

DISSERTATION

MODIFIZIERUNG VON POLYPROPYLEN

Einfluss von Struktur- und Prozessparametern auf die photochemische Immobilisierung von Arylaziden


ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Doktors der technischen
Wissenschaften
unter der Leitung von

o. Univ. Prof. Dr. H. Gruber
E163/MC
Institut für Angewandte Synthesechemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für
Technische Naturwissenschaften und Informatik

von

DI Karine Lisak
Matr. Nr.: 9327091
Trillergasse 4/2/56, A-1210 Wien



Wien, am 22. Oktober 2003

Herrn Univ. Prof. Dr. H. Gruber, Leiter des Bereichs Makromolekulare Chemie im Institut für Angewandte Synthese Chemie, möchte ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung sowie die mir gebotene Möglichkeit, meine Dissertation an seinem Institut ausführen zu können danken.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gilt mein Dank dem Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf.

Frau Dr. Simone Knaus möchte ich ganz besonders für die Betreuung und die Möglichkeit, meine Arbeit auf wissenschaftlichen Tagungen präsentieren zu können, danken.

Bedanken möchte ich mich ferner auch bei Herrn Dr. R. Liska für seine wertvollen Anregungen am Anfang meiner Arbeit, bei ao. Univ. Prof. Dr. W. Werner für die XPS-Messungen, bei DI M. Rosner für die TOF-SIMS-Untersuchungen und bei Frau N. Johner für die FTIR-Mikroskop-Aufnahmen.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes, insbesondere Frau DI L. Spoljaric und Fr. S. Jauk, danke ich für die gute Zusammenarbeit und für das ausgezeichnete Arbeitsklima.

Meinem Lebenspartner DI Thomas Lang danke ich für die fortwährende moralische Unterstützung während meines Doktoratstudiums.

An dieser Stelle möchte ich mich noch bei meinen Freundinnen Ursula, Isabelle und besonders Léto während des Schreibens bedanken, die immer für mich da waren.

ABSTRACT

The aim of this work was the study of the influence of various parameters on photochemical modification of polypropylene with aryl azides. Azido benzoic esters with aliphatic alcohols of different chain length (A2, A6, A12) were synthesized to study the effect of a more hydrophobic structure, which should increase the affinity to the top layers of the PP surface and the solubility in the surface-near layers of the bulk, and consequently the amount of sorbed azide prior to irradiation. In addition the influence of process parameters such as immersion time, azide solvent, preswelling in toluene and irradiation intensity was investigated. FT-IR spectroscopy was used to determine the relative amount of sorbed azide as well as the amount of covalently bonded arylamine. Real-time FT-IR spectroscopy was employed to monitor azide photolysis. The modified films were characterized by XPS, TOF-SIMS, FT-IR microscopy and DSC.

It was found that an increase of chain length resulted in a significant increase of azide uptake. Compared to A2 twice as much of the more hydrophobic aryl azides were sorbed and enrichment effects due to enhanced adsorption were observed. Prolongation of immersion time resulted in a further increase of azide uptake due to diffusion within the first 30 min, followed by a decrease due to desorption and partial dissolution of surface-near layers of the films. After photochemical immobilization significant drawbacks of the tailored azide structure were revealed. The relative amount of covalently bonded aryl amine strongly decreased with increasing initial azide concentration and high amounts of unreacted azide were found. Grafting yields and rate of photolysis could be enhanced by increasing radiation intensity, but complete conversion at high azide concentration was only achievable by two-step-irradiation. Determination of the crystallinity showed that grafting was not only restricted to surface-near layers, but that also bulk modification had taken place due to the strong swelling effect of toluene and diffusion of azides deeply into the bulk. Using a mixture of acetone and n-hexan as azide solvent resulted in the formation of homogenous azide films prior to irradiation, high conversion even at high azide concentration and grafting yields of up to 50% without any change of crystallinity.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG		1	
PROBLEMSTELLUNG		18	
ALLGEMEINER TEIL und EXPERIMENTELLER TEIL		Allg.	Exp.
1. Photochemische Immobilisierung von Arylaziden		19	64
1.1	Synthese der Modellverbindungen	19	64
1.1.1	Synthese von 4-Azidobenzoesäureethylester (A2)		64
1.1.2	Synthese von 4-Azidobenzoesäure		66
1.1.3.	Synthese von 4-Azidobenzoesäurechlorid		68
1.1.4	Synthese von 4-Azidobenzoesäurehexylester (A6)		69
1.1.5	Synthese von 4-Azidobenzoesäuredodecylester (A12)		71
1.2	Modifizierung von PP	20	74
1.2.1	Durchführung der Modifizierung	20	74
1.2.2	Bestimmung der Menge an sorbiertem Azid	23	75
1.2.2.1	FTIR- bzw. UV-Spektroskopie	23	75
1.2.2.2	Gravimetrie	26	76
1.2.3	Bestimmung der Menge an immobilisiertem Amin	27	
1.2.3.1	IR-Spektroskopie	27	
1.2.3.2	Gravimetrie	28	
1.2.4	Untersuchung des Reaktionsverlaufs	29	
2. Einfluss verschiedener Parameter auf die Azidsorption		30	77
2.1	Einfluss von Kettenlänge, Tauchzeit und Konzentration der Azidlösung	30	77
2.2	Einfluss der Vorquellung	34	78
2.3	Einfluss des Lösungsmittels	35	78

	Allg.	Exp.
3. Einfluss verschiedener Parameter auf die photochemische Immobilisierung	37	
3.1 Einfluss der Azidkonzentration, der Bestrahlungsintensität und des Azidlösungsmittels	37	
3.2 Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Azidkonzentration und der Bestrahlungsintensität	40	
3.3 Charakterisierung des modifizierten PP	45	
3.3.1 XPS	45	
3.3.2 FTIR-Mikroskopie	49	
3.3.3 TOF-SIMS	52	
3.3.4 DSC	57	
4. Optimierung des Modifizierungsprozesses	59	
4.1 Untersuchung des Einflusses von Toluol	59	
4.2 Lösungsmittel-Optimierung	63	
ZUSAMMENFASSUNG	79	
MATERIAL, GERÄTE, ANALYSEN	83	
ABKÜRZUNGEN	85	
LITERATURVERZEICHNIS	86	

EINLEITUNG

Wie bei keiner anderen Art von Werkstoff können bei Kunststoffen die physikalisch-chemischen Eigenschaften in einem breiten Bereich variiert werden. Die Grenzen ihrer Anwendbarkeit – sei es in Hinblick auf Temperatur- und Abriebbeständigkeit oder Härte – wurden dank intensiver Forschungstätigkeit auf dem Polymersektor immer weiter ausgedehnt, was sich auch in stetig steigenden weltweiten Produktionszahlen widerspiegelt (Abbildung 1).

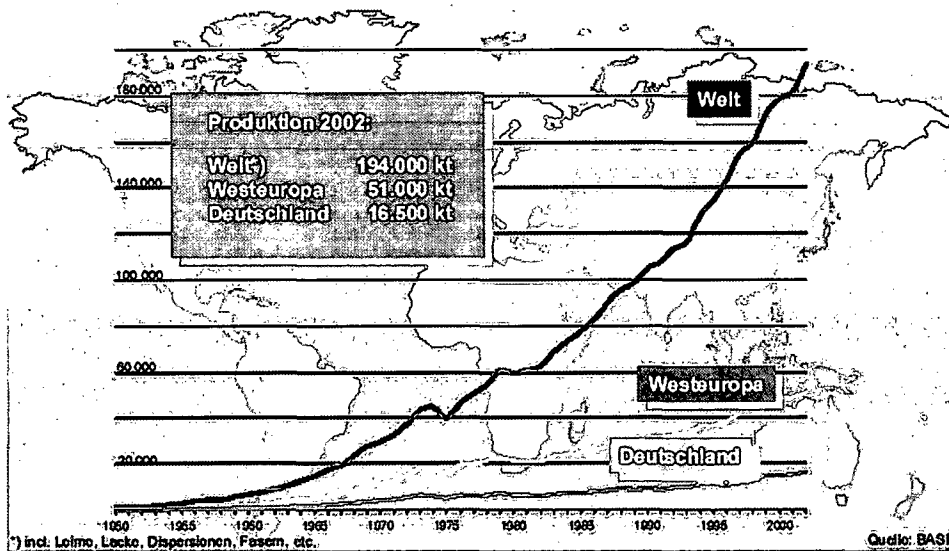


Abbildung 1. Produktion von Kunststoffen 1950-2002¹

Prinzipiell kann man die große Anzahl von heute am Markt befindlichen Kunststoffen in Spezialpolymere (Hochleistungskunststoffe wie z.B. Aramide, Polyimide und Polysulfone), technische Kunststoffe wie z.B. Polycarbonate, Polyamide und Polyester und in die sogenannten Massen- oder Standardkunststoffe unterteilen. Der größte Teil der weltweiten Kunststoffproduktion entfällt auf die letztgenannte Gruppe, zu der Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Styrol(co)polymere gehören (Abbildung 2).

Verwendung finden Kunststoffe im Bereich der Verpackungsindustrie, Bau- und Möbelindustrie, Fahrzeugindustrie, Elektroindustrie usw. (Abbildung 3).

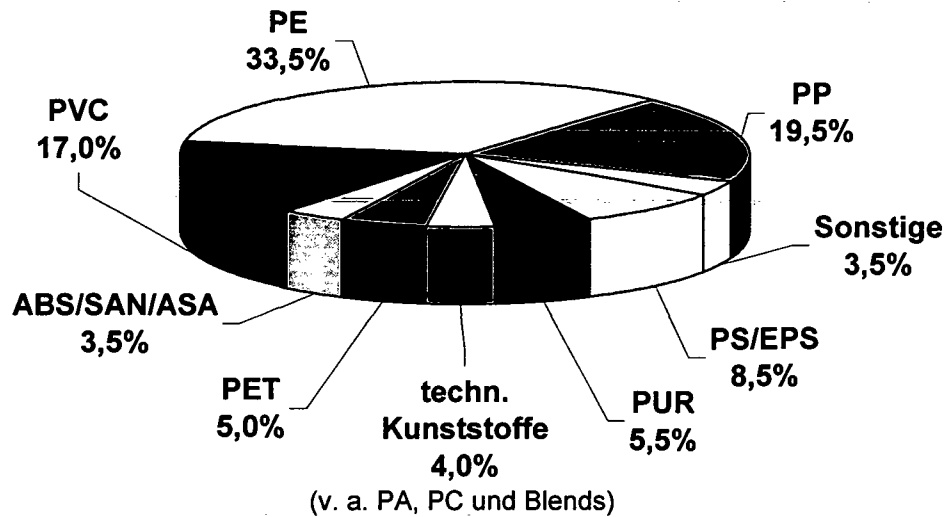


Abbildung 2. Weltproduktion von Kunststoffen (2002)¹

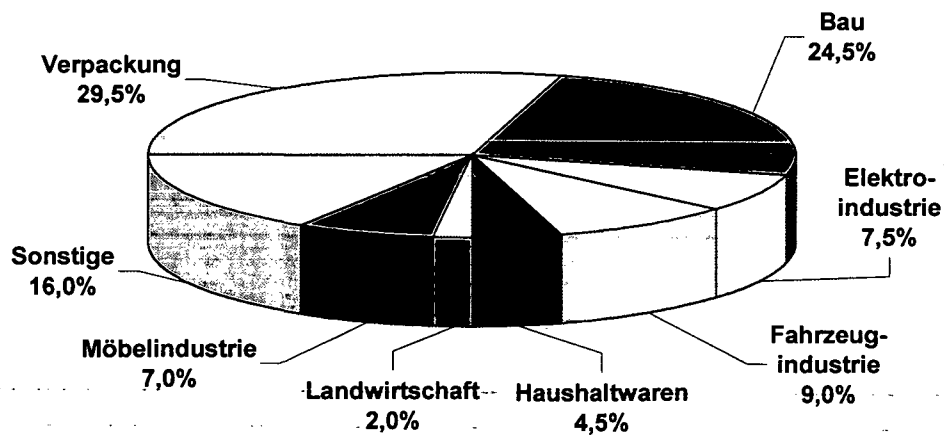


Abbildung 3. Einsatzgebiete von Kunststoffen (Deutschland 2001)¹

Um den in den letzten Jahrzehnten erzielten hohen Standard bei Kunststoffprodukten auch in Zukunft gewährleisten bzw. verbessern zu können, wird viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit betrieben. Stetig steigende Anforderungen an polymere Materialien machen ihren Einsatz aus technischer Sicht oftmals schwierig, wobei es abgesehen von der Synthese und Polymerisation neuer Monomerbausteine eine Reihe von Möglichkeiten gibt, ausgehend von bekannten Monomer- bzw. Polymerbausteinen Materialien mit neuen bzw. verbesserten Eigenschaften herzustellen (Abbildung 4).

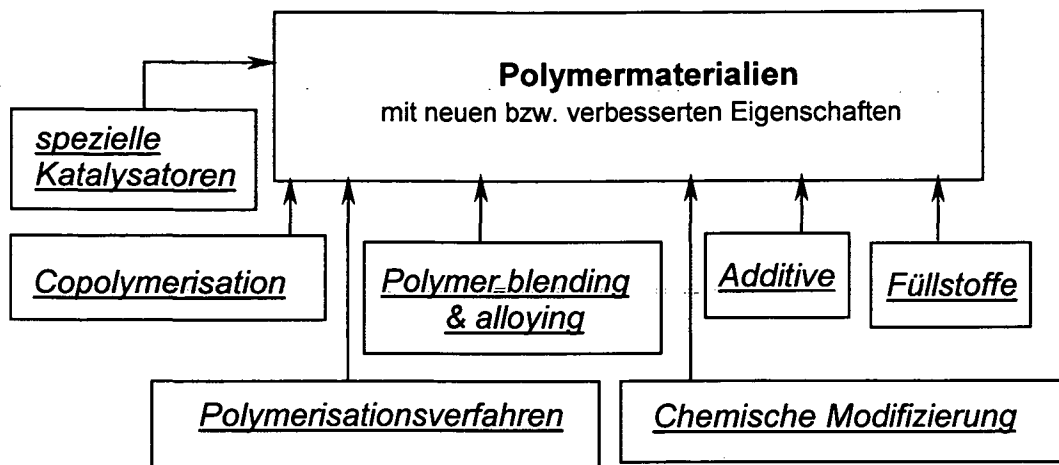


Abbildung 4. Wege zu neuen Polymermaterialien ausgehend von bekannten Monomer- und Polymerbausteinen

Wie weit das Eigenschaftsprofil eines Kunststoffes durch diese Methoden verändert und damit die Anwendungsbreite drastische erweitert werden können, läßt sich sehr gut am Beispiel Polypropylen (PP) veranschaulichen. Mit einem weltweiten Verbrauch von fast 32 Mio t im Jahr 2002 hat sich PP nach PE, aber noch vor PVC und PS unter den Standardkunststoffen auf den zweiten Platz vorgeschoben. Eingesetzt wird PP für hochbeanspruchte techn. Teile wie Rohrleitungen, Verpackungshohlkörper- und Folien, Haushaltswaren, als Faser und Gewebe, oder als Isolier- und Konstruktionswerkstoff für Elektrogeräte und chemische Apparate (Abbildung 5).

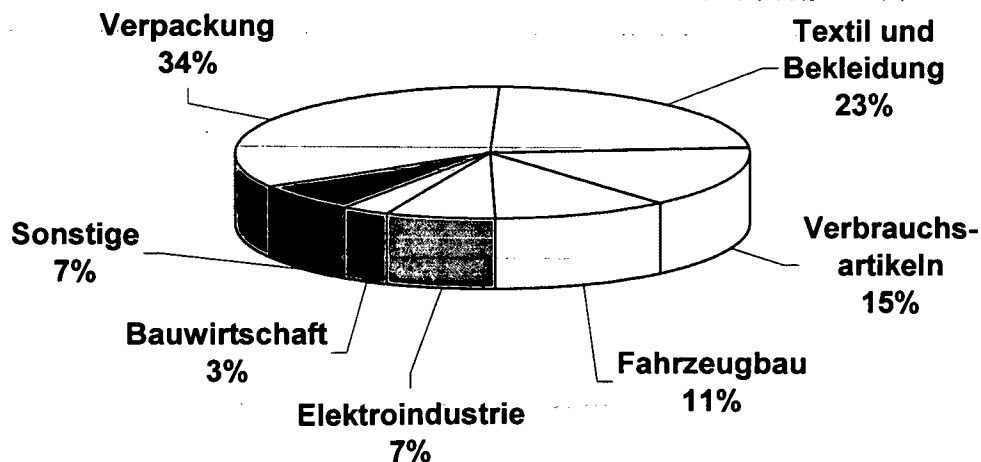
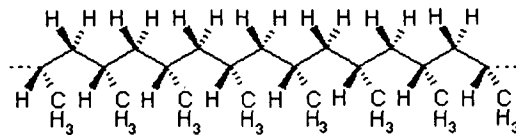
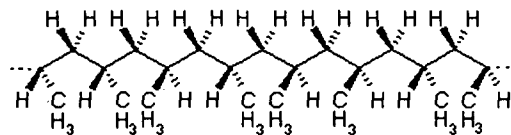


Abbildung 5. Einsatzgebiete von PP¹

Die großtechnische PP-Herstellung erfolgte ursprünglich durch Niederdruck-Fällungspolymerisation von Propengas an metallorganischen, von Natta (1955) stereospezifisch wirksam abgewandelten, in Kohlenwasserstoffen aufgeschwemmten Ziegler-Katalysatoren. Dabei entstehen neben hochkristallinem isotaktischen PP Anteile an ataktischem PP, die zu einem weicheren und weniger wärmebeständigen Produkt führen (Abbildung 6).



Isotaktisches Polypropylen (i-PP)



Ataktisches Polypropylen (a-PP)

Abbildung 6. Taktizität von PP

In neueren Gasphasen-Polymerisationsverfahren werden mit minimalen Anteilen selektiv einstellbarer Hochleistungskatalysatoren mit hohem Ausstoß reine Produkte (bis 97% i-PP) gewonnen. Spezielle Verfahren mit gezielt auf unterschiedliche Homo- und Copolymer-Typen ausrichtbaren sogenannten „Catalloy“-Katalysatorsystemen liefern z.B. direkt ohne Granulierung verarbeitbare Partikel von 0.5 bis 4 mm Durchmesser. Auf diesem Weg können auch PP-Legierungen mit normalerweise inkompatiblen, amorphen Thermoplasten hergestellt werden, bei denen eine kontinuierliche PP-Matrix mit einer feinverteilten amorphen Phase entstehen („reaktives Blenden“).

PP zeichnet sich durch gute Chemikalienbeständigkeit, hohe Härte, Rückstellfähigkeit, Steifheit und Wärmebeständigkeit aus (bis ca. 100°C bei Dauerbelastung, kurzfristig bis zu 140°C). Je höher der isotaktische Anteil, desto höher sind der Kristallinitätsgrad, Zugfestigkeit, Steifheit und Härte. Eine nachteilige Eigenschaft von PP ist die bei Temperaturen um 0°C eintretende Versprödung, die jedoch durch Block-Copolymerisation mit Ethylen und/oder Elastifizieren mit thermoplastischen

Elastomeren zu wesentlich tieferen Temperaturbereichen verschoben werden kann. Funktions-Zusatzstoffe wie stabilisierende Additive (Antioxidantien, Lichtschutzmittel, UV-Absorber) verzögern die Alterung des strukturbedingt sehr oxidations- und lichtempfindlichen PPs. Durch den Zusatz von Füll- oder Verstärkungsstoffen wie Talkum oder Glasfasern können Steifheit, Wärmeformbeständigkeit und Maßhaltigkeit verbessert werden.

PP-Typen mit kontrolliertem Fließverhalten erhält man durch Zugabe organischer Peroxide beim Aufbereitungs- oder Verarbeitungsprozeß. Die Molmasse wird so bewußt abgebaut und die Molmassenverteilung enger, was u.a. in geringerem Schwinden bei Spritzgußteilen und höherer Transparenz resultiert. Setzt man der Polymerschmelze außer Peroxiden auch noch geeignete Monomere zu, so erhält man Ppropfcopolymere. Ist die Monomermenge gering genug und die aufgepfropfte Kette kurz, so bleiben die physikalischen und/oder mechanischen Eigenschaften erhalten, während sich die chemischen Eigenschaften von denen des PP drastisch unterscheiden können. Ppropft man Monomere wie Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, so verbessern die kovalent an das Polymerrückgrat gebundenen polaren und reaktiven funktionellen Gruppen die Haftfähigkeit auf und Kompatibilität mit Füll- und anderen Zusatzstoffen.

Bei all den bisher genannten Verfahren wird die gesamte Polymermatrix modifiziert („Bulkmodifizierung“). Auch wenn auf diesem Wege sehr interessante Materialeigenschaften generiert bzw. viele unzureichende Werkstoffeigenschaften kompensiert werden können, so bleiben doch einige wesentlich Nachteile von PP erhalten. So kommt es z.B. beim Bedrucken, Lackieren oder Verkleben zu großen Haftungsproblemen, da die Oberflächenspannung (σ) durch die apolare Struktur sehr gering ist ($\sigma = 29-35 \text{ mN/m}$, abhängig von der „Vorgeschichte“ der Oberflächenbildung). Dies resultiert in einer unzureichenden Benetzbarkeit, die im allgemeinen nur dann gewährleistet ist, wenn die Oberflächenenergie der Flüssigkeit (z.B. Wasser: $\sigma = 72 \text{ mN/m}$) gleich oder niedriger ist als die der Feststoffoberfläche. Auch die Haftung von z.B. Glas, Metall oder anderen (polareren) Kunststoffen ist sehr gering, da durch das Fehlen von funktionellen Gruppen nur sehr schwache zwischenmolekulare Kräfte wirken können.

