 1-alkyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2015, 14 (4), 714-725

- [BISW 09] Biswal, D.; Hilt, J.Z., Analysis of Oxygen Inhibition in Photopolymerizations of Hydrogel Micropatterns Using FTIR Imaging. *Macromolecules* 2009, 42 (4), 973-979
- [BREI 09] Breitmaier, G.; Jung, G., *Organische Chemie – Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe*, 6 ed.; Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, 2009, S. 723-754
- [BRÖM 15] Brömme, T.; Oprych, D.; Horst, J.; Pinto, P.S.; Strehmel, B., New Iodonium Salts in NIR Sensitized Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. *RSC Advances* 2015, 5 (86), 69915-69924
- [CARD 76] Cardenas, J.N.; O'Driscoll, K.F., High-Conversion Polymerization. 1. Theory and Application to Methyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1976, 14 (4), 883-897
- [CASP 95] Caspar, J.V.; Khudyakov, I.V.; Turro, N.J.; Weed, G.C., ESR Study of Lophyl Free Radicals in Dry Film. *Macromolecules* 1995, 28 (2), 636-641
- [CESC 71a] Cescon, L.A.; Coraor, G.R.; Dessauer, R.; Silversmith, E.F.; Urban, E.J., Some Properties of Triarylimidazolyl Radicals and Their Dimers. *Journal of Organic Chemistry* 1971, 36 (16), 2262-2267
- [CESC 71b] Cescon, L.A.; Coraor, G.R.; Dessauer, R.; Deutsch, A.S.; Jackson, H.L.; MacLachlan, A.; Marcali, K.; Potrafke, E.M.; Read, R.E.; Silversmith, E.F.; Urban, E.J., Some Reactions of Triarylimidazolyl Free Radicals. *Journal of Organic Chemistry* 1971, 36 (16), 2267-2272
- [CHEN 98] Chen, P.; Li, J.; Quian, Z.; Zheng, D.; Okasaki, T.; Hayami, M., Study on the Photooxidation of a Near-infrared-absorbing Benzothiazolone Cyanine Dye. *Dyes and Pigments* 1998, 37 (3), 213-222
- [CHON 69] Chong, J.S., Oxygen Consumption During Induction Period of a Photopolymerizing System. *Journal of Applied Polymer Science* 1969, 13 (1), 241-247
- [CHUN 04] Chung, C.-M.; Roh, Y.-S.; Cho, S.-Y.; Kim, J.-G., Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (21), 3982-3984
- [COHE 71] Cohen, R.L., Substituent Effects on the Reactivity of Triarylimidazolyl Free Radicals toward Tris(2-methyl-4-diethylaminophenyl)methane. *Journal of Organic Chemistry*, 1971, 36 (16), 2280-2284

- [COLL 02] Colley, C.S.; Grills, D.C.; Besley, N.A.; Jockusch, S.; Matousek, P.; Parker, A.W.; Towrie, M.; Turro, N.J.; Gill, P.M.W.; George, M.W., Probing the Reactivity of Photoinitiators for Free Radical Polymerization: Time –Resolved Infrared Spectroscopic Study of Benzoyl Radicals. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124 (50), 14952-14958
- [COON 97] Coons, L.S.; Rangarajan, B.; Godshall, D.; Scranton, A.B., Photopolymerizations of Vinyl Ester: Glass Fiber Composites. In *Photopolymerization – Fundamentals and Applications*, Scranton, A.B.; Bowman, C.N.; Pfeiffer, R.W., Eds., American Chemical Society 1997 (673)
- [CORR 18] Daten von „The World Corrosion Organization“ (<http://www.corrosion.org/Publications.html>), 11.04.2018
- [CRIV 14] Crivello, J.V.; Reichmanis, E., Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies. *Chemistry of Materials* 2014, 26 (1), 533-548
- [DAVI 93] Davidson, R.S., The Chemistry of Photoinitiators – Some Recent Developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1993, 73 (2), 81-96
- [DAVI 01] Davidson, R.S., *Radiation Curing*, Smithers Rapra 2001,
- [DECK 79] Decker, C., A Novel Method for Consuming Oxygen Instantaneously in Photopolymerizable Films. *Die Makromolekulare Chemie* 1979, 180 (8), 2027-2030
- [DECK 85] Decker, C.; Jenkins, A.D., Kinetic Approach of Oxygen Inhibition in Ultraviolet- and Laser-Induced Polymerizations. *Macromolecules* 1985, 18 (6), 1241-1244
- [DECK 88] Decker, C.; Moussa, K., A New Method for Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations by Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy. *Die Makromolekulare Chemie* 1988, 189 (10), 2381-2394
- [DECK 89] Decker, C.; Moussa, K.; Real Time Kinetic Study of Laser-Induced Polymerization. *Macromolecules* 1989, 22 (12), 4455-4462
- [DECK 90] Decker, C.; Moussa, K., Photopolymerization of Polyfunctional Monomers. Kinetic Analysis by Real-Time IR Spectroscopy. *European Polymer Journal* 1990, 26 (4), 393-401
- [DECK 98] Decker, C., The Use of UV Irradiation in Polymerization. *Polymer International*, 1998, 45 (2), 133-141
- [DECK 02a] Decker, C., Light-Induced Crosslinking Polymerization. *Polymer International* 2002, 51 (11), 1141-1150

- [DECK 02b] Decker, C., Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromolecular Rapid Communications* 2002, 23 (18), 1067-1093
- [DESS 05] Dessauer, R., The Invention of Dylux Instant-Access Imaging Materials and the Development of HABI Chemistry – A Personal History. In *Advances in Photochemistry*, Neckers, D.C; Wolff, T.; Jenks, W.S, Eds., John Wiley & Sons 2005
- [DESS 06] Dessauer, R., *Photochemistry, History and Commercial Applications of Hexaarylbiimidazoles: All about HABIs*, Elsevier, 2006
- [DIET 04] Dietliker, K.; Jung, T.; Benkhoff, J.; Kura, H.; Matsumoto, A.; Oka, H.; Hristova, D.; Gescheidt, G.; Rist, G., *New Developments in Photoinitiators. Macromolecular Symposia* 2004, 217 (1), 77-98
- [DIET 10] Dietliker, K.; Braig, A.; Ricci, A., *Industrial Applications of Photochemistry: Automotive Coatings and Beyond. Photochemistry* 2011, 38, 344-368
- [DOUG 13] Douglas, P.; Burrow, H.D.; Evans, R.C., *Foundations of Photochemistry: A Background on the Interaction Between Light and Molecules. In Applied Photochemistry* 1 ed, Evans, R.C.; Douglas, P.; Burrow H.D., Eds, Springer Netherlands 2013, S. 1-88
- [EATO 91] Eaton, D.F.; Horgan, A.G.; Horgan, J.P., Mechanism of Coinitiation of Photopolymerization of Methyl Methacrylate by Hexaarylbiimidazole-Hydrogen-Atom Donor Combinations. The Role of Electron Transfer Versus Direct Hydrogen Atom Abstraction. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 1991, 58 (3), 373-391
- [ESEN 13] Esen, D.S.; Arsu, N.; Da Silva, J.P.; Jockusch, S.; Turro, N.J., Benzoin Type Photoinitiator for Free Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2013, 51 (8), 1865-1871
- [FAIR 11] Fairbanks, B. D.; Singh, S. P.; Bowman, C. N.; Anseth, K. S., Photodegradable, Photoadaptable Hydrogels via Radical-Mediated Disulfide Fragmentation Reaction. *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 2444-2450
- [FEDO 07] Fedorov, A.V.; Ermoshin, A.A.; Mejirtski, A.; Neckers, D.C., New Method to Reduce Oxygen Surface Inhibition by Photorelease of Boranes from Borane/Amine Complexes. *Macromolecules* 2007, 40 (10), 3554-3560
- [FENG 09] Feng, L.; Suh, B.I., Acrylic Resins Resisting Oxygen Inhibition During Free-Radical Photocuring. I. Formulation Attributes. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 112 (3), 1565-1571

- [FIOR 13] Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C., Optically Healable Polymers. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (17), 7278-7288
- [FLAMM 88] Flammersheim, H.J., Investigation of Thermally Activated or Photoinitiated Polymerization by DSC. *Journal of Thermal Analysis* 1988, 33 (1), 55-65
- [FOLM 98] Folmer, B. J. B.; Cavivi, E.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Photo-Induced Depolymerization of Reversible Supramolecular Polymers. *Chemical Communications*, 1998, 1847-1848
- [FOUA 10] Fouassier, J.P.; Allonas, X.; Lalevée, J.; Dietlin, C., Photoinitiators for Free Radical Polymerization Reactions, In *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Allen, N.S., Eds., John Wiley & Sons, Inc., 2010
- [FOUA 12] Fouassier, J.P.; Lalevée, J., *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH: 2012
- [FROI 11] Froimowicz, P.; Frey, H.; Landfester, K., Towards the Generation of Self-Healing Materials by Means of a Reversible Photo-induced Approach. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32 (5), 468-473
- [GAO 00a] Gao, F.; Zhao, C.-Y.; Li, L.-D.; Feng, S.-J.; Yang, Y.-Y., Dye-Sensitized Photolysis of o-Cl-Hexaarylbiimidazole and Photopolymerization Kinetics Study of the Long Wave-Length Dye/Hexaarylbiimidazole Systems. *Chinese Journal of Polymer Science* 2000, 18 (6), 495-500
- [GAO 00b] Gao, F.; Yang, Y., Visible Light Dye-Sensitized Photosensitive Systems: A Comprehensive Study on Photoimaging. *Journal of Photopolymer Science And Technology* 2000, 13 (2), 265-268
- [GAO 01] Gao, F.; Zhao, C.-Y.; Li, L.-D.; Yang, Y.-Y., Study of Dye-Sensitized Systems for Photoimaging. *Chinese Journal of Polymer Science* 2001, 19 (1), 79-83
- [GARR 17] Garra, P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gimes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J., Photopolymerization Processes of Thick Films and in Shadow Areas: A Review for the Access to Composites. *Polymer Chemistry* 2017, 8 (46), 7088-7101
- [GOLD 14] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.J., *BASF Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz Network: 2014

- [GOOD 97] Goodner, M.D.; Lee, H.R.; Bowman, C.N., Method for Determining the Kinetic Parameters in Diffusion-Controlled Free-Radical Homopolymerizations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1997, 36 (4), 1247-1252
- [GOOD 99] Goodner, M.D.; Bowman, C.N., Modeling Primary Radical Termination and its Effects on Autoacceleration in Photopolymerization Kinetics. *Macromolecules* 1999, 32 (20), 6552-6559
- [GREE 10] Green, W.A., *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, 1 ed CRC Press, 2010
- [GROT 12] Groteklaes, M., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 4 ed., Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P., Vincentz Network: Hannover 2017; S. 207-228
- [GUTI 86] Gutiérrez, A.R.; Cox, R.J., Maximizing Light Absorption at the Bottom of a Film. *Polymer Photochemistry* 1986, 7 (6), 517-521
- [HABA 13] Habault, D.; Zhang, H.; Zhao, Y., Light-Triggered Self-Healing and Shape-Memory Polymers. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (17), 7244-7256
- [HAGE 89] Hagemann, H.J., Photoinitiators and Photoinitiating Mechanisms of Free-Radical Polymerisation Processes. In *Photopolymerisation and Photoimaging – Science and Technology*, Allen, N.S., Eds. Springer Netherlands, 1989, S. 1-53
- [HAYA 60] Hayashi, T.; Maeda, K., Preparation of a New Phototropic Substance. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1960, 33 (4), 565-566
- [HAYA 63] Hayashi, T.; Maeda, K., A New Phenomenon of Storage Light Energy by Solution of Photochromic 1,1'-Bi(2,4,5-triphenylimidazolyl) at Low Temperatures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1963, 36 (8), 1052-1053
- [HAYA 64a] Hayashi, T.; Maeda, K.; Morinaga, M., The Mechanism of the Photochromism and Thermochromism of 2,2',4,4',5,5'-hexaphenyl-1,1'-biimidazolyl. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1964, 37 (10), 1563-1564
- [HAYA 64b] Hayashi, T.; Maeda, K.; Takeuchi, M., A Kinetic Study of the Photochromism of 2,2',4,4',5,5'-hexaphenyl-1,1'-biimidazolyl with Electron Spin Resonance. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1964, 37 (11), 1717-1718
- [HAYA 65] Hayashi, T.; Maeda, K.; Takeuchi, M., The Mechanism of the Photochromism and Thermochromism of 2,2',4,4',5,5'-hexaphenyl-1,1'-biimidazolyl in a Solid State. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38 (5), 857

- [HAYA 67] Hayashi, T.; Maeda, K., Mechanism of Reversible Photochemical Color Change of bis(triphenylimidazolyl) at Low Temperature. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1967, 40 (12), 2990
- [HEAT 10a] Heathcote, J., UV-LED Overview Part 1 – Operation and Measurement. RadTech Report 2010, 24 (3), 23-33
- [HEAT 10b] Heathcote, J., UV-LED Overview Part 2 – Curing Systems. RadTech Report September/October 2010, 31-42
- [HESS 05] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 7 ed.; Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, 2005, S. 1-31
- [HORI 68] Horie, K.; Mita, I.; Kambe, H., Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. 1. Diffusion-Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 1968, 6 (9), 2663-2676
- [HORI 69] Horie, K.; Mita, I.; Kambe, H., Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. 2. Copolymerization of Diethyl Fumarate with Styrene. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 1969, 7 (9), 2561-2573
- [HORI 70] Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H., Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. 3. Curing Reaction of Epoxides with Amines. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 1970, 8 (6), 1357-1372
- [HORI 75] Horie, K.; Otagawa, A.; Muraoka, M.; Mita, I., Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. 5. Crosslinked Copolymerization of Methyl Methacrylate with Ethylene Dimethacrylate. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 1975, 13 (2), 445-454
- [HOYL 90] Hoyle, C.E., Photocurable Coatings. In Radiation Curing of Polymeric Materials, Hoyle, C.E.; Kinstle, J.F., Eds. American Chemical Society 1990 (417)
- [IGAR 07] Igarashi, H.; Igarashi, T.; Sagawa, M.; Mori, T.; Kotani, Y.; Muroya, Y.; Katsumara, Y.; Yamashita, T., Preparation and Photoreactivity of a Novel Lophine Dimer Containing a Hydrophilic Group. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2007, 20 (5), 757-762
- [IKED 78] Ikeda, M.; Teramoto, Y.; Yasutake, M., Kinetic Analysis of Photopolymerization Reaction of Lauryl Acrylate with a Photoinduced Chemical Reaction Calorimeter. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1978, 16 (6), 1175-1185

- [IVAN 01] Ivanov, V.V.; Decker, C., Kinetic Study of Photoinitiated Frontal Polymerization, *Polymer International*, 2001, 50 (1)
- [IWAM 08] Iwamura, T.; Sakaguchi, M., A Novel De-Cross-Linking System from Cross-Linked Polymer to Linear Polymer Utilizing Pressure or Visible Light Irradiation. *Macromolecules*, 2008, 41 (23), 8995-8999
- [IWAM 13] Iwamura, T.; Nakamura, S., Synthesis and Properties of De-Cross-Linkable Acrylate Polymers Based on Hexaarylbiimidazole. *Polymer*, 2013, 54 (16), 4161-4170
- [JOCK 98] Jockusch, S.; Turro, N.J., Phosphinoyl Radicals: Structure and Reactivity. A Laser Flash Photolysis and Time-Resolved ESR Investigation. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120 (45), 11773-11777
- [JOCK 99] Jockusch, S.; Turro, N.J., Radical Addition Rate Constants to Acrylates and Oxygen: α -Hydroxy and α -Amino Radicals Produced by Photolysis of Photoinitiators. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121 (16), 3921-3925
- [KARL 09] Karlicek, R.F.Jr, UV-LEDs and Curing Applications: Technology and Market Developments. *RadTech Report November/December 2009*, 17-23
- [KIKU 02] Kikuchi, A.; Iyoda, T.; Abe, J., Electronic Structure of Light-Induced Lophyl Radical Derived from a Novel Hexaarylbiimidazole with π -conjugated Chromophore. *Chemical Communications (Cambridge, UK)* 2002, 1484-1485
- [KIKU 04] Kikuchi, A.; Iwahori, F.; Abe, J., Definitve Evidence fort he Contribution of Biradical Character in a Closed-Shell Molecule, Derivative of 1,4-Bis(4,5-diphenylimidazol-2-ylidene)cyclohexa-2,5-diene. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126 (21), 6526-6527
- [KIMO 09] Kimoto, A.; Niitsu, S.; Iwahori, F.; Abe, J., Formation of Hexaarylbiimidazole Heterodimers via the Cross Recombination of two Lophyl Radicals. *New J. Chem.*, 2009, 33 (6), 1339-1342
- [KISK 14] Kiskan, B.; Yagci, Y., Self-Healing of Poly(propylene oxide) Polybenzoxazine Thermosets by Photoinduced Coumarine Dimerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52 (20), 2911-2918
- [KIYO 13] Kiyoi, E., The State of UV-LED Curing: An Investigation of Chemistry and Applications. *RadTech Report 2013*, 2, 32-36
- [KLAN 09] Klán, P.; Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds – From Concepts to Practice*, 1 ed John Wiley & Sons, Ltd., 2009, S. 25-72

- [KOLC 96] Kolczak, U.; Rist, G.; Dietliker, K.; Wirz, J., Reaction Mechanism of Monoacyl- and Bisacylphosphine Oxide Photoinitiators Studied by ^{31}P -, ^{13}C -, and ^1H -CIDPN and ESR. *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118 (27), 6477-6489
- [KUNI 14] Kunita, K., Highly Sensitive alpha-Acyloxymethacrylate Cross-Linking Agents with High Curability in the Presence of Atmospheric Oxygen. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2014, 27 (6), 677-684
- [LALE 04] Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P., Reactivity of Carbon Centered Radicals towards Acrylate Double Bonds: Relative Contribution of Polar vs Enthalpy Effects. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108 (19), 4326-4334
- [LALE 06a] Lalevee, J.; Allonas, X.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.P., Respective Contributions of Polar vs Enthalpy Effects in the Addition/Fragmentation of Mercaptobenzoxazole-Derived Thiyl Radicals and Analogues Double Bonds. *The Journal of Physical Chemistry* 2006, 110 (41), 11605-11612
- [LALE 06b] Lalevee, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P., Search for High Reactivity and Low Selectivity of Radicals toward Double Bonds: The Case of a Tetrazole-Derived Thiyl Radical. *The Journal of Organic Chemistry* 2006, 71 (26), 9723-9727
- [LALE 08a] Lalevée, J.; Dirani, A.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J.P., Silanes as New Highly Efficient Co-Initiators for Radical Polymerization in Aerated Media. *Macromolecules* 2008, 41 (6), 2003-2010
- [LALE 08b] Lalevée, J.; Tehfe, M.A.; Allonas, X.; Fouassier, J.P., Boryl Radicals as a New Photoinitiating Species: A Way to Reduce the Oxygen Inhibition. *Macromolecules* 2008, 41 (23) 9057-9062
- [LALE 08c] Lalevée, L.; Blanchard, N.; El-Roz, M.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J.P., New Photoinitiators Based on the Silyl Radical Chemistry: Polymerization Ability, ESR Spin Trapping and Laser Flash Photolysis Investigation. *Macromolecules* 2008, 41 (12), 4180-4186
- [LALE 09] Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J.P., Thiyl Radical Generation in Thiol or Disulfide Containing Photosensitive Systems. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, 210 (5), 311-319
- [LALE 15] Lalevée, J.; Fouassier, J.P., Trends in Dye Photosensitized Radical Polymerization Reactions. In *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P., Eds. Wiley-VCH, ISTE Ltd.: London, New York, 2015

- [LEND 05] Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R., Light-Induced Shape-Memory Polymers. *Nature* 2005, 434, 879-882
- [LIGO 14] Ligon, S.C.; Husar, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R., Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chemical Reviews* 2014, 114 (1), 557-589
- [LIN 92] Lin, Y.; Liu, A.; Trifunac, A.D.; Krongauz, V.V., Investigation of Electron Transfer Between Hexaarylbiimidazole and Visible Sensitizer. *Chemical Physics Letters* 1992, 198 (1-2), 200-206
- [LING 12] Ling, J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q., Photo-Stimulated Self-Healing Polyurethane Containing Dihydroxyl Coumarin Derivatives. *Polymer*, 2012, 53 (13), 2691-2698
- [LIU 92] Liu, A.; Trifunac, A.D.; Krongauz, V.V., Photodissociation of Hexaarylbiimidazole. 2. Direct and Sensitized Dissociation. *Journal of Physical Chemistry* 1992, 96 (1), 207-211
- [MAED 70] Maeda, K.; Hayashi, T., The Mechanism of Photochromism, Thermochromism and Piezochromism of Dimers of Triarylimidazolyl. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1970, 43 (2), 429-438
- [MAED 95] Maeda, K., Hexaarylbiimidazolyl: The Choice Initiator for Photopolymers. History of Synthesis and Investigation of Photochemical Properties. In *Process in Photoreactive Polymers*, Krongauz, V.V.; Trifunac, A.D., Eds., Springer US 1995
- [MISC 07] Mischke, P., Filmbildung in modernen Lacksystemen, *Vincentz Network: 2007*
- [MISC 12a] Mischke, P., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 4 ed., Brock, T.; Grotklaes, M.; Mischke, P., *Vincentz Network: Hannover 2012*; S. 23-106
- [MISC 12b] Mischke, P., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 4 ed., Brock, T.; Grotklaes, M.; Mischke, P., *Vincentz Network: Hannover 2012*; S. 243-252
- [MISC 12c] Mischke, P., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 4 ed., Brock, T.; Grotklaes, M.; Mischke, P., *Vincentz Network: Hannover 2012*; S. 344-351
- [MIYA 09] Miyasaka, H.; Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J., Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbiimidazole Derivative with Pyrenyl Groups: Dispersive Reaction from Femtosecond to 10ns Time Regions. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (21), 7256-7263

- [MONR 93] Monroe, B.M; Weed, G.C., Photoinitiators for Free-Radical-Initiated Photoimaging Systems. *Chem. Rev.* 1993, 93 (1) 435-448
- [MUEL 09a] Müller, B.; Poth, U., Lackformulierung und Lackrezeptur, Vincentz Network: Hannover 2009
- [NANE 13] Nanetti, P., Lack für Einsteiger, 4 ed., Vincentz Network: Hannover 2013
- [NAKA 05] Nakahara, I.; Kikuchi, A.; Iwahori, F.; Abe, J., Photochromism of a Novel Hexaarylbiimidazole Derivative Having Azobenzene Moieties. *Chemical Physics Letter* 2005, 402 (1-3), 107-110
- [NASS 83] Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, John Wiley & Sons, 1983, S. 109-138
- [NESH 13] Neshchadin, D.; Rosspeintner, A.; Griesser, M.; Lang, B.; Mosquera-Vazquez, S.; Vauthey, E.; Gorelik, V.; Liska, R.; Hametner, C.; Ganster, B.; Saf, R.; Moszner, N.; Gescheidt, G., Acylgermanes: Photoinitiators and Sources for Ge-Centered Radicals. Insight into their Reactivity. *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135 (46), 17314-17321
- [OBRI 06] O'Brien, A.K.; Bowman, C., Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules* 2006, 39 (7), 2501-2506
- [OLIV 97] Oliver, E.W.; Evans, D.H., Determination of Formal Potentials and Anion Radical Lifetimes for Hexaarylbiimidazole Derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1997, 432 (1-2), 145-151
- [OYA 12] Oya, N.; Sukarsaatmadja, P.; Ishida, K.; Yoshie, N., Photoinduced Mendable Network Polymer from Poly(butylene adipate) End-Functionalized with Cinnamoyl Groups. *Polymer Journal*, 2012, 44, 724-729
- [PAPP 92] Pappas, S.P., Radiation Curing - A Personal Perspective. In *Radiation Curing - Science and Technology*, Pappas, S.P., Springer US, 1992
- [PENG 16] Peng, Y.; Yu, H.; Chen, H.; Huang, Z.; Li, H., Cross-Linking and De-Cross-Linking of Triarylimidazole-Based Polymer. *Polymer*, 2016, 99, 529-535
- [POTH 16] Poth, U., *Synthetische Bindemittel für Beschichtungssysteme*, Vincentz Network: Hannover 2016
- [PYNA 13] Pynaert, R.; Buguet, J.; Croutxé-Barghorn, C.; Moireau, P.; Allonas, X., Effect of Reactive Oxygen Species on the Kinetics of Free Radical Photopolymerization. *Polymer Chemistry* 2013, 4 (8), 2475-2479

- [QIN 91] Qin, X.Z.; Liu, A.; Trifunac, A.D.; Krongauz, V.V., Photodissociation of Hexaarylbiimidazol. 1. Triplet-State Formation. *Journal of Physical Chemistry* 1991, 95 (15), 5822-5826
- [RADL 15] Radl, S.; Kreimer, M.; Griesser, T.; Oesterreicher, A.; Moser, A.; Kern, W.; Schlögl, S., New Strategies Towards Reversible and Mendable Epoxy Based Materials Employing $[4\pi s + 4\pi s]$ Photocycloaddition and Thermal Cycloreversion of Pendant Anthracene Groups. *Polymer*, 2015, 80, 76-87
- [REIC 94] Reichardt, C., Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, 1994, 94 (8), 2319-2358
- [RICH 09] Richtlinie 2009/125/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 zur Schaffung eines Rahmens für die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung energieverbrauchsrelevanter Produkte
- [RICH 11] Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 08. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten
- [RIEM 71] Riem, R.H.; MacLachlan, A.; Coraor, G.R.; Urban, E.J., The Flash Photolysis of a Substituted Hexaarylbiimidazole and Reactions of the Imidazolyl Radical. *Journal of Organic Chemistry* 1971, 36 (16), 2272-2275
- [RUTS 96] Rutsch, W.; Dietliker, K.; Leppard, D.; Köhler, M.; Misev, L.; Kolczak, U.; Rist, G., Recent Developments in Organic Coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, 27 (1), 227-239
- [SAND 11] Sander, J., Korrosionsschutz durch Beschichtungen, Vincentz Network: Hannover 2011; S. 5
- [SASA 13] Sasaki, T.; Yonemaya, T.; Hashimoto, S.; Takemura, S.; Naka, Y., Photoinduced Depolymerization of Poly(olefin sulfone)s Possessing Photobase Generator Side-Chains: Effect of Spacer-Chain Length. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51 (18), 3873-3880
- [SATH 15] Sathe, S.S.; Ahn, D.; Scott, T.F., Re-examining the Photomediated Dissociation and Recombination Kinetics of Hexaarylbiimidazoles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2015, 54 (16), 4203-4212
- [SATO 07] Satoh, Y.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Chosrowjan, H.; Taniguchi, S.; Mataga, N.; Kato, D.; Kikuchi, A.; Abe, J., Ultrafast Laser

- Photolysis Study of a Hexaarylbiimidazole Derivative. *Chem. Phys. Lett.* 2007, 448 (4-6), 228-231
- [SCHE 04] Scherzer, T., Photopolymerization of Acrylates without Photoinitiators with Short-Wavelength UV Radiation: A Study with Real-Time Fourier Transformation Infrared Spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2004, 42 (4), 894-901
- [SCHM 16] Schmitz, C.; Halbhuber, A.; Keil, D.; Strehmel, B., NIR-Sensitized Photoinitiated Radical Polymerization and Proton Generation with Cyanines and LED Arrays. *Progress in Organic Coatings* 2016, 100, 32-46
- [SCHR 99] Schrof, W.; Beck, E.; Königer, R.; Reich, W.; Schwalm, R., Depth Profiling of UV Cured Coatings Containing Photostabilizers by Confocal Raman Microscopy. *Progress in Organic Coatings* 1999, 35 (1), 197-204
- [SCHU 56] Schulz, G.V.; Henrici, G., Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff. *Die Makromolekulare Chemie* 1956, 18 (1), 437-454
- [SCHW 07] Schwalm, R., *UV Coatings. Basics, Recent Developments and New Applications.* Elsevier: Oxford, 2007
- [SCOT 05] Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N., Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science*, 2005, 308 (5728), 1615-1618
- [SHEN 10] Shenoy, R.; Bowman, C.N., Mechanism and Implementation of Oxygen Inhibition Suppression in Photopolymerizations by Competitive Photoactivation of a Singlet Oxygen Sensitizer. *Macromolecules* 2010, 43 (19), 7964-7970
- [SHI 06a] Shi, Y.; Yin, J.; Kaji, M.; Yori, H., Synthesis of a Novel Hexaarylbiimidazole With Ether Groups and Characterization of its Photoinitiation Properties for Acrylate Derivatives. *Polymer Engineering & Science* 2006, 46 (4), 474-479
- [SHI 06b] Shi, Y.; Yin, J.; Kaji, M.; Yori, H., Photopolymerization of Acrylate Derivatives Initiated by Hexaarylbiimidazole with Ether Groups. *Polym. Int.* 2006, 55 (3), 330-339
- [SHI 07] Shi, Y.; Wang, B.; Jiang, X.; Yin, J.; Kaji, M.; Yori, H., Photoinitiation Properties of Heterocyclic Hexaarylbiimidazoles with High UV-Vis Absorbance. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 105 (4), 2027-2035
- [SOH 82 a] Soh, S.K.; Sundberg, D.C., Diffusion-controlled vinyl polymerization. 1. The Gel Effect. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1982, 20 (5), 1299-1313

- [SOH 82 b] Soh, S.K.; Sundberg, D.C., Diffusion-controlled vinyl polymerization. 3. Free Volume Parameters and Diffusion-Controlled Propagation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 1982, 20 (5), 1331-1344
- [STEI 14] Steiner, U.E., Fundamentals of Photophysics, Photochemistry and Photobiology, In *Photodynamic Therapy – From Theory to Application*, Abdel-Kader, M.H., Eds., Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, S. 25-58
- [STRE 09] Strehmel, V.; Whishart, J.V.; Polyansky, D.A.; Strehmel, B., Recombination of Photogenerated Lophyl Radicals in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ChemPhysChem* 2009, 10 (17), 3112-3118
- [STRE 17] Strehmel, B., *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 5 ed., Brock, T.; Grotklaes, M.; Mischke, P., Vincentz Network: Hannover 2017; S. 226-234
- [STUD 03a] Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R., Overcoming Oxygen Inhibition in UV-Curing of Acrylate Coatings by Carbon Dioxide Inerting, Part 1. *Progress in Organic Coatings* 2003, 48 (1), 92-100
- [STUD 03b] Studer, K.; Decker, C.; Beck, E.; Schwalm, R., Overcoming Oxygen Inhibition in UV-Curing of Acrylate Coatings by Carbon Dioxide Inerting, Part 2. *Progress in Organic Coatings* 2003, 48 (1), 101-111
- [SUZU 04] Suzuki, S.; Urano, T.; Ito, K.; Murayama, T.; Hotta, I.; Takahara, S.; Yamaoka, T., Pyrromethene Dye Sensitized Photopolymer and the Application to Visible Laser Direct Imaging. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2004, 17 (1), 125-130
- [TANA 72] Tanaseichuk, B.S., Triarylimidazole Radicals and Their Dimers. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 1972, 8 (10), 1173-1180
- [TAKI 14] Taki, K.; Watanabe, Y.; Ito, H.; Oshima, M., Effect of Oxygen Inhibition on the Kinetic Constants of the UV-Radical Photopolymerization of Diurethane Dimethacrylate/Photoinitiator Systems. *Macromolecules* 2014, 47 (6), 1906-1913
- [TELI 14] Telitel, S.; Amamoto, Y.; Poly, J.; Morlet-Savary, F.; Soppera, O.; Lalevée, J.; Matyjaszewski, K., Introducing of Self-Healing Properties into Covalent Polymer Networks via the Photodissociation of Alkoxyamine Junctions. *Polymer Chemistry*, 2014, 5 (3), 921-930
- [TIEK 14] Tieke, B., *Makromolekulare Chemie – Eine Einführung*, 3 ed., Wiley-VCH 2014, S. 15-256

- [TIMP 87] Timpe, H.-J.; Strehmel, B.; Roch, F.H.; Fritzsche, K., Lichtinduzierte Polymer- und Polymerisationsreaktionen – Kinetische Studie der radikalinitiierten Photopolymerisation von Butandiol-1,4-dimethylacrylat in Poly(vinylpyrrolidon)-Schichten mit einem isoperibolen Calorimeter. *Acta Polymerica* 1987, 38 (4), 238-244
- [TIMP 88] Timpe, H.-J.; Strehmel, B.; Schiller, K.; Stevens, S., Kinetic Investigations of the Decay of Polymer Radicals from Multifunctional Acrylic Esters in Polymeric Binders. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 1988, 9 (11), 749-753
- [TIMP 90] Timpe, H.-J.; Strehmel, B., Light Induced Polymer and Polymerization Reactions 35 – Influence of Monomer Structure and Binder Composition on the Photoinduced Polymerization of Multifunctional Acrylic Esters. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 1990, 178 (1), 131-142
- [TIMP 91] Timpe, H.-J.; Strehmel, B., Lichtinduzierte Polymer- und Polymerisationsreaktionen – Zur Kinetik der radikalischen Photopolymerisation mehrfunktioneller Acrylate in polymeren Bindemitteln. *Makromol. Chemie* 1991, 192, 779-791
- [TIKH 72] Tikhonova, L.G.; Tanaseichuck, B.S., Nitrogen-containing Heterocyclic Free Radicals. XV. Mono- and Disubstituted Triphenylimidazolyl Radicals and Their Dimers. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* 1972, (12), 1676-1680
- [TIKH 73] Tikhonova, L.G.; Tanaseichuck, B.S.; Loginov, V.S., Nitrogen-containing Heterocyclic Free Radicals. XIX. 2-Aryl-4,5-(p-bromophenyl)imidazolyl Radicals and Their Dimers. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* 1973, (1), 96-98
- [TRY5 79] Tryson, G.R.; Shultz, A.R., A Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1979, 17 (12), 2059-2075
- [URAN 98] Urano, T.; Hino, E.; Ito, H.; Shimizu, M.; Yamaoka, T., Study of Radical Generated From Coumarin Dye-Sensitized Photoninitiator Systems in High-Speed Photopolymer Coating Layers Using Laser Flash Photolysis. *Polymers for Advanced Technologies* 1998, 9 (12), 825-830
- [URAN 99a] Urano, T.; Ishikawa, M.; Sato, Y.; Itoh, H., Sensitizer Dyes and Sensitization Mechanisms in Photopolymer Coating Layer II. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 1999, 12 (5), 711-716

- [URAN 99b] Urano, T.; Ishikawa, M.; Itoh, H., Quenching of Radicals Formed in a Photopolymer Layer by an Acrylate Monomer. *Imaging Science Journal* 1999, 47 (3), 121-125
- [WARD 09] Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2009
- [WANG 11] Wang, B.; Cao, W.; Shentu, B., Highly Efficient Photoinitiator of Hexaarylbiimidazole Derivatives with Substituents in the 2-Phenyl-Ring. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2011, 24, 611-615
- [WIGH 78] Wight, F.R., Oxygen Inhibition of Acrylic Photopolymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 1978, 16 (3), 121-127
- [WÖHR 98] Wöhrle, D., *Photochemie – Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH 1998, S. 5-81
- [WÖHR 15] Wöhrle, D., Was ist Licht?. *Chemie in unserer Zeit*, 2015, 49 (6), 386-401
- [XU 12] Xu, F.; Yang, J.-L.; Gong, Y.-S.; Ma, G.-P.; Nie, J., A Fluorinated Photoinitiator for Surface Oxygen Inhibition Resistance. *Macromolecules* 2012, 45 (3), 1158-1164
- [YAGC 10] Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N.J., Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges and Opportunities. *Macromolecules* 2010, 43 (15), 6245-6260
- [YAGU 07] Yaguchi, H.; Sasaki, T., Photoinduced Depolymerization of Poly(olefin sulfone)s Possessing Photobase Generating Groups in the Side Chain. *Macromolecules*, 2007, 40 (26), 9332-9338
- [YANG 94] Yang, W.; Yang, Y.; Wang, J.; Zhang, C.; Yu, M., Visible Light Photopolymerization Initiated by Hexaarylbiimidazole (HABIs). *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1994, 7 (1), 187-192
- [YU 16] Yu, L.; Xu, K.; Ge, L.; Wan, W.; Darabi, A.; Xing, M.; Zhong, W., Cytocompatible, Photoreversible, and Self-Healing Hydrogels for Regulating Bone Marrow Stromal Cell Differentiation. *Macromolecular Bioscience*, 2016, 16 (9), 1381-1390
- [ZAMM 97] Zammit, M.D.; Davis, T.P.; Willet, G.D., Visible Light Pulsed-Laser Polymerization at 532nm Employing a julolidine Dye Photosensitizer Initiation System. *Macromolecules* 1997, 30 (19), 5655-5659

- [ZHAN 14] Zhang, J.; Zivic, N.; Dumur, F.; Xiao, P.; Graff, B.; Fouassier, J.P.; Gimes, D.; Lalevée, J., UV-Violet-Blue LED Induced Polymerizations: Specific Photoinitiating Systems at 365, 385, 395 and 405nm. *Polymer* 2014, 55 (26), 6641-6648
- [ZHU 91] Zhu, Q.Q.; Fink, M.; Seitz, F.; Schneider, S.; Schnabel, W., On the Photolysis of bis[2-(o-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole] sensitized by 2-isopropylthioxanthone or Michler's Ketone. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 1991, 59 (2), 255-263

7. Anhang

7.1. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Emissionsspektrum einer Quecksilber Mitteldruckdampfampe (aufgenommen mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics)
- Abbildung 2: Effizienz von LEDs bei verschiedenen Wellenlängen (nachgezeichnet aus [KARL 09])
- Abbildung 3: Emissionsspektren (schwarze Spektren) einer dotierten Quecksilberdampfampe **(a)** und einer 395nm LED **(b)** sowie Absorptionsspektrum (rote Spektren) eines Germanium-Photoinitiators (**Ivocerin**[®]); Aufnahme der Emissionsspektren mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics; Aufnahme der Absorptionsspektren mit einem Cary5000 UV-VIS-NIR Spektrophotometer von Varian
- Abbildung 4: Typische Kurvenverläufe für die Photopolymerisation von bifunktionellen **(links)** und multifunktionellen **(rechts)** Monomeren bei der Auftragung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen den Umsatz (kopiert aus [ANDR 01])
- Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Photo-DSC zur Quantifizierung photoinduzierter Polymerisationen anhand des detektierten Wärmeflusses
- Abbildung 6: Schematische Darstellung einer RT-FTIR zur Quantifizierung photoinduzierter Polymerisationen mittels IR-Spektroskopie
- Abbildung 7: Jablonski-Diagramm zur Darstellung elektronischer Übergänge bei Anregung durch Licht bzw. anschließender Desaktivierung; S_0 : Grundzustand; S_1 : erster angeregter Singulett-Zustand; S_2 : zweiter angeregter Singulett-Zustand; T_1 : erster angeregter Triplett-Zustand; A: Absorption eines Photons und Besetzung eines höheren Singulett-Zustandes; v: vibronische Relaxation in das unterste Schwingungsniveau; IC: Internal Conversion in ein koppelndes höheres Schwingungsniveau; ISC: Inter System Crossing in ein koppelndes höheres Schwingungsniveau nach Spinumkehr; F: Fluoreszenz; P: Phosphoreszenz; nachgezeichnet aus [BAUM 14]
- Abbildung 8: Mögliche Routen der Desaktivierung nach Anregung durch Licht in den angeregten Singulett-Zustand; k_{IC} : Geschwindigkeitskonstante der IC; k_{ISC} : Geschwindigkeitskonstante des ISC; k_F : Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz; k_P : Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz; k_{Diss} : Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen chemischen

Desaktivierung aus dem Singulett bzw. Triplett durch Dissoziation; k_{Rek} : Geschwindigkeitskonstante der Radikalrekombination im Käfig; k_{Diff} : Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion aus dem Lösemittelkäfig

Abbildung 9: Schematische Darstellung der reversiblen photoinduzierten Depolymerisation eines lichtsensiblen Polymers mit einem ins Polymernetzwerk eingebauten Hexaarylbiimidazol (**11**); **links**: unbestrahltes Polymer; **rechts**: Polymer nach Bestrahlung und daraus resultierender Bindungsspaltung

Abbildung 10: Photoinduzierter Zerfall eines HABI-Moleküls (L_2) aus dem angeregten Singulett-Zustand in Lophylradikale ($L\bullet$) am Beispiel von HABI **1a** und anschließende Rekombinationsmöglichkeiten innerhalb oder außerhalb des Lösemittelkäfigs; k_{rek} : Geschwindigkeitskonstante der Rekombination

Abbildung 11: Erweiterter Reaktionsmechanismus zum Zerfall eines HABI-Moleküls mit anschließender Reaktion des gebildeten Lophylradikals mit einer Mercaptoverbindung (Mercaptotriazol) zum initiierenden Thiyl-Radikal unter Berücksichtigung des Thiol/Thion-Gleichgewichts der Mercaptoverbindung

Abbildung 12: UV-VIS-Absorptionsspektrum von **a) o-Cl-HABI** und **b)** dem durch Bestrahlung gebildeten Lophylradikal (Aufnahme von **a)** mit einem Cary 5000 UV-VIS-NIR Spectrophotometer von Varian und **b)** mit einem HR2000+ Fiber-Spektrometer von Ocean Optics)

Abbildung 13: Beispiel zur spektroskopischen Aufzeichnung der Bildung und Rekombination von Lophylradikalen; Auftragen der OD bei λ_{Max} gegen die Zeit; Bestrahlungszeit: 250s

Abbildung 14: Beispiel einer grafischen Darstellung der Rekombination von Lophylradikalen (Reaktion 2. Ordnung) durch Auftragen der reziproken beobachteten OD gegen die Zeit

Abbildung 15: Strukturformeln der verwendeten Monomere

Abbildung 16: Strukturformeln der verwendeten HABIs

Abbildung 17: Strukturformeln der verwendeten kommerziellen Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) sowie Irgacure® TPO-L (**4**)

Abbildung 18: Strukturformeln der als Co-Initiator verwendeten Mercaptoverbindungen

Abbildung 19: Strukturformeln der synthetisierten Lophine (6b-6k) sowie von o-Cl-Lophin (**6a**)

- Abbildung 20: Strukturformel des verwendeten Isocyanats **Desmodur® N3300** zur Herstellung der lichtsensiblen Polymere
- Abbildung 21: Beispiel einer Messung zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Lophylradikalen: Aufzeichnung der OD bei λ_{Max} des entstehenden Lophylradikals während der Bestrahlung sowie nach Zugabe einer Hydrochinon-Lösung; Bestrahlung mit einer Hg-Xe UV-Lampe von LOT-Oriel bei 365nm; Aufnahme der OD mit einem HR2000+ Fiber-Spektrometer von Ocean Optics bei 25°C
- Abbildung 22: Beispiel eines Chromatogramms einer bestrahlten sowie einer nicht bestrahlten Lösung von HABI **1b** zur Quantifizierung des entstandenen Lophins **6b** incl. Peaks von Hydrochinon, Benzochinon und Lophin **6b**
- Abbildung 23: Beispiel einer Kalibriergeraden zur Quantifizierung des gebildeten Lophins **6b**: Auftragen der bei Detektion bekannter Lophinkonzentrationen jeweils durch Integration ermittelten Peakfläche incl. linearem fit
- Abbildung 24: Beispiel einer Messung zur Rekombinationskinetik von Lophylradikalen: Aufnahme der OD (mit einem HR2000+ Fiber-Spektrometer von Ocean Optics bei 25°C) bei λ_{Max} der Lophylradikale während der Bestrahlung mit einer Hg-Xe UV-Lampe von LOT-Oriel bei 365nm sowie in der Dunkelphase
- Abbildung 25: Beispiel einer Blitzlichtphotolyse-Messung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_q der Wechselwirkung zwischen Lophylradikal und Mercaptoverbindung: Auftragen der Geschwindigkeit der Abnahme der OD bei λ_{Max} der Lophylradikale gegen die Konzentration der Mercaptoverbindung
- Abbildung 26: Beispiel einer Photo-DSC-Messung zur Untersuchung der Reaktivität eines Photoinitiators: Auftragen von R_p bzw. Umsatz gegen die Bestrahlungszeit; Bestrahlung mit einer 395nm LED unter Stickstoffatmosphäre; eingezeichnet: $R_{p\text{Max}}$ sowie t_{Max} als Kennwerte für die Reaktivität des Systems
- Abbildung 27: schematischer Versuchsaufbau zum Erfassen der Änderung des mechanischen Verhaltens der lichtsensiblen Polymerfilme bei Bestrahlung; Aufzeichnen der zeitlichen Entwicklung des Speichermoduls E' als Maß für die Härte der Polymerfilme mittels DMA-Messungen
- Abbildung 28: Beispiel einer Auswertung einer DSC-Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g der lichtsensiblen Polymere mit der Auswertesoftware TA Universal Analysis von TA Instruments; **großes Bild:**

gesamter Wärmefluss während Aufheiz- und Abkühlphase; **kleines Bild:** vergrößerte Darstellung des Glasübergangsbereiches

- Abbildung 29: Foto des selbstgebauten temperierbaren Probenhalters zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Rekombination photonisch induzierter Lophylradikale innerhalb eines lichtsensiblen Polymerfilms (mit Beschriftungen der wichtigsten Komponenten)
- Abbildung 30: Foto des geöffneten Probenhalters zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Rekombination photonisch induzierter Lophylradikale innerhalb eines lichtsensiblen Polymerfilms (mit Beschriftungen der wichtigsten Komponenten)
- Abbildung 31: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von **a)** Lophin **6h** sowie **b)** dem daraus hergestellten HABI-Derivat **1i** incl. dazugehöriger Strukturformeln
- Abbildung 32: Massenspektrum von HABI-Derivat **1h**
- Abbildung 33: Ausschnitt der Überlagerung des errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) anhand der detektierten Ionen von HABI-Derivat **1h** (Summenformel $\text{C}_{46}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$) bei m/z : 959,127 mit dazugehörigen Isotopenpeaks
- Abbildung 34: UV-VIS-Spektren der verwendeten HABIs in **Acetonitril** (schwarze Kurve), Emissionsspektrum der 395nm LED (rote Kurve) sowie Überlappungsintegral von Absorption und Emission (gestrichelte schwarze Linie)
- Abbildung 35: UV-VIS-Spektren der verwendeten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure TPO-L (**4**) in **Acetonitril** (schwarze Kurve), Emissionsspektrum der 395nm LED (rote Kurve) sowie Überlappungsintegral von Absorption und Emission (gestrichelte schwarze Linie)
- Abbildung 36: Allgemeine Strukturformel eines HABI-Derivats
- Abbildung 37: Absorptionsspektren der HABIs **1a-1i** mit Mercaptotriazol in **HDDA** vor Bestrahlung (schwarze Kurve), nach Bestrahlung des Systems mit einer 395nm LED (schwarze gestrichelte Kurve) sowie das Emissionsspektrum der LED
- Abbildung 38: Absorptionsspektren der Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure 819® (**3**) sowie Irgacure TPO-L® (**4**) in **HDDA** vor Bestrahlung (schwarze Kurve),

nach Bestrahlung mit einer 395nm LED (schwarze gestrichelte Kurve) sowie das Emissionsspektrum der LED

- Abbildung 39: Absorptionsspektren **a-i** der durch Bestrahlung (365nm) aus den HABI-Derivaten **1a-1i** generierten Lophyl-Radikale in **Acetonitril**; Aufnahme des Absorptionsspektrums nach Erreichen einer konstanten OD bei λ_{Max}
- Abbildung 40: Abnahme der optischen Dichte (OD) am Absorptionsmaximum von Radikal **g** nach Abschalten der Bestrahlung von HABI **1g** in **ACN (links)** sowie die lineare Regression bei Auftragen von $1/OD$ gegen die Zeit (**rechts**)
- Abbildung 41: Strukturformeln der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale
- Abbildung 42: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale in **HDDA**
- Abbildung 43: Grafische Darstellung des Verlaufes von $1/OD$ gegen die Zeit (rote Kurve) für die Lophylradikale der HABIs **1f (a)** sowie **1g (b)** in **HDDA** inklusive fit des linearen Bereichs (schwarze gestrichelte Linie)
- Abbildung 44: Unterschiede zwischen der **a)** rein qualitativen Beurteilung der Rekombination anhand der relativen Abnahme der OD ohne Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten der Lophylradikale der HABIs **1a** und **1c** und **b)** der quantitativen Erfassung der tatsächlichen Rekombinationskinetik anhand der Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Radikale **a** und **c**
- Abbildung 45: Beispiel des zeitlichen Verlaufs der Lophylradikalbildung bei Bestrahlung von HABI **1b** in **HDDA** anhand der aufgezeichneten OD am Absorptionsmaximum der Radikale (**links**) und der daraus berechneten Radikalkonzentration mithilfe des Extinktionskoeffizienten von Radikal **b** (**rechts**)
- Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Lophylradikalkonzentration während der Bestrahlung der HABIs **1a-1i** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) in **HDDA**
- Abbildung 47: Prozentuale Ausbeute an Lophylradikalen im Gleichgewicht bei Bestrahlung ($\lambda=365nm$) der HABIs **1a-1i** in **HDDA** bezogen auf die eingesetzte Konzentration HABI ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

- Abbildung 48: Prozentuale Ausbeute an Lophylradikalen im Gleichgewicht bei Bestrahlung der HABIs **1a-1i** in **HDDA** bezogen auf die Ausgangskonzentration an HABI bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten bei 365nm ($OD_{365nm} = 0,3$)
- Abbildung 49: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **e** in unterschiedlichen Medien
- Abbildung 50: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **f (a)** und **h (b)** in unterschiedlichen Medien
- Abbildung 51: Vergleich der Radikalausbeuten der HABIs **1a-1i** bei gleicher Ausgangskonzentration an HABI ($c=5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) in **Acetonitril** und **HDDA**
- Abbildung 52: Relative Abnahme der OD am Absorptionsmaximum der Radikale **g** in **HDDA** während der Rekombination in der Dunkelphase (**links**) bei verschiedenen Temperaturen sowie der daraus resultierende Verlauf von $1/OD$ gegen die Zeit (**rechts**) zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination
- Abbildung 53: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **g** in unterschiedlichen Medien in Abhängigkeit von der Temperatur
- Abbildung 54: Erzielte Radikalkonzentrationen bei Bestrahlung von HABI **1g** in **HDDA** bei unterschiedlichen Temperaturen
- Abbildung 55: Rekombination der Radikale **i** in **Acetonitril** bei 15°C (**links**) sowie die grafische Darstellung von $1/OD$ gegen die Zeit incl. zweier linearer Fits (**rechts**)
- Abbildung 56: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **c** in **ACN (a)** sowie **f** in **Toluol (b)** bei unterschiedlichen Temperaturen incl. der 2 Bereiche unterschiedlicher Rekombinationsgeschwindigkeit bei 15°C
- Abbildung 57: Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination der Radikale **c** in **DMSO** bei unterschiedlichen Temperaturen incl. der 2 Bereiche unterschiedlicher Rekombinationsgeschwindigkeit bei 20°C
- Abbildung 58: Rekombination der Radikale **g** in **Acetonitril** bei 15°C (**links**) sowie die grafische Darstellung von $1/OD$ gegen die Zeit incl. linearem Fit (**rechts**)
- Abbildung 59: Zeitlicher Verlauf der Photopolymerisation bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA** während der ersten 30 Sekunden

- Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf der Photopolymerisation bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5b**, **5c**, **5d**, **5f** und **5i** als Co-Initiator in **TPGDA** während der gesamten Bestrahlungszeit von 10 Minuten
- Abbildung 61: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 62: Zusammenfassung der Zeiten bis zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 63: Erzielte Doppelbindungsumsätze nach 10 Minuten Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 64: Doppelbindungsumsätze nach 1 Minute Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit HABI **1a** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 65: ¹H-NMR-Spektrum von **5a** in **TPGDA** sowie die Strukturformel der dazugehörigen Thion-Form
- Abbildung 66: ¹H-NMR-Spektrum von **5b** in **TPGDA** sowie die Strukturformel der dazugehörigen Thion-Form
- Abbildung 67: ¹H-NMR-Spektrum von **5c** in **TPGDA** sowie die Strukturformel der dazugehörigen Thion-Form
- Abbildung 68: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABI **1a-1d** als Photoinitiator und den Mercaptoverbindungen **5a-5i** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 69: Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABI **1a-1d** als Photoinitiator und **a)** Mercaptoverbindung **5a**, **b)** Mercaptoverbindung **5h**, **c)** Mercaptoverbindung **5c** als Co-Initiator in **TPGDA** sowie die

Zusammenfassung der erzielten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten (**d**)

- Abbildung 70: Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a-1d** als Photoinitiator und Mercaptoverbindung **5d** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 71: Entwicklung der optischen Dichte am Absorptionsmaximum des Radikals **b** (613nm) nach Bestrahlung einer Lösung von HABI **1b** in **Acetonitril** mit einem Laserpuls ($I_{Ex} = 355\text{nm}$, 5ns Pulsbreite) incl. Strukturformel des Radikals **b**
- Abbildung 72: Geschwindigkeiten der Abnahme der optischen Dichte am Absorptionsmaximum von Radikal **b** nach Bestrahlung einer Lösung mit konstanter Konzentration von HABI **1b** in **Acetonitril** und unterschiedlichen Konzentrationen an Mercaptoverbindung **5a-5d** bzw. **5i** mit einem Laserpuls ($I_{Ex} = 355\text{nm}$, 5ns Pulsbreite)
- Abbildung 73: **a)** Geschwindigkeitskonstanten (k_q) der Wechselwirkungsreaktion zwischen den Lophylradikalen der HABIs **1a** und **1b** mit den Mercaptoverbindungen **5a-5d**; **b)** maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten (R_{pMax}) bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a** und **1b** als Photoinitiator und Mercaptoverbindungen **5a-5d** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 74: Geschwindigkeitskonstanten (k_q) der Wechselwirkungsreaktion zwischen den Lophylradikalen von HABI **1b** mit den Mercaptoverbindungen **5a-5d** sowie **5i** in **Acetonitril**
- Abbildung 75: **a)** Geschwindigkeitskonstanten der Wechselwirkungsreaktion zwischen den Lophylradikalen der HABIs **1a**, **1b** und **1d** und Mercaptoverbindung **5d**; **b)** maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe mit Cut-Off-Filter (320-390nm) mit den HABIs **1a**, **1b** und **1d** als Photoinitiator und Mercaptoverbindung **5d** als Co-Initiator in **TPGDA**
- Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie die Strukturformeln der Thion-Form von **a)** Mercaptoverbindung **5a** und **b)** Mercaptoverbindung **5c** in **Acetonitril**
- Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sowie die Strukturformel der Thiol-Form von **5d** in **Acetonitril**

- Abbildung 78: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Bestrahlung der HABIs **1a** und **1b** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a**, **5c** und **5e** als Co-Initiator in unterschiedlichen Monomeren
- Abbildung 79: **a)** Werte für t_{Max} bei Bestrahlung der HABIs **1a** und **1b** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a** und **5e** sowie **b)** **5c** als Co-Initiator in unterschiedlichen Monomeren
- Abbildung 80: Erzielte Umsätze bei Bestrahlung der HABIs **1a** und **1b** in Kombination mit den Mercaptoverbindungen **5a**, **5c** und **5e** als Co-Initiator in unterschiedlichen Monomeren
- Abbildung 81: **a)** Abhängigkeit des Umsatzes von R_p sowie **b)** erzielter Umsatz an $R_{p\text{Max}}$ für die Photopolymerisationen von HABI **1a** mit Mercaptoverbindung **5a** in unterschiedlichen Monomeren zur Darstellung des unterschiedlichen Polymerisationsverlaufes
- Abbildung 82: **a)** Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie **b)** Zeiten bis zum Erreichen dieser maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Verwendung der HABIs **1a-1l** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 83: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1b**, **1h**, **1i**, **1j** und **1k** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 84: Zeitliche Entwicklung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung von **a)** **1a** und **1g**, **b)** **1e** und **1f**, **c)** **1h** und **1i** und **d)** **1j** und **1k** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 85: Erzielte Umsätze bei Verwendung der HABIs **1a-1l** in **HDDA** nach **a)** 10 Minuten und **b)** 30 Sekunden Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 86: Wärmefluss der Systeme mit HABI **1j** und **1a** in **HDDA** vor Beginn der Bestrahlung unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 87: Beobachteter Wärmefluss des Systems mit HABI **1j** als Photoinitiator sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** während einer isothermen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen

- Abbildung 88: Zeitliche Entwicklung der OD am Absorptionsmaximum der Radikale **a** und **j** bei 10-minütiger Temperierung von Lösungen der HABIs **1a** und **1j** in **Acetonitril** bei 40°C
- Abbildung 89: Zusammenfassung der **a**) maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, **b**) Werte für t_{Max} , **c**) erzielten Umsätze bei Verwendung der HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** sowie **d**) die zeitliche Entwicklung von R_p der Systeme mit **1h** und **1i** in **HDDA** bzw. **TMPTA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 90: Zusammenfassung der **a**) maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, **b**) Werte für t_{Max} , **c**) erzielten Umsätze bei Verwendung der HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** sowie **d**) die zeitliche Entwicklung von R_p des Systems mit **1h** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas bzw. synthetischer Luft; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 91: Zeitliche Entwicklung von R_p für die HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** in **HDDA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Luft; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 92: Wärmefluss des Systems mit HABI **1k** als Photoinitiator sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** vor Beginn der Bestrahlung unter Inertgas sowie unter synthetischer Luft
- Abbildung 93: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten der Systeme mit den HABIs **1a**, **1e**, **1h**, **1i** und **1k** in **HDDA** und **TMPTA** unter **a**) Inertgas und **b**) Luft sowie die erzielten Umsätze dieser Systeme unter **c**) Inertgas und **d**) Luft bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 94: Zeitlicher Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeiten der Systeme mit **a**) **1h** und **b**) **1i** in **HDDA** und **TMPTA** bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Luft; Co-Initiator war in allen Systemen Mercaptoverbindung **5a**
- Abbildung 95: **a**) Zusammenfassung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie **b**) der Werte für t_{Max} für die Systeme mit den HABIs **1a-1i** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas

- Abbildung 96: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1h**, **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED unter Inertgas
- Abbildung 97: Emissionsspektren (normiert) der 470nm-LED (rote Kurve) und 525nm-LED (rote gestrichelte Kurve) sowie die normierten UV-VIS-Spektren (schwarze Kurve) von **a**) HABI **1a**, **b**) HABI **1h**, **c**) HABI **1j**, **d**) HABI **1k**, **e**) Ivocerin®, **f**) Irgacure® 819 und **g**) Irgacure® TPO-L in **Acetonitril**
- Abbildung 98: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1h**, **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**), Irgacure® 819 (**3**) und Irgacure® TPO-L (**4**) bei Bestrahlung mit einer 470nm-LED unter Inertgas
- Abbildung 99: Zusammenfassung der **a**) maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten, **b**) Werte für t_{Max} sowie der erzielten Umsätze nach **c**) 10 Minuten und **d**) 1 Minute Bestrahlung mit einer 470nm-LED unter Inertgas für die Systeme mit den HABIs **1a**, **1h**, **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu den kommerziell genutzten Photoinitiatoren Ivocerin® (**2**) und Irgacure® 819 (**3**)
- Abbildung 100: Zeitliche Entwicklung von R_p für die Systeme mit den HABIs **1j** und **1k** als Photoinitiatoren sowie Mercaptoverbindung **5a** als Co-Initiator in **HDDA** im Vergleich zu dem kommerziell genutzten Photoinitiator Ivocerin® (**2**) bei Bestrahlung mit einer 525nm-LED unter Inertgas
- Abbildung 101: UV-VIS-Spektren der freien Filme der Referenz (Probe 1) sowie der Probe 3 vor (v.B.) und nach Bestrahlung (n.B.)
- Abbildung 102: Entwicklung des Speichermoduls (relativ) der freien Filme von a) Probe 2 sowie b) Probe 4 bei temporärer Bestrahlung (320-390nm) zu bestimmten Zeitpunkten im Vergleich zu Probe 1
- Abbildung 103: Absorptionsspektrum des freien Films von Probe 3 (schwarze Kurve) sowie normiertes Emissionsspektrum der zur Bestrahlung verwendeten Quecksilberdampflampe (rote Kurve)
- Abbildung 104: Entwicklung der Temperatur der freien Filme von Probe 2 bei temporärer Bestrahlung (320-390nm) zu bestimmten Zeitpunkten

Abbildung 105: Zeitliche Entwicklung der optischen Dichte am Absorptionsmaximum der Radikale I im freien Film der Probe 2 während der Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe (320-390nm) und der anschließenden Dunkelphase bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 106: Ergebnisse der Photo-DSC-Messungen der mit HDDA und darin gelöstem Co-Initiator 5a überschichteten freien Filme der Proben 1, 2 und 4 bei Bestrahlung mit einer 395nm-LED anhand der **a)** beobachteten Wärmeflüsse in mW sowie **b)** der daraus berechneten Polymerisationsgeschwindigkeiten bei den Proben 2 und 4 nach Korrektur der Basislinie

Abbildung A 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6b** in Aceton- d_6

Abbildung A 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6c** in Aceton- d_6

Abbildung A 3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6d** in Aceton- d_6

Abbildung A 4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1g** in DMSO- d_6

Abbildung A 5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6e** in Aceton- d_6

Abbildung A 6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1e** in Aceton- d_6

Abbildung A 7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6f** in Aceton- d_6

Abbildung A 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1f** in DMSO- d_6

Abbildung A 9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6g** in Aceton- d_6

Abbildung A 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1h** in Aceton- d_6

Abbildung A 11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6h** in Aceton- d_6

Abbildung A 12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1i** in Aceton- d_6

Abbildung A 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6i** in DMSO- d_6

Abbildung A 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1j** in Aceton- d_6

Abbildung A 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6j** in DMSO- d_6

Abbildung A 16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1k** in DMSO- d_6

Abbildung A 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der **1. Stufe von 1l** in DMSO- d_6

Abbildung A 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der **2. Stufe von 1l** in DMSO- d_6

Abbildung A 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6k** (3. Stufe von 1l) in DMSO- d_6

Abbildung A 20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1l** in DMSO- d_6

Abbildung A 21: Normiertes Massenspektrum von **6b**

Abbildung A 22: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6b**

Abbildung A 23: Normiertes Massenspektrum von **6c**

Abbildung A 24: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6c**

Abbildung A 25: Normiertes Massenspektrum von **6d**

Abbildung A 26: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6d**

Abbildung A 27: Normiertes Massenspektrum von **1g**

Abbildung A 28: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1g**

Abbildung A 29: Normiertes Massenspektrum von **6e**

Abbildung A 30: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6e**

Abbildung A 31: Normiertes Massenspektrum von **1e**

Abbildung A 32: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1e**

Abbildung A 33: Normiertes Massenspektrum von **6f**

Abbildung A 34: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6f**

Abbildung A 35: Normiertes Massenspektrum von **1f**

Abbildung A 36: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1f**

Abbildung A 37: Normiertes Massenspektrum von **6g**

Abbildung A 38: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6g**

Abbildung A 39: Normiertes Massenspektrum von **1h**

Abbildung A 40: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1h**

Abbildung A 41: Normiertes Massenspektrum von **6h**

Abbildung A 42: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6h**

Abbildung A 43: Normiertes Massenspektrum von **1i**

Abbildung A 44: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1i**

Abbildung A 45: Normiertes Massenspektrum von **6i**

Abbildung A 46: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6i**

Abbildung A 47: Normiertes Massenspektrum von **1j**

Abbildung A 48: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1j**

Abbildung A 49: Normiertes Massenspektrum von **6j**

Abbildung A 50: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6j**

Abbildung A 51: Normiertes Massenspektrum von **1k**

Abbildung A 52: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1k**

Abbildung A 53: Normiertes Massenspektrum der **2. Stufe von 1I**

Abbildung A 54: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) der **2. Stufe von 1I**

Abbildung A 55: Normiertes Massenspektrum von **6k** (3. Stufe von 1I)

Abbildung A 56: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6k** (3. Stufe von 1I)

Abbildung A 57: Normiertes Massenspektrum von **1I**

Abbildung A 58: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1I**

Abbildung A 59: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale in bei 25°C **ACN**

Abbildung A 60: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale bei 25°C in **DMSO**

Abbildung A 61: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale bei 25°C in **Toluol**

Abbildung A 62: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale bei 25°C in **TPGDA**

7.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Molare Masse, Viskosität bei 25°C (laut Hersteller), $E_T(30)$ -Wert [SCHM 16] als Kennzahl für die Polarität, sowie die Funktionalität der verwendeten Monomere

Tabelle 2: Intensitäten der unterschiedlichen Lichtquellen zur Bestrahlung (gemessen mit einem USB4000-Spektrometer von Ocean Optics)

Tabelle 3:	Temperaturprogramm der DSC-Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g der lichtsensiblen Polymere
Tabelle 4:	Absorptionsmaxima sowie Extinktionskoeffizienten der verwendeten Photoinitiatoren am Absorptionsmaximum in Acetonitril
Tabelle 5:	Absorptionsmaxima der durch Bestrahlung (365nm) aus den HABI-Derivaten 1a-1l generierten Lophyl-Radikale sowie deren Extinktionskoeffizient bei λ_{Max} in Acetonitril
Tabelle 6:	Extinktionskoeffizienten der HABIs 1a-1i in HDDA bei 365nm
Tabelle 7:	Dynamische Viskositäten η (bei 25°C) sowie Polaritäten anhand von $E_T(30)$ -Werten der verwendeten Monomere und Lösemittel
Tabelle 8:	Dynamische Viskositäten der verwendeten Medien bei unterschiedlichen Temperaturen (η_1 : 15°C (bei DMSO η_1 : 20°C); η_2 : 25°C; η_3 : 35°C)
Tabelle 9:	Extinktionskoeffizienten der untersuchten HABIs bei 395nm in HDDA
Tabelle 10:	Prozentuale Anteile an HABI bezogen auf den molaren Anteil an Hydroxyl-Gruppen
Tabelle 11:	Rezepturen der Proben 1 und 4 als Beispielrezepturen zur Herstellung der depolymerisierbaren Polymerfilme
Tabelle 12:	Durch DSC-Messungen ermittelte Glasübergangstemperaturen (T_g) der freien Filme der Proben 1-4

7.3. Abkürzungsverzeichnis

2K-Klarlack	2-Komponenten-Klarlack
ACN	Acetonitril
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry
ESR	Elektronenspinresonanz
GGW	Gleichgewicht
HABI	Hexaarylbiimidazol
HDDA	Hexandioldiacrylat
HDI	Hexamethylendiisocyanat

IC	internal conversion/innere Umwandlung
ISC	intersystem crossing
LED	light-emitting diode
NaOH	Natriumhydroxid
NIR	nahes Infrarot
NMR	nuclear magnetic resonance
OD	optische Dichte
PEG(600)DA	Polyethylenglykol-600-diacrylat
PVC	Polyvinylchlorid
RT	Raumtemperatur
RT-FTIR	real-time Fourier transformation infrared
Sens	Sensibilisator
Smp.	Schmelzpunkt
T _g	Glasübergangstemperatur
TMPTA	Trimethylolpropantriacrylat
TPGDA	Tripropylenglykoldiacrylat
UV	Ultraviolett
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
Vis	visible/sichtbar

7.4. ^1H -NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen

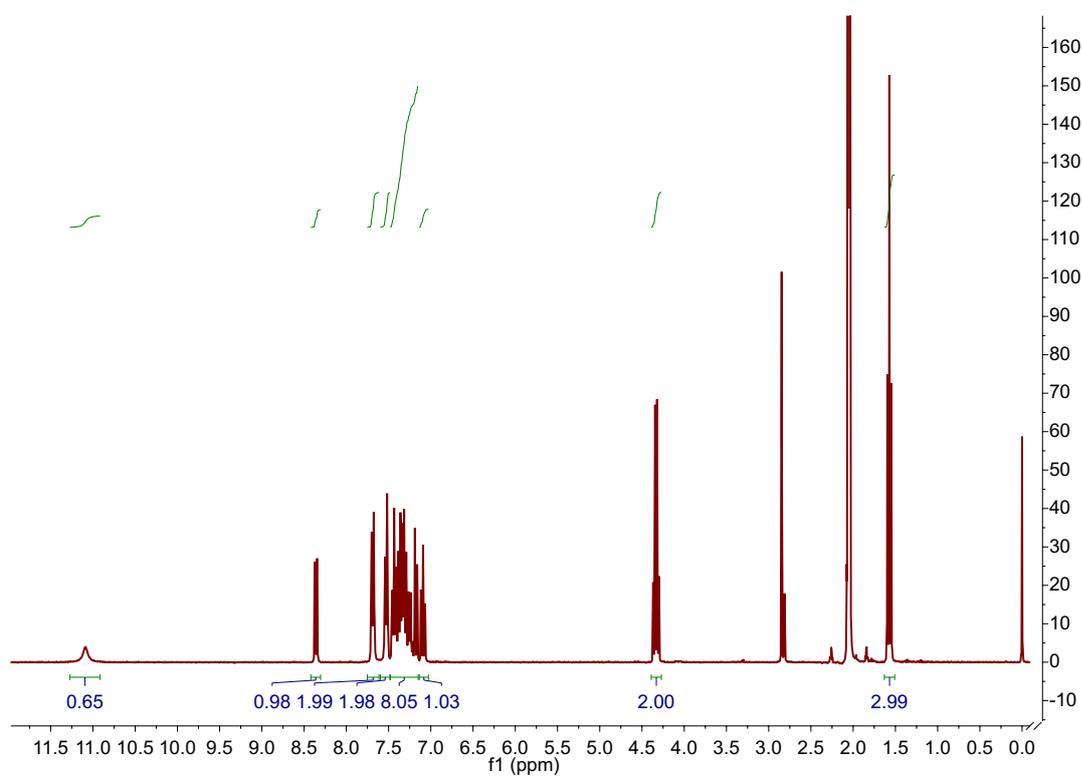


Abbildung A 1: ^1H -NMR-Spektrum von **6b** in Aceton- d_6

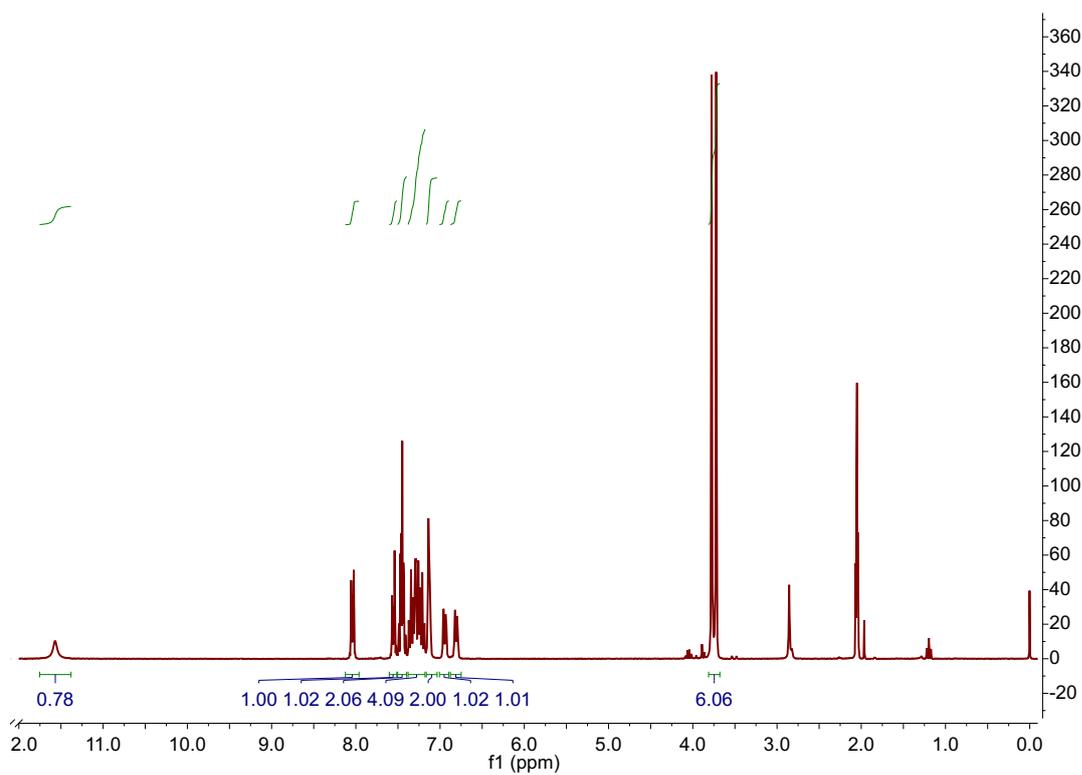


Abbildung A 2: ^1H -NMR-Spektrum von **6c** in Aceton- d_6

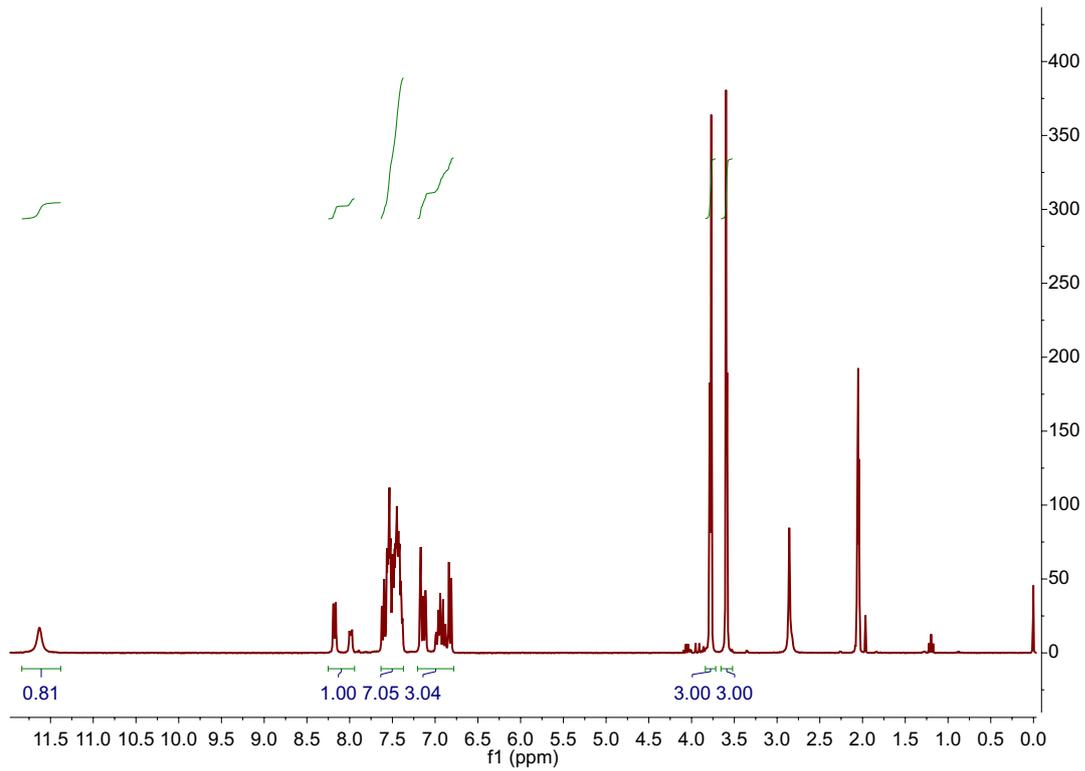


Abbildung A 3: ¹H-NMR-Spektrum von **6d** in Aceton-d₆

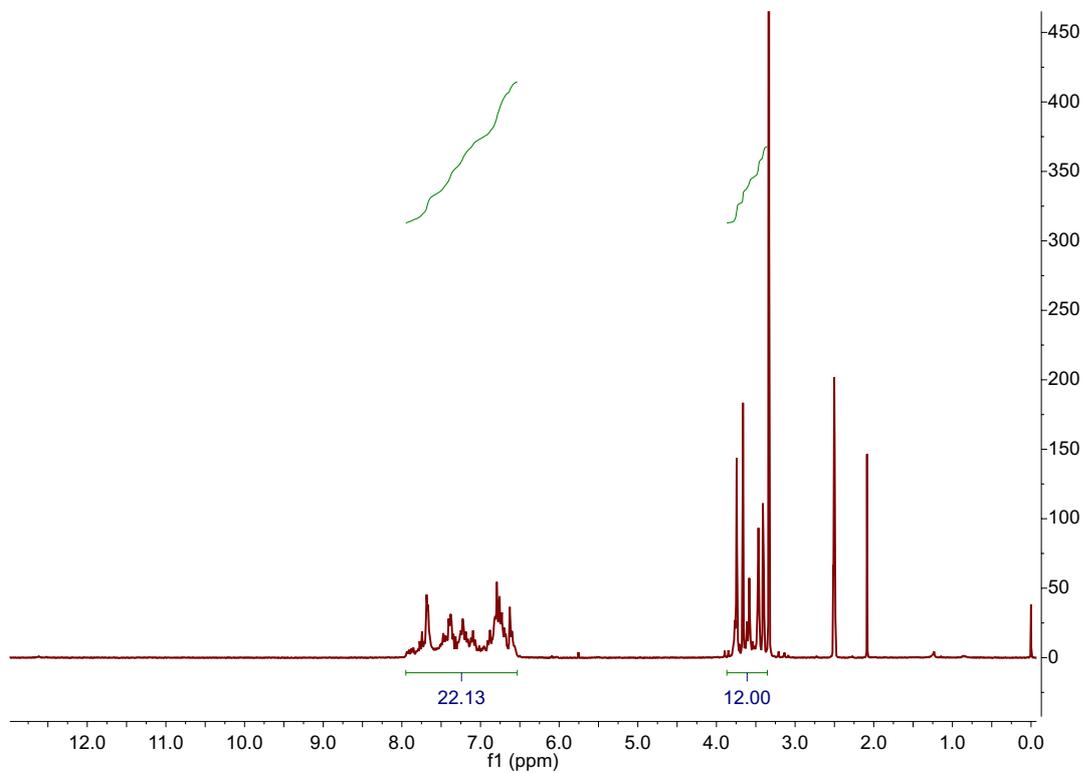


Abbildung A 4: ¹H-NMR-Spektrum von **1g** in DMSO-d₆

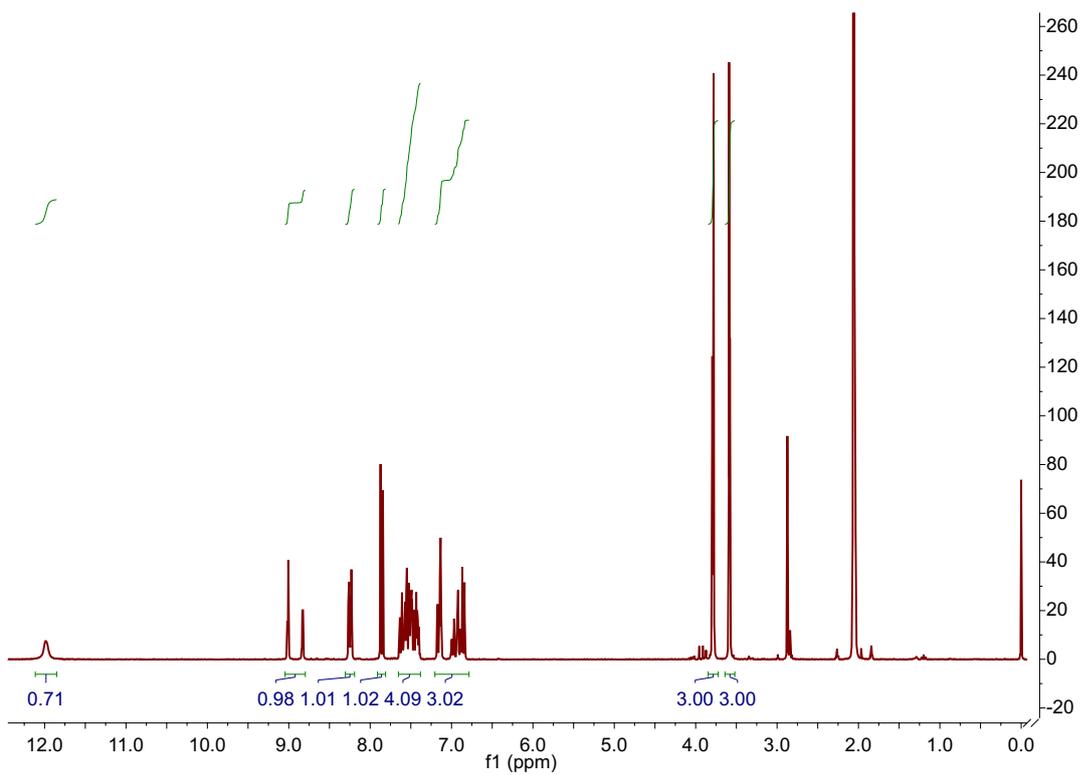


Abbildung A 5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6e** in Aceton- d_6

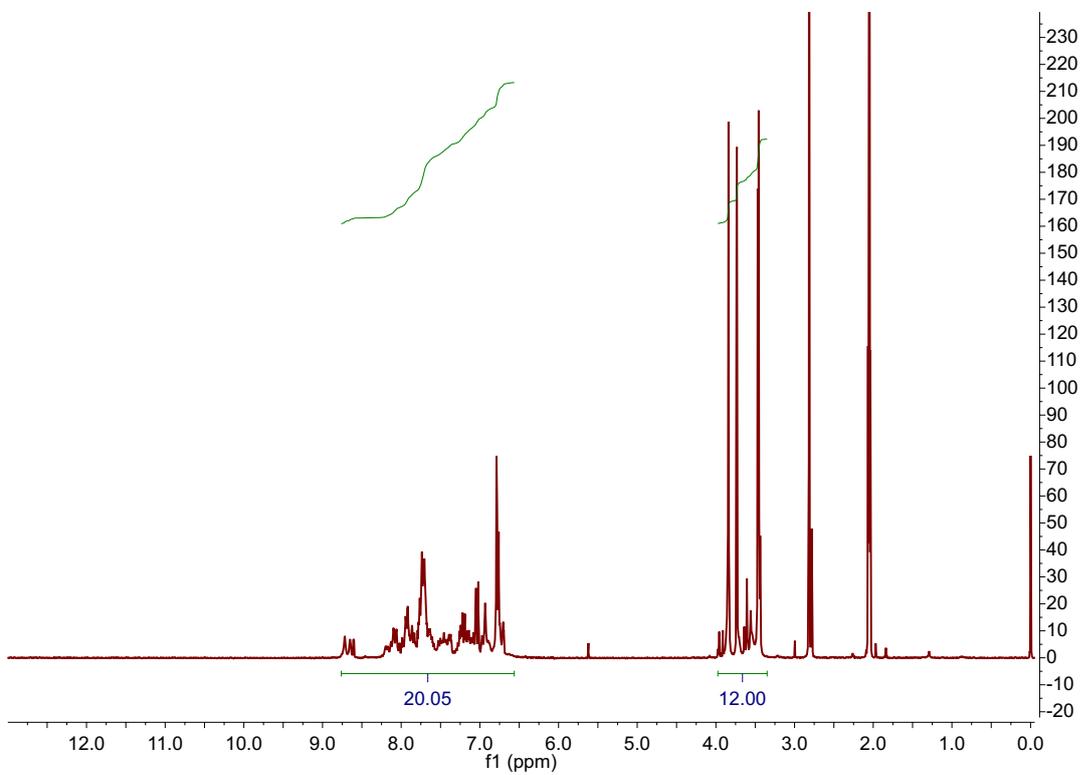


Abbildung A 6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1e** in Aceton- d_6