Durch eine Bulkmodifizierung mit polaren Verbindungen können diese Probleme nicht gelöst werden, da die guten Materialeigenschaften auf Grund der Inkompatibilität von PP und polaren Verbindungen nicht aufrecht erhalten werden können. Es wurden daher verschiedenste Methoden zur gezielten Modifizierung der Oberfläche entwickelt, um diese zu hydrophilieren bzw. zu funktionalisieren, ohne die Bulkeigenschaften zu verändern (Abbildung 7).

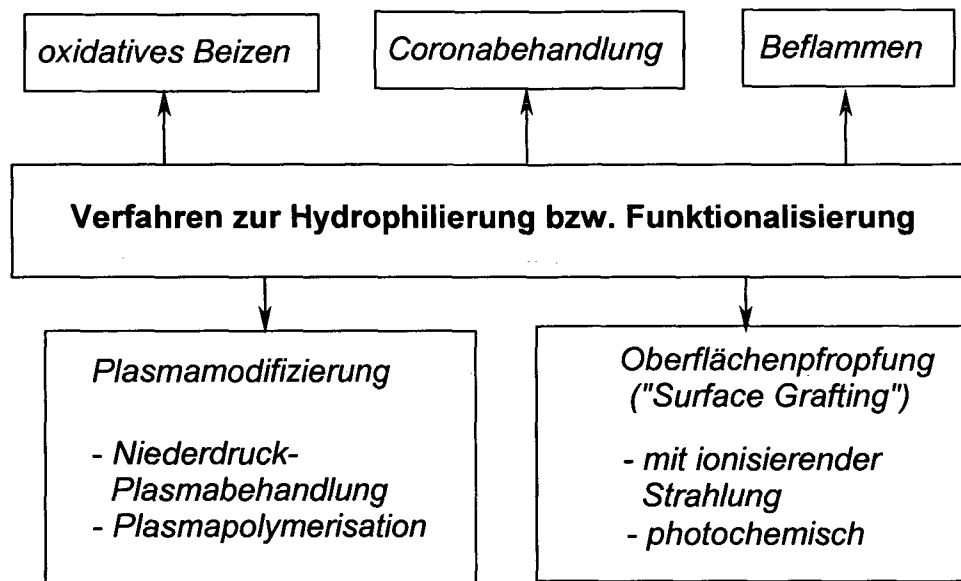


Abbildung 7. Methoden zur Oberflächenmodifizierung von PP

Beizen mit hochkonzentrierter Chromschwefelsäure, bei dem die Oberfläche teiloxidiert wird, verbessert z.B. sehr effektiv die Haftung von Epoxyklebern. Das Verfahren ist jedoch als ökologisch und physiologisch bedenklich einzustufen.

Coronabehandlung und Beflammen werden großtechnisch zur Verbesserung der Verkleb-, Lackier- und Bedruckbarkeit eingesetzt. Vorteile sind die einfache und kostengünstige apparative Ausstattung und die Möglichkeit, kontinuierlich zu arbeiten. Nachteilig bei beiden Methoden sind eine relativ ungleichmäßige Verteilung der verschiedenen funktionellen Gruppen über die gesamte Oberfläche und die Tatsache, daß bei Lagerung von auf diese Weise modifizierten Polymeren Alterungseffekte beobachtet werden, die u.a. auf eine Restrukturierung der Oberfläche zurückzuführen sind (Migration niedermolekularer Anteile an die Oberfläche bzw. Reorientierung polarer funktioneller Gruppen in Bulkrichtung).

Das Beflammen wird v.a. für große, unkompliziert aufgebaute Kunststoffteile eingesetzt. Als Gas für den Brenner dient z.B. ein Gemisch von Propan und Luft (1:20). Der Brenner wird in einem bestimmten Abstand, der möglichst genau eingehalten werden sollte (≥ 2 cm), mit einer Geschwindigkeit von ca. 0.12 m/s über den Kunststoffteil geführt. Bei Direktkontakt mit der Flamme (Flammentemperatur 1000-2000°C) wird die Oberfläche oxidiert und so hydrophiliert. Diese Behandlung ist jedoch mit größter Vorsicht durchzuführen, da die Oberfläche nicht verbrennen oder aufschmelzen darf bzw. nicht mit bei unvollständiger Verbrennung des Gasgemisches entstehenden Produkten kontaminiert werden sollte.

Bei der Coronabehandlung, die v.a. für die kontinuierliche Modifizierung von Filmen eingesetzt wird, wird in einem Hochfrequenzfeld die Luft zwischen PP und der Elektrode ionisiert. Durch dieses bei Atmosphärendruck gebildete Plasma, das Coronaentladung oder Glimmentladung genannt wird, werden an der Oberfläche Radikale gebildet, die sehr rasch mit in der Luft vorhandenem Sauerstoff reagieren. Durch Zersetzung der gebildeten Peroxiden bzw. Hydroperoxiden entstehen in weiterer Folge C-OH, C=O und COOH Gruppen. Durch Kettenspaltung werden auch niedermolekulare oxidierte Verbindungen gebildet. Oxidiert wird natürlich nur jener Teil der Oberfläche, der im Bereich der Elektrode liegt. Die Steuerung der Oberflächeneigenschaften der modifizierten Polymere erfolgt v.a. über die zugeführte Energiemenge und die Behandlungsdauer. Signifikanten Einfluß haben aber auch der Abstand zwischen Elektrode und Polymeroberfläche, die Luftfeuchtigkeit und die Behandlungstemperatur. Bei relativ hoher Luftfeuchtigkeit kommt es z.B. zu einer deutlichen Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, was auf die Agglomeration niedermolekularer Verbindungen zurückgeführt wird.

Bei der Plasmodifizierung kann die Art der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche über die Auswahl des Gases gesteuert werden. Verwendet werden z.B. Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser oder Tetrafluormethan. Zur Erhöhung der Oberflächenenergie werden meist Sauerstoff oder O-hältiges Plasma eingesetzt. Durch N-hältiges Plasma werden Aminogruppen generiert, Fluor-hältiges Plasma dient zu einer weiteren Hydrophobierung der Oberfläche. Vorteile dieser Methode sind eine Modifizierung im oberflächennahen

Bereich ohne Beeinflussung der Bulkigenschaften und eine relativ gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen über die ganze Oberfläche. Weiters können die bei naßchemischen Prozesse üblichen Nachteile wie Restlösungsmittel an der Oberfläche und das Anquellen des Substrates vermieden werden. Nachteile sind relativ hohe Anlagenkosten, da Plasmabehandlungen im Vakuum durchgeführt werden müssen, und eine nur bedingte Steuerbarkeit der in hohem Maße systemabhängigen Prozeßparameter. Abgesehen davon ist eine exakte Kontrolle der Menge an bestimmten funktioneller Gruppen an der Oberfläche schwierig.

Das Einführen funktioneller Gruppen erfolgt bei der Niederdruck-Plasmabehandlung, die bevorzugt bei komplizierteren Bauteilen eingesetzt wird, durch das Anlagern von Fragmenten oder Atomen des Plasmagases an der Polymeroberfläche. Die Behandlung in einer Mikrowellen-Niederdruckentladung in Sauerstoffplasma beispielsweise führt im Verlaufe einer wenige Sekunden dauernde Behandlung zu einer Sättigung der Oberfläche mit verschiedenen O-funktionellen Gruppen, wie C-O, C=O, O-C=O, C-O-O usw. Parallel dazu wird die Oberfläche durch Reaktionen von atomarem Sauerstoff, bei denen flüchtige Produkte entstehen, angeätzt. Die Dauer der Behandlung darf nicht zu lange sein, da dann die Ätzreaktion überwiegt und der Hydrophilierungseffekt durch Abspalten der erzeugten polaren Gruppen wieder geringer wird. Wie auch beim Beflammen und der Coronabehandlung werden auch bei dieser Art der Modifizierung Alterungseffekte durch Restrukturierung der Oberfläche beobachtet.

Bei der Plasmapolymerisation werden auf der Oberfläche dünne (bis zu 1 μm), hoch vernetzte Polymerfilme abgeschieden. Als Monomere werden z.B. Acetylen, Tetramethylzinn oder Tetramethylsilan eingesetzt.

Bei der Methode der Oberflächenpfropfung werden durch Bestrahlung auf der Oberfläche Radikalstellen erzeugt, die in Anwesenheit von Monomeren die Pfropfcopolymerisation auslösen (Abbildung 8, Reaktionsweg A). Dabei entstehen als Nebenprodukt auch erhebliche Mengen an Homopolymer. Führt man die Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff, jedoch ohne Monomer durch, so bilden sich Peroxidgruppen, die relativ stabil sind. In einer späteren Reaktion kann dann das Polymer in Gegenwart des Monomers erhitzt werden, wobei die Peroxide zerfallen und die gebildeten Radikale die Polymerisation unter Bildung von Seitenketten starten

(Abbildung 8, Reaktionsweg B). Bei dieser Variante werden Homopolymere in viel geringerem Ausmaß gebildet.

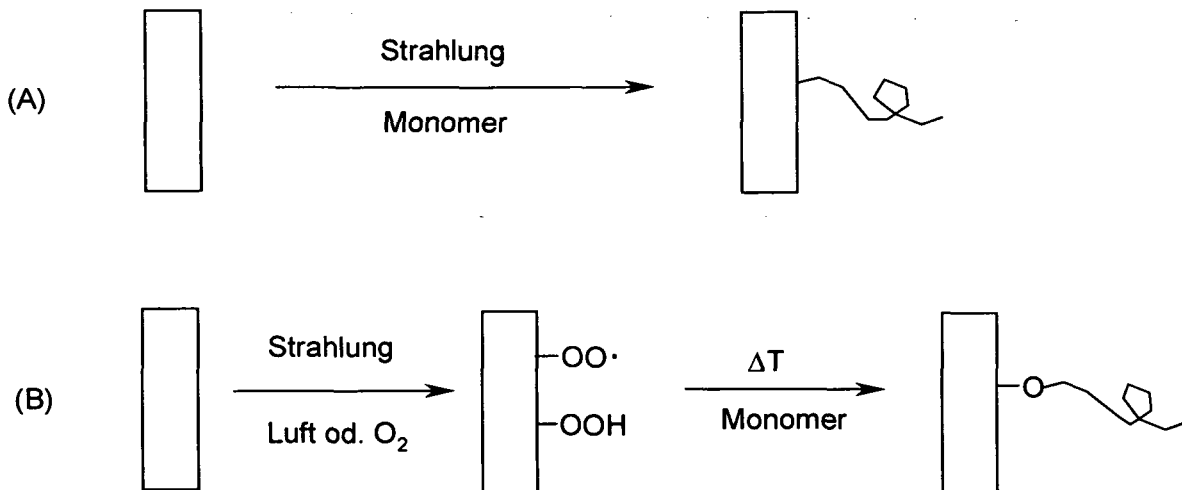
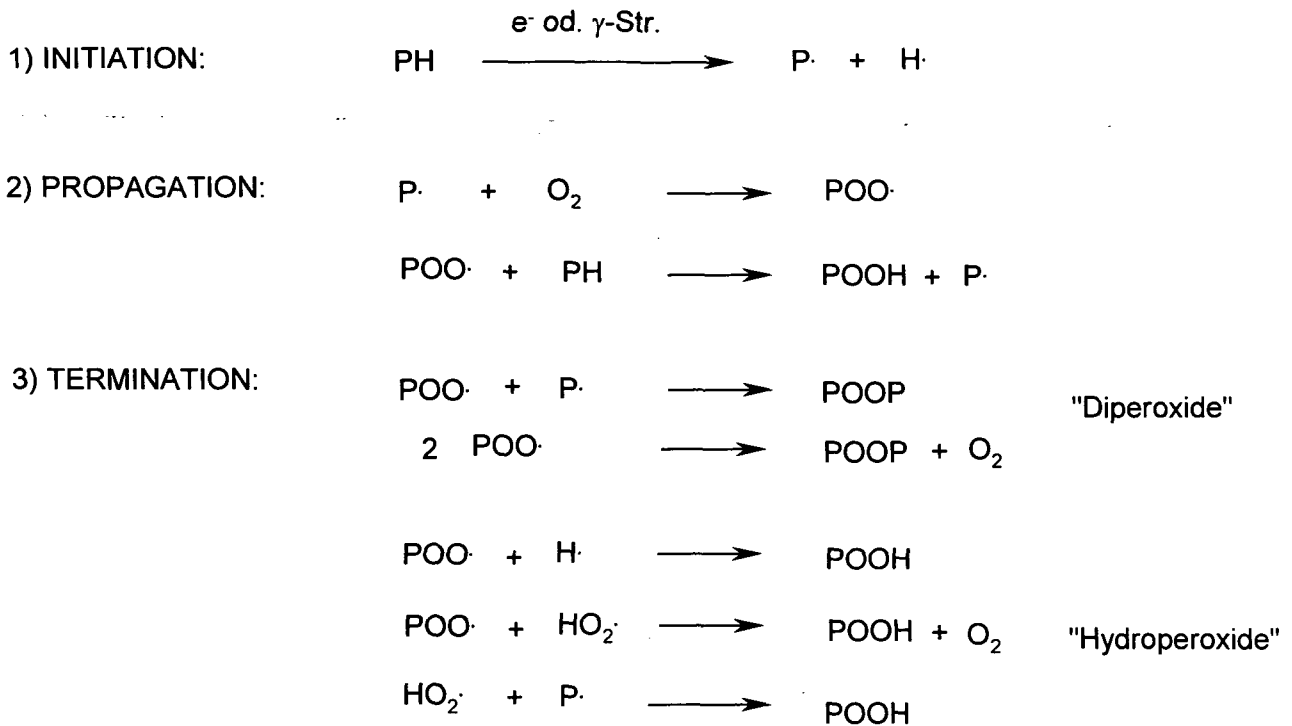


Abbildung. 8. Methoden der Oberflächenpfropfung

Der größte Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, sehr zielgerichtet bestimmte Eigenschaften zu generieren, da die Anzahl an zur Verfügung stehenden Monomeren sehr groß ist.

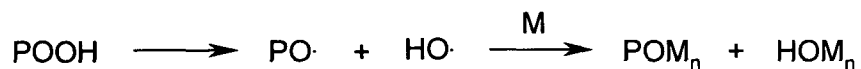
Der Mechanismus der zweistufigen radikalischen Pfropfung (Variante B) durch ionisierende Strahlung (energiereiche Elektronen, Gammastrahlen, Röntgenstrahlen) ist in Schema 1 dargestellt.



"Diperoxide" \longrightarrow Pfropfcopolymere:



"Hydroperoxide" \longrightarrow Pfropfcopolymer + Homopolymer:



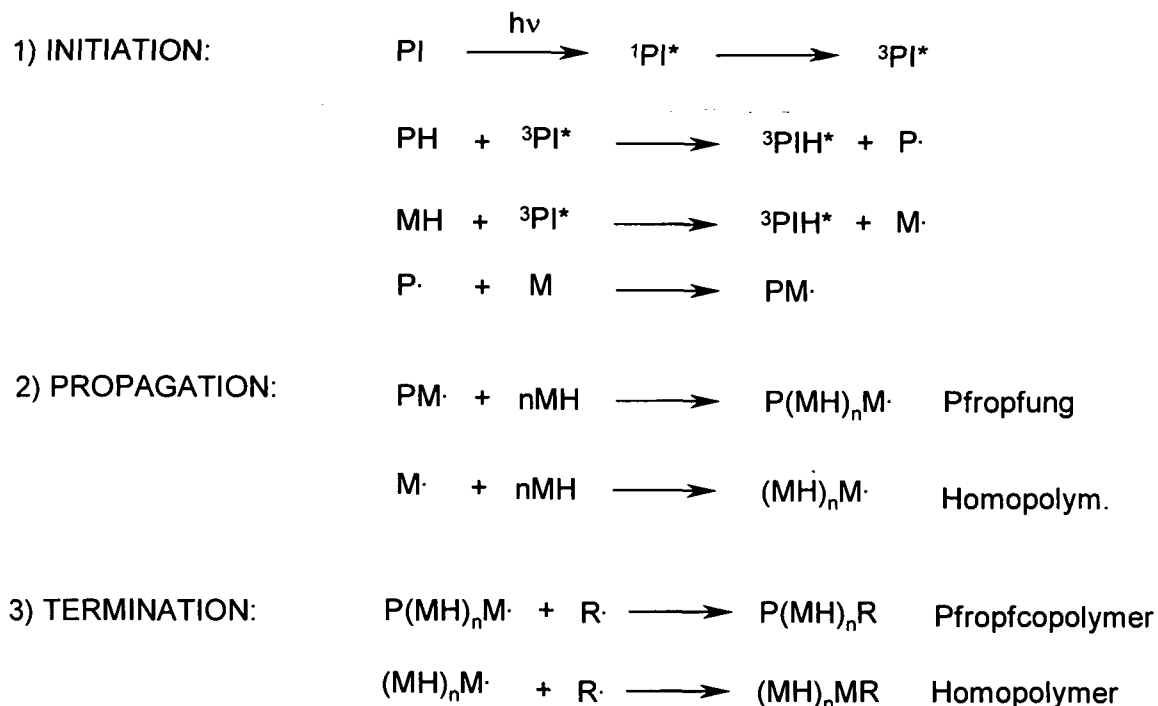
Schema 1. Mechanismus der zweistufigen radikalischen Pfropfung durch ionisierende Strahlung.

Durch Bestrahlung mit ionisierender Strahlung kommt es als Nebenreaktion auch zu einer relativ starken Schädigung der Polymermatrix (Abbau, Vernetzung).

Bedeutend schonender und nach einem etwas anderen Mechanismus, bei dem an der Oberfläche keine Peroxide gebildet werden, verläuft das Photochemische Pfropfen („Surface Photografting“).

Dabei absorbieren Photoinitiatoren (z.B. Benzophenon) UV-Photonen und gehen zuerst in den kurzlebigen Singlett-Zustand ($^1\text{PI}^*$) und dann in den etwas stabileren Triplett-

Zustand ($^3\text{PI}^*$) über. Im Triplett-Zustand kann der Initiator ein H-Atom von der Oberfläche abstrahieren und so Radikalstellen für die Pfropfung erzeugen^{2,3}. Der Mechanismus der photochemischen Pfropfung ist in Schema 2 dargestellt.



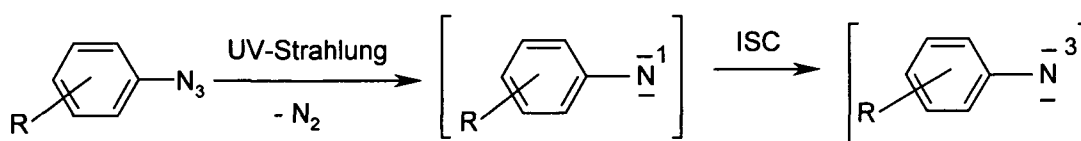
Schema 2. Mechanismus der photochemischen Pfropfung

Die Durchführung der Modifizierung kann sowohl in flüssiger Phase als auch in der Gasphase erfolgen. Da Sauerstoff inhibierend wirkt, muß unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden. Führt man die Reaktion in einem Lösungsmittel durch, so muß dieses gewisse Anforderungen erfüllen. Das polymere Substrat darf nicht gelöst werden, soll jedoch oberflächlich leicht angequollen werden, um eine ausreichend Pfropfdichte zu gewährleisten. Die wachsende Polymerkette sollte löslich sein, um den Propagationsschritt zu erleichtern. Das Lösungsmittel muß außerdem gegenüber dem Triplettzustand des Photoinitiators inert sein.

Ebenfalls photochemisch verläuft die Modifizierung von Polyolefin-Oberflächen mit Arylnitrenen, die durch Photolyse von Arylaziden gebildet werden. Die Chemie der Nitrene ist sehr komplex und trotz umfangreicher Forschungsarbeiten immer noch nicht ganz geklärt. Reaktionswege sind von Temperatur, Arylsubstituenten, der Anwesenheit von Nucleophilen, Sauerstoff oder Lösungsmitteln abhängig⁴⁻⁷. Vorteile dieser bisher

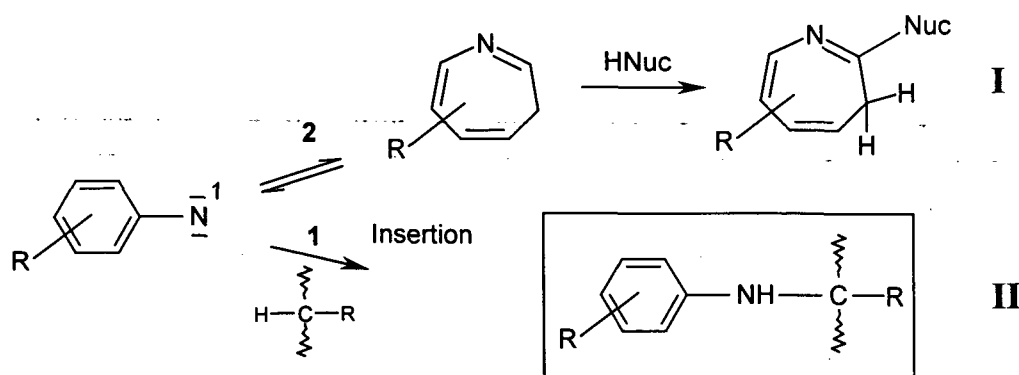
relativ wenig untersuchten Methode sind eine sehr einfache Reaktionsführung, die Möglichkeit, auf Grund der hohen Reaktivität von Arylnitrenen praktisch jedes Polymer zu modifizieren, und die Tatsache, daß die Modifizierung direkt, d.h. ohne vorherige Erzeugung reaktiver Stellen am Polymerrückgrat, erfolgen kann.