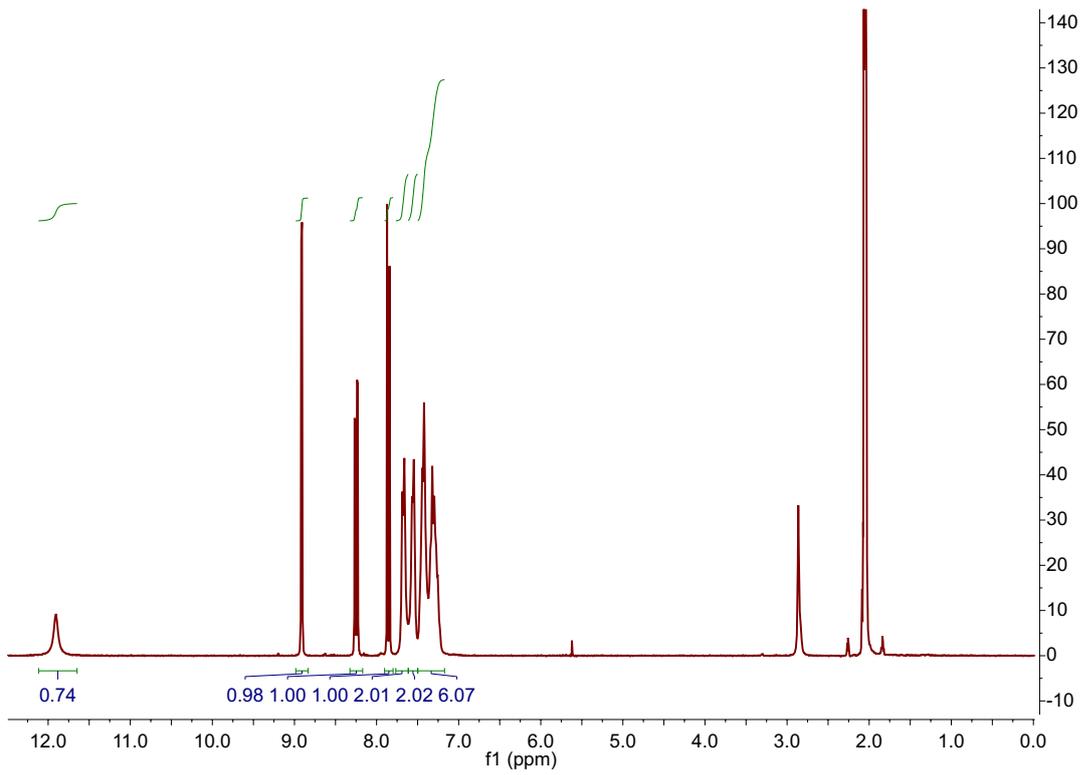


Abbildung A 7: ¹H-NMR-Spektrum von **6f** in Aceton-d₆

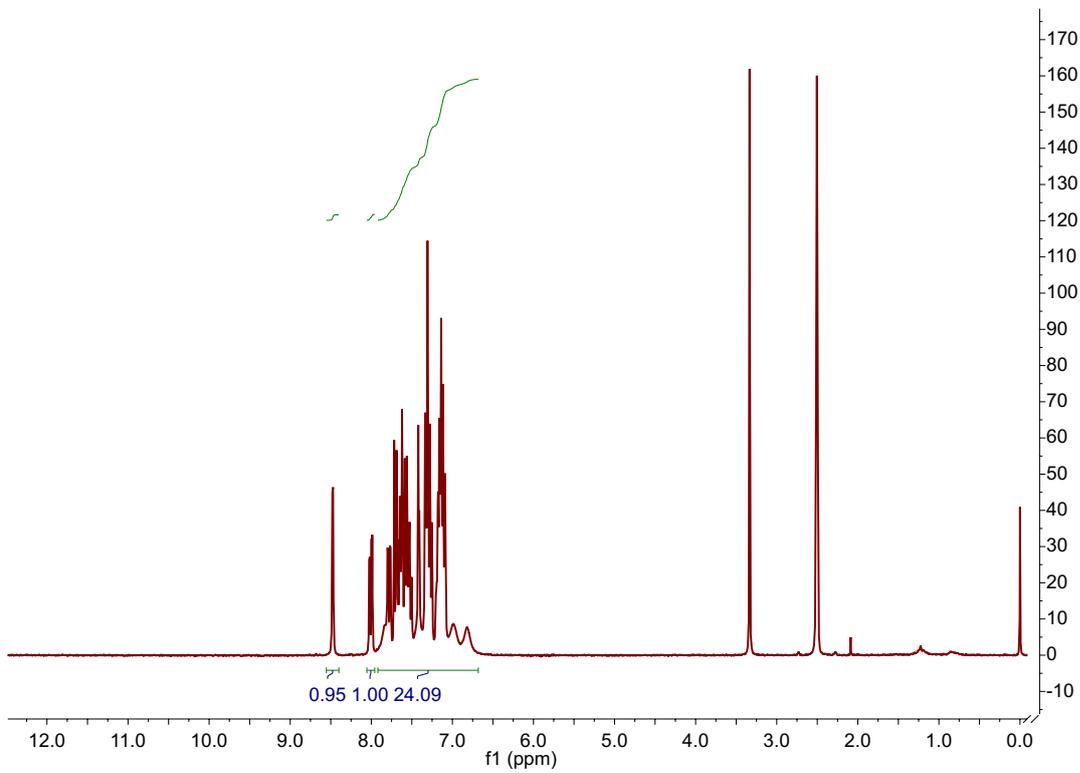


Abbildung A 8: ¹H-NMR-Spektrum von **1f** in DMSO-d₆

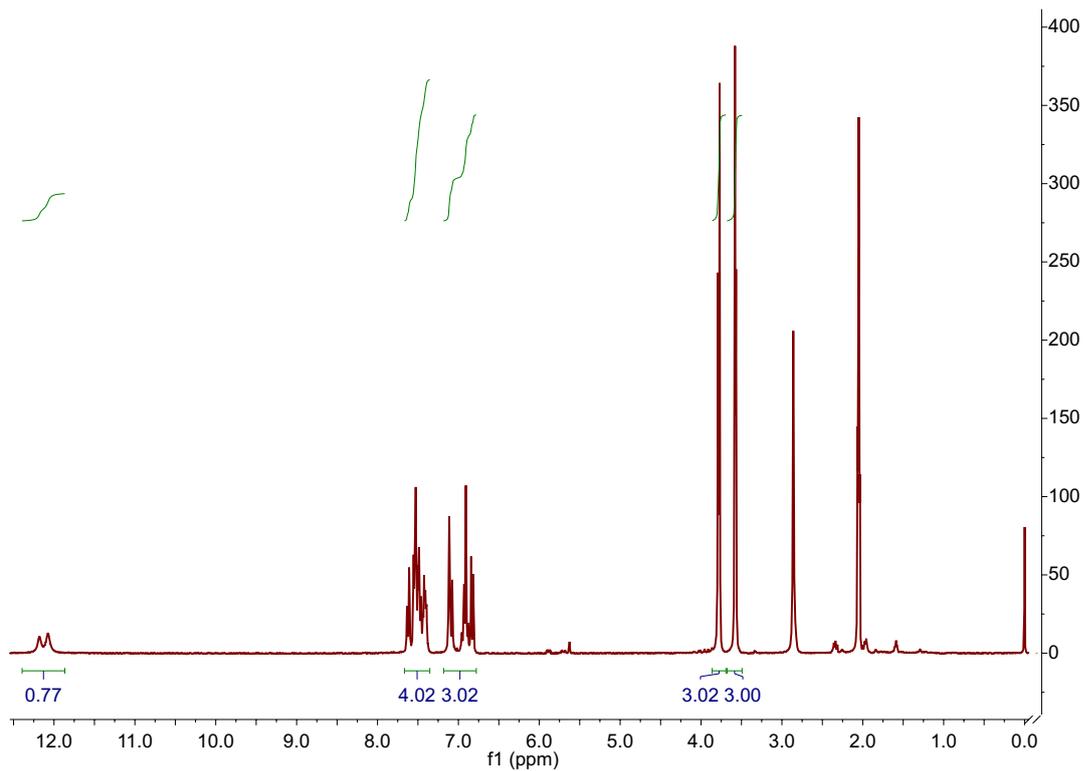


Abbildung A 9: ¹H-NMR-Spektrum von **6g** in Aceton-d₆

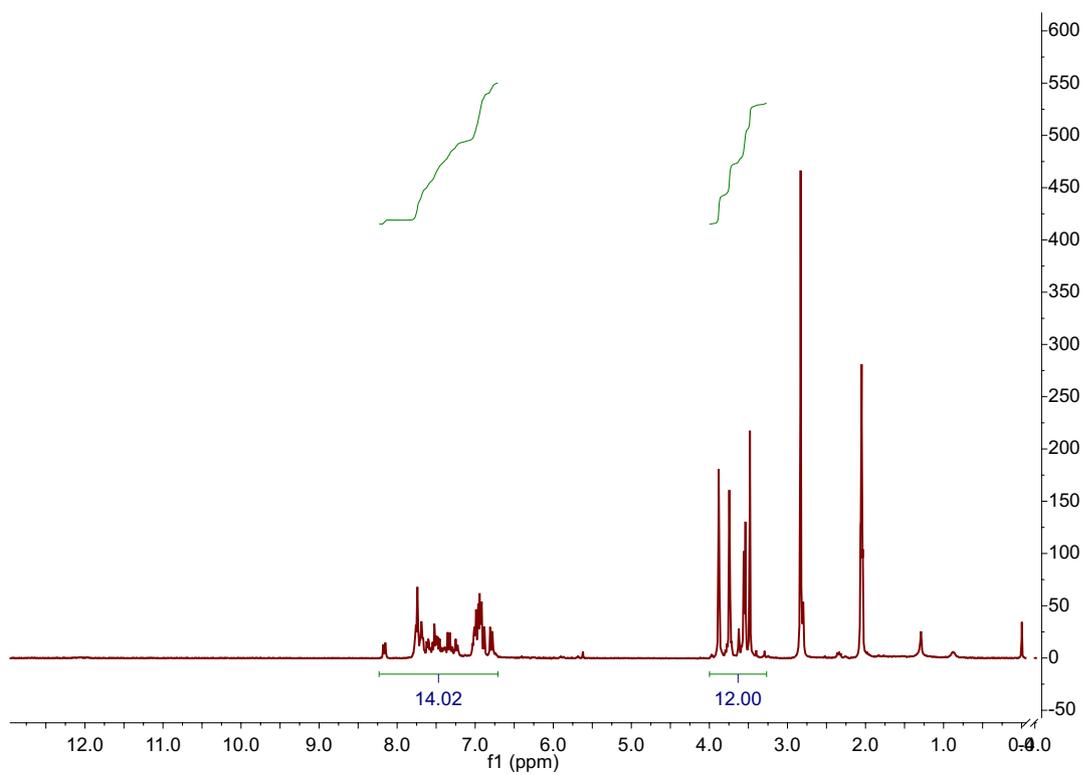


Abbildung A 10: ¹H-NMR-Spektrum von **1h** in Aceton-d₆

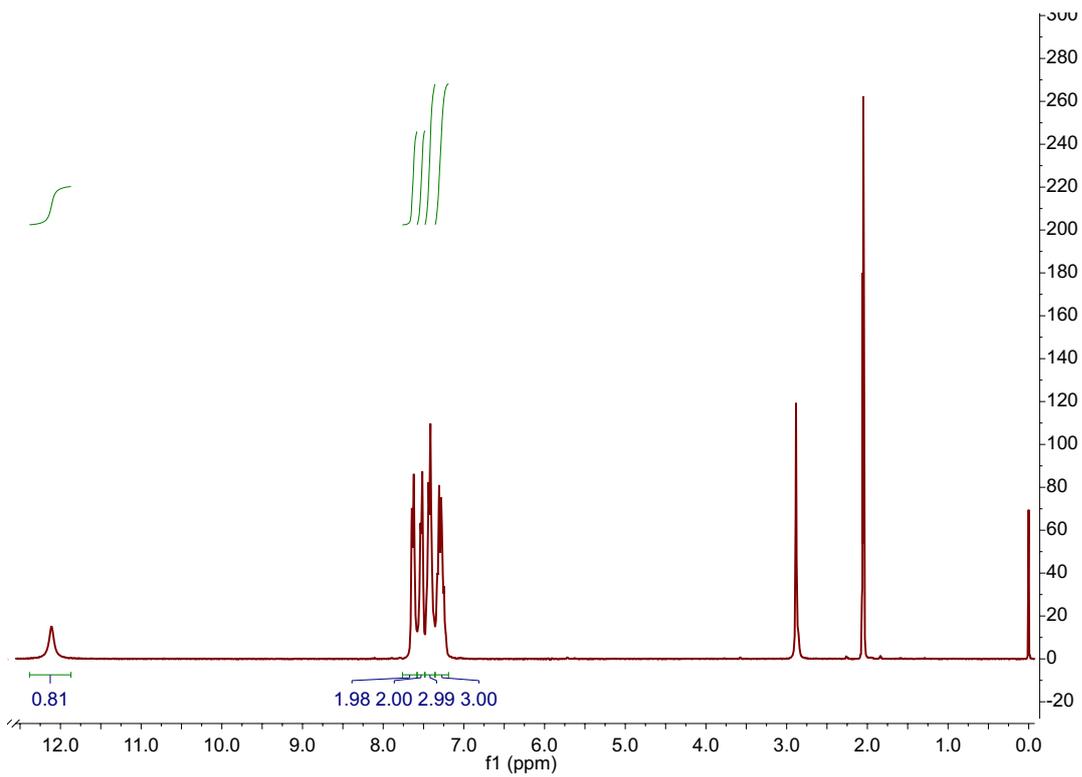


Abbildung A 11: ¹H-NMR-Spektrum von **6h** in Aceton-d₆

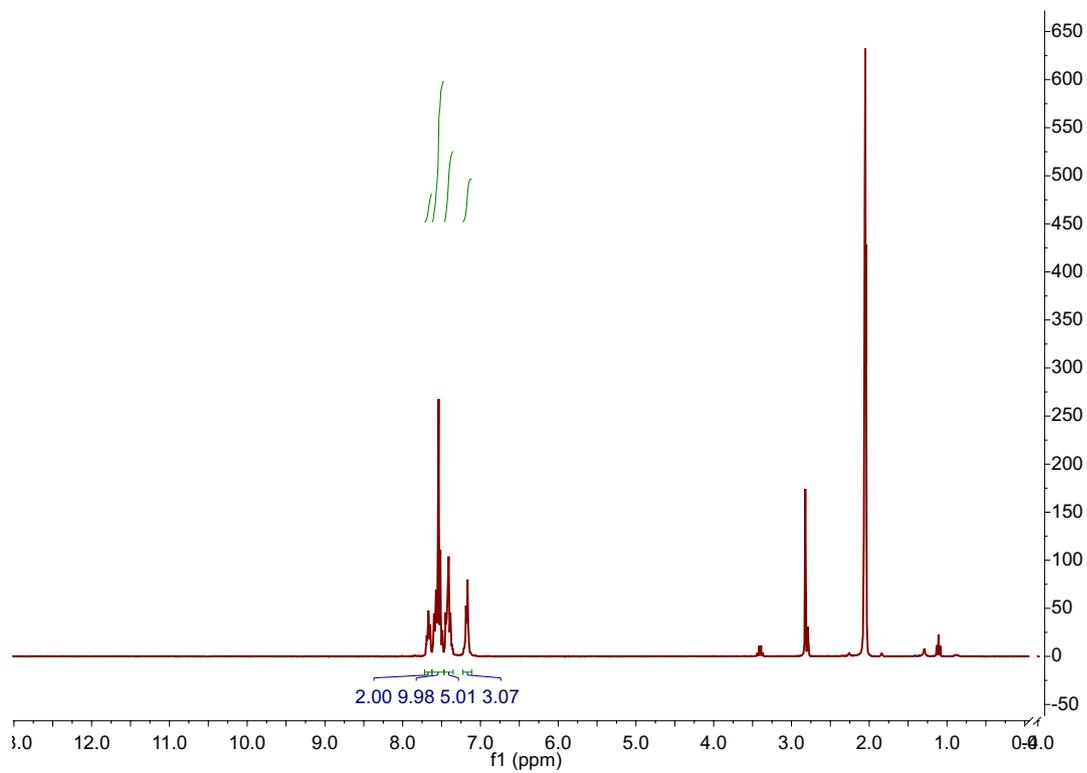


Abbildung A 12: ¹H-NMR-Spektrum von **1i** in Aceton-d₆

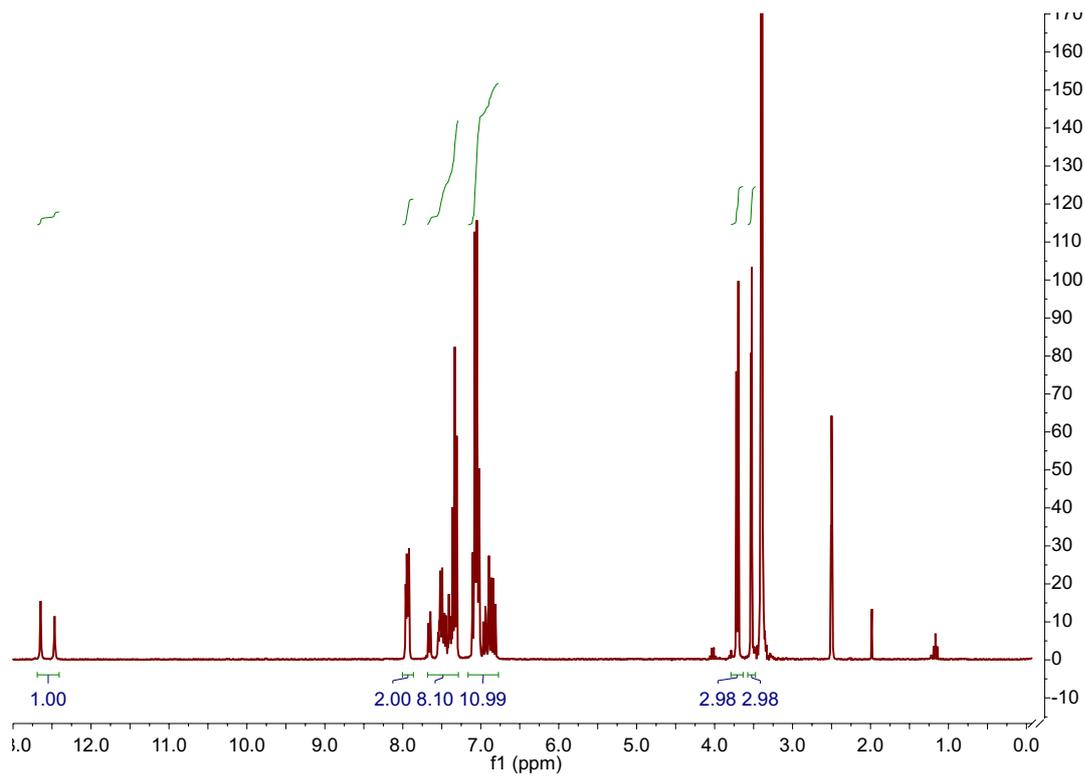


Abbildung A 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6i** in DMSO-d_6

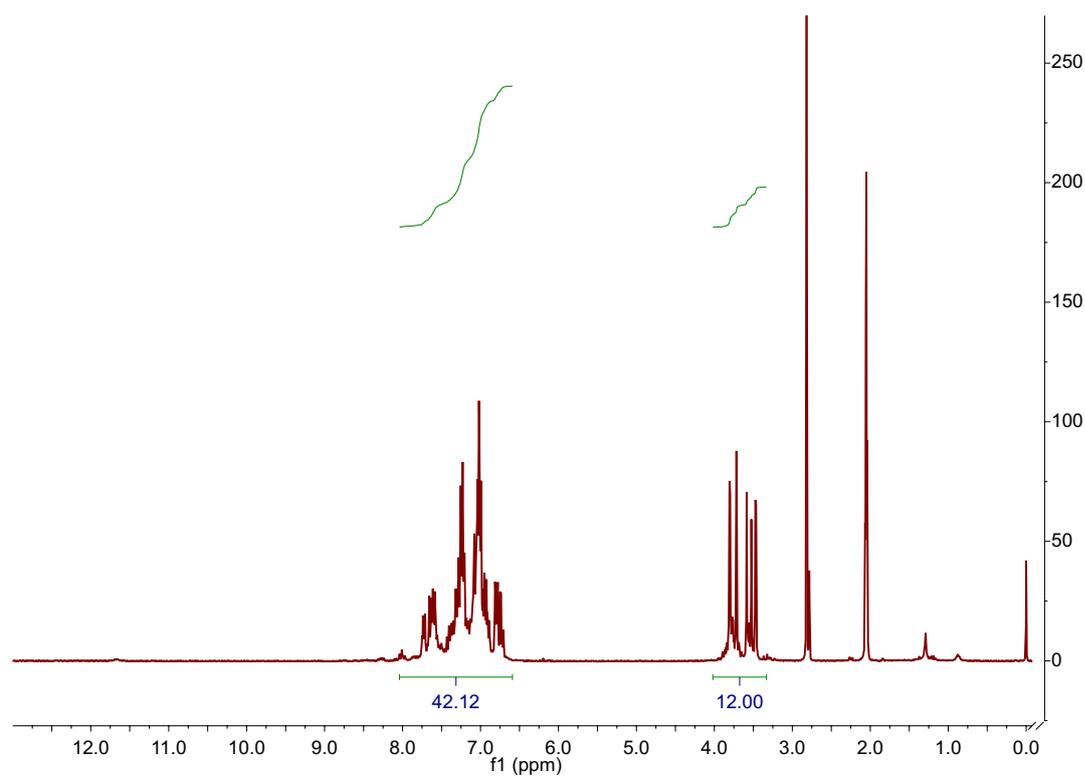


Abbildung A 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1j** in Aceton-d_6

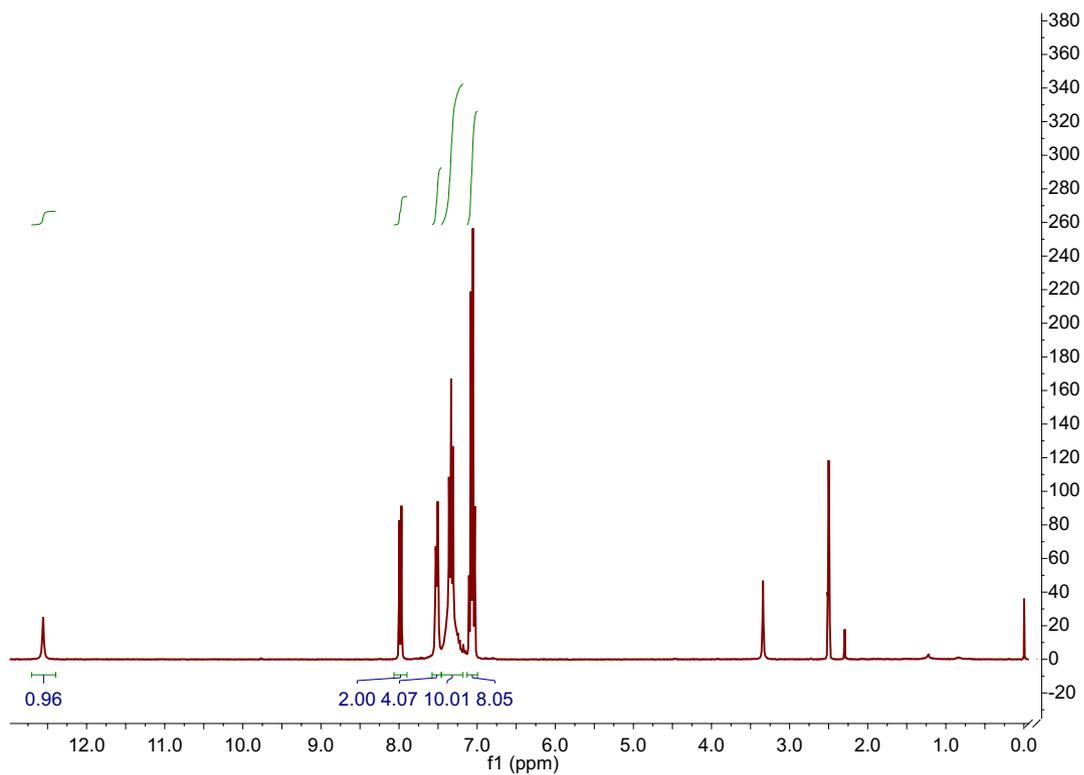


Abbildung A 15: ¹H-NMR-Spektrum von **6j** in DMSO-d₆

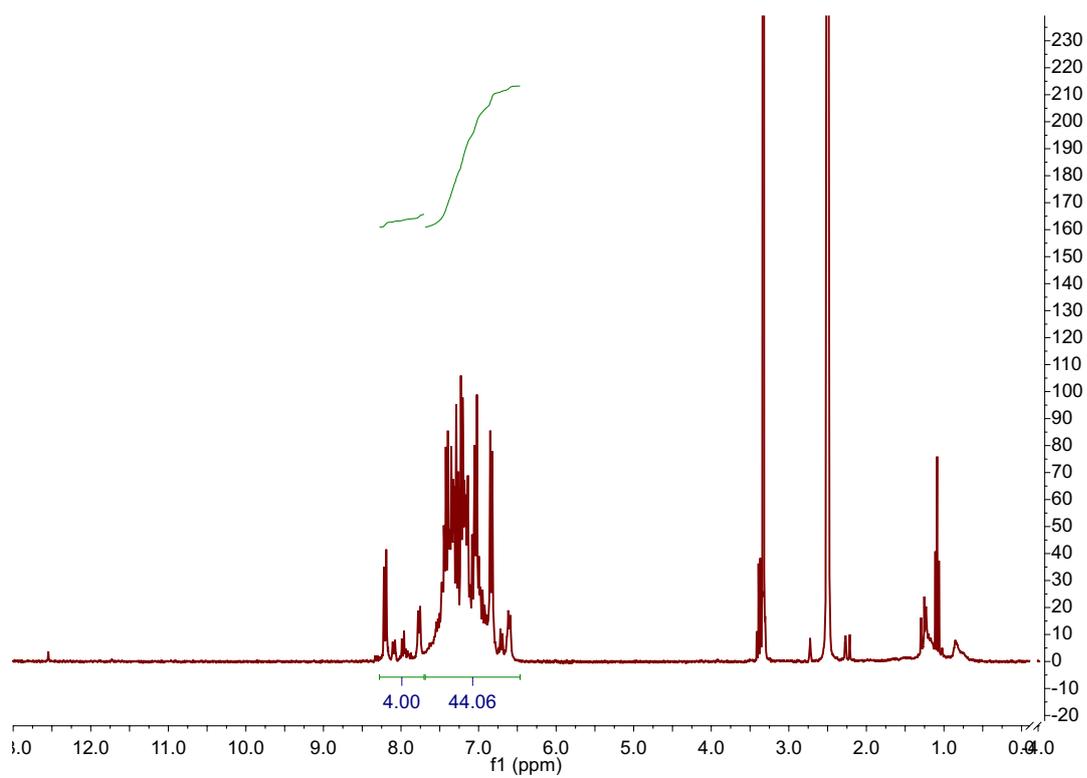


Abbildung A 16: ¹H-NMR-Spektrum von **1k** in DMSO-d₆

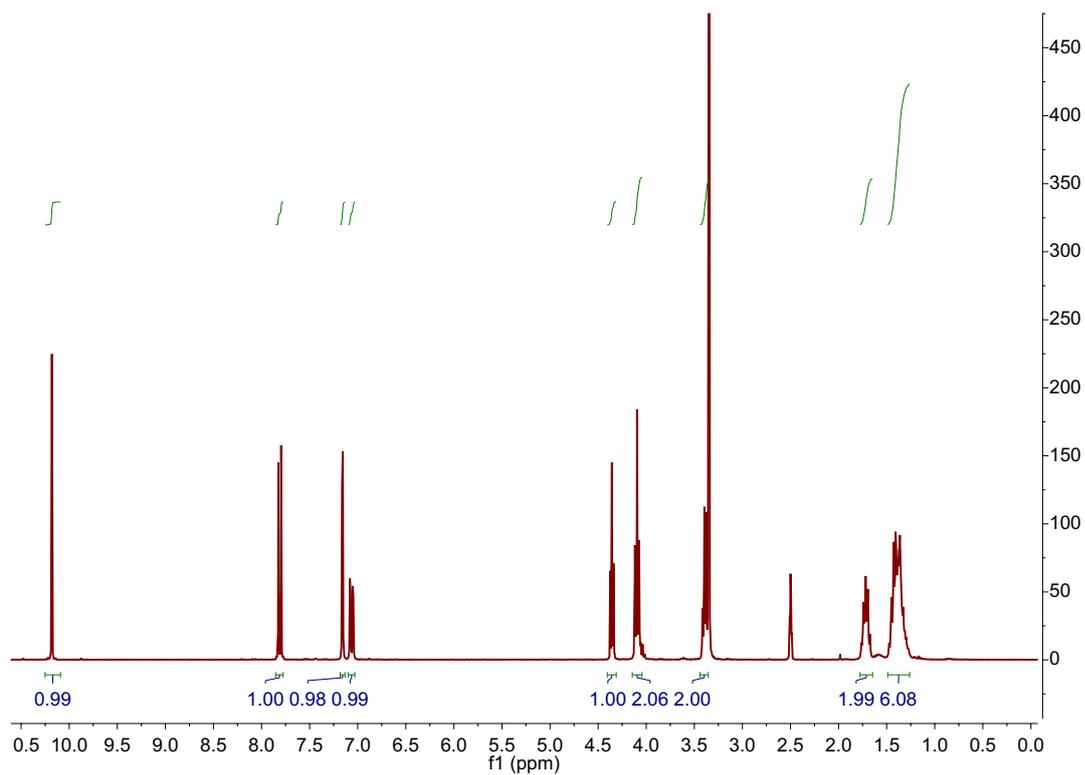


Abbildung A 17: ¹H-NMR-Spektrum der 1. Stufe von 11 in DMSO-d₆

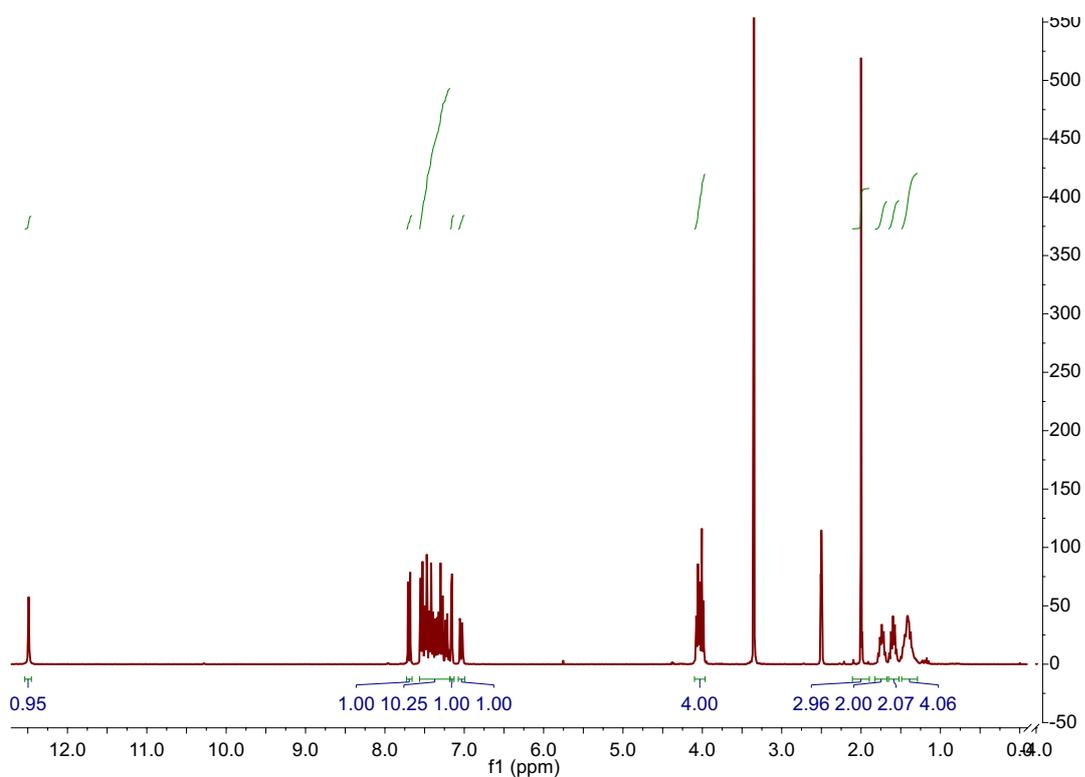


Abbildung A 18: ¹H-NMR-Spektrum der 2. Stufe von 11 in DMSO-d₆

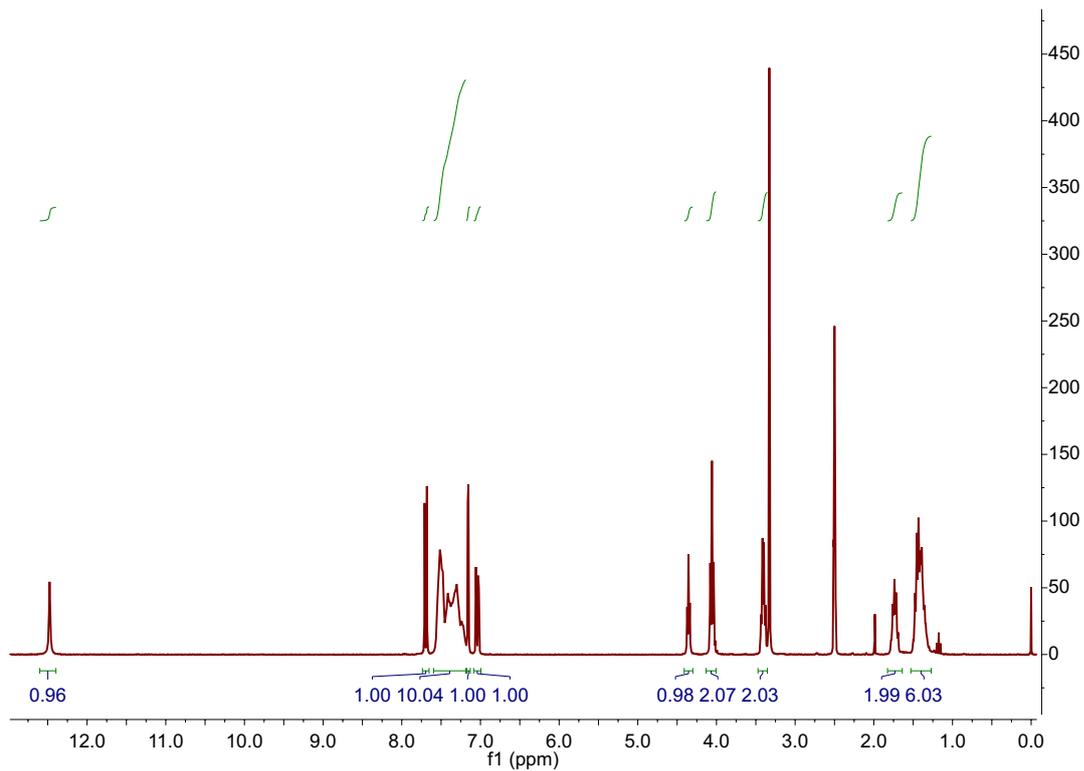


Abbildung A 19: ¹H-NMR-Spektrum von **6k** (3. Stufe von **1l**) in DMSO-d₆

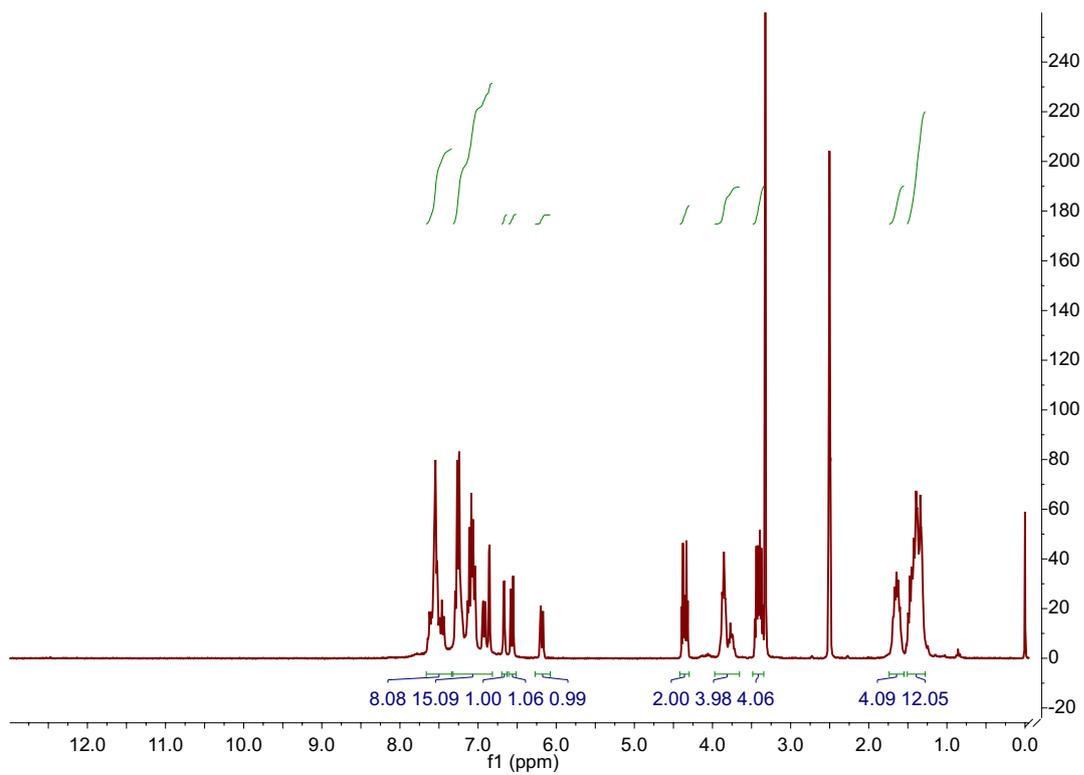


Abbildung A 20: ¹H-NMR-Spektrum von **1l** in DMSO-d₆

7.5. Massenspektren der synthetisierten Verbindungen

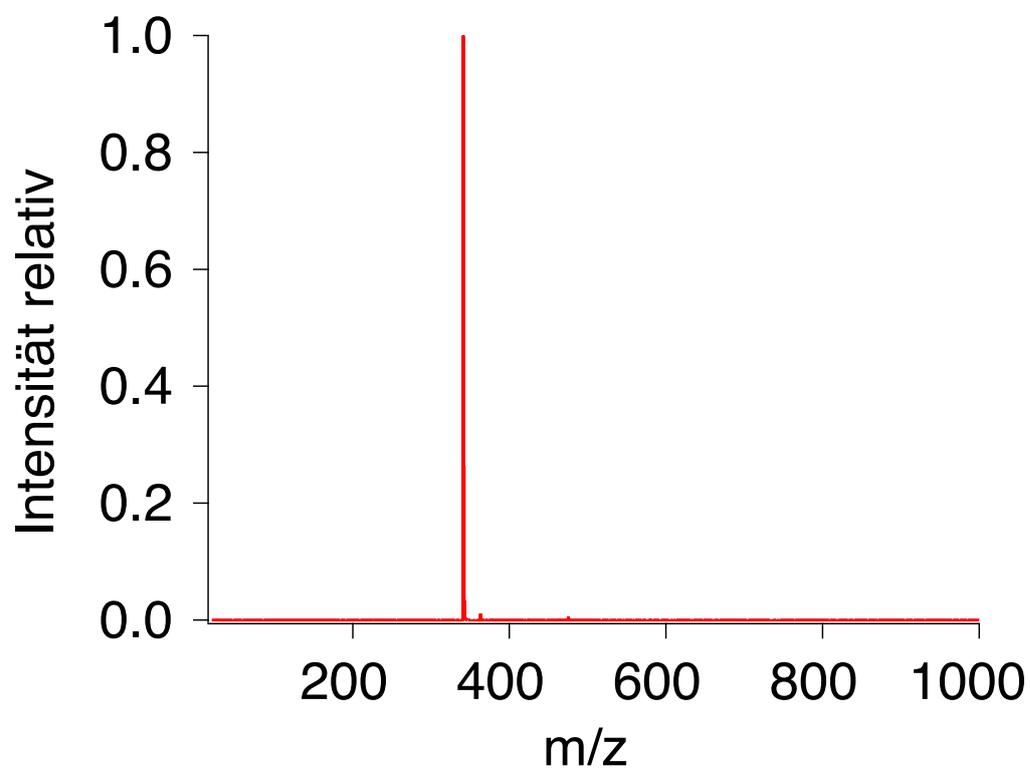


Abbildung A 21: Normiertes Massenspektrum von **6b**

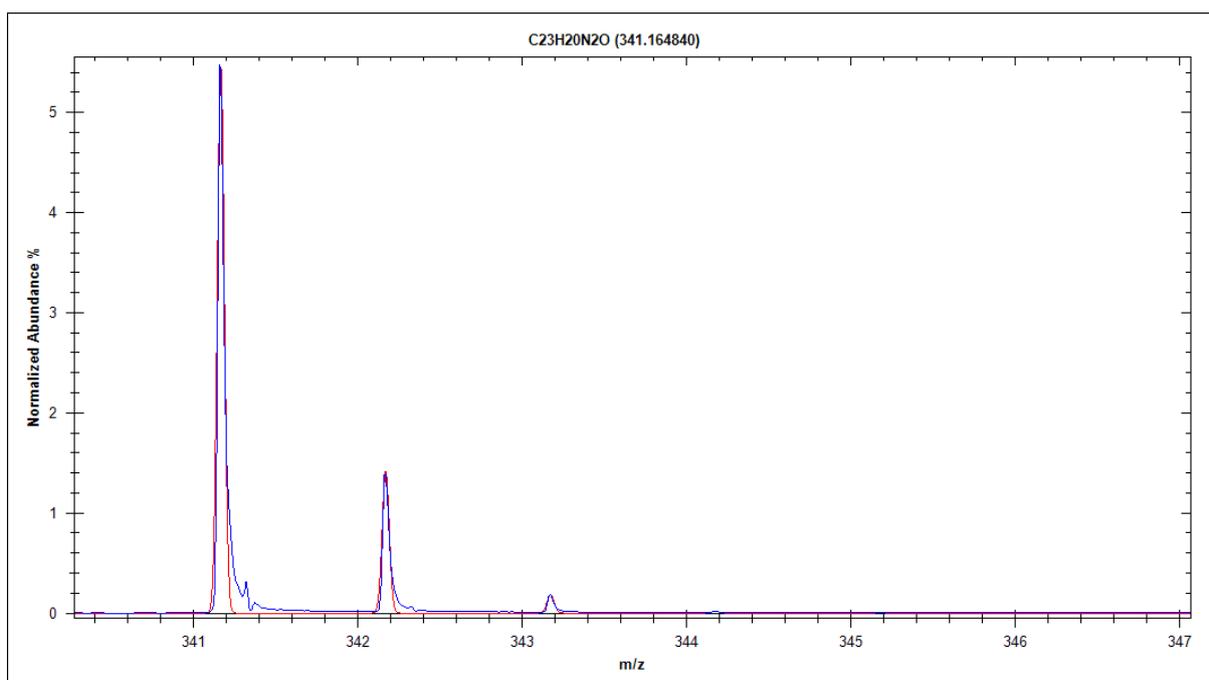


Abbildung A 22: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6b**

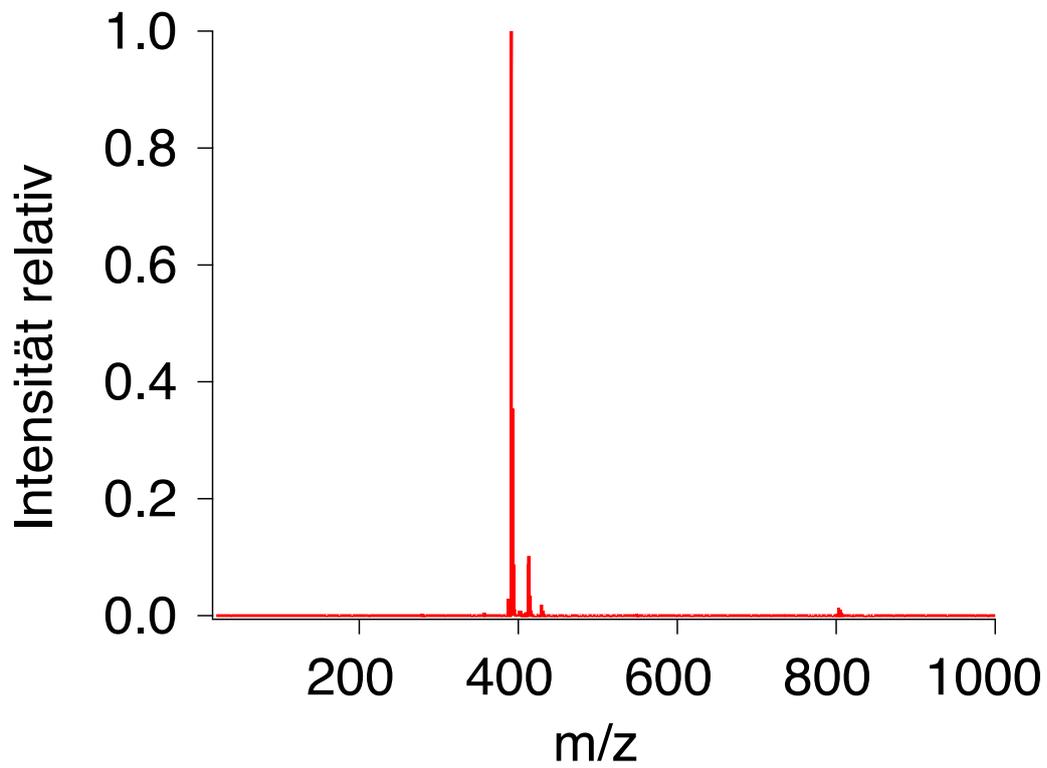


Abbildung A 23: Normiertes Massenspektrum von **6c**

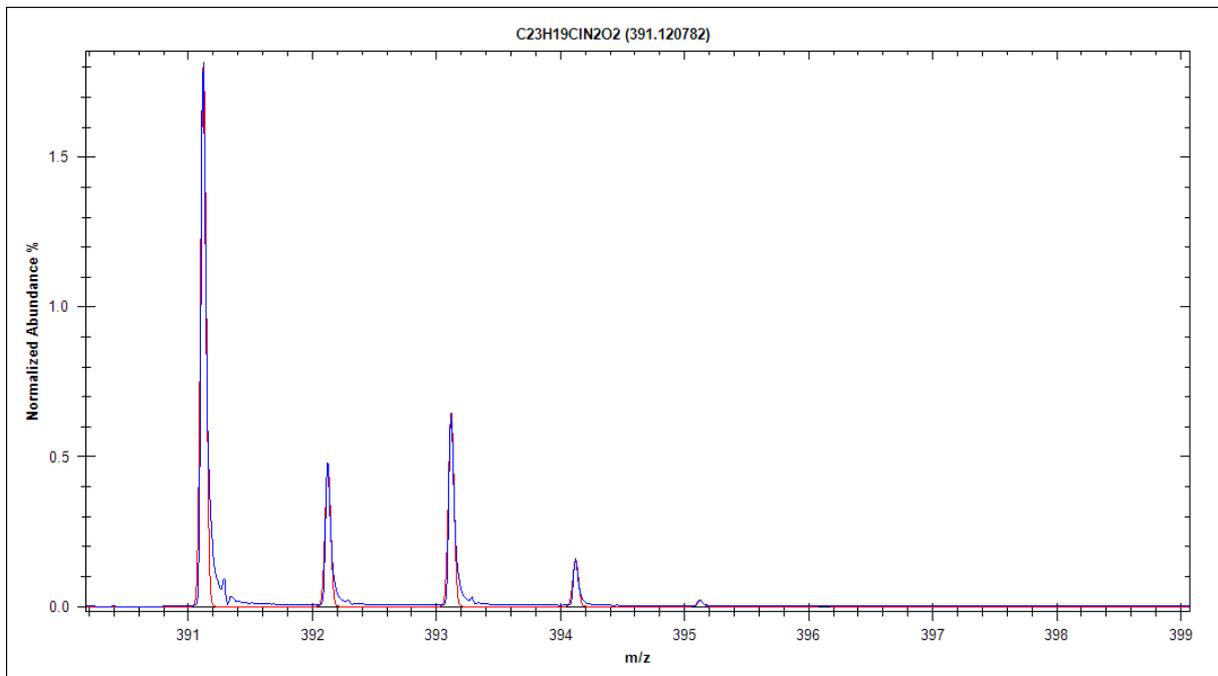


Abbildung A 24: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6c**

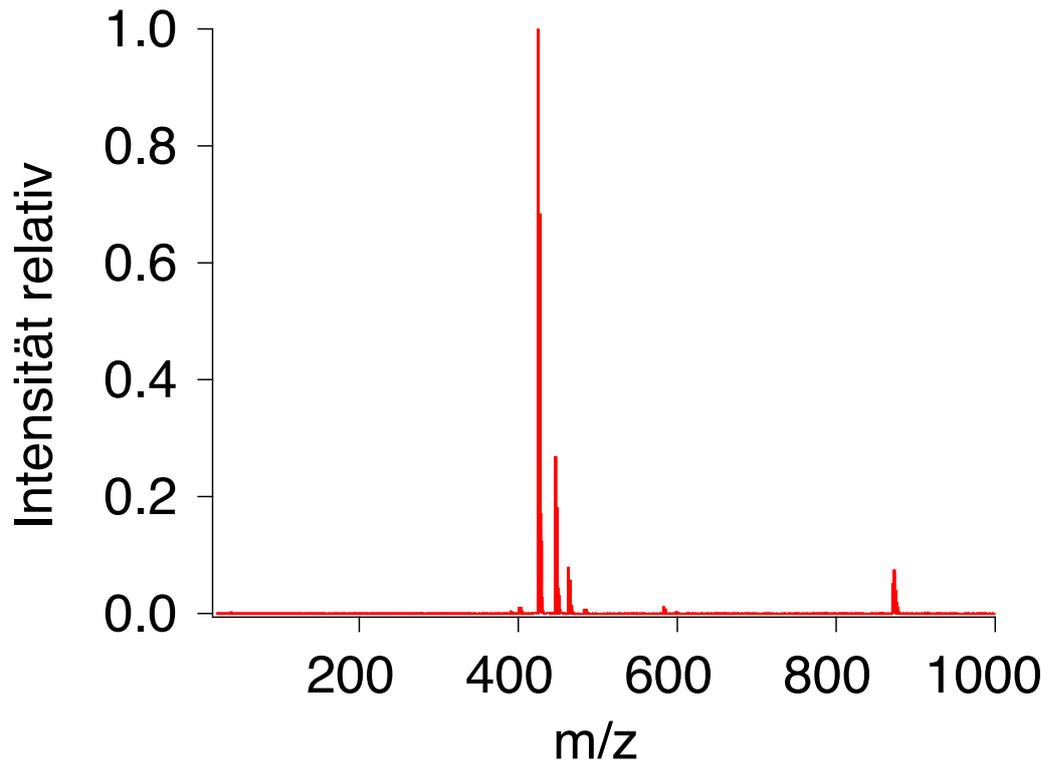


Abbildung A 25: Normiertes Massenspektrum von **6d**

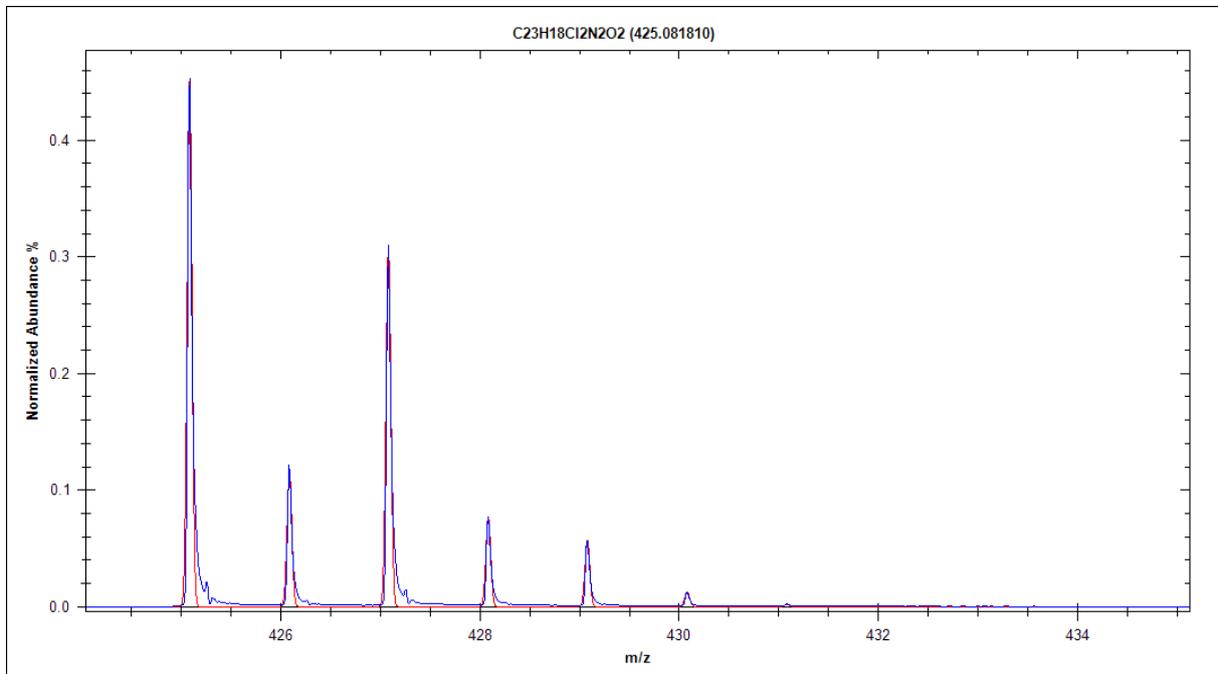


Abbildung A 26: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6d**

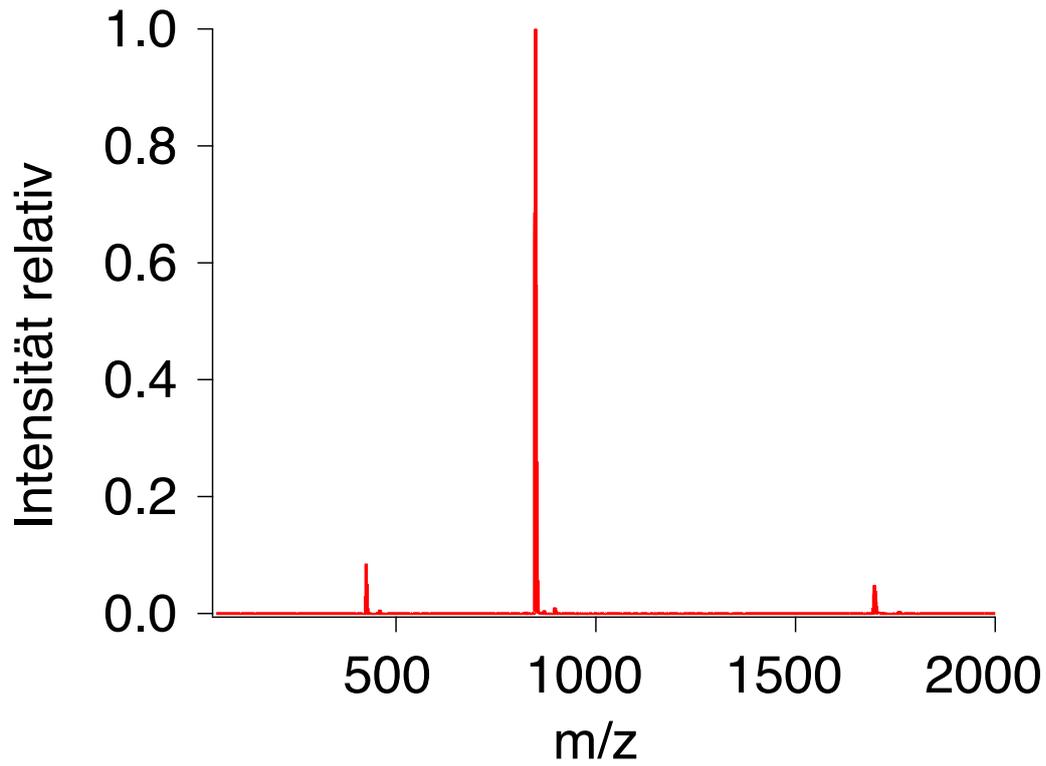


Abbildung A 27: Normiertes Massenspektrum von **1g**