Durch UV-Bestrahlung entstehen aus Arylaziden unter Abspaltung von Stickstoff Arylnitrene. Dabei handelt es sich um sehr reaktive und kurzlebige Zwischenstufen (mittlere Lebensdauer: 40 ns - 10 μ s), die nach der Stickstoffabspaltung als Singulett Isomere auftreten. Durch sog. Intersystem Crossing (ISC) werden aus Singulett-Nitrenen thermodynamisch stabilere Triplett-Nitrene gebildet (Schema 3).



Schema 3. Bildung von Arylnitrenen durch Photolyse von Arylaziden

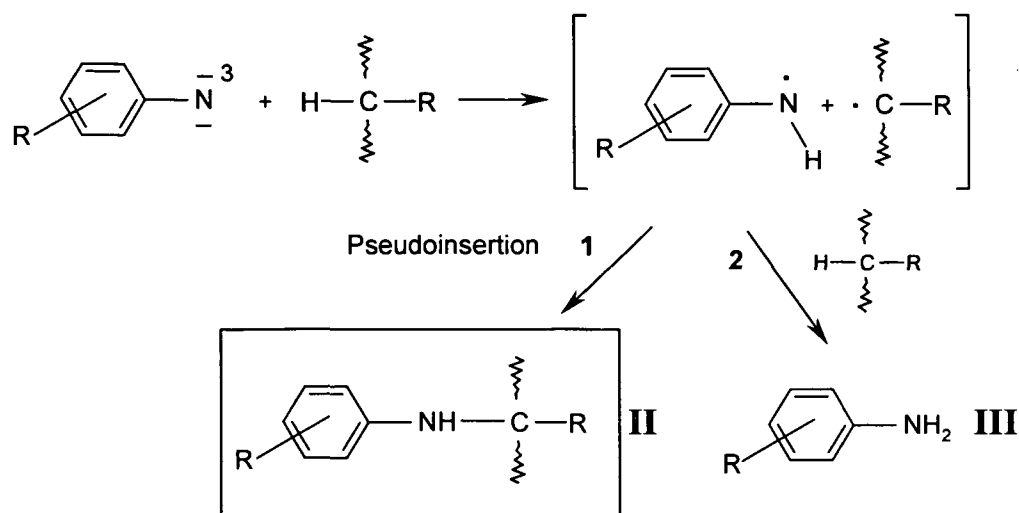
Stabile Folgeprodukte der Singulett-Nitrene sind 1,2-Didehydroazepine (I)^{8,9} die aber nur in Gegenwart reaktiver Nucleophile erhalten werden (Schema 4; Weg 2¹⁰). Auf dem Weg einer (synchronen) Insertionsreaktion (Schema 4; Weg 1) können durch Reaktion von Singulett-Arylnitrenen mit der Polymermatrix sekundäre Amine entstehen (II).



Schema 4. Reaktionsprodukte der Singulett-Nitrene^{8,10}

Polymergebundene sekundäre Amine (II) werden auch aus Triplett-Nitrenen über die sog. „Pseudoinserterion“ durch Rekombination eines durch H-Abstraktion von der Polymermatrix gebildeten Radikalpaares erhalten (Schema 5; Weg 1). Als

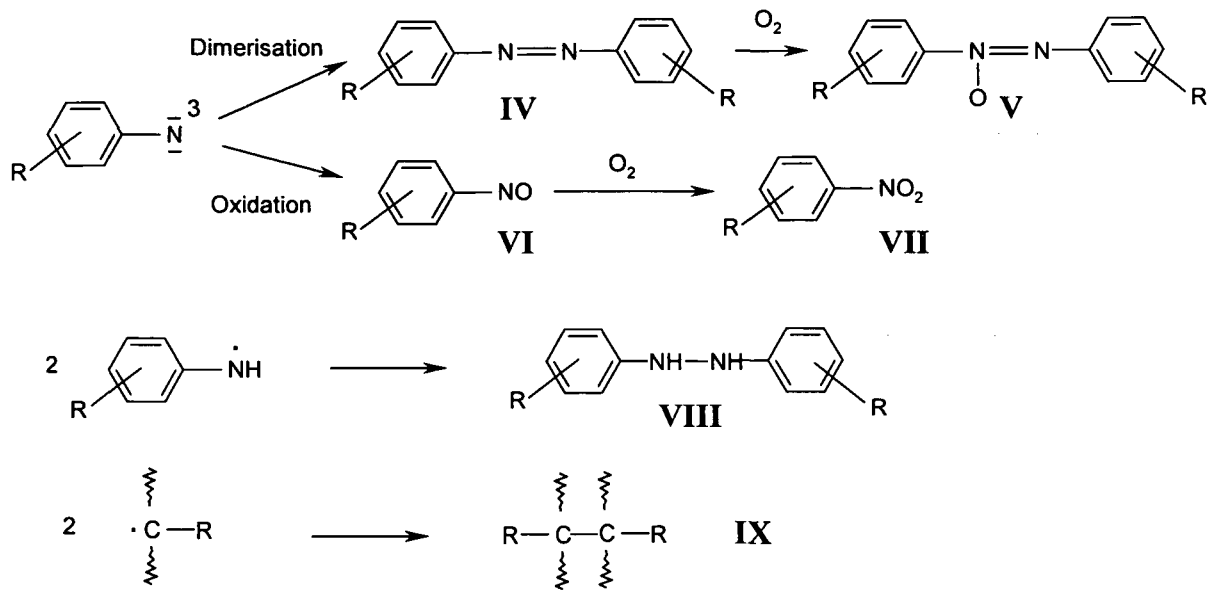
Hauptnebenprodukte bei dieser Reaktion werden durch eine zweite H-Abstraktion primäre Arylamine (**III**) gebildet (Schema 5; Weg 2).



Schema 5. Reaktionsprodukte der Triplett-Nitrene⁶

Nach Reiser⁶ hängt die Bildung von polymergebundenen sekundären Aminen und damit die Pfropfausbeute bei der Polymermodifizierung vor allem von der Rigidität der polymeren Matrix und der damit zusammenhängenden Beweglichkeit der Nitrene ab. So können die Pfropfausbeuten in einem „Polymerglas“ bei 95%, in einem flüssigen Polymer aber auch bei nur 5% liegen. Erklärt wird dies dadurch, daß nur in einer starren Matrix das Aminoradikal und das entsprechende Substratradikal lange genug nahe beieinander bleiben, daß Spinumkehr und Rekombination stattfinden können. Die Abtrennung von Lösungsmittelresten, die als Weichmacher wirken, ist daher für hohe Ausbeuten essentiell¹¹.

Neben der Bildung freier primärer Arylamine können noch weitere, nicht zur Polymerfunktionalisierung führende Nebenprodukte entstehen^{6,12} (Schema 6).

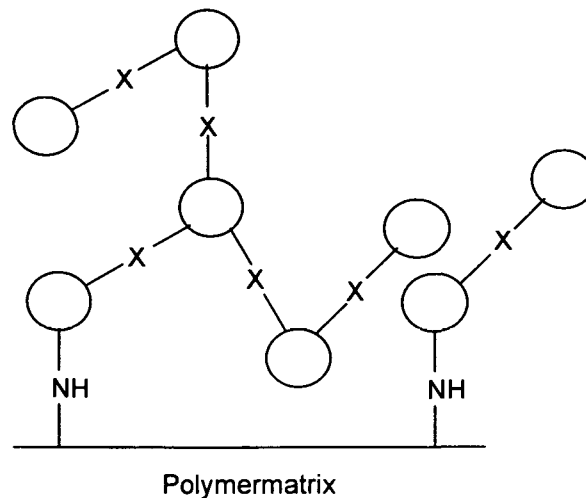


Schema 6. Weitere mögliche Nebenprodukte⁶

Die Rekombination von Nitrenen führt zu Azoverbindungen (IV). In Anwesenheit von Sauerstoff können Nitroso-, Nitro- und Azoxyverbindungen⁶ gebildet werden (IV bzw. V und VII). Durch Dimerisation von Amino- bzw. Makro-Radikalen erhält man Hydrazoverbindungen (VIII)⁷ bzw. vernetzte Polymere (IX).

Abgesehen von den in den verschiedenen Schemata gezeigten Reaktionen können Nitrene auch in z.B. N-H oder O-H Bindungen insertieren oder an C=C- Bindungen addieren^{4,5,16}.

Abhängig von der Struktur und eventuellen funktionellen Gruppen der jeweiligen Nitrene kann sich nach einer kovalenten Anbindung an die Polymermatrix durch Aufpfropfen weiterer Moleküle ein „polymeres Netzwerk“ ausbilden, das über verschiedenste Bindungen (X) untereinander verknüpft und nur an einzelnen Stellen über eine sekundäre Aminbindung am Polymer verankert ist⁵.



Im Bereich der Polymerchemie werden Arylazide vor allem in der Lithographie als Vernetzer für Negativ-Resists eingesetzt. Sonstige Anwendungen liegen schwerpunktmäßig im Bereich der Biomedizin.

Von Yan et al.^{13,14} wurden N-Hydroxysuccinimid-funktionalisierte Perfluorophenylazide auf Polystyrol und Poly(3-octylthiophene) gepfropft, um anschließend Biopolymere wie z.B. Peroxidasen zu immobilisieren.

Heiden und Koole¹⁵ untersuchten anhand von fluoreszierenden Modellverbindungen die kovalente Anbindung von Azidobenzoesäureestern an Polyetherurethane, um grundlegende Informationen über die erzielbare Oberflächendichte zu erhalten. In weiterführenden Arbeiten sollte dann durch Immobilisierung von Phosphorylcholinresten die Blutverträglichkeit verbessert werden.

Sugawara und Matsuda¹⁶ modifizierten Polyvinylalkohol durch Immobilisierung eines Azidobenzoesäure-funktionalisierten Octapeptides. Durch Bestrahlung mittels Photomaske wurden Mikrostrukturen an der Oberfläche erzeugt und die Adhäsion von Endothelialzellen untersucht.

Von Tseng und Park¹⁷ wurde 4-Azido-2-nitrophenylpolyethylenglykol auf mit Dimethyldichlorosilan beschichtetes Glas gepfropft, um die Bioverträglichkeit zu verbessern.

Mit Hilfe von 4-Azido-1fluoro-2-nitrobenzol wurden von Erdtmann et al.¹⁸ Heparin, Dermatan- und Dextransulfate auf Cellulosemembrane gepfropft.

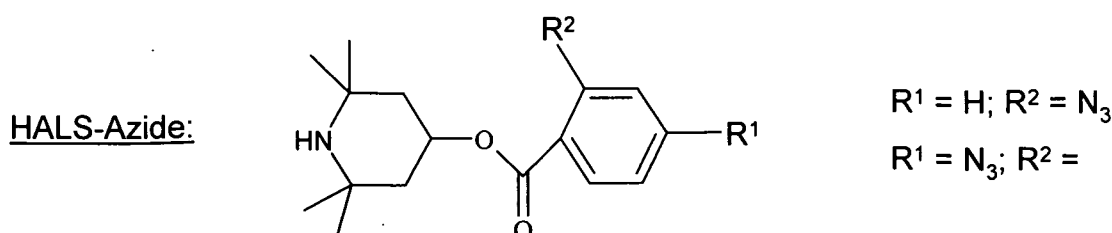
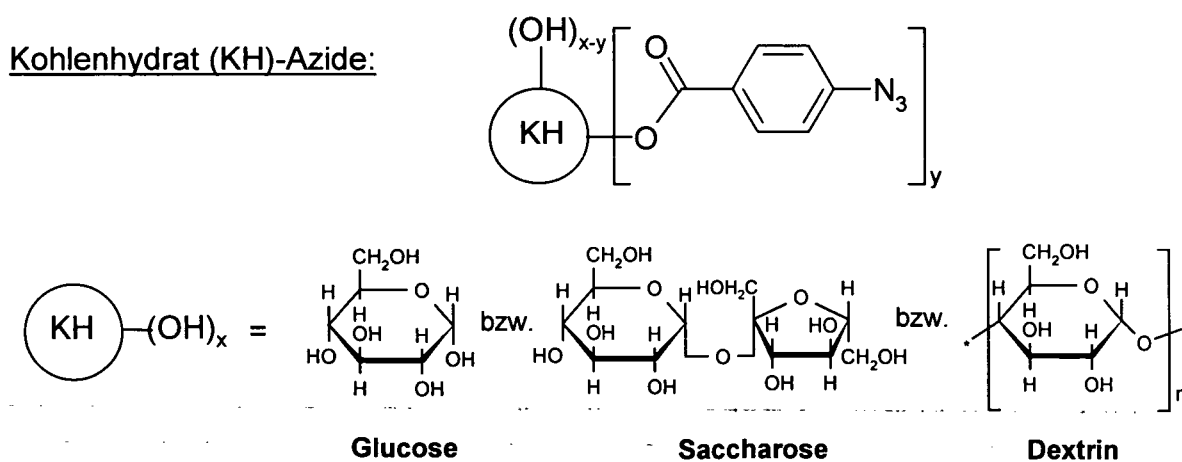
Ultrafiltrationsmembrane aus Polyacrylnitril wurden von Ulbricht et al.^{6,8} nach Tränken in Arylazidlösungen, die unterschiedlich hydrophile bzw. hydrophobe Substituenten

enthielten, photochemisch modifiziert, um die Trenneigenschaften der Membrane (Wasserdurchlässigkeit, Selektivität) gezielt zu beeinflussen.

Harmer⁵ modifizierte Substrate wie Glas, Polyethylen, Polyimid und Polytetrafluorethylen zum Zwecke der Hydrophilierung bzw. Verbesserung der Haftung. Dazu wurden heterocyclische Azide (3-Azidopyridin, 4-Azidopyridin und 3-Azidothiophen) entweder in Gasphase oder aus Lösung auf das Substrat aufgefropft.

In früheren Arbeiten am Institut wurden bereits zur Verbesserung der Bedruck- und Lackierbarkeit bzw. zur Erhöhung der Lichtstabilität entsprechend funktionalisierte Nitrene auf PP-Oberflächen gepfropft¹⁹⁻²².

Um die Oberfläche zu hydrophilieren, wurde Azidobenzoesäure mit Glucose, Saccharose und Dextrinen (Abbauprodukte von Stärke) verestert. Zur Lichtstabilisierung wurde als „Wirkgruppe“ eine sterisch gehindertes Amin (hindered amine light stabilizer, HALS) gewählt.



Die Modifizierung erfolgte durch Tauchen der PP-Folien bzw. -Platten in Lösungen der Arylazide über einen bestimmten Zeitraum, Trocknen unter Lichtausschluß, UV-Bestrahlung und Abwaschen oberflächlich anhaftender Nebenprodukte.

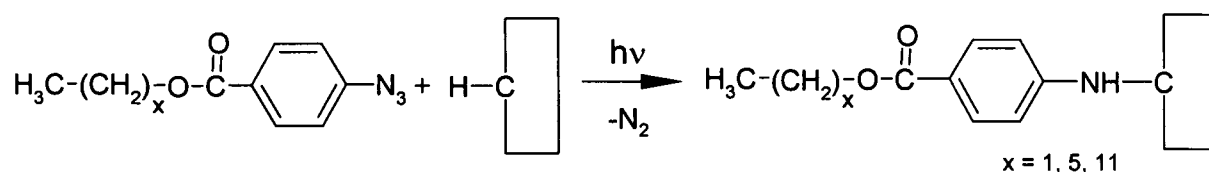
Nachteile dieser simplen und schnellen Modifizierungsmethode waren die langen Tauchzeiten und eine Vorquellung von 2 Stunden, die nötig waren, um eine ausreichende Menge an Arylazid vor der photochemischen Immobilisierung physikalisch zu binden. Betrachtet man die Molekülstruktur der funktionellen Arylazide, so sollte das Hauptproblem eigentlich die strukturbedingt geringe Affinität zu PP-Oberflächen und eine extrem langsame Diffusion in oberflächennahe Schichte sein.

In der vorliegenden Arbeit sollte daher anhand von Modellverbindungen untersucht werden, inwieweit unter Beibehaltung des sehr einfachen Modifizierungsprozesses durch eine Hydrophobierung der Struktur die Menge an sorbiertem Azid auf dem PP erhöht werden kann und welche Auswirkung eine höhere Azidkonzentration auf den Anteil an gefropftem Arylamin hat.

PROBLEMSTELLUNG

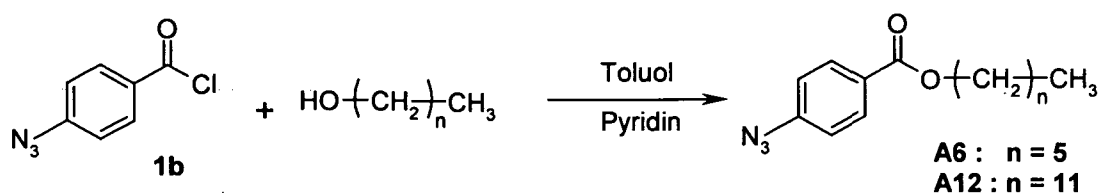
Ziele dieser Arbeit waren (i) die Untersuchung der Auswirkungen einer Veränderung der Molekülstruktur in Hinblick auf eine Erhöhung der Affinität zur PP-Oberfläche und der Löslichkeit in oberflächennahen Schichten auf das photolytische Pfropfen von Arylaziden auf PP und (ii) die Optimierung des Modifizierungsprozesses durch Veränderung verschiedener Prozessparameter.

Dazu sollten als Modellverbindungen Arylazide mit unterschiedlich langen aliphatischen Substituenten hergestellt und auf PP photochemisch immobilisiert werden.



Untersucht werden sollten sowohl die Auswirkungen einer zunehmenden Hydrophobie der Modellverbindungen und verschiedener Prozeßparameter wie Tauchzeit, Azidlösungsmittel, Konzentration der Azidlösung und Vorquellung auf die Menge an sorbiertem Azid, als auch der Einfluß der Konzentration an physikalisch gebundenem Azid und der Bestrahlungsparameter (Intensität, Zeit) auf die photochemische Immobilisierung.

Das Sorptions- und Pfropfverhalten der Modellverbindungen sollte mittels FTIR-Spektroskopie, UV-Spektroskopie und Gravimetrie qualitativ und quantitativ untersucht werden. Die Charakterisierung der modifizierten PP-Filme sollte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), FTIR-Mikroskopie, Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) und DSC erfolgen.



1.2 Modifizierung von PP

Zur Untersuchung der photolytischen Pfropfung der Arylazide auf Polypropylen wurden kommerziell erhältliche Klarsichthüllen eingesetzt. Die Filmdicke wurde mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt und betrug (100 ± 2) μm . Eine detaillierte Beschreibung der Schichtdickenbestimmung ist im Experimentellen Teil zu finden (S. 74). Die Kristallinität der PP-Folien (31.7 %) wurde mittels DSC bestimmt.

1.2.1 Durchführung der Modifizierung

Die Modifizierung verlief folgendermaßen:

- Die Proben (ca. 3x4 cm) wurden gründlich mittels Aceton und Isopropanol gereinigt und getrocknet.
- Von den Arylaziden wurden 0.01 bis 0.1 molare Lösungen hergestellt und die gereinigten, getrockneten PP-Filme unter Lichtausschluss über einer bestimmten Zeitraum bei 25°C darin getaucht. In einigen Fällen erfolgte eine Vorquellung der Proben in Toluol und erst danach der Tauchvorgang in der Azidlösung.
- Anschließend wurden die Polymere aus dem Azidbad entnommen (senkrecht), kurz einem warmen Luftstrom ausgesetzt (bei ca. 35°C) und unter Lichtausschluss getrocknet. Der feine Azidfilm, der auf der Oberfläche zurückbleibt, sollte möglichst gleichmäßig sein, um nach der anschließenden Photomodifizierung gleichmäßig ausgerüstete Polymerproben zu erhalten.
- Die Probekörper wurden beidseitig mit einer 500 Watt Hg-Hochdrucklampe (200-600 nm) bestrahlt. Der Abstand zwischen der Lampe und der Polymeroberfläche (D) bestimmt die Bestrahlungsintensität (I) (Tabelle 1). Die Messung der Intensitäten der

Strahlung an der Oberfläche der Proben erfolgte mit einem Radiometer der Fa. Uvicure.