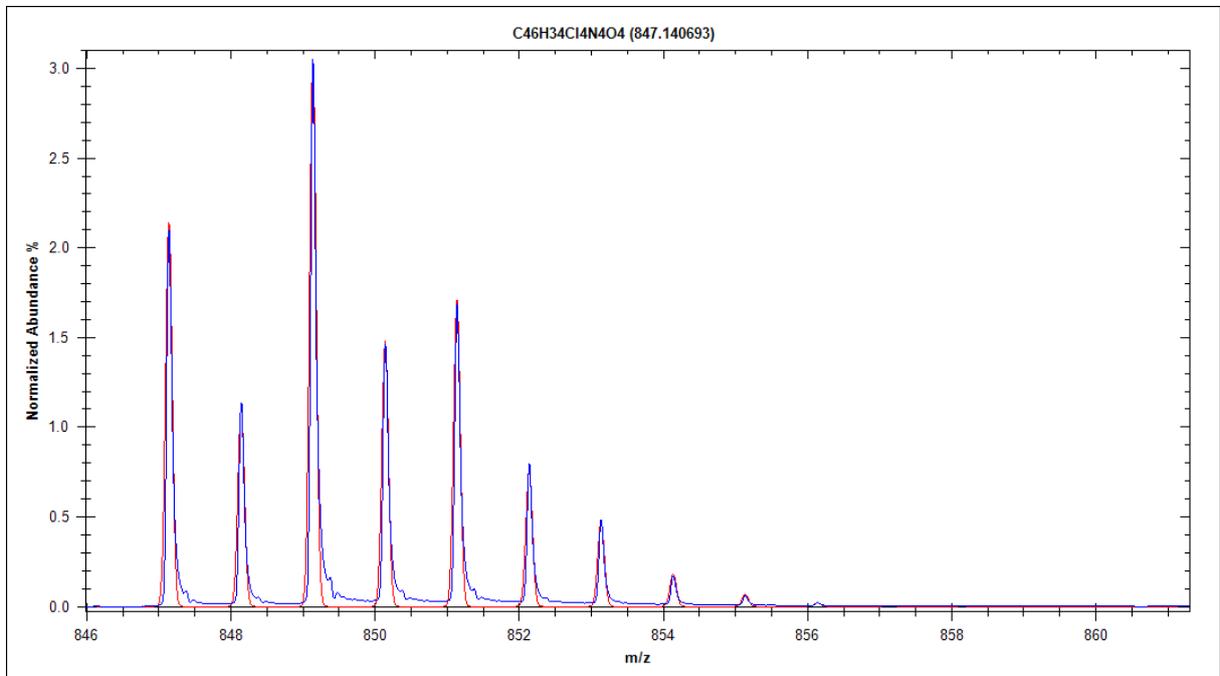


Abbildung A 28: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1g**

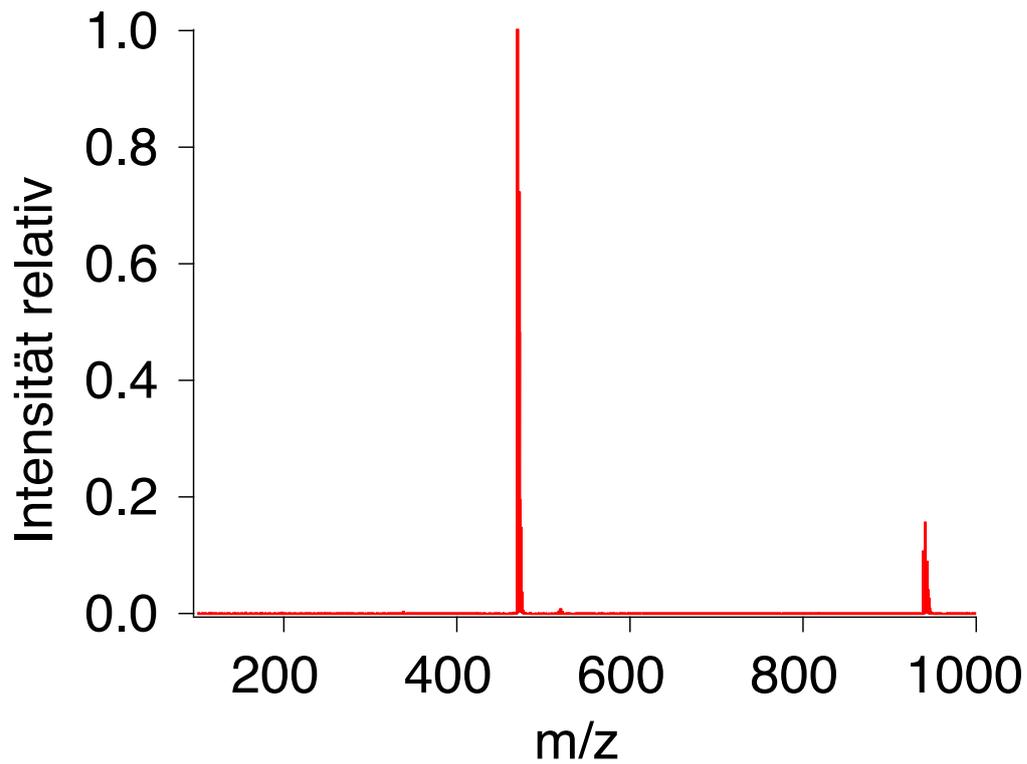


Abbildung A 29: Normiertes Massenspektrum von **6e**

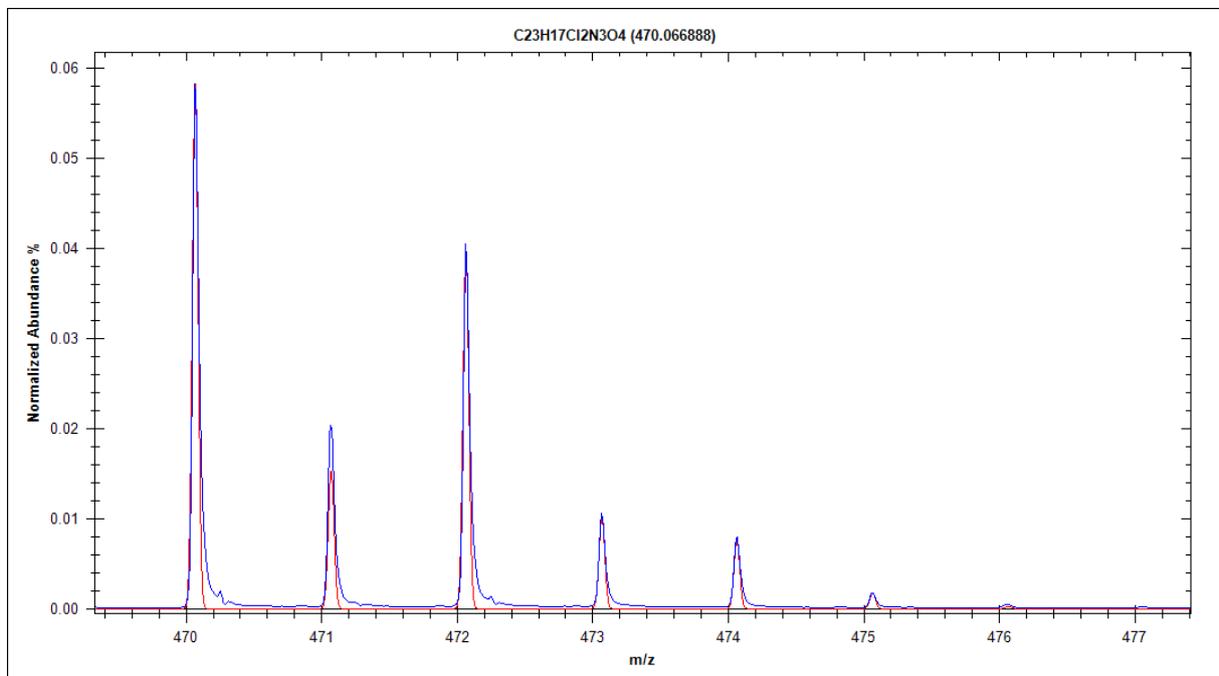


Abbildung A 30: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6e**

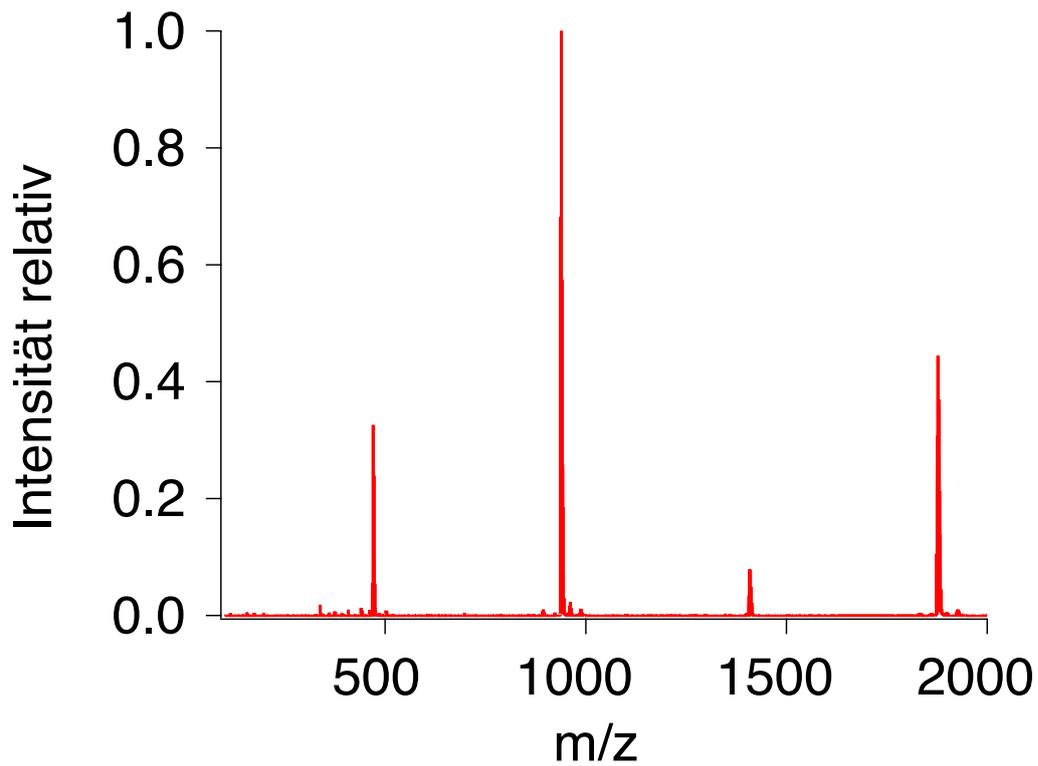


Abbildung A 31: Normiertes Massenspektrum von **1e**

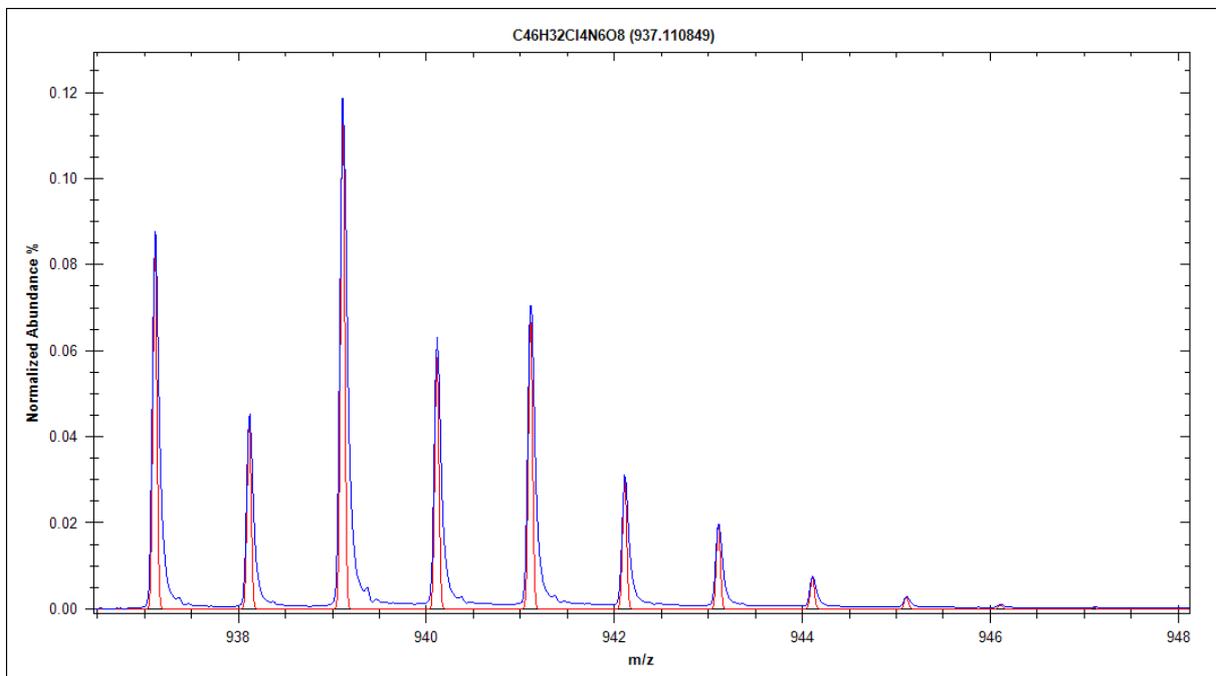


Abbildung A 32: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1e**

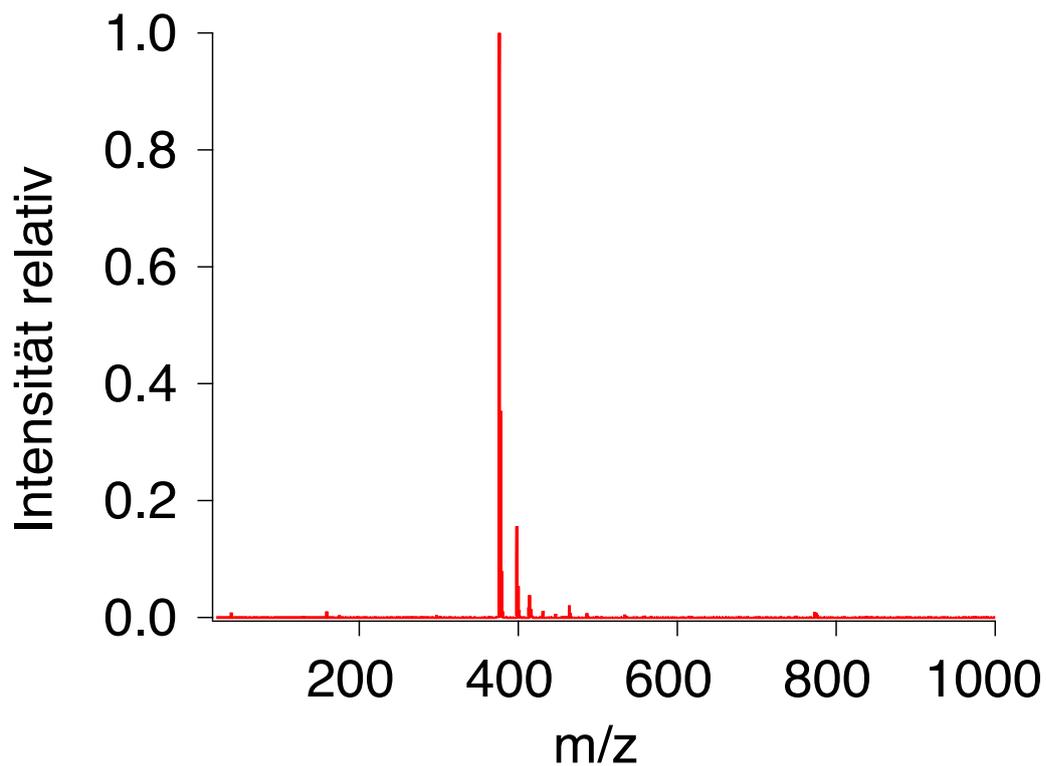


Abbildung A 33: Normiertes Massenspektrum von **6f**

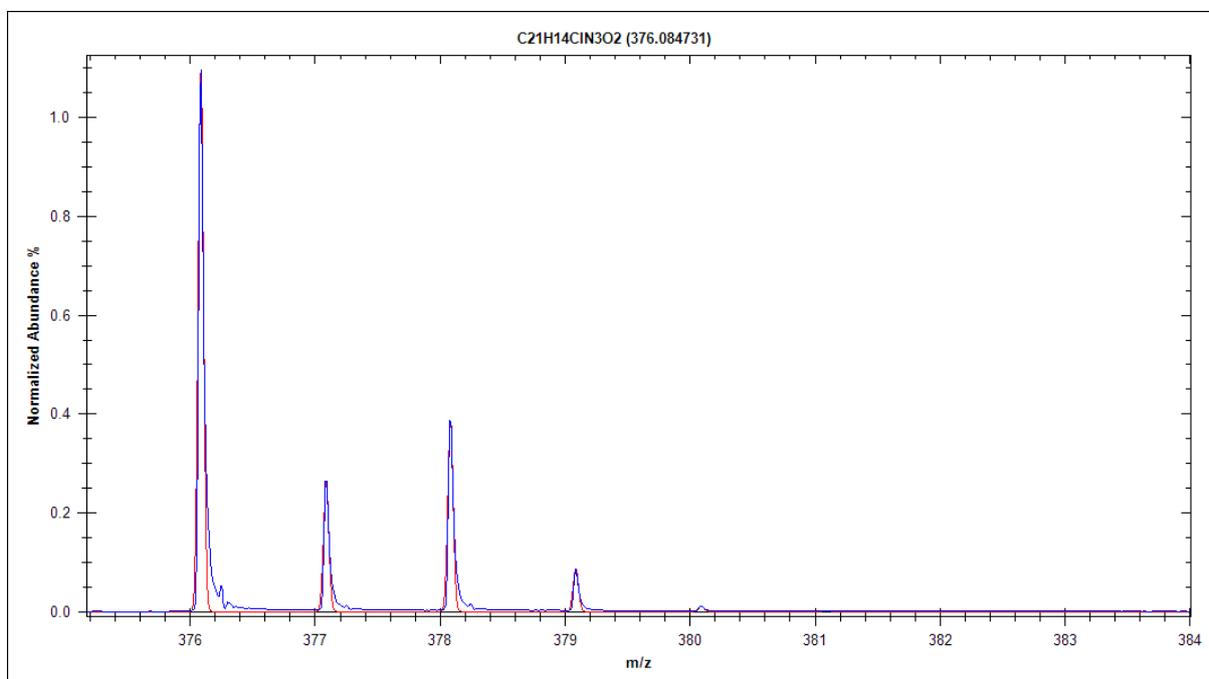


Abbildung A 34: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6f**

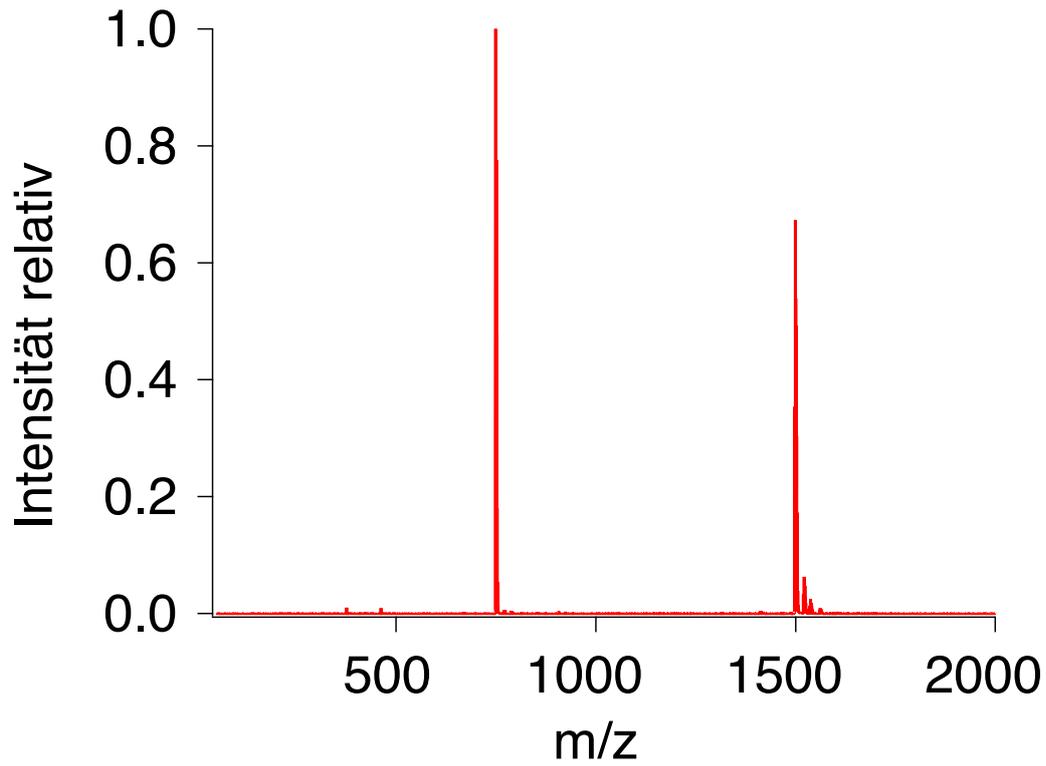


Abbildung A 35: Normiertes Massenspektrum von **1f**

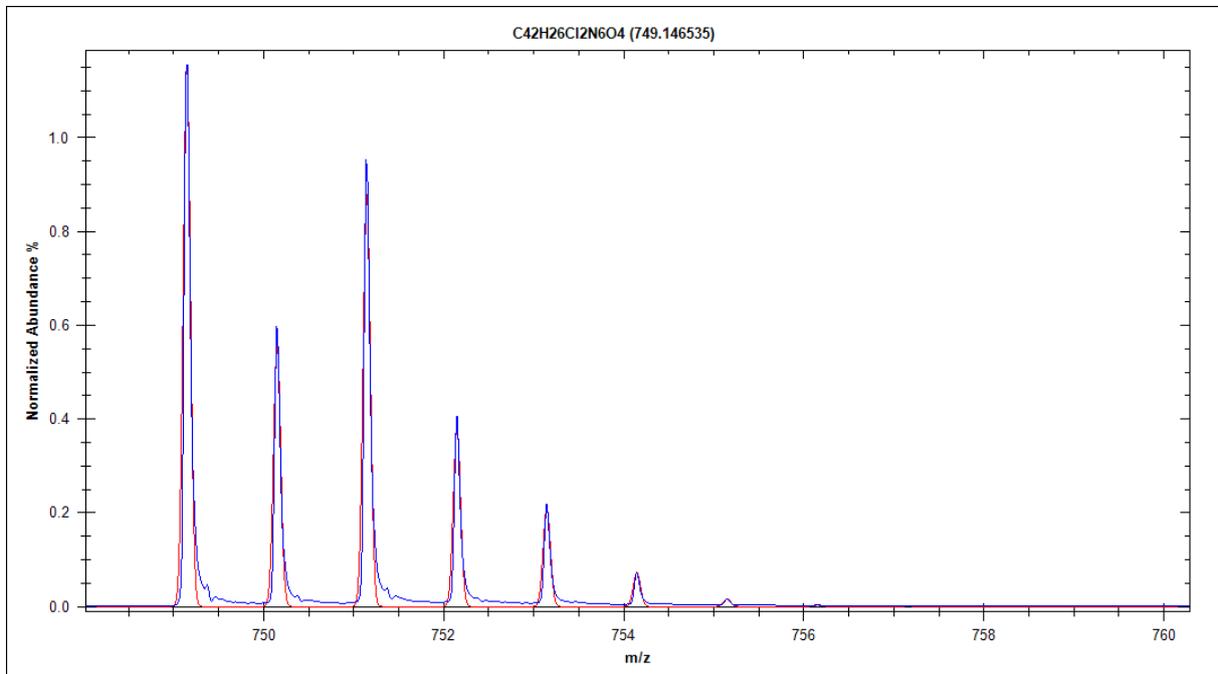


Abbildung A 36: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1f**

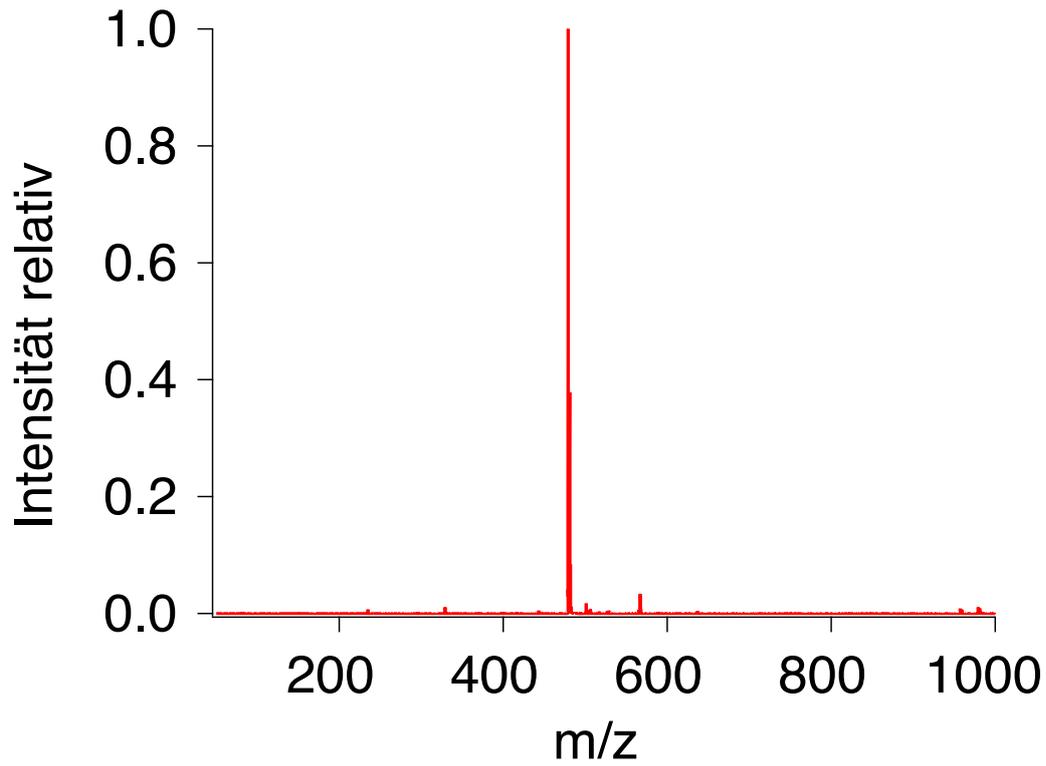


Abbildung A 37: Normiertes Massenspektrum von **6g**

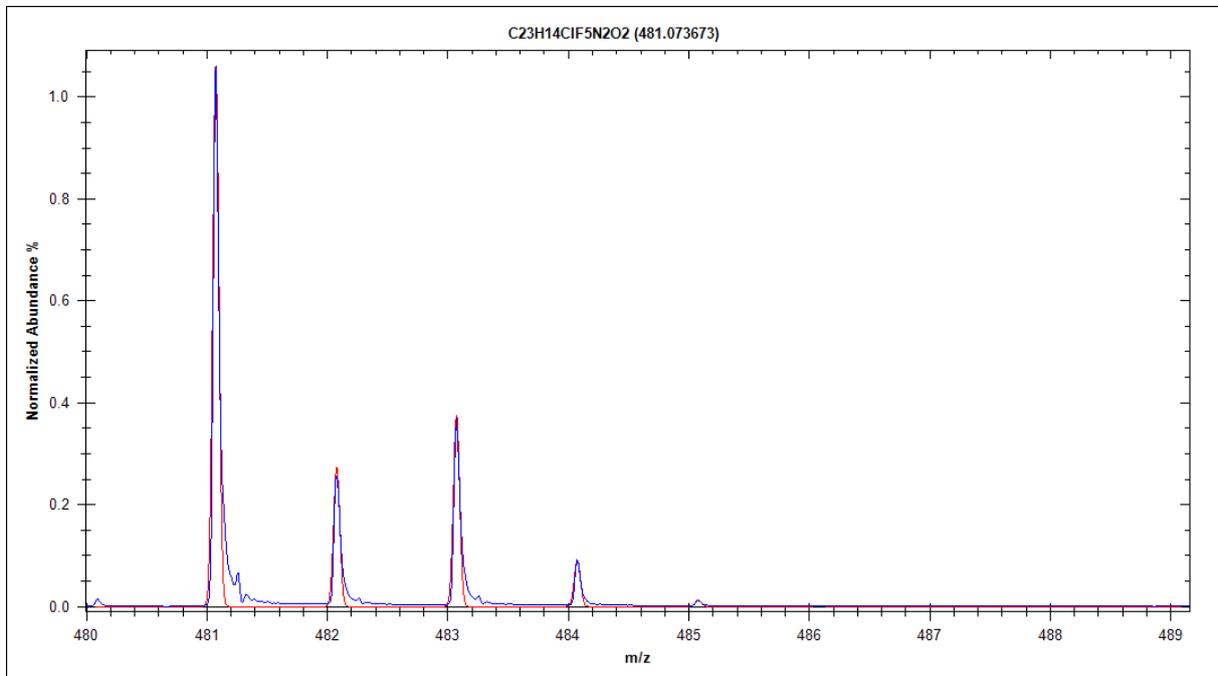


Abbildung A 38: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6g**

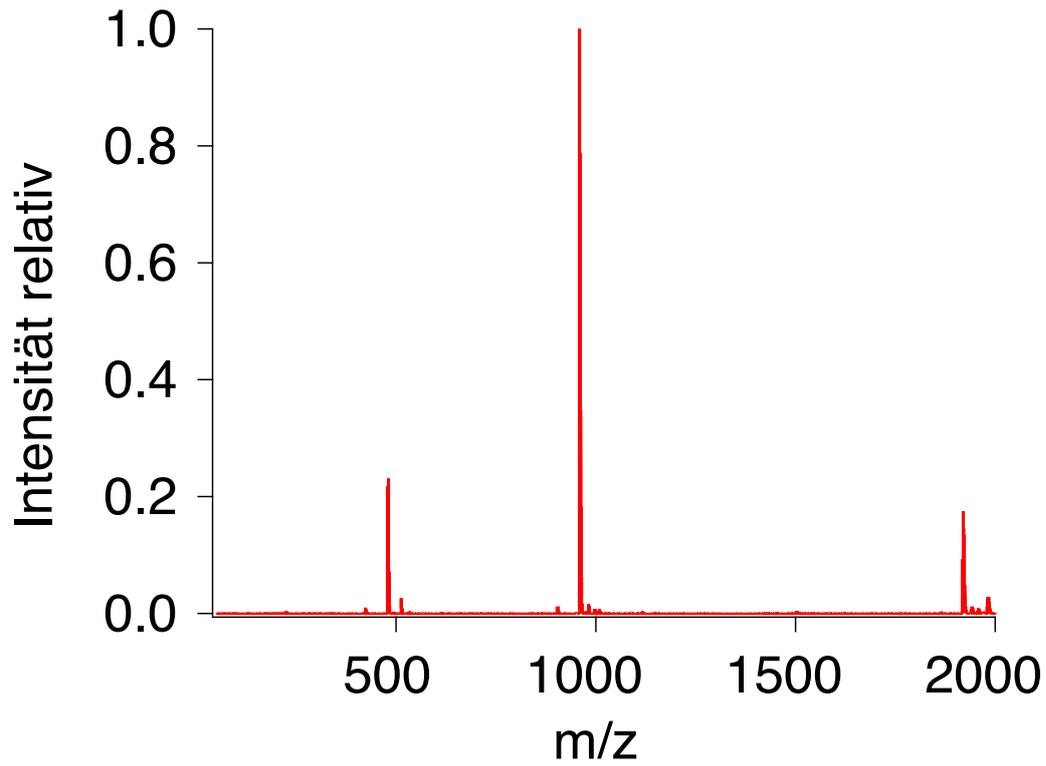


Abbildung A 39: Normiertes Massenspektrum von **1h**

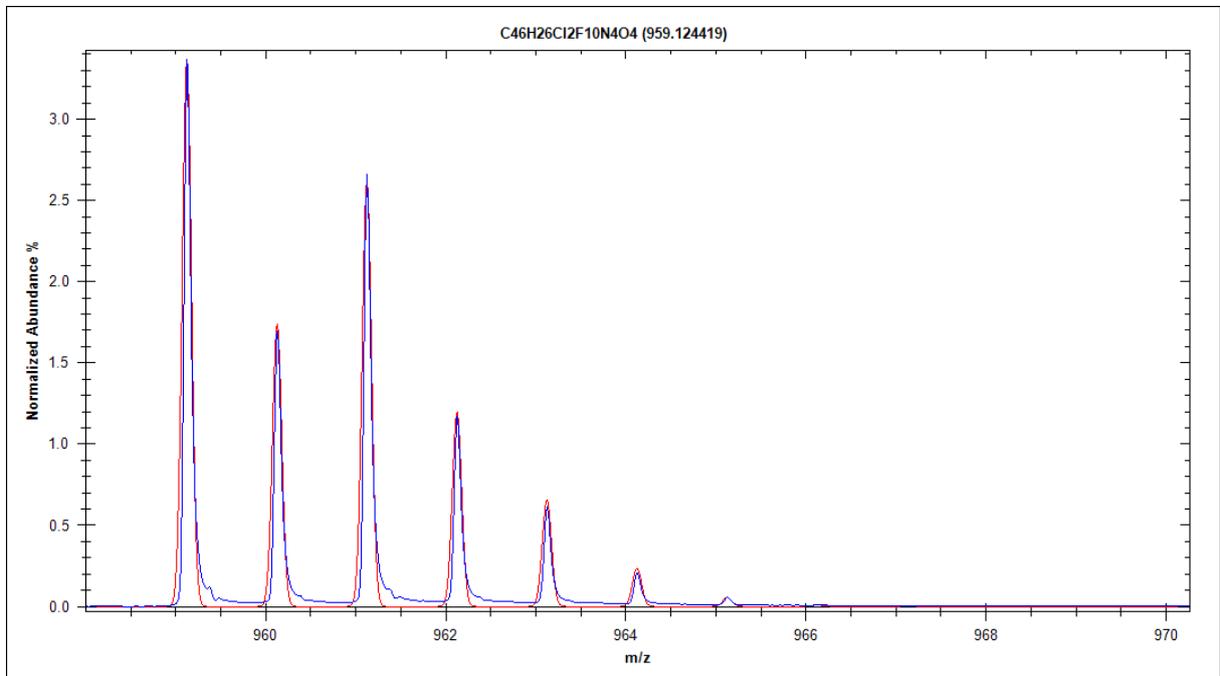


Abbildung A 40: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1h**

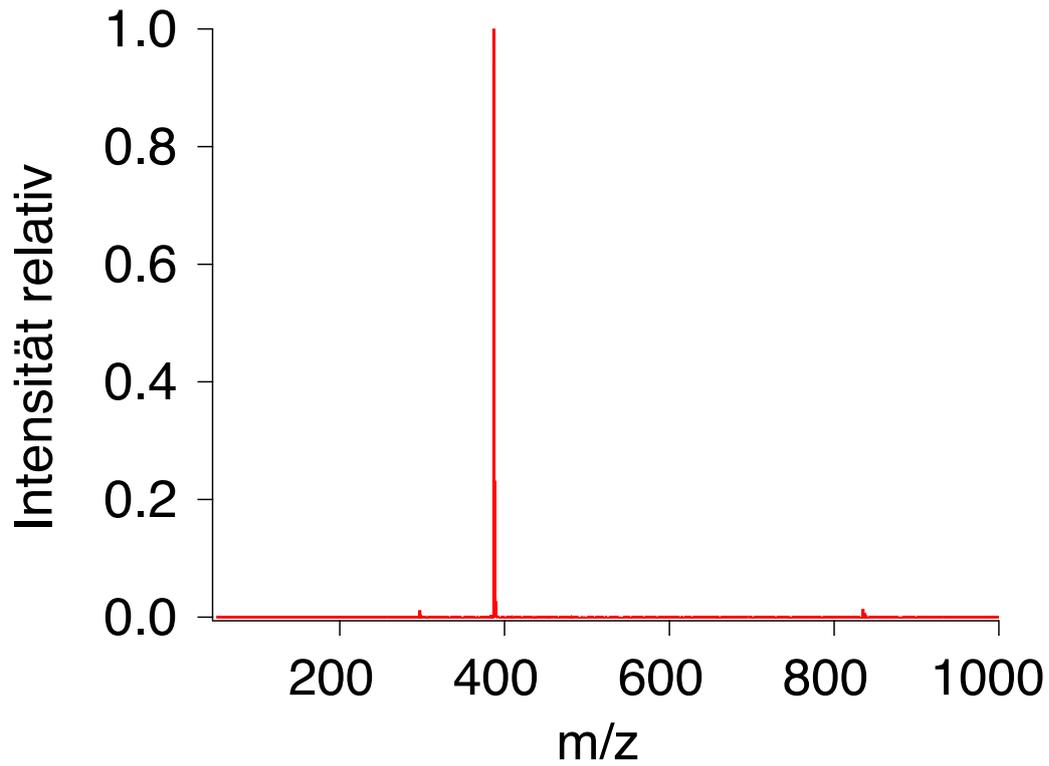