Tabelle 1: Bestrahlungsintensität (I) in Abhängigkeit von Abstand (D) zwischen Probe und Lampe

D [cm]	20	15	10	6
I [mW/cm ²]	0.7	1.3	2.9	8.0

- Mit zunehmender Bestrahlungsdauer verfärbte sich der Azidfilm auf der Polymeroberfläche von gelblich auf gelb-orange. Hauptverantwortlich für diese Verfärbungen dürften stark gefärbte, oberflächlich anhaftende Nebenprodukte wie z.B. Azo-Verbindungen sein (vgl. Schema 5 und 7 S. 13 und 14). Nebenprodukte wurden einerseits durch Spülen mit geeigneten Lösungsmitteln (Aceton, Isopropanol), andererseits durch mechanische Reinigung mit einem feuchten, weichen Baumwolltuch entfernt. Zurück blieb eine farblose bis gelbliche Oberfläche.
- Die Probekörper wurden anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Nach jedem wichtigen Behandlungsschritt wurden die Proben mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. In Abb. 9 sind typische Spektren eines unbehandelten PP-Films, eines in A6 getauchten Films vor und nach dem Trocknen und eines Films nach Bestrahlung und Reinigung zu sehen (Durchlichtmessungen).

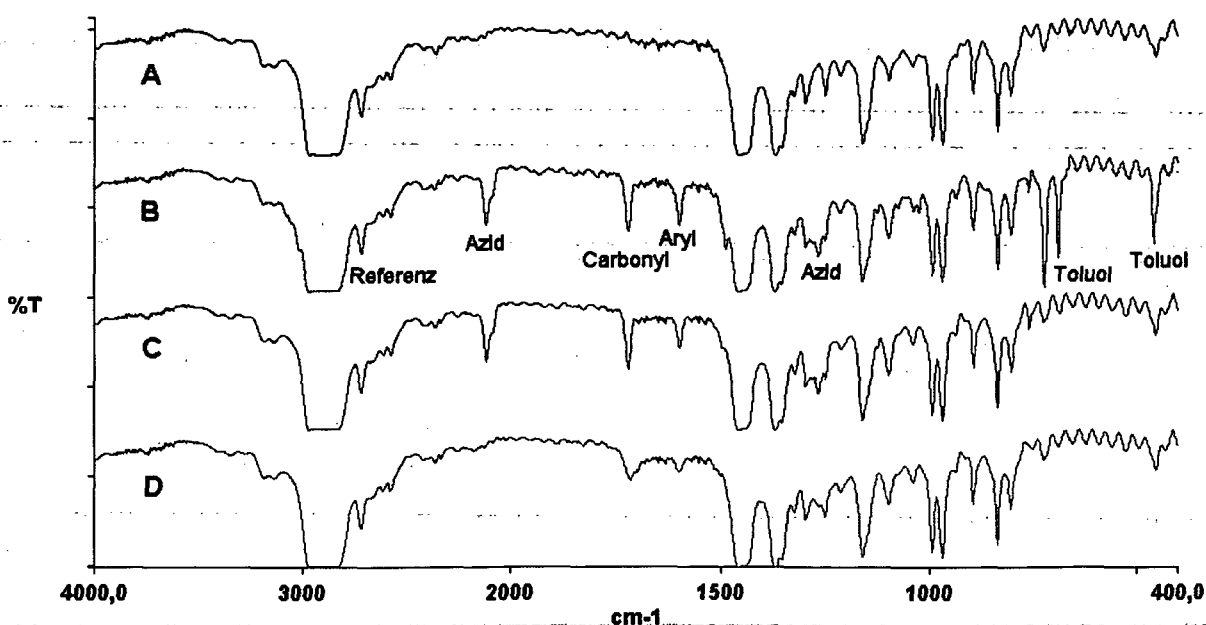


Abbildung 9. FTIR-Spektren eines unbehandelten PP-Films (A), eines PP-Films mit sorbiertem A6 vor der Trocknung (B), nach der Trocknung (C) und nach Bestrahlung und Reinigung (D).

Da, wie in der Einleitung schon erwähnt, jede zusätzliche „Erweichung“ der teilkristallinen Polymermatrix die Ausbeute an polymergebundenem Amin drastisch senkt, wurde sorgfältig darauf geachtet, Toluol vollständig zu entfernen. Die Kontrolle erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Abb. 10 und 11 zeigen typische Spektren von getrockneten bzw. noch toluolhaltigen Proben.

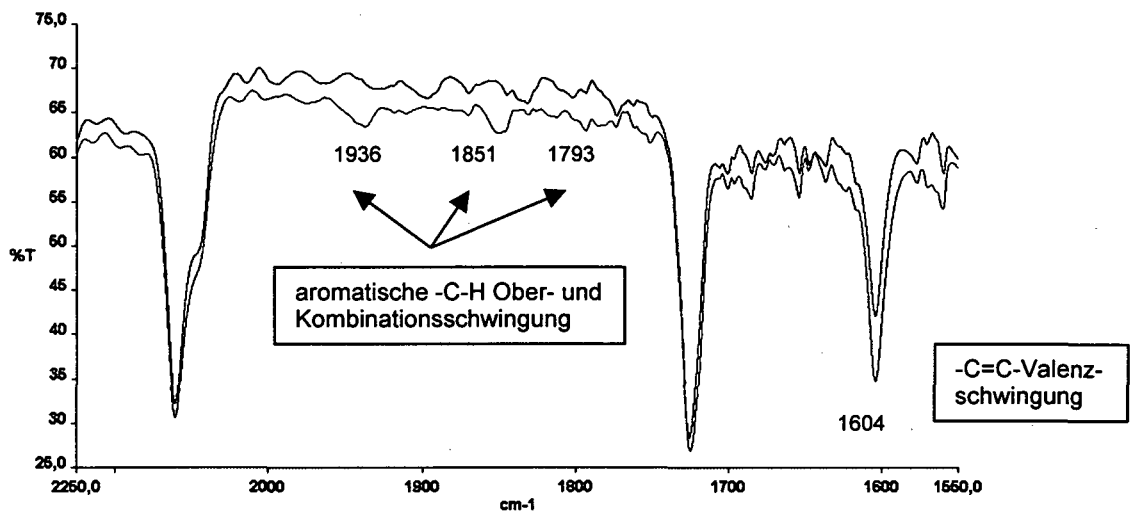


Abb. 10. IR-Spektren einer getrockneten Probe (blau) und einer nicht vollständig getrockneten Probe (rot) mit den typischen Toluol-Banden im Bereich 2000-1500 cm⁻¹

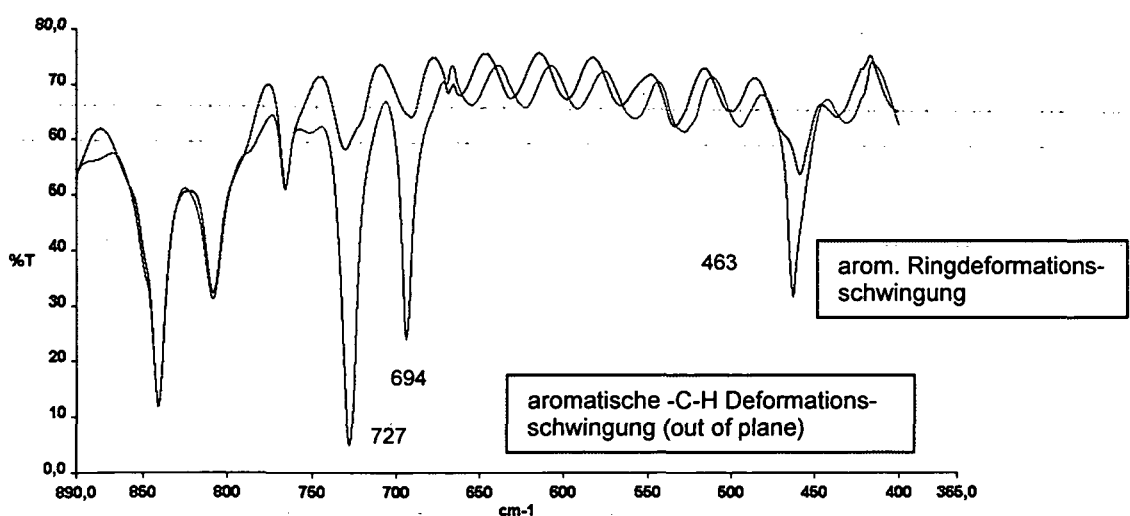


Abb. 11. IR-Spektren einer getrockneten Probe (blau) und einer nicht vollständig getrockneten Probe (rot) mit den typischen Toluol-Banden im Bereich 800-400 cm⁻¹

1.2.2 Bestimmung der Menge an sorbiertem Azid

1.2.2.1 FTIR- bzw. UV-Spektroskopie

Die relative Menge an sorbiertem Azid wurde mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt (Durchlicht-Messungen zwischen 4000 und 400 cm^{-1}).

Die charakteristischen Schwingungen der Azid-Gruppe liegen in den folgenden Bereichen²³:

- 2170-2080 cm^{-1} : asymmetrische Valenzschwingung (ν_{as}) $\leftarrow \text{N}-\text{N} \leftrightarrow \text{N}$
- 1340-1180 cm^{-1} : symmetrische Valenzschwingung (ν_{s}) $\leftarrow \text{N}-\text{N}-\text{N} \rightarrow$

Die asymmetrische Valenzschwingung ist sehr intensitätsstark und in ihrer Lage und Intensität durch Substituenten wenig beeinflusst. Die symmetrische Valenzschwingung befindet sich im Fingerprint-Bereich des Polypropylens, ist außerdem nicht sehr intensiv und deshalb ungeeignet für die Auswertung.

Andere charakteristische Banden für den Aryl- bzw. Ester-Teil der Azide, die sich nicht im Fingerprint-Bereich des PP befinden, sind:

- 1612-1600 cm^{-1} : Valenzschwingung $-\text{C}=\text{C}-$ des parasubstituierten Benzols²³
- 1725-1720 cm^{-1} : Valenzschwingung der $\text{C}=\text{O}$ des Esters

Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Integration der Fläche folgender IR-Banden^{23,24}:

Charakteristische Bande	Wellenzahl	Integrationsgrenzen
Azid-Bande N_3	ca. 2120 cm^{-1}	2154.0 - 2060.1 cm^{-1}
Carbonyl-Bande $\text{C}=\text{O}$	ca. 1724 cm^{-1}	1746.6 - 1710.3 cm^{-1}
Aryl Bande $-\text{C}=\text{C}-$	ca. 1603 cm^{-1}	1614.4 - 1587.7 cm^{-1}

Als Referenz-Bande wurde eine typische PP-Gerüstschwingung bei ca. 2721 cm^{-1} herangezogen (Integrationsgrenzen: 2752.4-2689.9 cm^{-1}).

Für jede charakteristische Bande wurden die Quotienten aus der Bandenfläche und der Referenz-Bande berechnet:

- Azid-Index: I_{N_3} : Fläche der N_3 -Bande / Fläche der CH_3 -Bande
- Carbonyl-Index: I_{CO} : Fläche der $C=O$ -Bande / Fläche der CH_3 -Bande
- Aryl-Index: I_{CC} : Fläche der $-C=C-$ Bande / Fläche der CH_3 -Bande

Die angegebene Indices sind Mittelwerte aus bis zu 5 Messungen. Die Abweichungen der Einzelwerte lagen bei bis zu $\pm 5\%$, was u.a. darauf zurückzuführen ist, dass bei teilkristallinen Polymeren Diffusion praktisch nur in den amorphen Bereichen erfolgt und somit das sorbierte Azid nicht völlig gleichmäßig verteilt vorliegen kann.

Zusätzlich muß in Betracht gezogen werden, dass die verwendeten Klarsichthüllen, aus denen die kleinen Proben herausgeschnitten wurden, auch bedingt durch den Herstellungsprozess keine völlig homogene Morphologie aufweisen.

Für die entsprechenden Indices vor der Bestrahlung (also die relativen Mengen an sorbiertem Azid) wurden folgende Abkürzungen verwendet : I_{N_3s} , I_{COs} , I_{CCs} .

Diese Indices wurden auch für Blindproben berechnet und die Werte der modifizierten Proben entsprechend korrigiert.

Außerdem wurden „Kontrollindices“ berechnet, um innerhalb einer Versuchsreihe die Proportionalität zwischen den betrachteten Banden (Azid-Bande, Carbonyl-Bande und Aryl-Bande) zu überprüfen und eventuelle Ausreisser-Werte zu eliminieren (I_{N_3}/I_{CO} , I_{N_3}/I_{CC} und I_{CO}/I_{CC}).

Die Indices sind natürlich keine quantitativen Kennzahlen, erlauben aber einen qualitativen Vergleich.

Mittels UV-Spektroskopie wurde versucht, die Menge an sorbiertem Azid auch zu quantifizieren.

Direkte Messungen von modifizierten Proben konnten nicht zur Auswertung herangezogen werden, da die Absorption, sogar bei niedrigen Indices zu hoch war und außerhalb des linearen Bereichs des Lambert-Beerschen-Gesetzes lag.

Daher wurde versucht, das sorbierte Azid durch Extraktion wieder zu lösen. Das Lösungsmittel sollte das Azid gut lösen und nicht im Absorptionsbereich der Azide (230 bis 300 nm) absorbieren. Da Azide sich auch thermisch zu Nitrenen zersetzen können, konnte nur bei niedriger Temperatur extrahiert werden. Acetonitril erwies sich als gut geeignetes Lösungsmittel. Auch n-Hexan erfüllt die genannten Anforderungen, jedoch kam es dabei zum teilweisen Auflösen der Filme und es wurden Additive herausgelöst, die die Messungen negativ beeinflussen.

Die Proben mit sorbiertem Azid wurden 64 Stunden in Acetonitril bei Raumtemperatur extrahiert und vor der Messung bei Bedarf verdünnt.

Eichkurven wurden für **A2**, **A6** und **A12** im Konzentrationsbereich von ca. 10^{-5} bis 8×10^{-5} mol/l Azid in Acetonitril ermittelt (linear in diesem Bereich).

Eine Kontrolle der extrahierten Proben mittels FTIR-Spektroskopie zeigte eine signifikante Restazidbande. Eine grobe Abschätzung ergab, dass nur 20% bis 80% des Azids extrahiert werden konnten. Es wurde daher versucht, beide Methoden (IR- und UV-Spektroskopie) zu kombinieren, um die insgesamt sorbierte Menge zu quantifizieren.

Dazu wurde mittels UV-Spektroskopie der extrahierbare Anteil quantifiziert. Aus FTIR-Spektren vor und nach der Extraktion wurde der relative Anteil an nicht-extrahierbarem Azid ermittelt und daraus die Gesamtmenge an sorbiertem Azid hochgerechnet.

So ergab z.B. bei einer Probe die Quantifizierung des extrahierbaren Anteil mittels UV-Spektroskopie eine Konzentration von $38.2 \mu\text{mol/g PP}$. Laut IR-Indices konnten 72.8% der gesamten Azidmenge durch Extraktion in Lösung gebracht werden. Die Berechnung der Gesamtmenge an sorbiertem Azid ($38.2 \times 100 / 72.8$) ergab dann einen Wert von 52.5 mmol/g PP .

Leider wurden bei dieser Methode sehr große Abweichungen innerhalb einer Versuchsserie festgestellt.

Dies könnte, abgesehen von der schon erwähnten Inhomogenität, die der teilkristallinen Struktur zuzuschreiben ist, darauf zurückzuführen sein, dass auch der Azidfilm auf der Oberfläche nicht völlig gleichmäßig ist (z.B. lokal hohe Konzentration am Rand der Probenkörper nach dem Herausnehmen aus der Azidlösung und Anreicherung durch Tropfenbildung während der Trocknungsphase). Vor allem die Randzonen werden bei IR-Messungen, bei denen ganz allgemein nur ein sehr kleiner Teil der gesamten Probenfläche analysiert wird, nicht erfaßt. Die dort vorhandenen größeren Mengen an Azid gehen aber bei der Extraktion sehr wohl in Lösung.

Das Zusammenspiel all dieser möglichen Fehlerquellen führte in einigen Fällen zu Abweichungen innerhalb einer Meßserie von bis zu 200%.

1.2.2.2 Gravimetrie

Die Berechnung der Azidkonzentration erfolgte über die Gewichtszunahme der modifizierten Proben unter Berücksichtigung der Molmasse der eingesetzten Azide.

Da bei zunehmender Tauchzeit Gewichtsverluste durch geringfügiges, aber merkbares Lösen von Teilen der PP-Proben in Toluol beobachtet wurden, wurde eine Eichkurve mit Blindproben erstellt, um die gravimetrischen Daten bezüglich dieses Massenverlustes zu korrigieren (Eichkurven siehe Experimentellen Teil S. 77).

Der Zusammenhang zwischen dem Azid-Index von **A6** und gravimetrisch ermittelten Daten ist in Abb. 12 dargestellt.

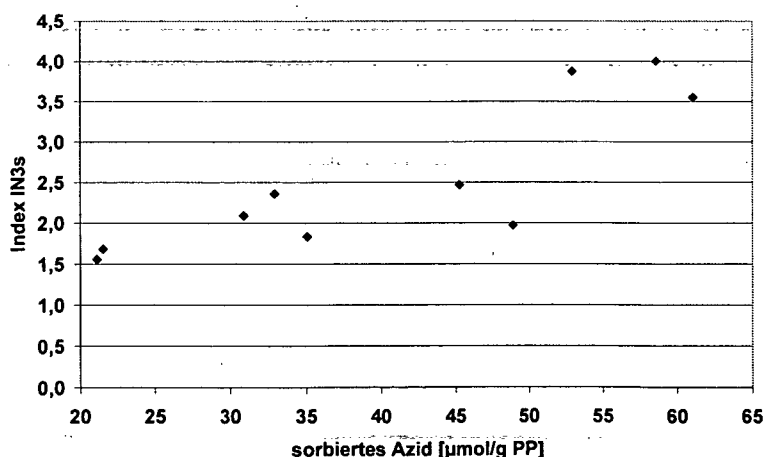


Abb. 12. Index I_{N3s} in Abhängigkeit von der gravimetrisch ermittelten Azidkonzentration (**A6**)

Wie man sieht, steigt der Index zwar tendenziell mit steigender Konzentration an sorbiertem Azid, die Abweichungen sind jedoch viel zu stark für die Erstellung einer Eichkurve. Zurückzuführen sind die Abweichungen auf die schon bei den anderen Methoden genannten Gründe (Inhomogenität, Diskrepanz zwischen den von den Meßmethoden erfaßten Probesteilen).

1.2.3 Bestimmung der Menge an immobilisiertem Amin

Der immobilisierte Anteil wurde durch zwei Größen charakterisiert, die Pfpofausbeute und die Konzentration an immobilisiertem Amin. Die Bestimmung dieser Werte erfolgte mittels IR-Spektroskopie und Gravimetrie.

Die Pfpofausbeute (P) wurde definiert als die Menge der tatsächlich kovalent gebundenen Aminobenzoessäureester nach der Bestrahlung und nach Entfernung der Nebenprodukte im Vergleich zur Menge des vor der Bestrahlung vorhandenen sorbierten Azids.

1.2.3.1 IR-Spektroskopie

Die Carbonyl-Bande konnte nicht für die Auswertung verwendet werden, da es durch die Bestrahlung zu einer leichten Verschiebung und Verbreiterung der Bande kam und somit nicht die gleichen Integrationsgrenzen gesetzt werden konnten (Abb. 13).

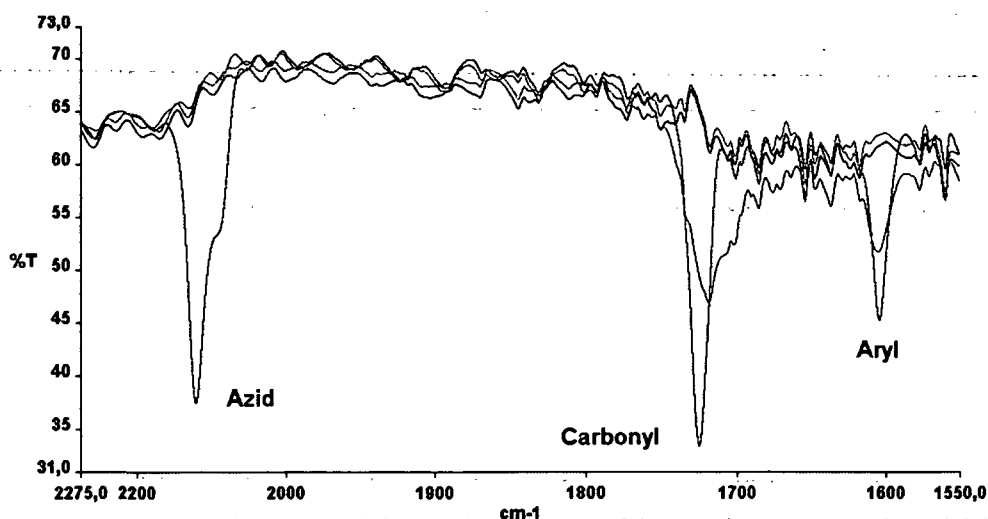


Abbildung 13. FTIR-Spektren eines unbehandelten PP-Films (schwarz), eines Films mit sorbiertem A6 (blau), mit immobilisiertem Amin (rot) sowie eine Blindprobe nach der Bestrahlung (grün)

Die starke Verbreiterung der Bande ist nicht auf Oxidation der PP-Matrix durch die Bestrahlung zurückzuführen, denn die Blindproben zeigten keine Carbonylbandenbildung. Somit dürfte die Ursache eine Überlappung der Carbonyl-Banden des gepfropften Amins mit den Carbonylbanden verschiedener Nebenprodukte sein.