Abbildung A 41: Normiertes Massenspektrum von **6h**

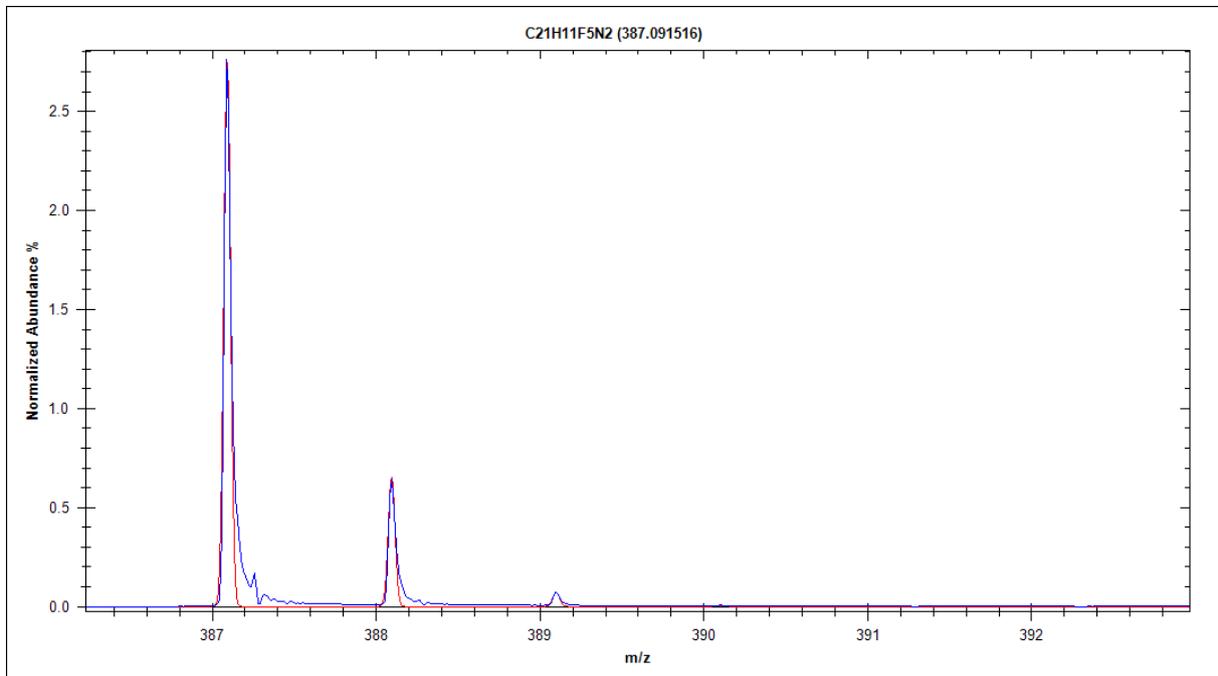


Abbildung A 42: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6h**

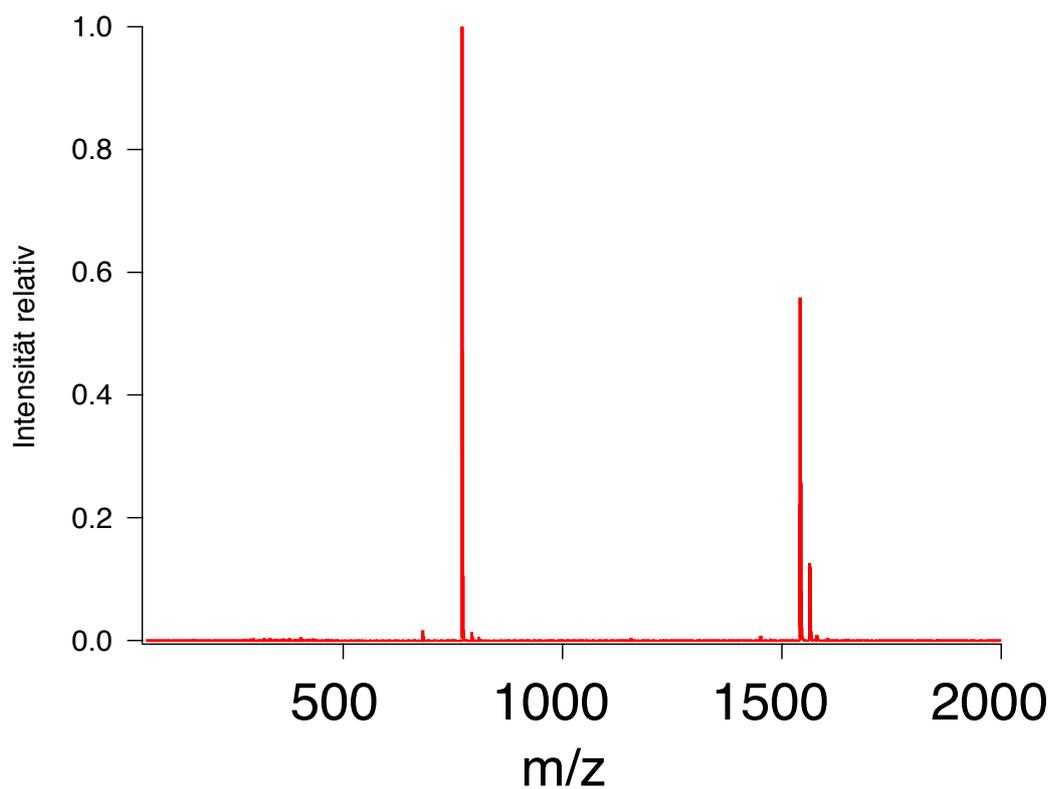


Abbildung A 43: Normiertes Massenspektrum von **1i**

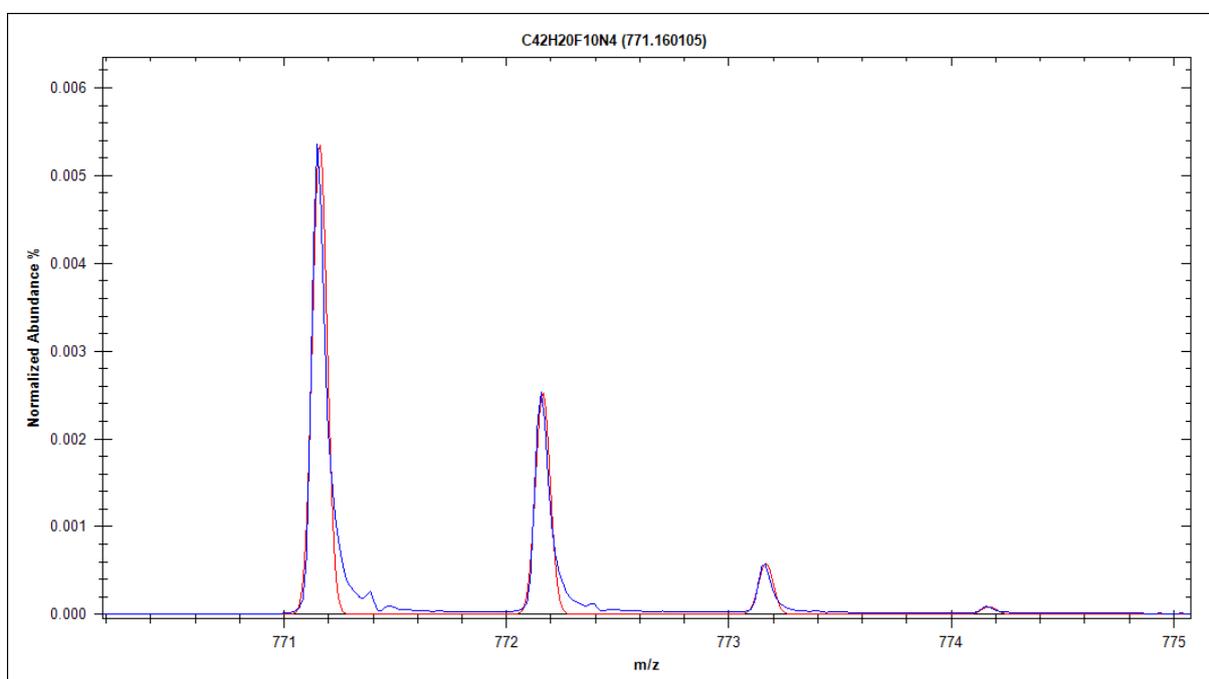


Abbildung A 44: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1i**

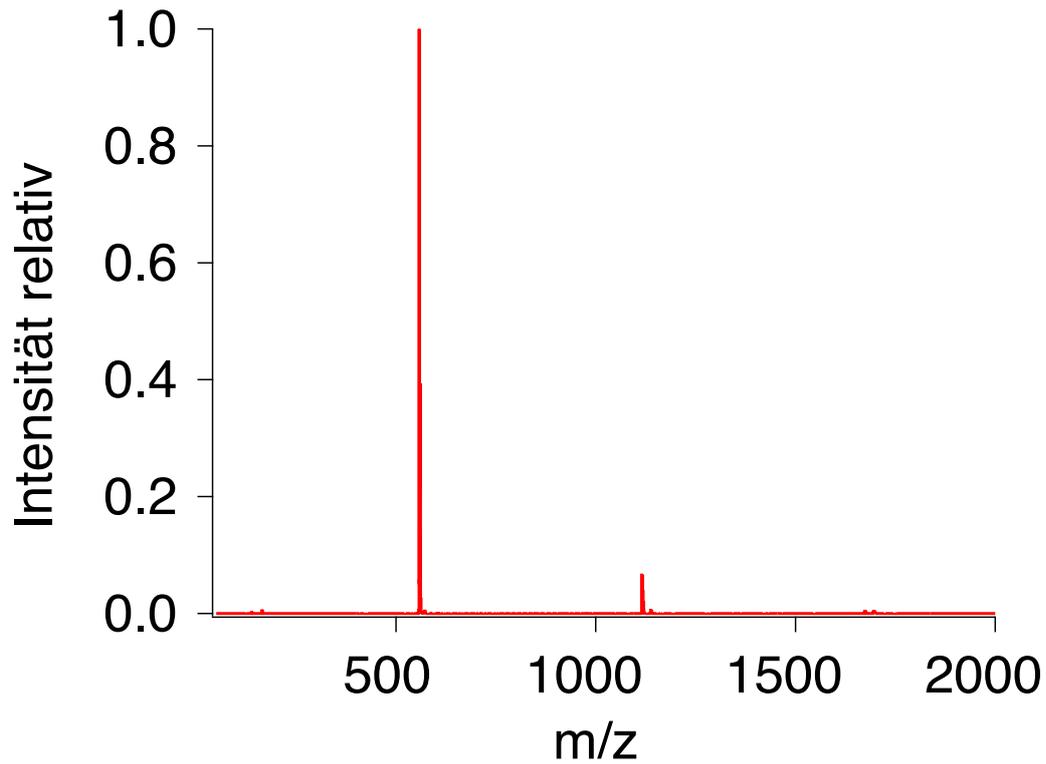


Abbildung A 45: Normiertes Massenspektrum von **6i**

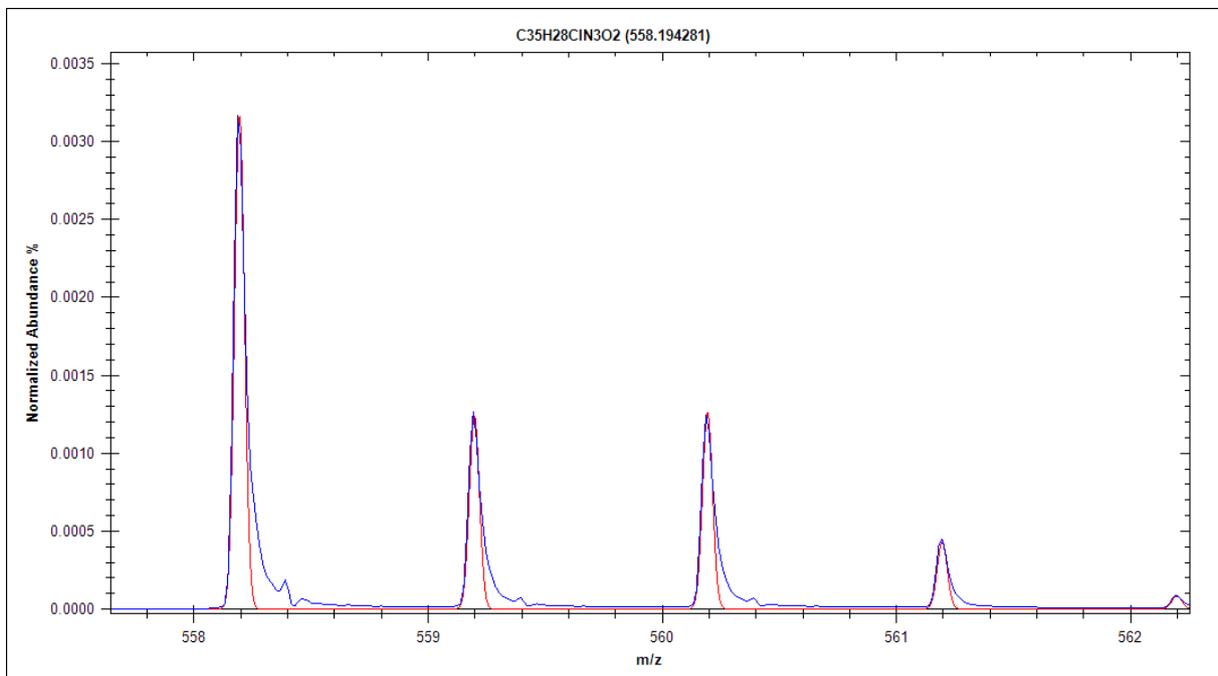


Abbildung A 46: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6i**

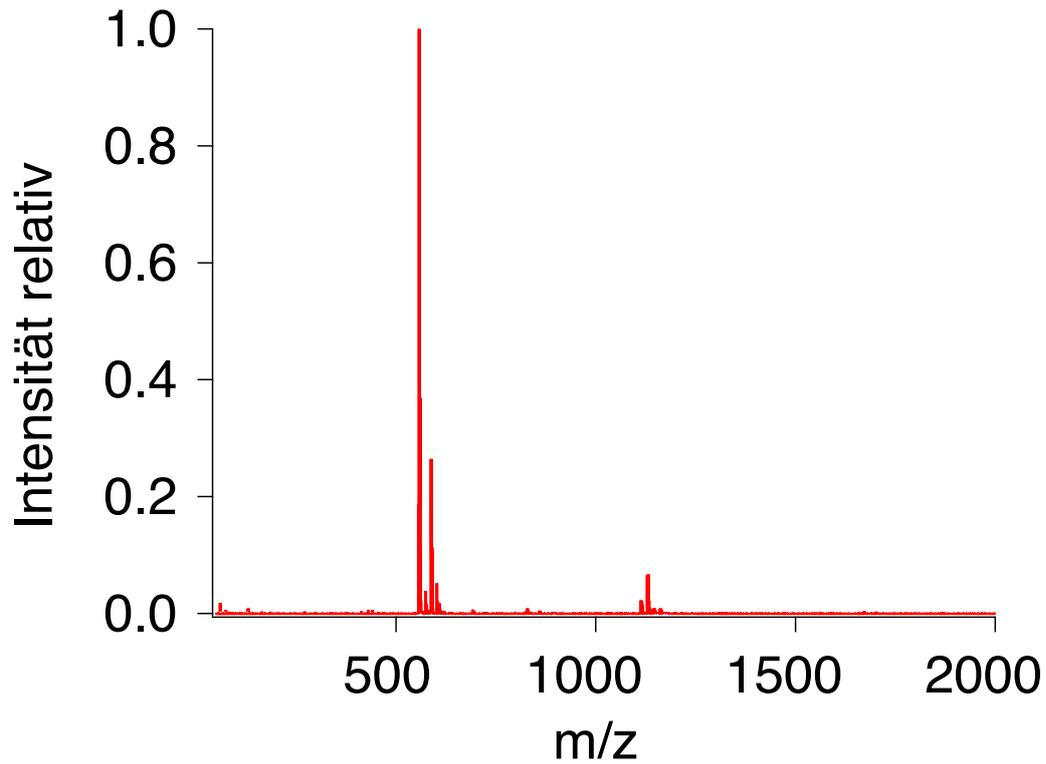


Abbildung A 47: Normiertes Massenspektrum von **1j**

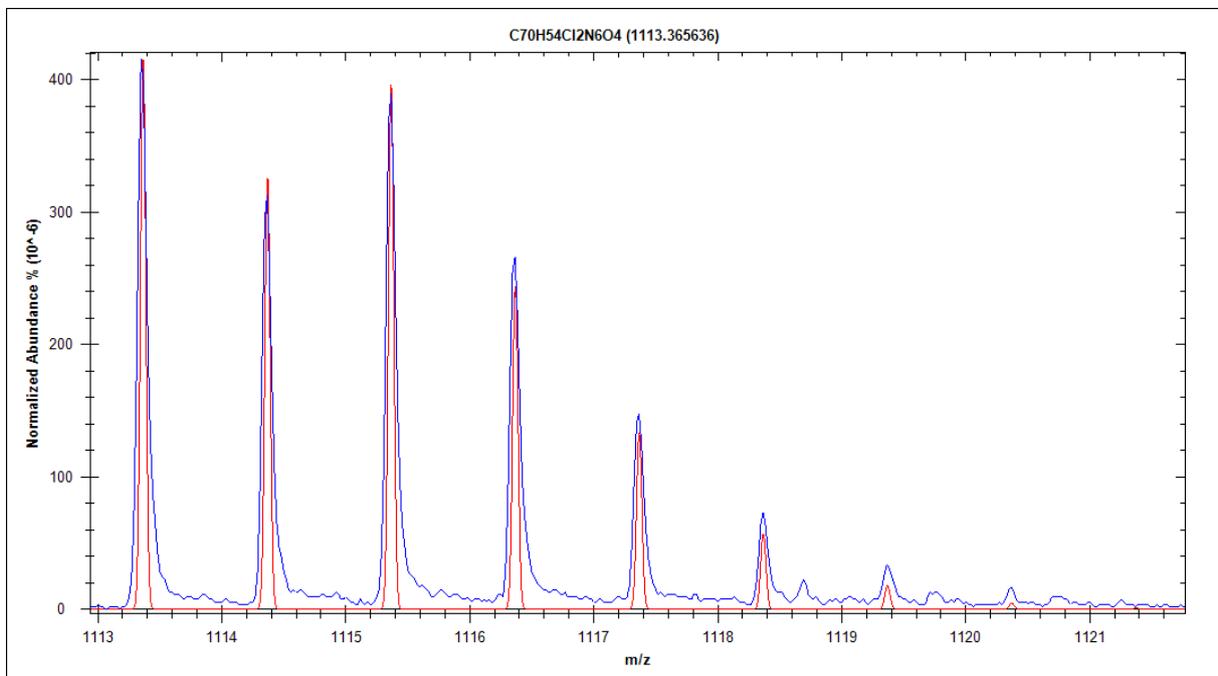


Abbildung A 48: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1j**

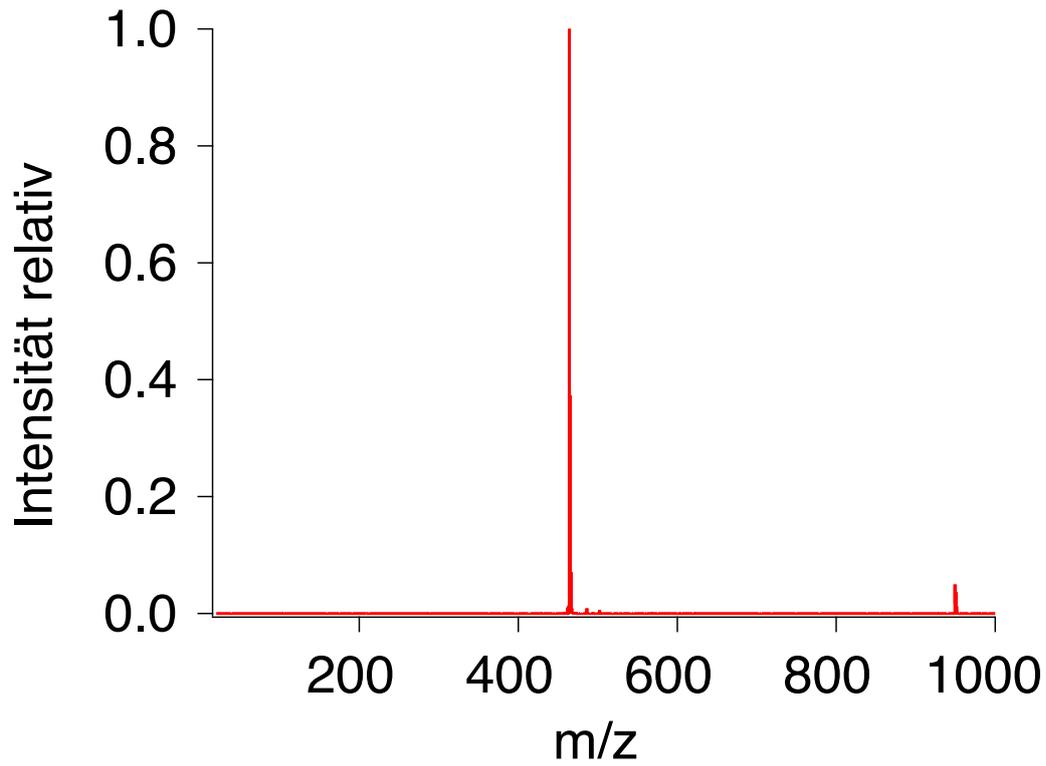


Abbildung A 49: Normiertes Massenspektrum von 6j

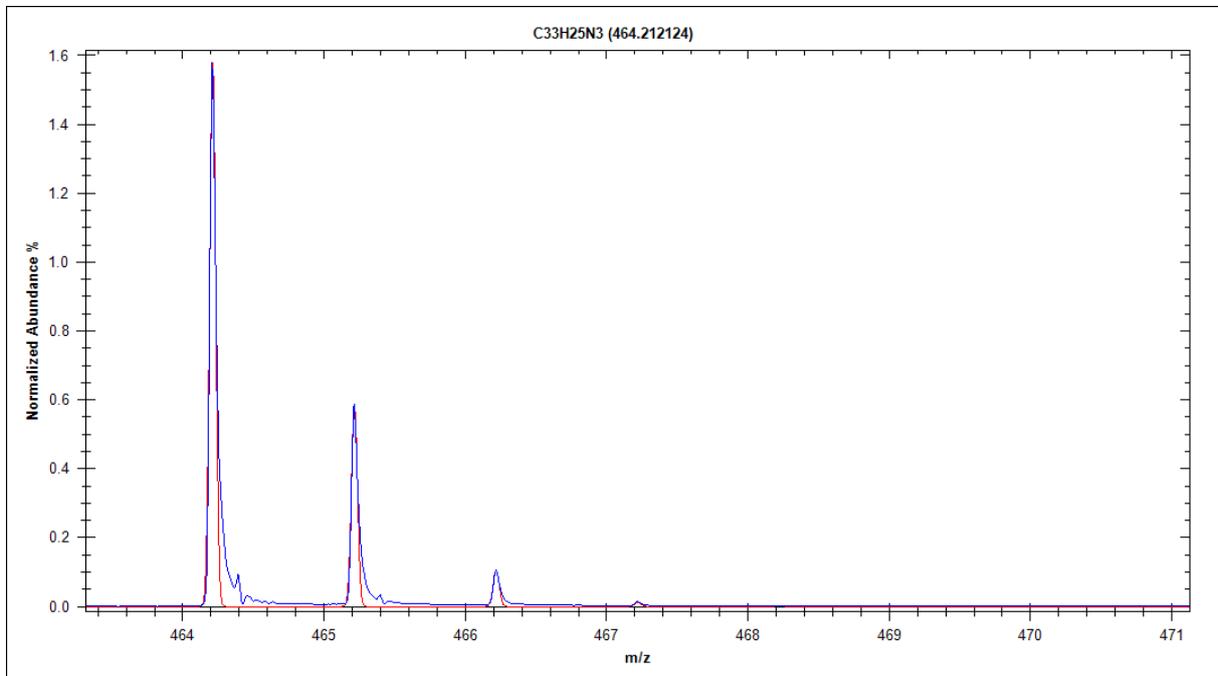


Abbildung A 50: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von 6j

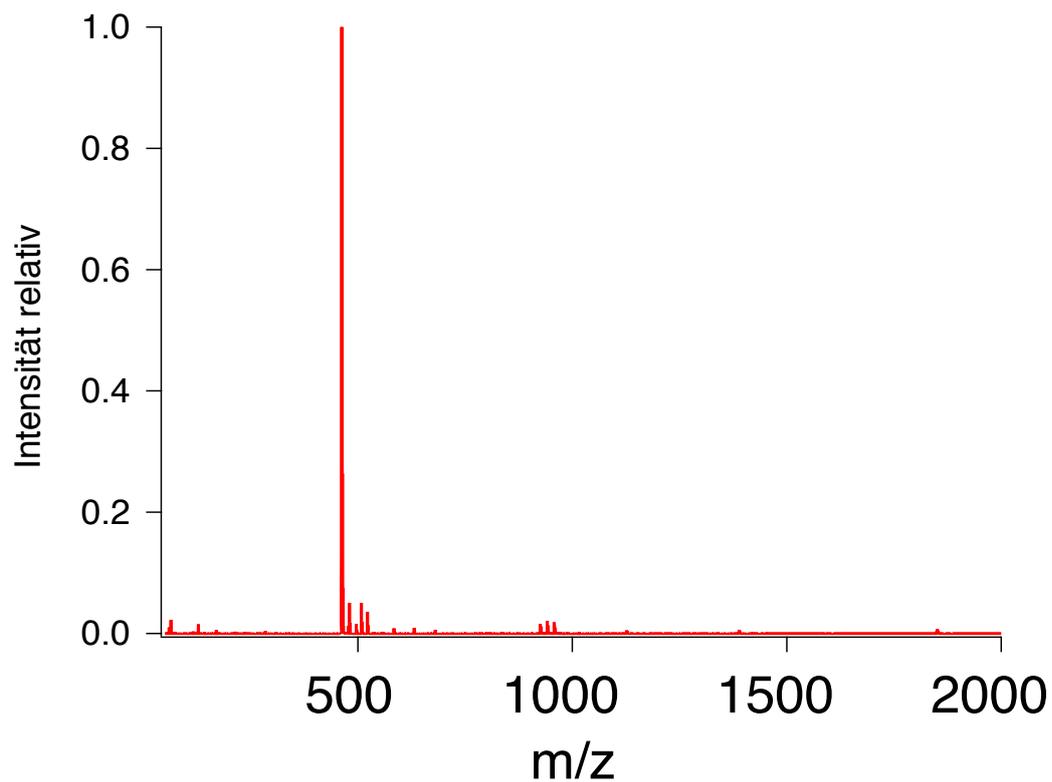


Abbildung A 51: Normiertes Massenspektrum von **1k**

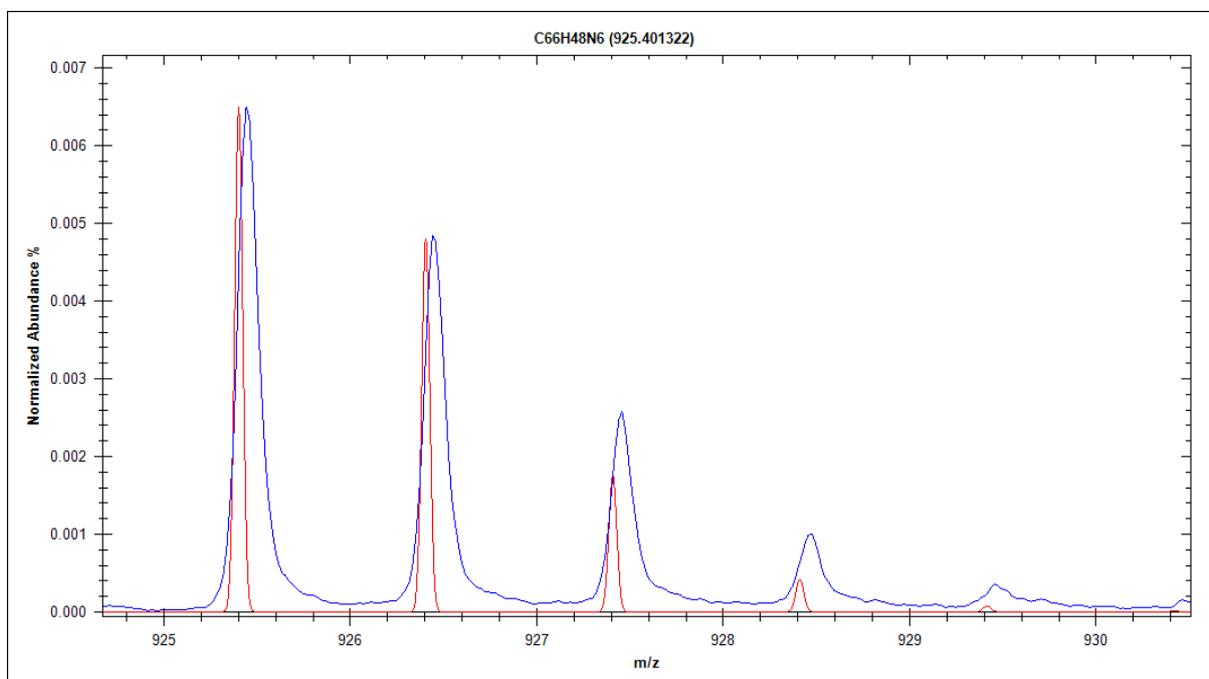


Abbildung A 52: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **1k**

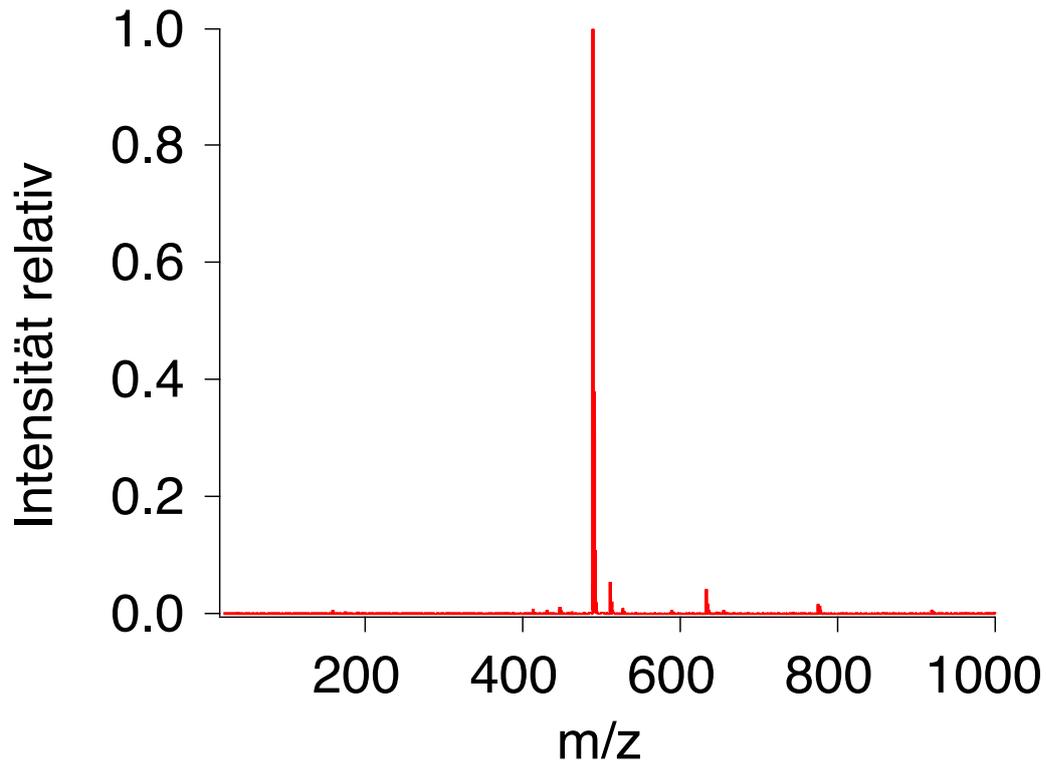


Abbildung A 53: Normiertes Massenspektrum der 2. Stufe von 11

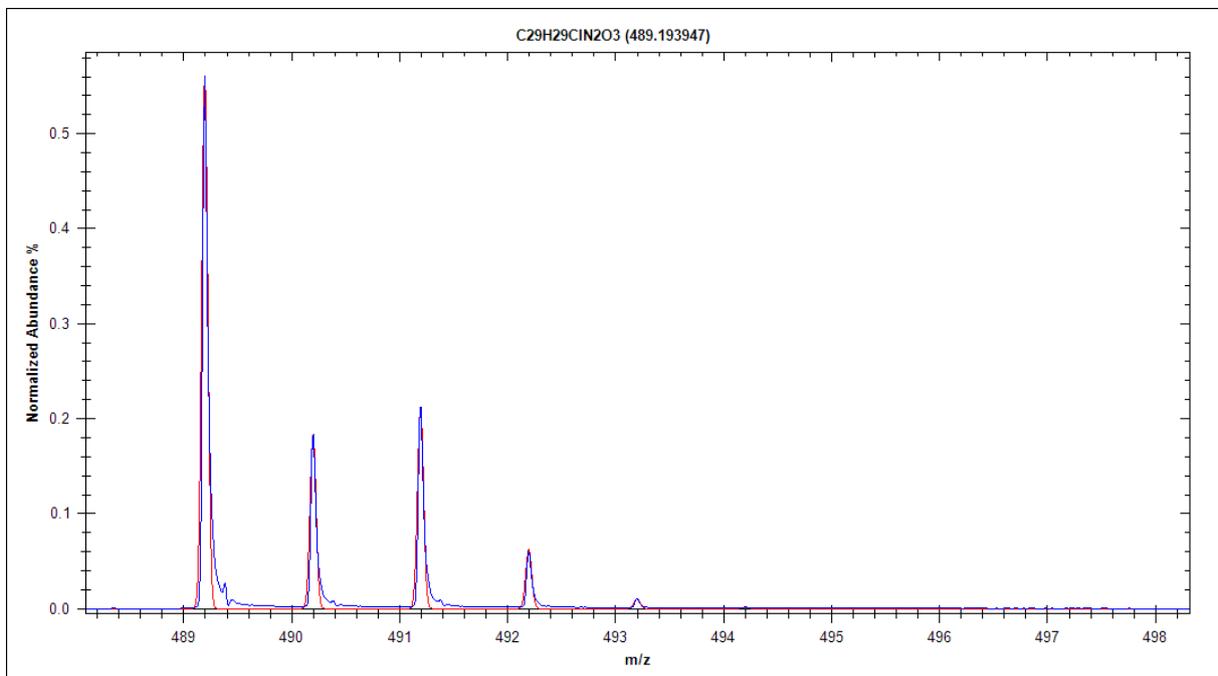


Abbildung A 54: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) der 2. Stufe von 11

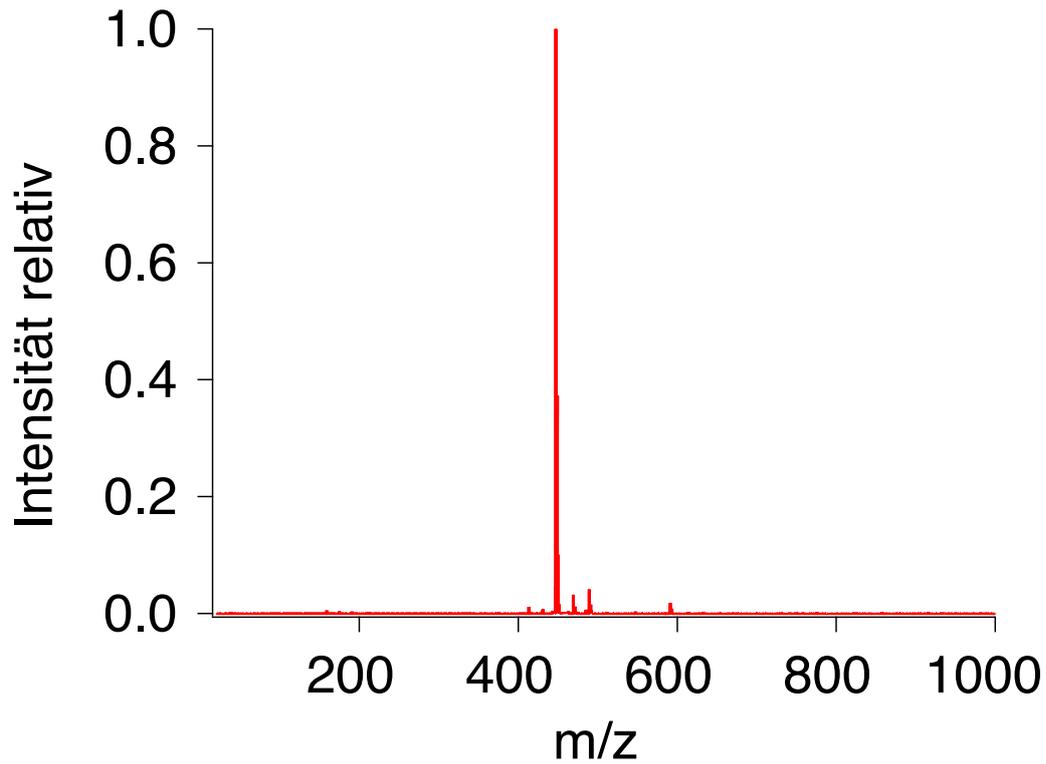


Abbildung A 55: Normiertes Massenspektrum von **6k** (3. Stufe von 1l)

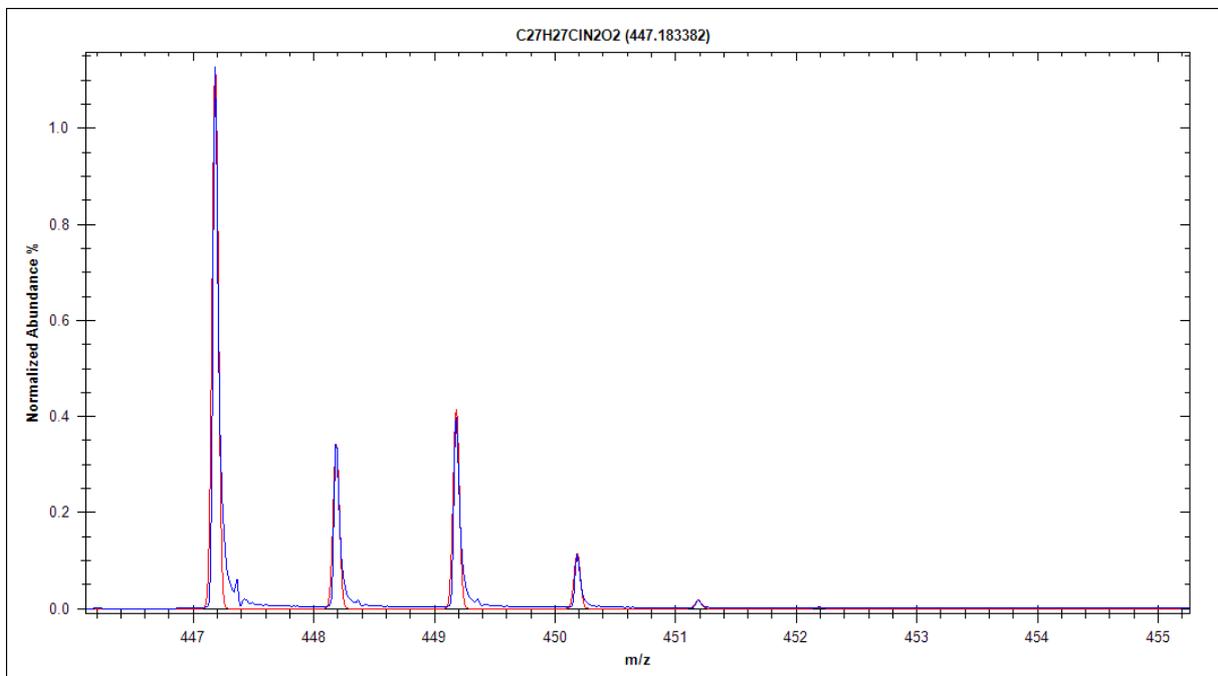


Abbildung A 56: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **6k** (3. Stufe von 1l)

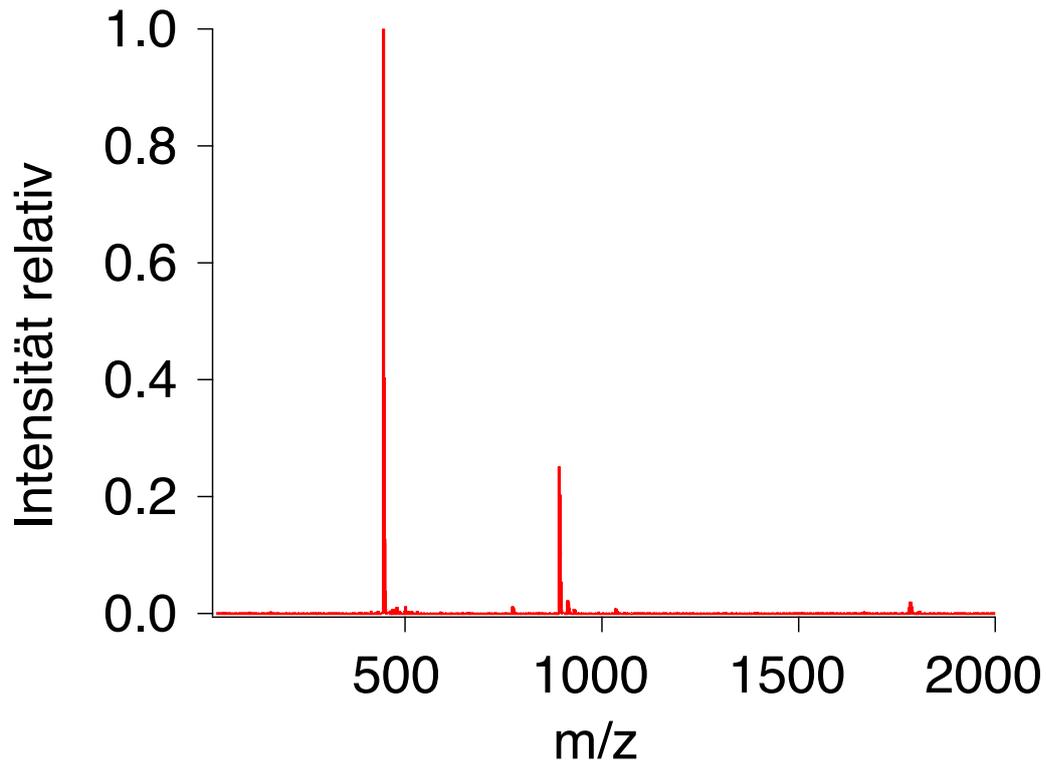


Abbildung A 57: Normiertes Massenspektrum von **11**

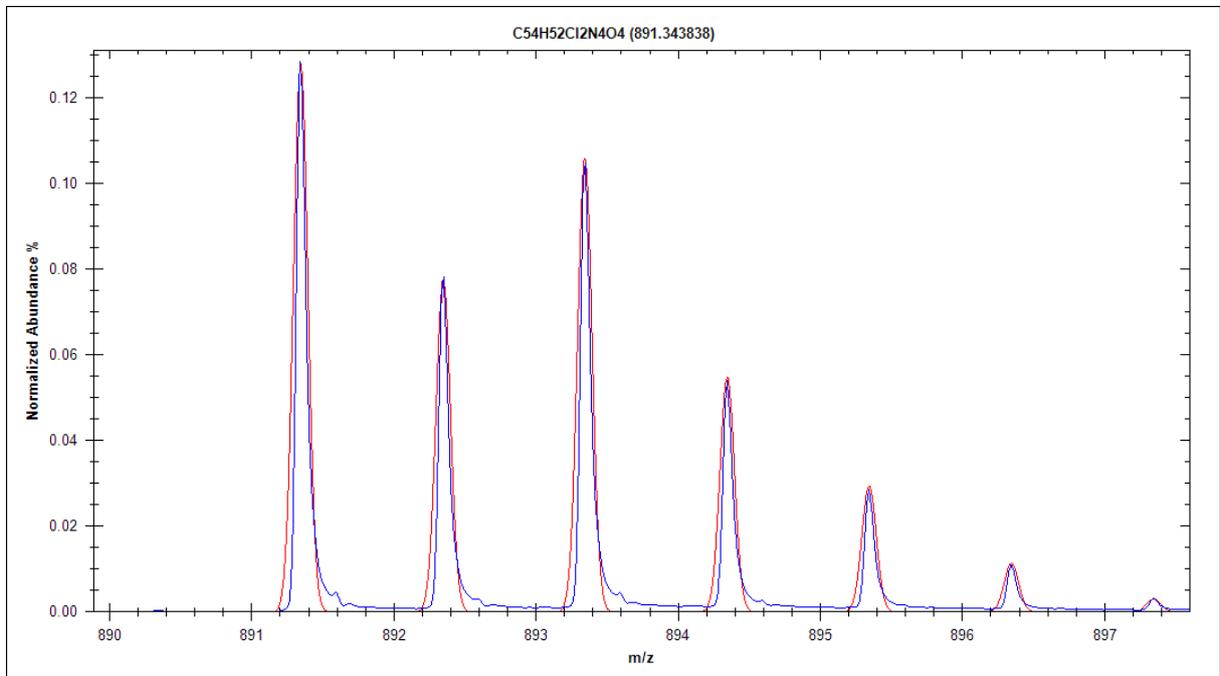


Abbildung A 58: Ausschnitt der Überlagerung des mit Hilfe der Software „Isotope Distribution Calculator“ errechneten Massenspektrums (rote Kurve) mit dem aufgenommenen Massenspektrum (blaue Kurve) von **11**

7.6. Geschwindigkeitskonstanten der Radikalrekombination in unterschiedlichen Medien

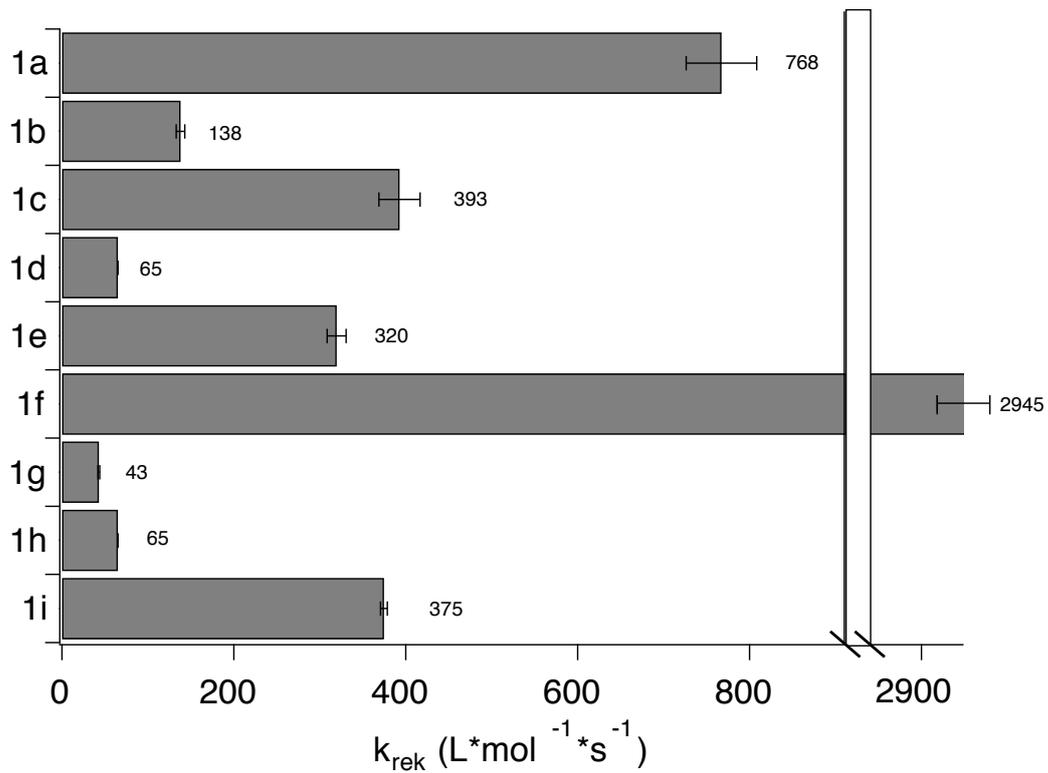


Abbildung A 59: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale in bei 25°C **ACN**

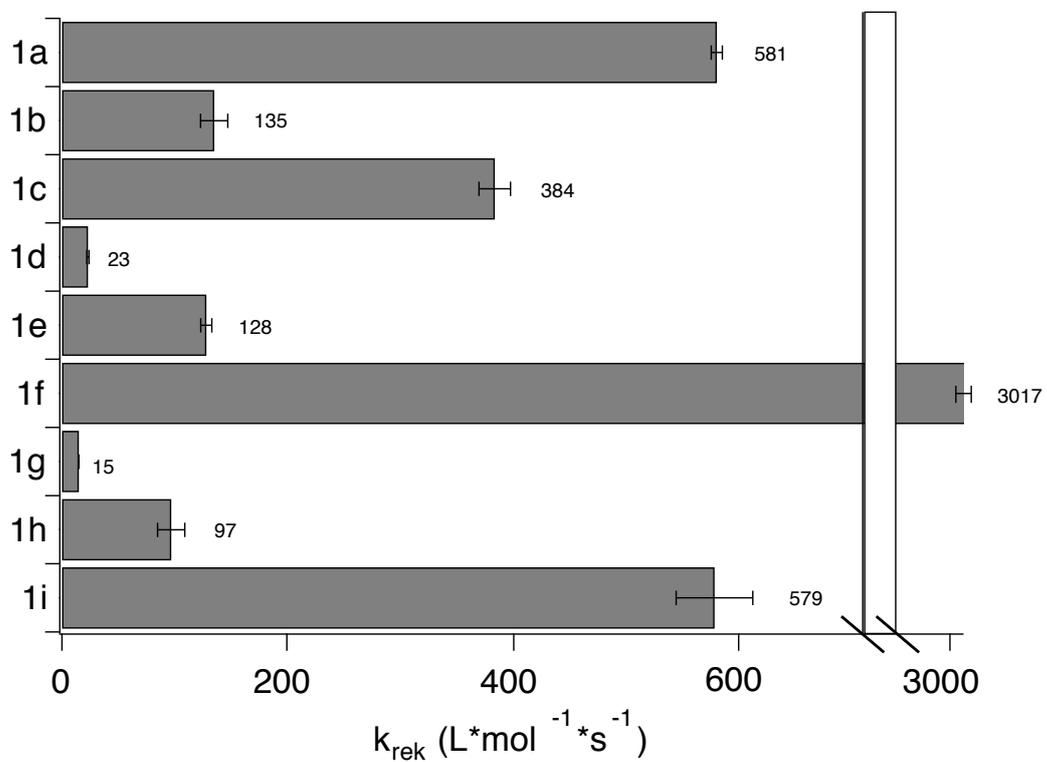


Abbildung A 60: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABIs **1a-1i** generierten Lophylradikale bei 25°C in **DMSO**

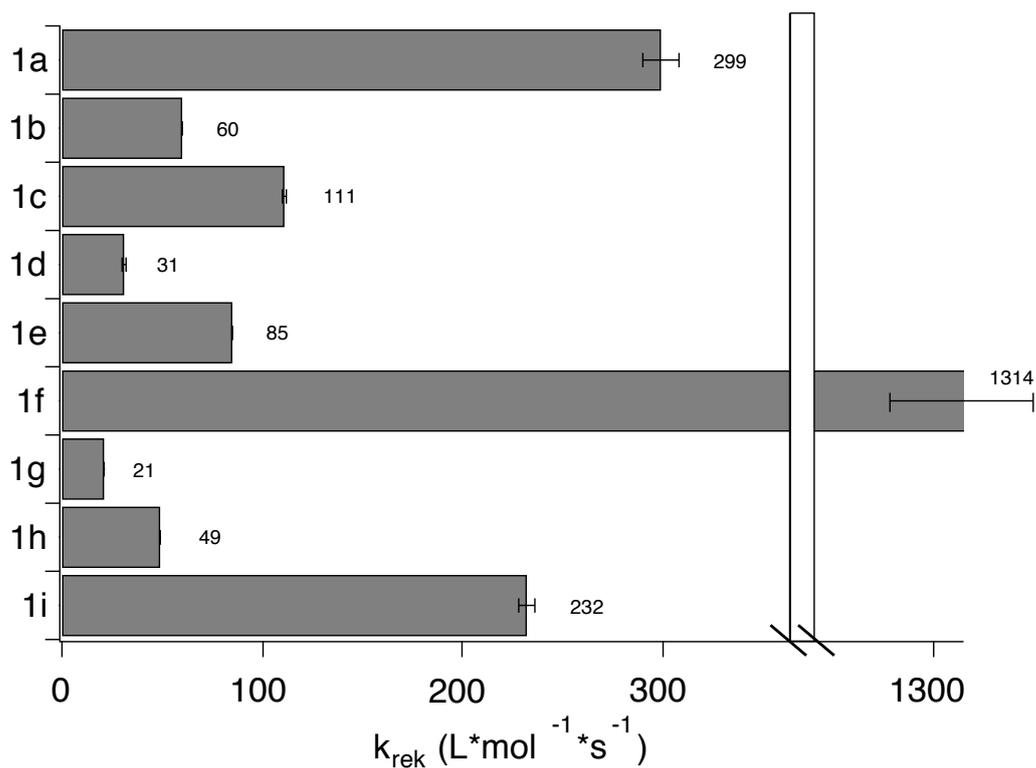


Abbildung A 61: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABs **1a-1i** generierten Lophylradikale bei 25°C in **Toluol**

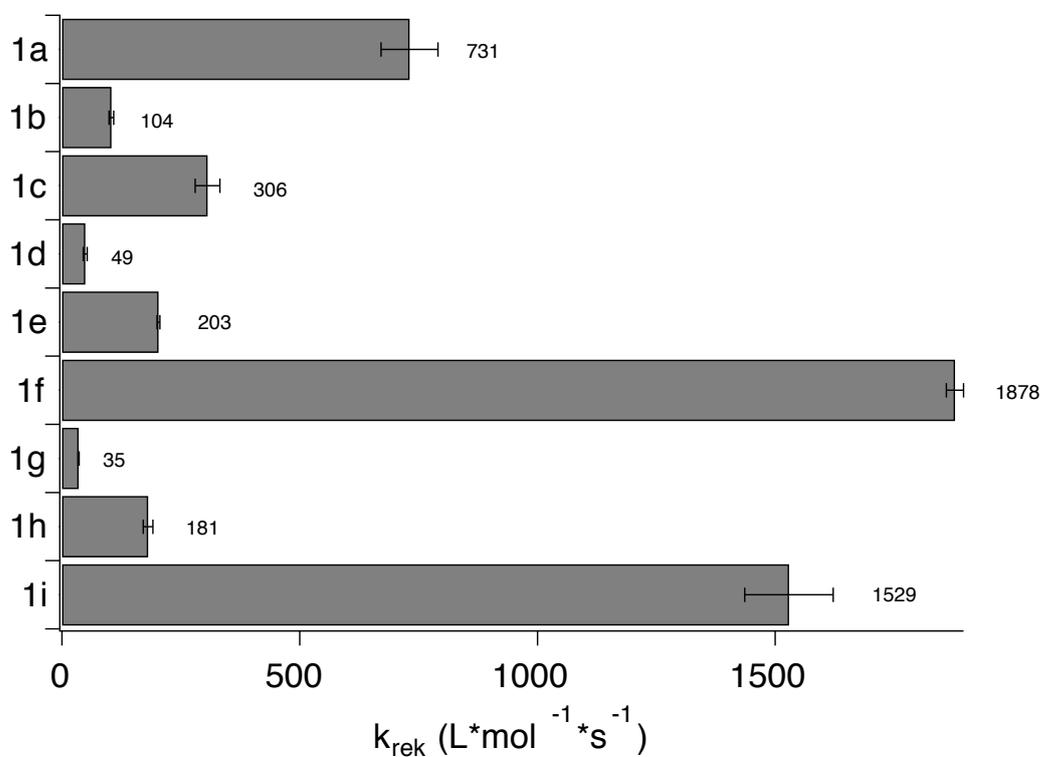


Abbildung A 62: Grafische Darstellung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{rek} der Rekombination der durch Bestrahlung der HABs **1a-1i** generierten Lophylradikale bei 25°C in **TPGDA**