Die Integrationsgrenzen der Aryl-Bande hingegen konnten nach der Immobilisierung genau eingehalten werden.

Für die Berechnung der Pfropfausbeute nach Gleichung 1 wurden daher der Aryl-Index vor der Bestrahlung (I_{CCs}) und der Aryl-Index nach der Bestrahlung (I_{CCi}) herangezogen:

$$\text{Gleichung 1: } P [\%] = [(I_{CCi} / I_{CCs}) \times 100]$$

Es wurde festgestellt, dass nach Bestrahlung und Reinigung in vielen Fällen noch Restazid vorhanden war. Daher wurde der sogenannte Restazid-Index I_{N3i} (Restazidgehalt $R_{Az} [\%] = I_{N3i} \times 100 / I_{N3s}$) ermittelt und P nach Gleichung 2 berechnet:

$$\text{Gleichung 2: } P [\%] = [(I_{CCi} / I_{CCs}) \times 100] - [(I_{N3i} / I_{N3s}) \times 100]$$

1.2.3.2 Gravimetrie

Eine gravimetrische Bestimmung der Masse an kovalent gebundenem Amin war dadurch erschwert, dass teilweise nach der Immobilisierung Restazid gefunden wurde.

Daher wurde der mittels IR-Spektroskopie erhaltene Anteil an Restazid bei der Pfropfausbeuteberechnung nach Gleichung 3 berücksichtigt:

$$\text{Gleichung 3: } \text{Aminkonzentration } [\mu\text{mol/g PP}] = P [\%] \times \text{sorbierte Azidkonzentration } [\mu\text{mol/g PP}]$$

Die so berechneten Aminkonzentrationen sind allerdings mit großer Meßunsicherheit verbunden und können nur als grobe Richtwerte betrachtet werden.

Die Abtrennung von Restazid war auch durch Soxhlet-Extraktion möglich, dabei auftretende Massenverluste beeinflussten aber wiederum die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung.

1.2.4 Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Der Verlauf der Photolyse wurde mittels Real-time FTIR-Spektroskopie verfolgt.

Zu diesem Zweck wurden die Proben mit sorbiertem Azid direkt im FTIR-Spektrometer mit UV-Licht bestrahlt, wobei alle 2 s FTIR-Spektren aufgenommen wurden.

Als UV-Quelle wurde ein Spot-Cure (Filter 250-450 nm) mit einstellbarer Bestrahlungsintensität verwendet. Der Lichtleiter wurde im IR-Spektrometer so positioniert, dass gleichzeitig die UV-Bestrahlung und die IR-Aufnahme stattfinden konnten. Bestrahlt wurde immer für 10 min. In Tabelle 2 sind die an der Oberfläche der Probe tatsächliche gemessenen Lichtintensitäten aufgelistet.

Tabelle 2: Geräteeinstellungen und tatsächliche Lichtintensität (I) an der Probenoberfläche

Spot-Cure Einstellung [mW/cm ²]	4000	2000	1000	500
I [mW/cm ²]	19.9	14.0	7.9	2.8

Mit dieser Technik war es möglich, die Änderung der wichtigsten IR-Banden in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit in 3D-Spektren zu visualisieren. Abb. 14 zeigt ein typisches 3D-Spektrum der Abnahme der Azid-Bande über die Zeit.

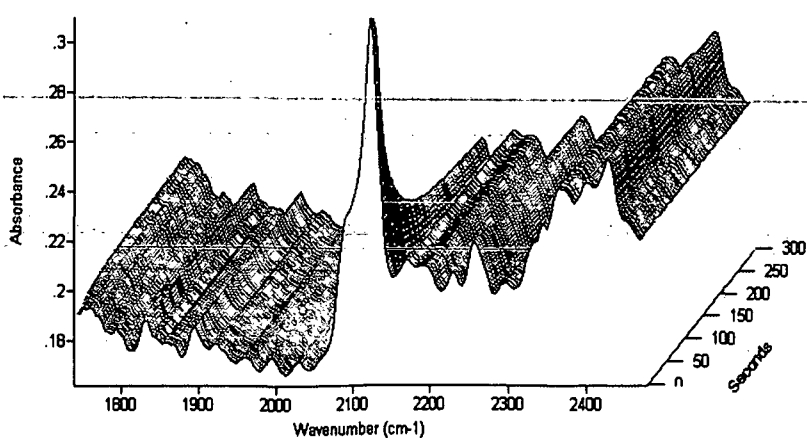


Abb. 14. Änderung der Azid-Bande in einem 3D-FTIR-Spektrum

2. Einfluss verschiedener Parameter auf die Azid-Sorption

Parameter, die die Azidkonzentration auf den PP-Filmen beeinflussen, sind:

- Struktur der Azide (steigende Kettenlänge des Alkohols)
- Konzentration der Azidlösung
- Tauchzeit in der Azidlösung
- Vorquellung in Toluol

Meistens wurden mehrere Parameter gleichzeitig untersucht. Ermittelt wurde außerdem der Einfluss verschiedener Lösungsmittel (Toluol, Aceton).

2.1 Einfluss von Kettenlänge, Tauchzeit und Konzentration der Azidlösung

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Kettenlänge, der Tauchzeit und der Konzentration der Azidlösungen untersucht.

Dazu wurde von allen drei Aziden (**A2**, **A6** und **A12**) 0.1 und 0.01 molare Lösungen in Toluol hergestellt und PP-Filme für 10, 30 und 120 min bei 25°C darin getaucht. Die Trocknungszeit wurde auf 48 Stunden bei Raumtemperatur festgesetzt. Die Kontrolle mittels IR-Spektroskopie zeigte, dass das Lösungsmittel so vollständig entfernt werden konnte.

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie (Azid-Index I_{N3s} , Aryl-Index I_{CCs}) sind in den Abbildungen 15a bis 15f zu sehen. Die dazugehörigen Daten sind im experimentellen Teil zusammengefaßt.

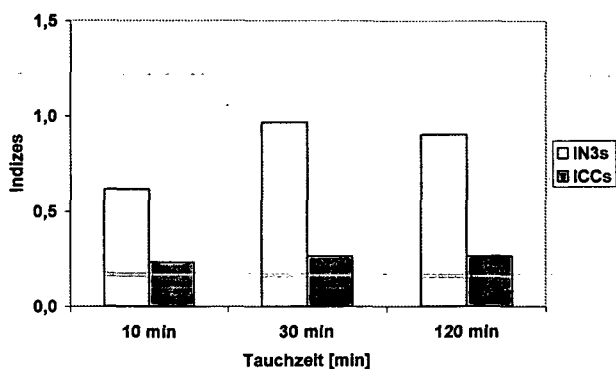


Abb. 15a. Indices für A2, 0.1 mol/l in Toluol

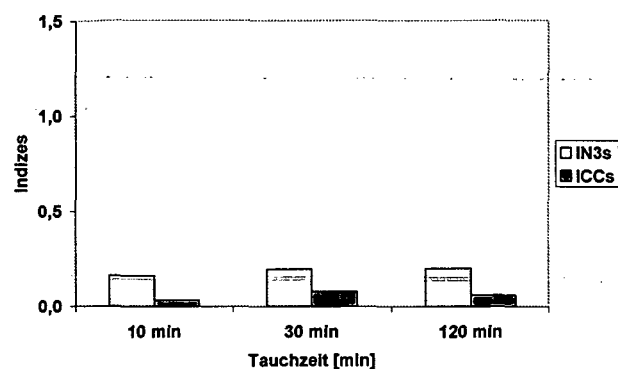


Abb. 15b. Indices für A2, 0.01 mol/l in Toluol

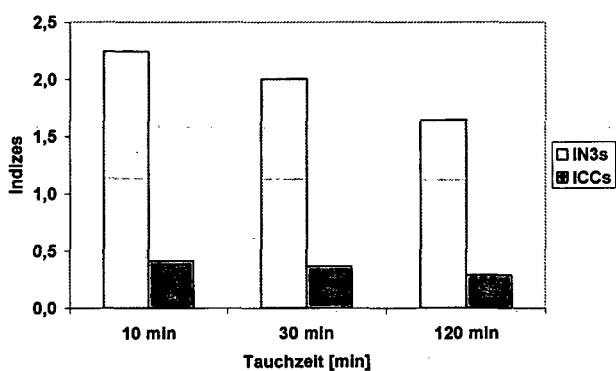


Abb. 15c. Indices für A6, 0.1 mol/l in Toluol

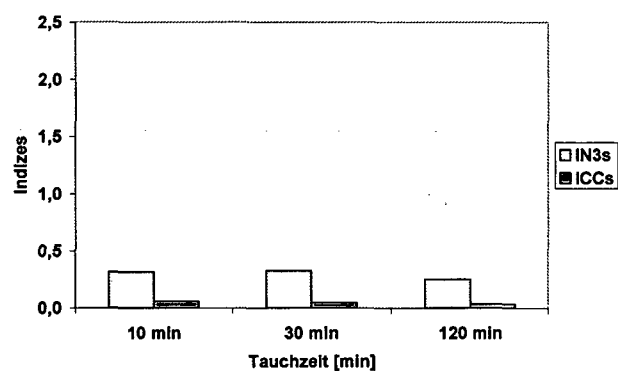


Abb. 15d. Indices für A6, 0.01 mol/l in Toluol

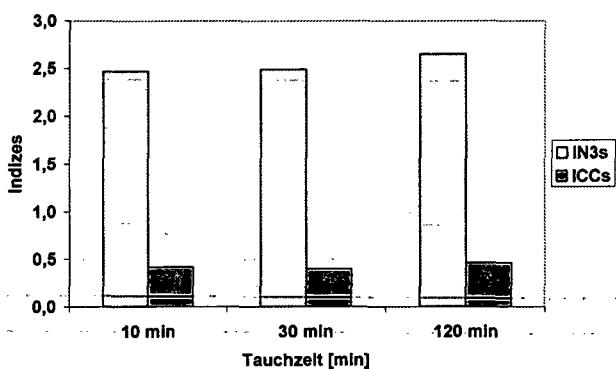


Abb. 15e. Indices für A12, 0.1 mol/l in Toluol

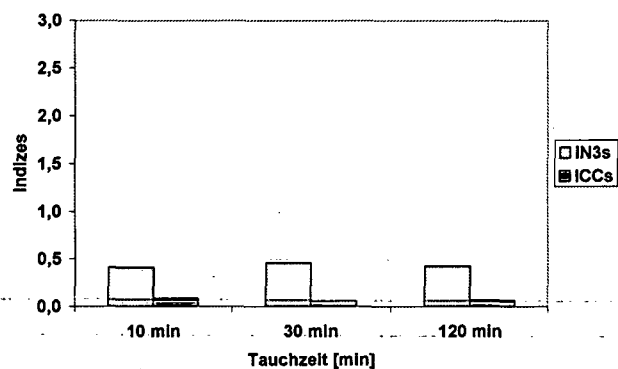


Abb. 15f. Indices für A12, 0.01 mol/l in Toluol

Erwartungsgemäß ließ sich die Menge an sorbiertem Azid bis zu einem gewissen Grad über die Konzentration der Azidlösungen steuern.

Eine Erhöhung der Lösungskonzentration um das 10fache resultierte in einer Erhöhung der Azid-Indices um einen Faktor 4.4 für A2, 6.6 für A6 und 5.9 für A12. Dass die gefundenen Faktoren insgesamt deutlich unter 10 liegen, ist vor allem auf große Probleme bei der Auswertung der Spektren bei geringen Azidkonzentrationen zurückzuführen.

Für **A2** wurde ein leichter Anstieg, für **A6** eine leichte Abnahme und für **A12** praktisch keine Änderung der Indices mit zunehmenden Tauchzeiten beobachtet.

Die deutlich höheren Indices bei den hydrophoberen Aziden deuten darauf hin, dass die Struktur des Azids einen signifikanten Einfluss hat.

Um den Einfluss der Kettenlänge und der Tauchzeit genauer zu untersuchen, wurde eine Serie mit 1 min, 10 min, 30 min, 60 min und 120 min Tauchzeit in 0.1 molaren Lösungen durchgeführt. Zusätzlich zur IR-Spektroskopie (Abb.16a) wurden gravimetrische Daten ermittelt (Abb. 16b).

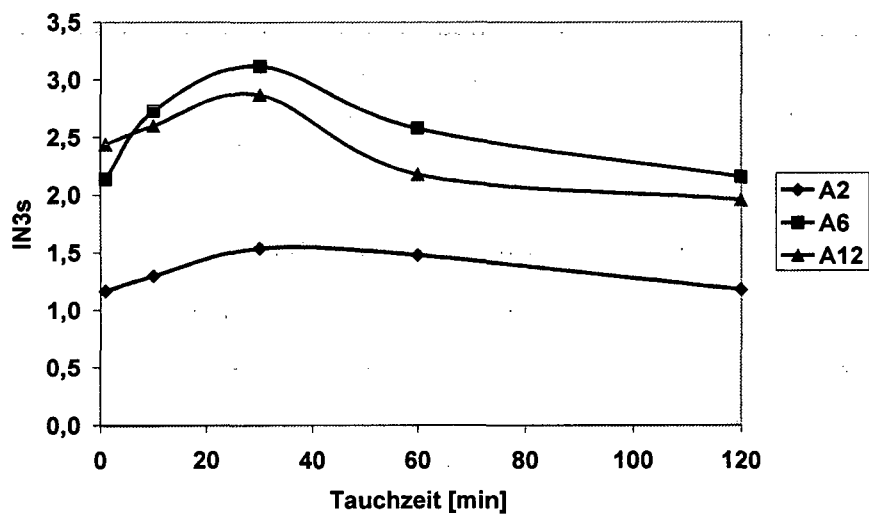


Abb. 16a. I_{N3s} in Abhängigkeit von der Tauchzeit (0.1 molare Lösungen)

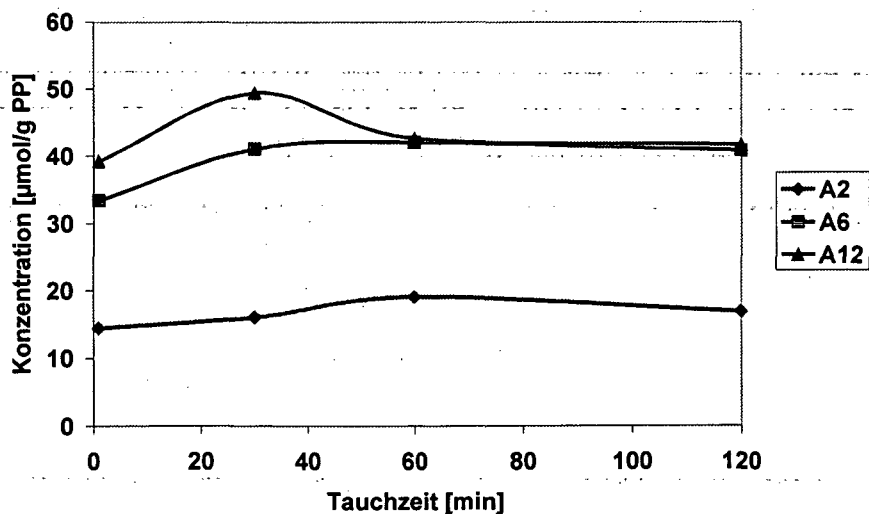


Abb. 16b. Sorbierte Azid-Menge in Abhängigkeit von der Tauchzeit (0.1 molare Lösungen)

Auch wenn die gravimetrische Daten nur als grobe Abschätzungen zu betrachten sind, sieht man doch deutlich, dass der Einfluss von Struktur und Tauchzeit tendenziell der gleiche ist.

Die Ergebnisse zeigen deutlich den positiven Einfluss einer hydrophoberen Struktur auf die Menge an sorbiertem Azid. Bei einer Tauchzeit von 1 Minute wurden eindeutig höhere Menge an **A12** (I_{N_3s} 2.44; 39.27 $\mu\text{mol/g PP}$) und **A6** (I_{N_3s} 2.14; 33.48 mmol/g PP) als an **A2** (I_{N_3s} 1.17; 14.47 mmol/g PP) sorbiert.

Eine Erhöhung der Kettenlänge führt also sichtlich zu Anreicherungseffekten.

Eine Verlängerung der Tauchzeit in einem stark quellenden Lösungsmittel wie Toluol sollte eigentlich zu einer weiteren Erhöhung der Menge an sorbiertem Azid durch Diffusion in die Polymermatrix führen. Etwas überraschend wurden jedoch mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima der Azidsorption gefunden.

Für **A2** hatte die Tauchzeit relativ wenig Einfluss. Bei 30 min Tauchzeit wurde zwar ein Maximum erreicht (I_{N_3s} 1.54), die Werte nach 120 min (I_{N_3s} 1.48) bzw. 10 min (I_{N_3s} 1.30) lagen jedoch nur knapp darunter.

Für **A6** wurde bei 30 min (I_{N_3s} 3.12) ein sehr deutliches Maximum gefunden. Nach 120 min erreichte der Azid-Index (I_{N_3s} 2.16) jedoch wieder praktisch den gleichen Wert wie nach 1 min Tauchzeit (I_{N_3s} 2.14). Ein ähnlicher Verlauf wurde auch bei **A12** gefunden (I_{N_3s} 2.87 nach 30 min), jedoch lag hier der Wert nach 120 min (I_{N_3s} 1.96) sogar deutlich unter dem Wert nach 1 min (I_{N_3s} 2.44). Die Abnahme der Azid-Menge bei langen Tauchzeiten könnte dadurch erklärt werden, dass die Azid-angereicherten oberen Schichten der Filme teilweise in Toluol gelöst wurden. Auch Desorptionsprozesse können nicht aufgeschlossen werden. Durch die parallel dazu erfolgte Diffusion in die Matrix wird dies teilweise wieder kompensiert. Aufgrund der höheren Molmasse, die die Diffusionsgeschwindigkeit bekannterweise drastisch senkt, kann der Azidverlust durch Teillösen bzw. Desorption bei **A12** weniger gut kompensiert werden wie bei **A6**. Dadurch wurden für **A12** trotz der hydrophoberen Struktur niedrigere Werte erhalten als für **A6**.

2.2 Einfluss der Vorquellung

Wie aus früheren Arbeiten schon bekannt, erfordern nicht-quellende Azidlösungsmittel eine Vorquellung, bei der die Polymermatrix aufgelockert und für die nachfolgende Modifizierungen besser zugänglich gemacht wird.

Um den Einfluss der Azidstruktur bei der Modifizierung vorgequollener Proben zu untersuchen, wurden diese für 2 Stunden in Toluol bei 25°C und anschließend für 10, 30 bzw. 120 min in Azidlösungen getaucht und getrocknet.

Die IR-Indices in Abhängigkeit von der Tauchzeit sind in Abb. 17 dargestellt.

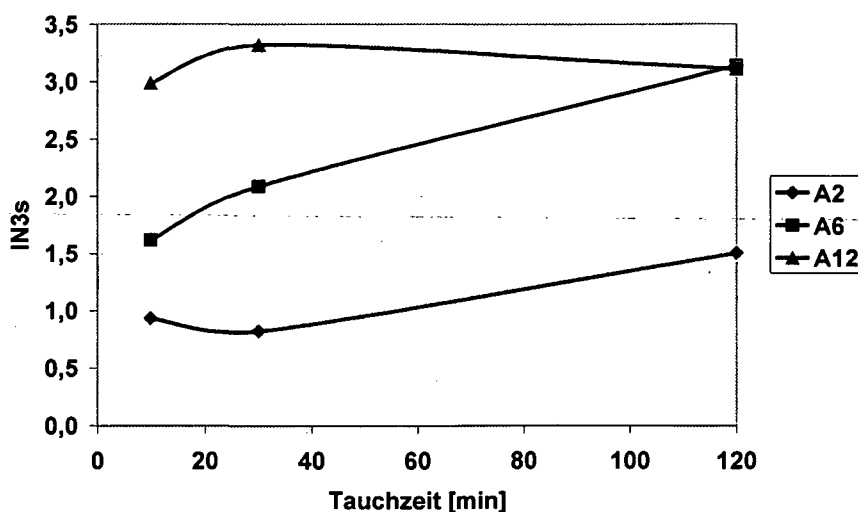


Abb. 17. I_{N3s} in Abhängigkeit von der Tauchzeit (0.1 molare Lösungen) mit Vorquellung

Für **A2** hatte die Vorquellung relativ wenig Einfluss auf die sorbierte Menge an Azid. Für Tauchzeiten < 100 min waren die Azid-Indices mit Vorquellung etwas kleiner als ohne Vorquellung. Erst nach 120 min war I_{N3s} mit Vorquellung höher als ohne (1.51 bzw. 1.18). Die insgesamt 4-stündige Einwirkung von Toluol durfte die gesamte Probe so stark anquellen, dass sogar das relativ hydrophile Azid **A2** tief eindiffundieren kann.

Im Gegensatz zu nicht vorgequollenen Filmen wurden hier nach 10 min deutliche Unterschiede zwischen **A6** und **A12** festgestellt. Das hydrophobere Azid reicherte sich deutlich stärker an der vorgequollenen Oberfläche an.

Für **A12** wurden im Vergleich zu ungequollenen Filmen durchwegs höhere Indices gefunden (I_{N_3} 2.99 - 3.32) und kein ausgeprägtes Maximum. Durch die Vorquellung wurde die Diffusion soweit erleichtert, dass Löse- und Desorptionsprozesse ausgeglichen werden konnten.

Bei **A6** stiegen die Azid-Indices kontinuierlich (1.62 bei 10 min, 3.14 bei 120 min Tauchzeit). Erst für Tauchzeiten > 60 min war die Azid-Sorption mit Vorquellung höher als ohne. Dass der Endwert deutlich höher lag, ist wiederum auf rascher Diffusion zurückzuführen. Für die relativ niedrige Werte bei kurzen Tauchzeit konnte bisher keine Erklärung gefunden werden.

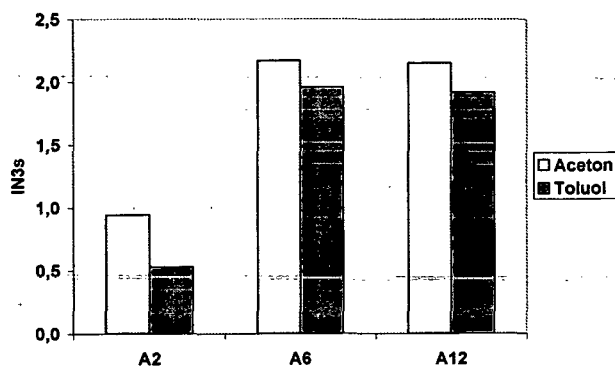
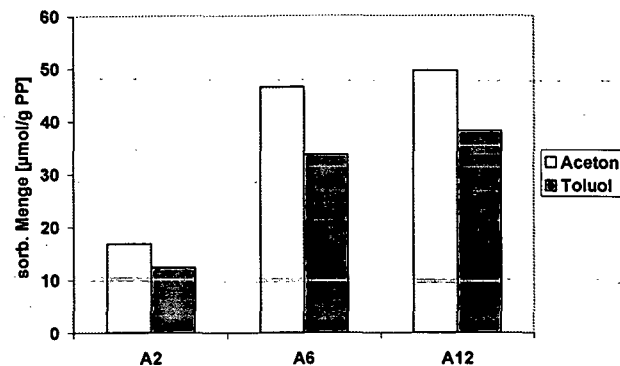
2.3 Einfluss des Lösungsmittels

An Lösungsmittel für das Azidbad werden prinzipiell folgenden Anforderungen gestellt:

- Das Azid muß in dem Lösungsmittel ausreichend gut löslich sein.
- Das Lösungsmittel darf PP bei den gewählten Bedingungen weder auflösen noch die Oberfläche stark angreifen (Spannungsrißbildung), soll aber quellend wirken.
- Das Lösungsmittel sollte möglichst leicht flüchtig sein, da hohe Temperaturen zur Entfernung von Lösungsmittelresten zur thermisch initiierten Bildung von Nitrenen führen können.

Toluol ist zwar ein sehr gutes Quellmittel für PP, jedoch ist die schonende Entfernung sehr langwierig. Außerdem sind funktionelle Azide mit polaren Resten nur in relativ geringen Konzentrationen löslich. Daher wurde die Eignung von Aceton als Lösungsmittel untersucht.

Die Proben wurden für 1 min in 0.1 molaren Lösungen von **A2**, **A6** und **A12** in Aceton bzw. in Toluol getaucht und getrocknet. IR-Indices und gravimetrische Daten sind in Abb. 18a und 18b dargestellt.

Abb. 18a. $\text{IN}_{3\text{s}}$ in Aceton und ToluolAbb. 18b. sorbierte Menge ($\mu\text{mol/g PP}$) in Aceton und Toluol

Wie deutlich zu sehen ist, kann man für **A6** und **A12** in Aceton ebenfalls Anreicherungseffekte erkennen.

Insgesamt werden etwas höhere Menge an Azid sorbiert. Allerdings wurden sowohl bei der Gravimetrie als auch bei der FTIR-Spektroskopie im Vergleich zu Toluol deutlich höhere Abweichungen der Einzelwerte festgestellt. Dies deutet auf Inhomogenitäten bei der Filmbildung hin.

3. Einfluss verschiedener Parameter auf die photochemische Immobilisierung

3.1 Einfluss der Azidkonzentration, der Bestrahlungsintensität und des Azidlösungsmittels

PP-Filme mit variierendem Azid-Gehalt (I_{N_3s} 0.35 – 3.47) wurden durch Tauchen in unterschiedlich konzentrierten Azidlösungen in Toluol hergestellt und für 2 min beidseitig mit einer Intensität von 0.7 bzw. 2.9 mW/cm² bestrahlt.

Während der Bestrahlung verfärbten sich die Filme, wobei die Randzonen – besonders bei hohen I_{N_3s} – deutlich dunkler gefärbt waren. Dies bestätigte die Annahme, dass die unzureichende Korrelation zwischen IR- und Gravimetrie-Daten u.a. auf eine nicht völlig gleichmäßige Verteilung der Azide über die gesamte Probenfläche zurückzuführen ist.

In Tabelle 3 sind die IR-Indices, gravimetrische Daten und Pfropfausbeuten von Versuchen mit Toluol als Lösungsmittel zusammengefaßt.

Bei allen Proben wurde ein gewisser Restazid-Gehalt, also unvollständige Photolyse, festgestellt. Die allgemeine Tendenz zeigte, dass mit zunehmendem Azid-Index auch der Restazid-Gehalt stieg und dementsprechend die Pfropfausbeute sank. Bei 0.7 mW/cm² war die Pfropfausbeute für **A2** ca. 60%, für **A6** und **A12** zwischen 20 und 40%. Bei **A6** und **A12** wurde ein vergleichbarer Restazid-Gehalt gefunden, der deutlich höher war als bei **A2**.

In allen Fällen führte die höhere Bestrahlungsintensität von 2.9 mW/cm² zu höheren Pfropfausbeuten und gleichzeitig zu niedrigeren Restazid-Gehalten. Vollständige Photolyse wurde aber nicht erreicht.

Tabelle 3: IR-Indices, Aminkonzentrationen und Ppropfausbeuten

Azid	I ^{+) [mW/cm²]}	I _{N3s}	I _{CCs}	I _{N3i}	I _{CCi}	R _{AZ} [%]	AK ^{++) [μmol/g PP]}	P [%]
A2	0.7	0.62	0.11	0.01	0.06	1	7.1	50
		1.24	0.18	0.09	0.10	7	-	49
		1.36	0.21	0.16	0.13	12	-	51
		1.55	0.24	0.25	0.15	16	8.6	45
		1.77	0.26	0.30	0.17	17	-	48
	2.9	0.35	0.08	0.01	0.05	3	2.5	55
		1.24	0.17	0.02	0.10	2	-	58
		1.41	0.25	0.02	0.16	1	-	60
		1.67	0.22	0.06	0.11	3	-	50
		2.01	0.28	0.07	0.17	4	-	59
A6	0.7	1.90	0.31	0.25	0.20	13	18.5	52
		2.23	0.37	0.54	0.26	24	17.0	45
		2.61	0.34	0.67	0.23	26	-	41
		2.81	0.43	1.02	0.30	36	14.3	33
		3.18	0.44	1.55	0.31	49	-	22
		3.47	0.47	2.01	0.35	58	-	16
	2.9	1.74	0.29	0.13	0.17	7	16.4	57
		2.51	0.37	0.28	0.21	11	-	46
		2.81	0.40	0.42	0.25	15	-	48
		3.05	0.45	0.92	0.30	30	-	37
		3.29	0.44	1.15	0.28	35	-	29
		1.83	0.31	0.27	0.20	15	20.6	51
		2.05	0.33	0.43	0.22	21	20.3	46
A12	0.7	2.27	0.33	0.54	0.20	24	15.1	38
		2.48	0.31	0.69	0.18	28	-	31
		2.70	0.43	1.01	0.30	37	-	32
		2.94	0.36	1.08	0.23	37	-	28
		3.03	0.47	1.31	0.33	43	33.4	27
		3.36	0.45	1.83	0.32	55	-	17
		2.05	0.29	0.10	0.15	5	-	48
	2.9	2.11	0.34	0.06	0.17	3	16.3	50
		2.43	0.35	0.10	0.21	4	-	58
		2.52	0.35	0.07	0.18	3	-	56
		2.68	0.36	0.17	0.21	6	-	51
		3.10	0.48	0.26	0.28	8	-	50

^{+) Bestrahlungsintensität}

^{++) Aminkonzentration}

Eine Untersuchung der modifizierten Filme mittels UV-Spektroskopie zeigte deutlich die Ursache für den unvollständigen Umsatz.

In Abb. 19 sind UV-Spektren eines unbehandelten PP-Films, eines Films mit sorbiertem A2 vor der Bestrahlung, nach der Bestrahlung und nach der Reinigung dargestellt.

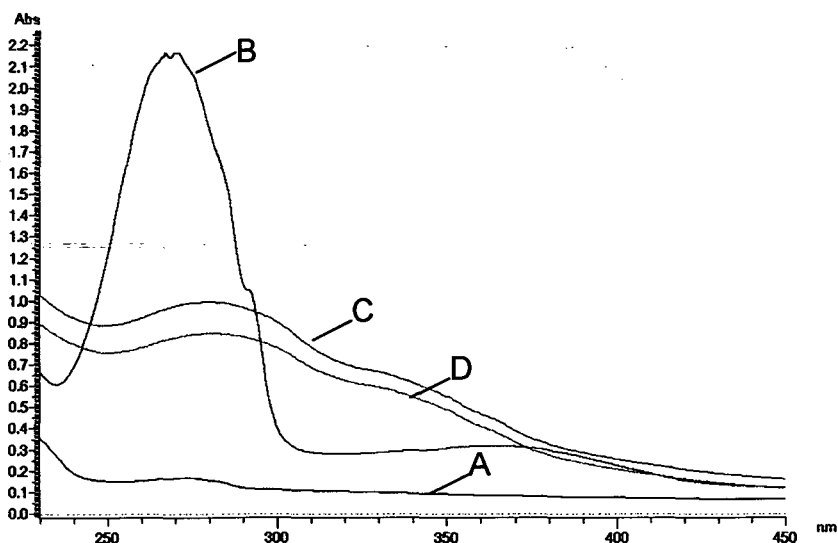


Abb. 19. UV-Spektren von einem unbehandelten PP-Film (A), PP-Film mit sorbiertem A2 (B), nach Bestrahlung (C) und nach Reinigung (D)

Wie deutlich zu erkennen ist, kommt es zu einer Überlappung der Absorption der modifizierten Filme mit der Azidabsorption.

Die Azide A2, A6 und A12 absorbieren in einem Bereich von 240-310 nm mit einem Maximum bei ca. 271 nm. Nach den Woodward-Fieser-Regeln für konjugierte Carbonylverbindungen absorbieren Arylamine in einem ähnlichen Bereich (für die Struktur $X-C_6H_4-CO-Z$ mit $Z=OR$ wird ein Basiswert von $\lambda_{max} = 230$ nm angegeben; im Fall von $X=NR_2$ (parasubstituiert) verschiebt sich das Maximum auf $\lambda_{max} = 315$ nm).

Durch die Photolyse von Arylaziden entstehen nicht nur die gewünschten gepfropften sekundären Amine und daraus resultierende Molekülnetze, sondern auch Nebenprodukte, wie primäre Amine, Nitro- und Azoverbindungen (siehe Einleitung, Schema 6). In Kombination mit der Absorption der zahlreichen sonstigen Produkte, die bei der Photolyse gebildet werden können, bildet sich eine Art „Sperrschicht“ aus. Diese läßt nicht mehr ausreichend Licht für die Photolyse jener Azide durch, die etwas tiefer eindiffundiert waren.

Es zeigte sich jedoch, dass durch einen Zwischenreinigungsschritt diese Filterwirkung ausreichend reduziert werden konnte und dass ein zweiter Bestrahlungsschritt zu vollständiger Photolyse führte.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden aus Acetonlösungen erhaltene Filme analog bestrahlt.

Bei der Bestrahlung dieser Proben zeigte sich, dass die Verfärbung nicht nur an den Randzonen stärker war, sondern teilweise die ganze Probe „fleckig“ wirkte.

Bei der in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnisse handelt es sich um Mittelwerte, die aus auf Grund der Inhomogenität stark voneinander abweichenden Einzelwerten berechnet wurden ($\pm 35\%$) und daher auch nicht genauer diskutiert werden. Insgesamt läßt sich nur feststellen, dass Aceton kein geeignetes Lösungsmittel für dieses Modifizierungsverfahren darstellt, da die hohe Flüchtigkeit und unzureichende Benetzung der PP-Oberfläche zur Bildung sehr ungleichmäßiger Azidfilme führt.

Tabelle 4: IR-Indices, Restazid-Gehalt, Aminkonzentration und Pfropfaufbeute bei 0.7 bzw. 2.9 mW/cm² für A2, A6 und A12 in Aceton

Azid	I ^{+) [mW/cm²]}	I _{N3s}	I _{CCs}	I _{N3l}	I _{CCl}	R _{AZ} [%]	AK ^{++) [μmol/g PP]}	P [%]
A2	0.7	0.83	0.11	0.05	0.06	6	8.7	46
	2.9	1.02	0.14	0.07	0.08	7	8.0	50
A6	0.7	2.31	0.31	0.68	0.21	29	16.6	38
	2.9	2.07	0.32	0.34	0.20	17	23.4	49
A12	0.7	2.13	0.36	0.49	0.19	23	14.1	29
	2.9	2.10	0.36	0.20	0.13	9	12.2	28

^{+) Bestrahlungsintensität}

^{++) Aminkonzentration}

3.2 Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Azidkonzentration und der Bestrahlungsintensität

Proben mit unterschiedlichen Mengen an sorbiertem Azid wurden bei 14.0, 2.8 und 0.7 mW/cm² bestrahlt. Mittels Real-Time FTIR-Spektroskopie wurde der Reaktionsverlauf verfolgt.

In den Abb. 20 bis 22 ist die laufende Abnahme des I_{N3} während der Bestrahlung zu sehen. In Tab. 5 bis 7 sind die Pfropfausbeuten und IR-Indices vor der Bestrahlung, nach 25 s bzw. nach 590 s Bestrahlung zusammengefaßt.

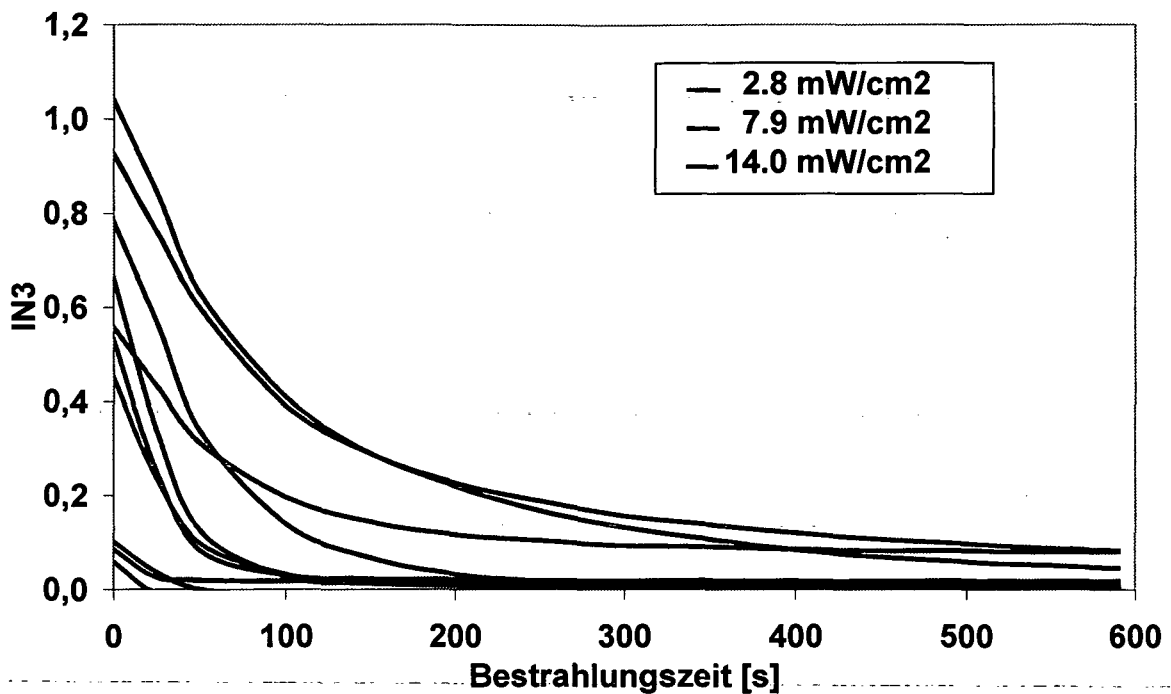


Abb. 20. Reaktionsverlauf der photochemische Immobilisierung von A2

Tabelle 5: IR-Indices und Pfropfausbeuten für A2

Intensität [mW/cm ²]	vor Bestrahlung		nach 25 s Bestrahlung		nach 590 s Bestrahlung				
	I_{N3s}	I_{CCs}	I_{N3}	% von I_{N3}	I_{N3I}	R_{AZ} [%]	I_{CCI}	P unkor. [%] ^{*)}	P korr. [%] ^{**)}
2.8	0.10	0,08	0.04	40	0.00	0	0.06	80	80
	0.56	0.24	0.43	78	0.08	14	0.19	79	65
	0.83	0.20	0.74	89	0.13	16	0.14	69	53
	0.93	0.31	0.76	82	0.17	18	0.23	74	56
7.9	0.10	0,08	0.01	10	0.00	0	0.06	75	75
	0.45	0.15	0.24	53	0.00	0	0.10	66	66
	0.78	0.22	0.57	73	0.00	0	0.15	68	68
	1.04	0.24	0.85	82	0.05	5	0.16	67	62
14.0	0.06	0,05	0.00	0	0.00	0	0.04	77	77
	0.53	0.21	0.25	48	0.00	0	0.14	67	67
	0.66	0.17	0.34	52	0.00	0	0.10	60	61

^{*)}P unkor.: unkorrigierte Pfropfausbeute (Gleichung 1, S. 28)

^{**)}P korr.: korrigierte Pfropfausbeute (Gleichung 2, S. 28)

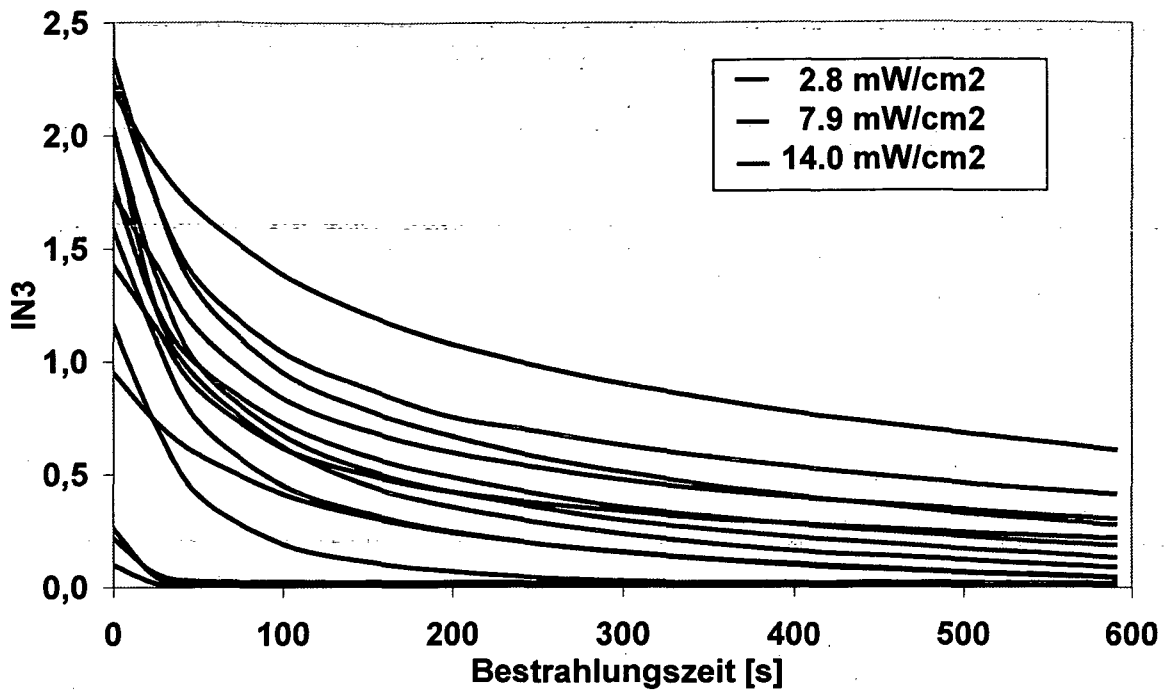


Abb. 21. Reaktionsverlauf der photochemische Immobilisierung von A6

Tabelle 6: IR-Indices und Ppropausbeuten für A6

Intensität [mW/cm ²]	vor Bestrahlung		nach 25 s Bestrahlung		nach 590 s Bestrahlung				
	I _{N3s}	I _{CCs}	I _{N3}	% von I _{N3}	I _{N3I}	R _{Az} [%]	I _{CCI}	P unkorrr. [%] ^{*)}	P korrr. [%] ^{**)}
2.8	0.10	0.02	0.00	0	0.00	0	0.01	71	71
	1.43	0.23	1.15	81	0.22	15	0.14	61	47
	1.71	0.25	1.25	73	0.34	9	0.20	56	36
	2.22	0.30	1.49	67	0.63	11	0.28	57	29
7.9	0.21	0.04	0.01	5	0.00	0	0.03	65	65
	1.16	0.21	0.72	62	0.00	0	0.12	57	57
	1.58	0.24	1.10	70	0.04	3	0.12	50	53
	2.03	0.30	1.24	61	0.15	7	0.17	55	48
14.0	2.25	0.39	1.72	77	0.41	18	0.25	64	46
	0.26	0.04	0.05	19	0.00	0	0.03	60	60
	2.01	0.33	1.39	69	0.32	16	0.18	55	39
	2.33	0.40	1.72	74	0.36	15	0.24	60	45

*) P unkorrr.: unkorrigierte Ppropausbeute (Gleichung 1, S. 28)

**) P korrr.: korrigierte Ppropausbeute (Gleichung 2, S. 28)

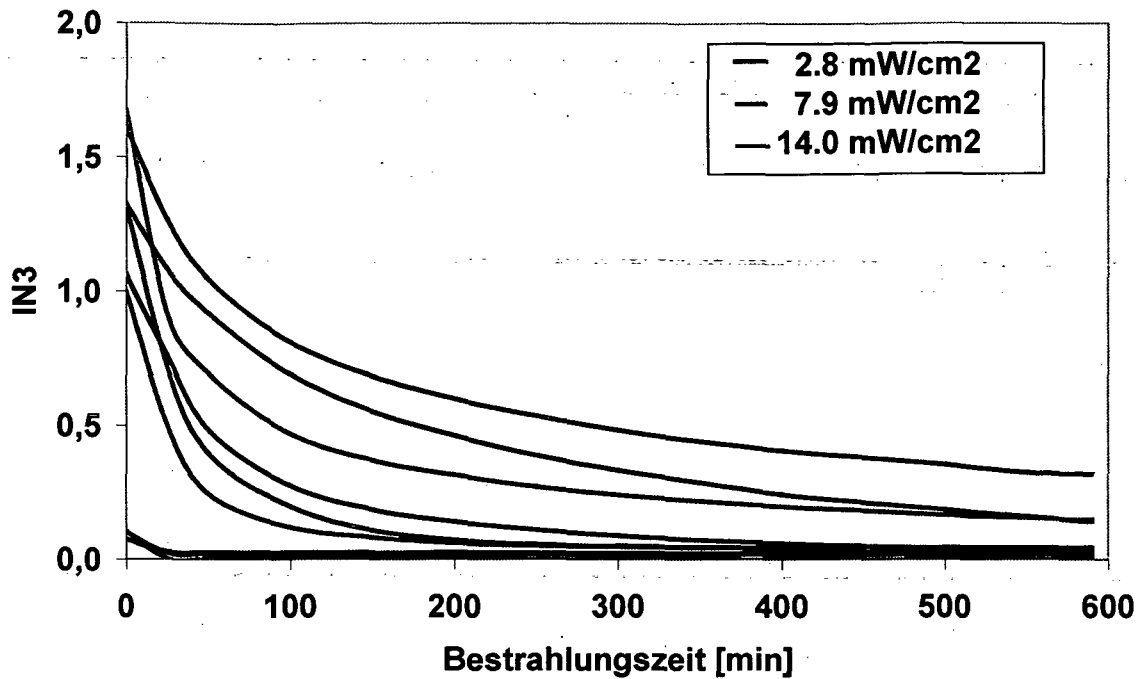


Abb. 22. Reaktionsverlauf der photochemische Immobilisierung von A12

Tabelle 7: IR-Indices und Pfropfausbeuten für A12

Intensität [mW/cm ²]	vor Bestrahlung		nach 25 s Bestrahlung		nach 590 s Bestrahlung				
	I_{N3s}	I_{CCs}	I_{N3}	% von I_{N3}	I_{N3i}	R_{Az} [%]	I_{CCi}	P unkor. [%] ^{*)}	P korr. [%] ^{**)}
2.8	0.09	0.02	0.00	0	0.00	0	0.01	72	72
	1.05	0.16	0.70	67	0.04	4	0.08	50	47
	1.61	0.21	1.11	69	0.35	22	0.11	52	30
	1.87	0.26	1.28	68	0.46	25	0.14	54	29
7.9	0.13	0.03	0.00	0	0.00	0	0.02	67	67
	1.35	0.15	0.91	67	0.09	7	0.07	47	54
	1.67	0.27	0.91	55	0.19	11	0.16	59	48
	2.05	0.31	1.27	62	0.37	18	0.17	56	38
14.0	0.10	0.02	0.00	0	0.00	0	0.01	74	74
	1.00	0.22	0.50	50	0.04	4	0.13	59	55
	1.69	0.35	1.1	65	0.19	11	0.19	54	43

^{*)} P unkor.: unkorrigierte Pfropfausbeute (Gleichung 1, S. 28)

^{**)} P korr.: korrigierte Pfropfausbeute (Gleichung 2, S. 28)

Wie deutlich zu erkennen ist, wird die Photolyse von A2 durch Erhöhen der Bestrahlungsintensität beschleunigt und der Restazidgehalt sinkt. Je höher die Konzentration, umso höhere Lichtintensitäten werden für einen vollständigen Umsatz

benötigt. Die Pflropfausbeuten liegen meist zwischen 53 und 68%, bei sehr geringen Azid-Indices sogar über 75%.

Auch bei **A6** und **A12** ist bei höheren Intensitäten ein Beschleunigungseffekt und eine Erniedrigung des Restazidgehaltes zu erkennen. Bei höheren Konzentrationen ist jedoch der Filtereffekt zu stark, um vollständige Photolyse zu erzielen. Die Pflropfausbeuten liegen bei vollständigem Umsatz zwischen 60 und 70%, sinken aber bei sehr hohen Konzentrationen und geringer Bestrahlungsintensität auf unter 30%.

3.3 Charakterisierung des modifizierten PP

3.3.1 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine häufig eingesetzte Methode zur Oberflächenanalyse. Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente werden erhalten.

Eine Vielzahl verschiedener Materialien lassen sich untersuchen: Metalle und Legierungen, Oxide, Keramiken, organische Festkörper, Polymere²⁵ und biologische Proben. Die Proben werden in Ultrahochvakuum gemessen. Die Informationstiefe liegt für Polymere im Bereich von zu 3 - 10 nm.

Wird ein Atomkern von weicher Röntgenstrahlung getroffen, so wird ein Elektron aus einer inneren Bahn zum Verlassen der Bahn gezwungen. Aus der in Elektronenvolt gemessenen kinetischen Energie dieses Photoelektrons läßt sich bei Kenntnis der Röntgen-Anregungsenergie die Bindungsenergie des durch den Photoeffekt emittierten Elektrons bestimmen.

Eine mit **A2** behandelte Probe sowie eine Blindprobe wurden zuerst in einem rechten Winkel zur Probenoberfläche gemessen (entspricht 0° Abweichung zur Normale auf der Oberfläche), dann wurde einen Winkel von 50° zur Normalen gewählt, um tiefer in das Material zu gehen. Für Atome oder Moleküle ergibt sich die kinetische Energie der emittierten Elektronen aus:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - I_i$$

Die Ionisationenergie I_i wird gleich der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie E_{binding} gesetzt, wobei angenommen wird, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des neutralen Teilchens unverändert bleibt. Diese Bindungsenergie ist nicht nur von dem Element abhängig, sondern liefert auch Information über den Bindungstyp dieses Elementes mit dem nächsten Nachbarn.

Gemessen wurde die kinetische Energie, die Bindungsenergie ließ sich wie folgt berechnen:

$$E_{\text{kin}} = 1486.6 - E_{\text{binding}}$$

Die gemessenen Spektren im Kohlenstoff- bzw. Stickstoff- und Sauerstoff-Emissionsbereich sind in den Abbildungen 23 bis 25 zu sehen und die Bindungsenergien in Tabelle 8 aufgelistet.

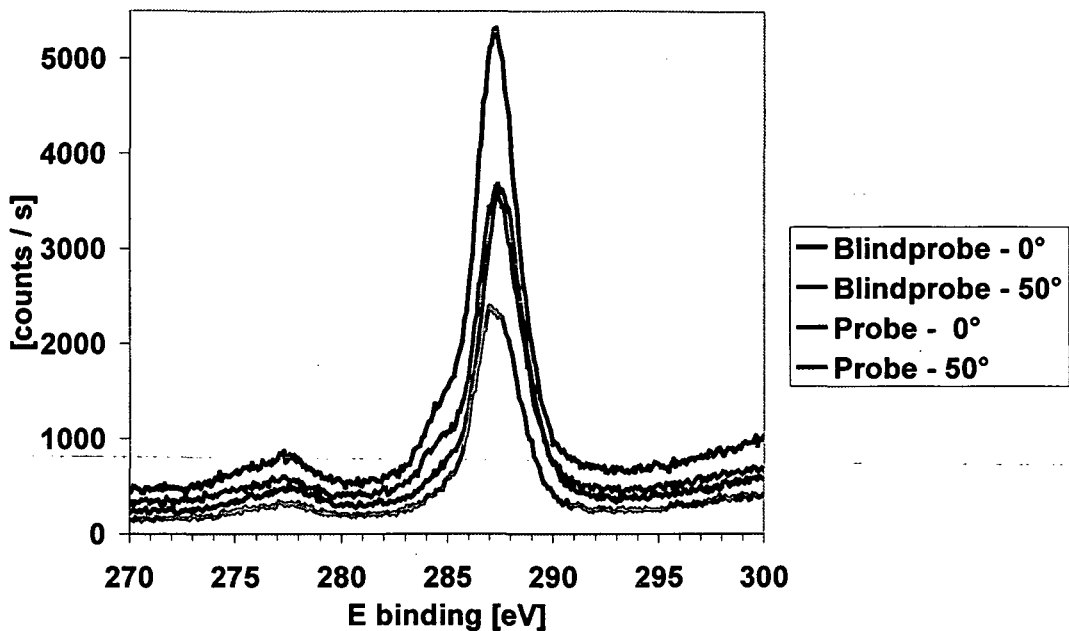


Abb. 23. XPS-Spektrum einer Probe und einer Blindprobe im C-Bereich

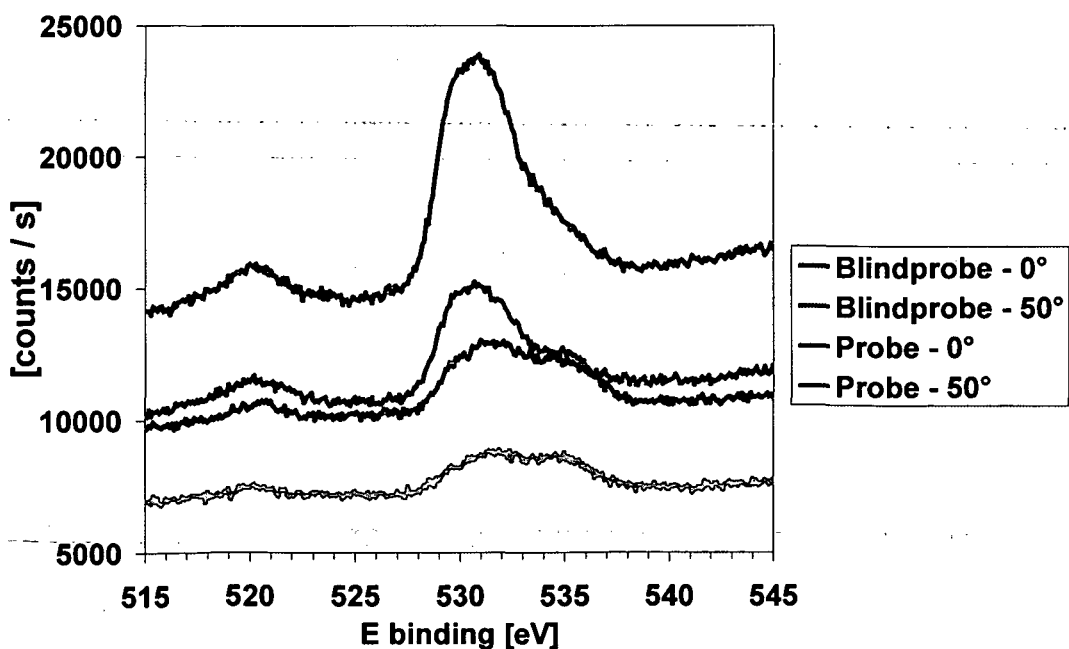


Abb. 24. XPS-Spektrum einer Probe und einer Blindprobe im N-Bereich

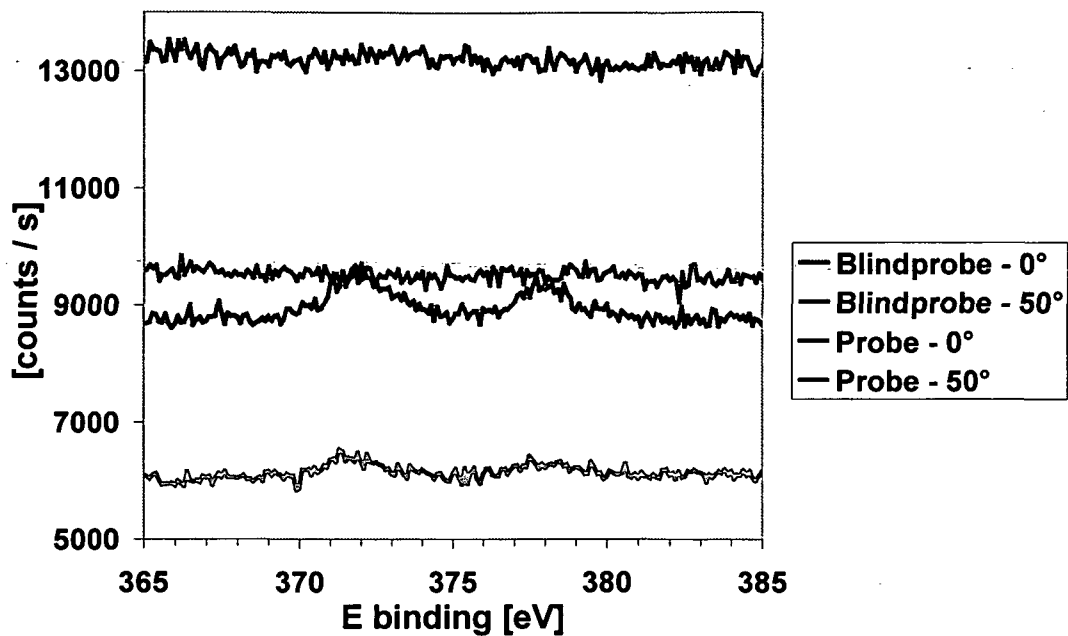


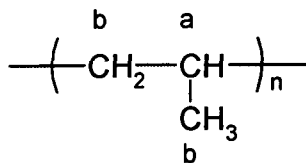
Abb. 25. XPS-Spektrum einer Probe und einer Blindprobe im O-Bereich

Tabelle 8: Bindungsenergie der Atome an der PP-Oberfläche

E _{binding} [eV]	Probe		Blindprobe	
	0°	50°	0°	50°
Winkel	0°	50°	0°	50°
N 1s	372	372	-	-
	378	378	-	-
O 1s	531.5	531.5	530.7	530.7
	534.9	534.9	-	-
C 1s	287.4	287.0	287.2	287.4

C-Bereich (270-300 eV)

Für Polypropylen sind nur zwei chemische Umgebungen für C 1s bekannt²⁶:



a : 285.00 eV

b : 285.16 eV

a : 33% Fläche

b : 77% Fläche

Die Werte sind so nah, dass sie ohne Dekonvolution nur wie ein einzelner Peak erscheinen. Bei der Probe und der Blindprobe war das Signal bei ca. 287 eV zu erkennen. Der schwache Peak bei ca. 277.5 eV konnten als „shake-up Peak“

identifiziert werden. Diese treten meist in Polymeren auf, die aromatische Substituent tragen.

Die C-Atome aus den gefropften Molekülen waren einerseits in der PP-Matrix stark verdünnt, und ihre Bindungsenergie im selben Bereich, so dass sie mit dem PP-Signal überlappten. (Amine $\underline{\text{C}}\text{-N}$ 286.0 eV, Ester $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{=O}$ 289.0 eV).

N-Bereich (365-385 eV)

Bei der Probe mit 0° (bzw. schwächer mit 50°) waren für Stickstoff mindestens zwei verschiedene chemische Umgebungen zu erkennen, die sich durch eine kleine Energiedifferenz unterschieden, nämlich ca. 372 und 378 eV. Es ist zu vermuten, dass das Azid teilweise die sekundären, teilweise die tertiären C-Atom des PP angegriffen oder mit schon gefropften Molekülen oder Nebenprodukten reagiert hat.

Normalerweise befindet sich die Bindungsenergie von N bei ca. 399 eV. Es war nicht möglich die Peaks genau zu identifizieren, weil die Signale für die Probe so schwach waren. Stickstoff wurde nur in der Probe gefunden.

O-Bereich (515-545 eV)

Sauerstoff wurde sowohl in der Probe als auch in der Blindprobe gefunden, in mindestens zwei verschiedenen „Umgebungen“, aber möglicherweise mehr. Die zwei O-Atome des Esters überwiegen sicher ($\text{C-}\underline{\text{O}}\text{-C=O}$ 533.7 eV, C=O 532.2 eV), wahrscheinlich hat aber auch während der UV-Bestrahlung eine teilweise Oxidation der PP-Oberfläche stattgefunden, denn auch bei den Blindproben war ein Peak zu sehen.

Im Gegensatz zu Durchlicht IR-Messungen konnte also mit XPS sehr wohl Oberflächenoxidation festgestellt werden.

Da es schwierig war, die unterschiedlichen Peaks mathematisch zu trennen und den Anteil der O-Atome, die durch Oberflächenoxidation entstanden waren, abzuschätzen, konnten die Spektren für eine quantitative Auswertung nicht verwendet werden.

In Tabelle 9 sind die Intensitäten der Sauerstoff- und Stickstoff-Peaks bei 0° und 50° zusammengefaßt.

Tabelle 9: Intensität der Sauerstoff- und Stickstoff-Peaks bei 0° und 50°

Intensität [counts/s]	Probe			
	Winkel	0°	50°	$I_{0^\circ} / I_{50^\circ}$
N 1s bei 372 eV		687	342	2.0
N 1s bei 378 eV		502	220	2.3
O 1s		2542	1574	1.6

Im Sauerstoff- und Stickstoff-Bereich waren die Peaks bei 0° höher als bei 50°. Das Verhältnis der Peakhöhe zwischen den zwei Winkeln lag bei 1.6 bis 2.3, was auf eine höhere Konzentration dieser Elemente an der Oberfläche hinweist.

3.3.2 FTIR-Mikroskopie

FTIR-Mikroskopie ist eine Untersuchungsmethode, um die Verteilung der aufgefropften Moleküle auf eine kleine Fläche zu visualisieren. Eine charakteristische ausgeprägte Bande für eine IR-Analyse ist die CO-Bande bei ca. 1724 cm^{-1} . Es muß beachtet werden, dass sowohl die aufgefropften Moleküle wie auch die Azidmoleküle, die nicht reagiert hatten und sich nicht komplett entfernen ließen, eine Carbonyl-Gruppe enthalten.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Array Detektors im FTIR-Mikroskop HYPERION 2000 (Fa. Bruker) in Transmission durchgeführt, wobei der Messbereich ca. $260 \times 260 \mu\text{m}$ betrug und in sich der Mitte der Probe befand.

Zur Auswertung wurde die Fläche unterhalb der Kurve (durch eine Basislinie begrenzt) ausgewertet (Integrationsgrenzen $1740\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$).

I_{N3s} , I_{CCi} und der Restazid-Gehalt der unterschiedlichen Proben sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Daten der Proben für die FTIR-Mikroskopie

Probe	I_{N3s}	I_{CCi}	Restazid [%]
P2	1.15	0.10	5
P6	2.46	0.24	19
P12	1.42	0.06	3

Die erhaltenen Bilder sind in den Abbildungen 26 bis 28 zu sehen.

Die Farben sind ein Hinweis auf die Intensität der IR-Bande und damit auf die entsprechende lokale Konzentration an CO-Gruppen (rosa>rot>orange>gelb>grün >blau).

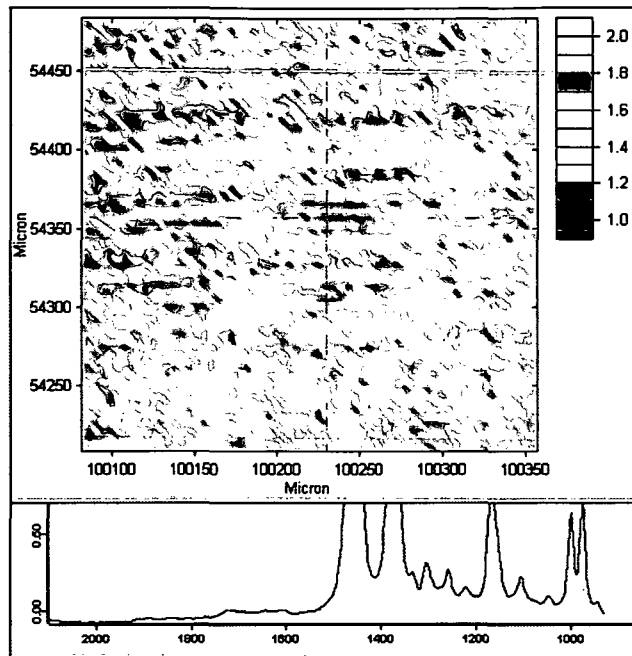


Abb. 26. FTIR-Mikroskopische Aufnahme von P2 im Bereich 1740-1660 cm^{-1}

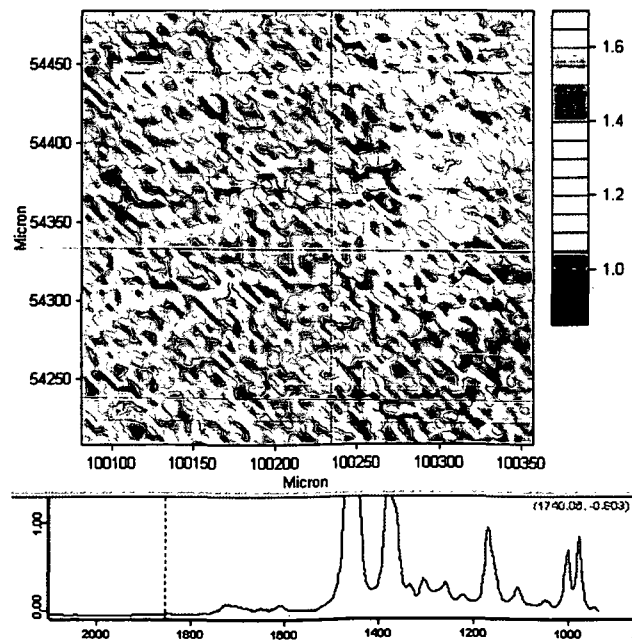


Abb. 27. FTIR-Mikroskopische Aufnahme von P6 im Bereich 1740-1660 cm^{-1}

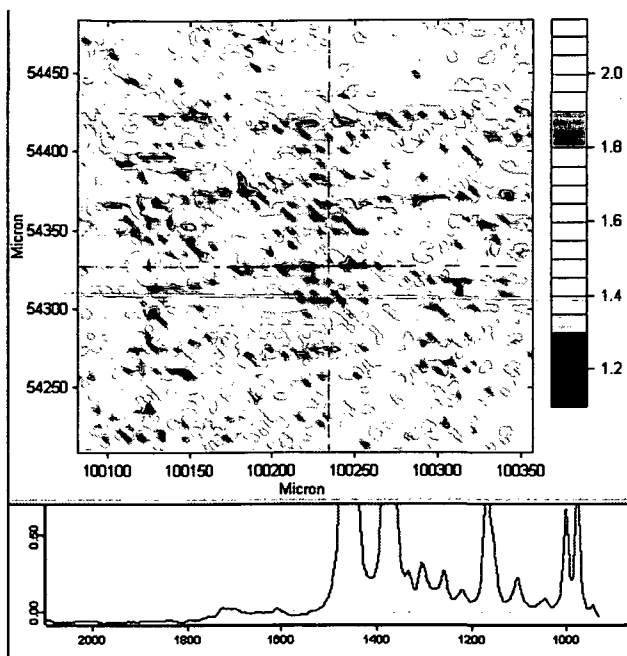


Abb. 28. FTIR-Mikroskopische Aufnahme von P12 im Bereich 1740-1660 cm^{-1}

Die Homogenität der Verteilung und die hohe Dichte an Carbonyl-Gruppen ist bei P6 deutlich zu sehen. In Aufnahmen von P2 und P12, die deutlich geringere Azid- bzw. Arylamin-Mengen enthalten, sind ausgeprägtere Konzentrationsunterschiede über die analysierte Probenfläche zu erkennen.

Zusätzlich wurde bei P12 die Bande der CH_2 Deformationsschwingung des PP (Integrationsbereich 1559-1420 cm^{-1}) ausgewertet. Abbildung 29 zeigt die Verteilung dieses Signals.

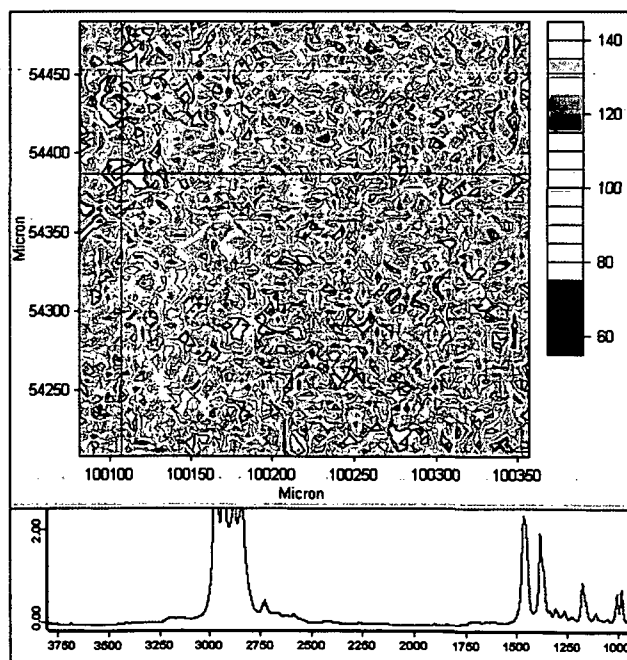


Abb. 29: FTIR-Mikroskopische Aufnahme von P12 im Bereich 1559-1420 cm^{-1}

3.3.3 TOF-SIMS

Die Flugzeit- Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF- SIMS) dient zum hochempfindlichen Nachweis aller Elemente sowie zur eindeutigen Identifizierung anorganischer und insbesondere organischer Verbindungen an Oberflächen beliebiger Materialien. Nach speziellen Präparationen kann auch im Festkörpervolumen sowie von Flüssigkeiten, Fetten, Gelen, Pasten etc. die chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Die Nachweisgrenze reicht herunter bis ca. 10^{-15} g/cm² (1ppm einer Moleküllage auf der Oberfläche). Ortsaufgelöste Analysen (chemische Abbildungen) sind bis in den Bereich kleiner 1µm möglich.

Im Gegensatz zum Doppelfokussierenden Sektorfeld - MS werden die Ionen nicht gemäß ihrer Ablenkung im elektrischen und magnetischen Feld, sondern nach ihren der Masse proportionalen Flugzeiten aufgetrennt. Im TOF-MS können Ionen von Masse 1(H) bis 300.000 (z.B. Enzyme an Oberflächen) mit einer Massenauflösung (M/dM) von größer als 10.000 detektiert werden. Die Detektion der Sekundärionen erfolgt mittels Photoelektronenvervielfacher und über ein Channelplate.

Drei mit **A2**, **A6** und **A12** behandelte Proben sowie eine Blindprobe wurden mit dem Gerät TOF IV der Firma. ION-TOF gemessen.

Sie wurden mit 2 Primärionensorten gemessen: Ga⁺ mit einer stärkeren Impactenergie (25 keV) und Ar⁺ mit einer schonenderen niedrigeren Impactenergie (9-10 keV) auf die Oberfläche.

In einer ersten Versuchsreihe wurde keine Unterschiede in den Massenspektren zwischen Blindproben und behandelten Proben gemessen (für beide Primärionensorten). Für alle drei Proben und für die Blindprobe wurde nur das Polypropylen-Massenspektrum erhalten.

Auch traten keine größere Fragmente ($m/z > 100$) auf, wie sie von den langkettigen Molekülen auf der Proben zu erwarten gewesen wären.

FTIR-Spektren der Proben vor und nach der Untersuchungen mit der TOF-SIMS zeigten jedoch eindeutige Banden für Azid (ca. 2120 cm⁻¹), Carbonyl (ca. 1725 cm⁻¹) und Aromate (ca. 1605 cm⁻¹).

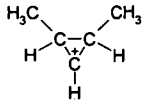
Ein zweiter Versuch war erfolgreicher, da Probenaufbewahrung bzw. -versand nicht in den für solche Zwecke üblichen Probenbeuteln aus Polyethylen stattfanden, sondern

die Proben sorgfältig unmittelbar nach dem letzten Behandlungsschritt in eine Aluminium-Folie eingewickelt wurden.

Der Grund für den fehlgeschlagenen ersten Versuch könnte der lange Kontakt zwischen den behandelten PP-Filmen und der Innenseite des PE-Beutels und eine dabei erfolgte Restrukturierung der Oberfläche sein.

Das übliche Probenhandling für Metallproben bzw. Halbleiterproben, bei dem die Oberfläche abgeschliffen wird und wobei eine Kontamination der obersten Monolage während dem Transport keine große Rolle spielt, kann für oberflächenmodifizierte Polymere natürlich nicht verwendet werden.


Das Spektrum für die Blindprobe wurde mit der Literatur verglichen, alle positive Fragmente der Struktur: C_nH_{2n+1} für $n=1$ bis 9 und C_nH_{2n-1} für $n=2$ bis 9, sowie der

typische cyclische Ion  ($m/z=69$) konnten identifiziert werden²⁶.

In Abb. 30 sind die Spektren der Blindprobe und in Abb. 31 die Spektren der Probe dargestellt. Tabelle 11 zeigt die gemessenen Fragmentmassen für eine mit **A2** behandelte Probe.

Tabelle 11: Fragmentmassen und Identifikation durch das Softwareprogramm

Nummer	Masse [g/mol]	Intensität	Ion
1	75.0126	957	C_5HN
2	89.0799	162	$C_4H_{11}NO$
3	91.0612	98	C_7H_7
4	119.0140	78	$C_7H_3O_2$
5	149.0018	34	$C_8H_5O_3$
6	149.0836	166	$C_9H_{11}NO$
7	183.1037	101	$C_{10}H_{15}O_3$
8	223.1371	115	$C_{12}H_{17}NO_3$
9	311.2897	56	$C_{20}H_{39}O_2$
10	325.3000	56	$C_{20}H_{39}NO_2$
11	339.3161	38	$C_{20}H_{39}N_2O_2$

Sample Parameter		Spectrum Parameter		Instrument: TOF-SIMS IV	
Sample:	Blank sample	PI:	Ga+	 ITC irst <small>CENTRO PER LA RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA</small>	
Origin:	Martin	Time:	49		
File:	ARB0_P1.dat	Area[μm^2]:	200x200		
Polarity:	positive	PI dose:	0.00E+000		
Comments: ,,,					

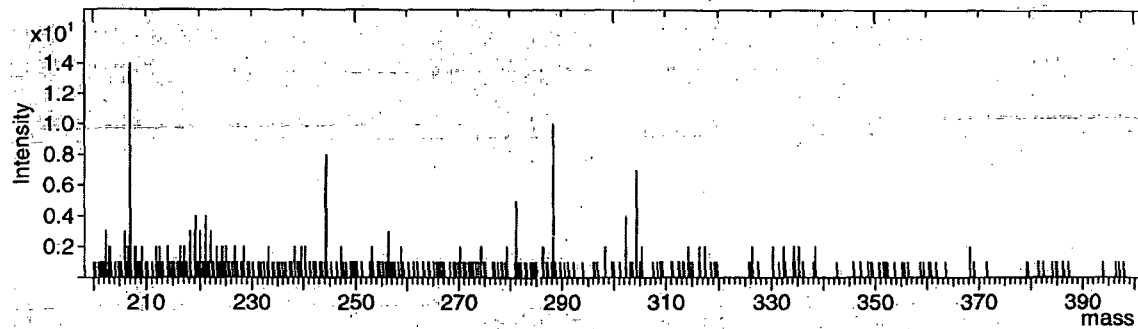
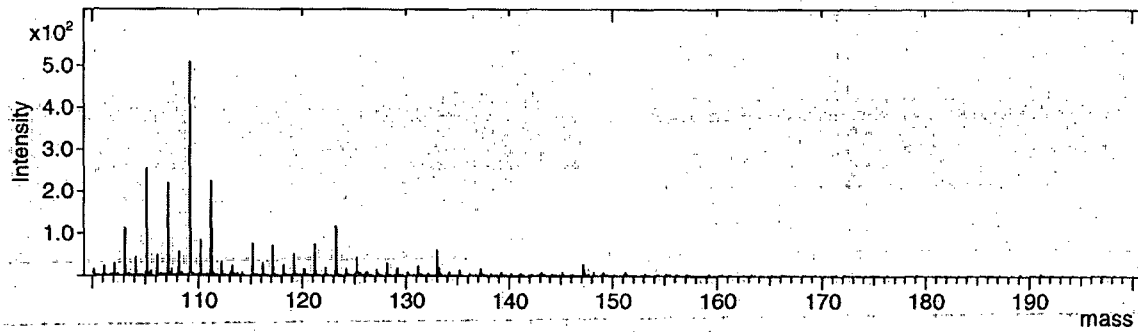
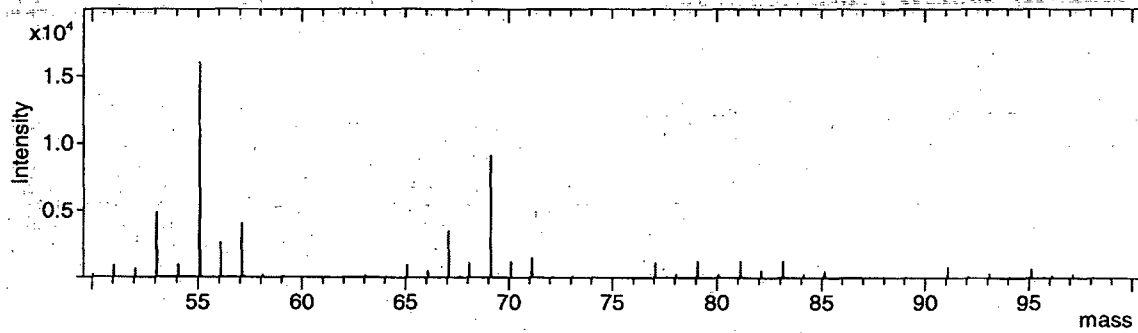
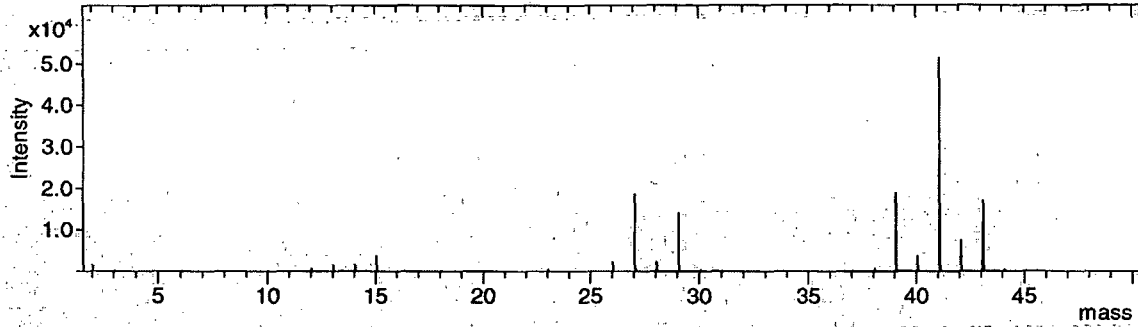
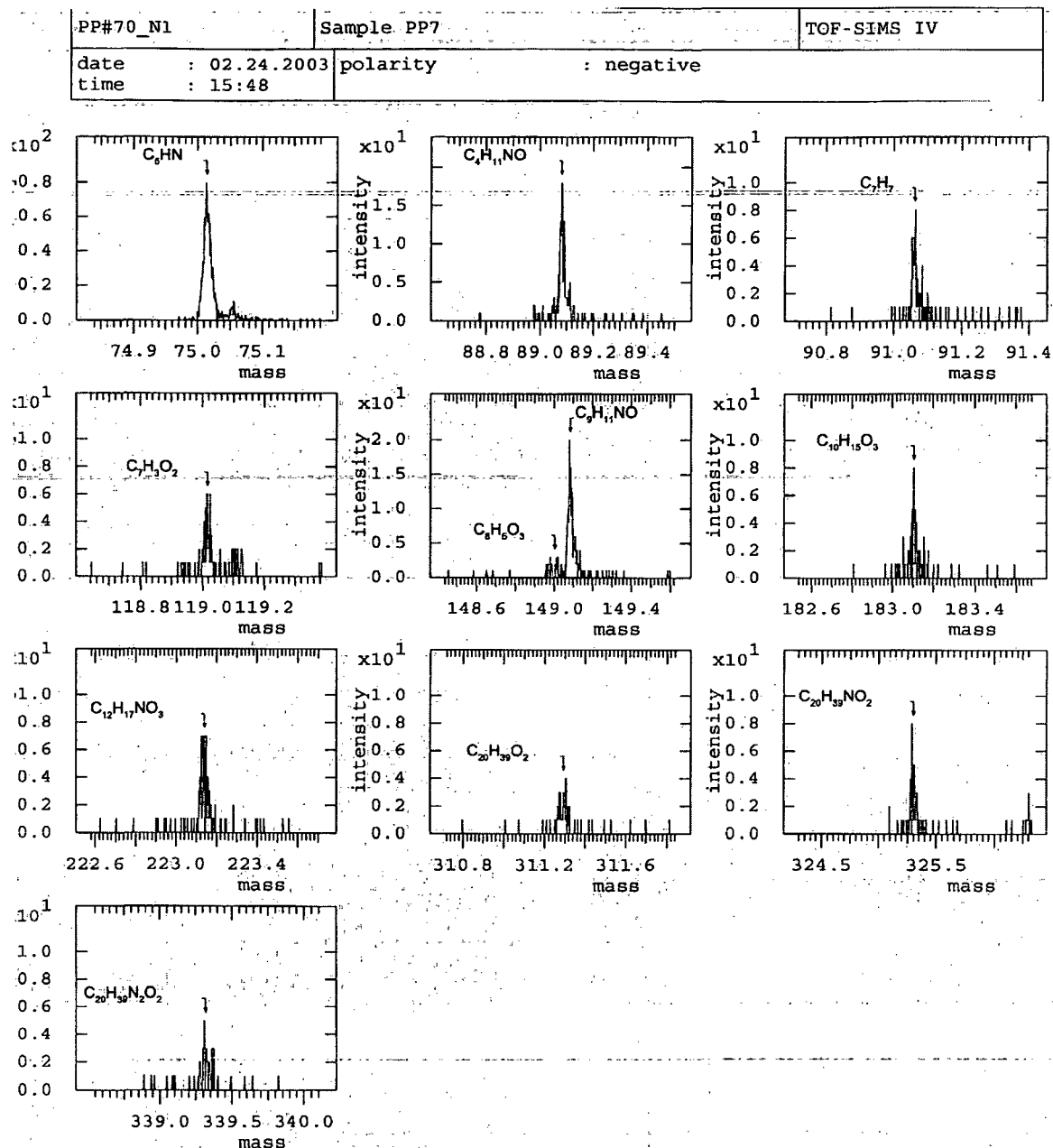


Abb. 30. TOF-SIMS Spektren der Blindproben



PP#70_N1:dat Compression Factor : 2

Abb. 31: TOF-SIMS Spektren der Probe

Da eine Verschiebung der Massen wegen einer mißlungenen Kalibration zu unrealistischen Strukturen für die Fragmente mittels des Auswertungssoftware führte, wurden theoretische mögliche Fragmente gesucht (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Theoretische mögliche Fragmente

Nummer	Masse [g/mol]	Intensität	Ion (vermutlich)	Masse ^{*)} [g/mol]
1	75.0126	957		75.0865
			$C_6H_3^+$	75.0880
2	89.0799	162		89.1131
3	91.0612	98		91.1106
4	119.0140	78		119.1207
5	149.0018	34		
6	149.0836	166		149.1467
7	183.1037	101		183.2291

^{*)} berechnet mit den Molmassen: $m_H=1.00794$, $m_C=12.0107$, $m_N=14.0067$ und $m_O=15.9994$ g/mol

Die doppelte H-Wanderung bei Estern höherer Alkohole (ab Ethyl) führt zu charakteristischen Peaks m/z 61, 75, 89, ...²⁷ (Nr. 1 und Nr. 2).

$C_6H_3^+$ (m/z 75) ist ebenso typisch für disubstituierte Benzolderivate mit mindestens einem stark elektronenanziehenden Substituent²⁸.

Es wurden auch größere Bruchstücke als das gefropfte Amin (220.29) gefunden (Tabelle 11, Nr. 8 bis 11). Dabei könnte es sich um Fragmente, die sich rekombiniert hatten, oder um Teile eines gefropften Netzwerkes handeln.

3.3.4 DSC

DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) wurden durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Kristallinität von PP durch die Modifizierung beeinflusst wurde.

PP besitzt wie viele andere Polymere eine teilkristalline Struktur. Neben den Kristalliten bilden sich auch amorphe Bereiche. Mit Hilfe eines dynamischen Temperaturprogramms wird das Schmelzverhalten von PP ermittelt.

Die Kristallinität (Gehalt an Kristalliten in %) wird mit Hilfe der Schmelzwärme ΔH_m bestimmt. Da die Kristallinität eines Kunststoffes durch seine thermische Vorgeschichte beeinflusst wird²⁹, wurde die Schmelzwärme der zweiten Aufheizphase für die Berechnung nach Gleichung 4 verwendet:

Gleichung 4:
$$\text{Kristallinität [\%]} = \Delta H_m / \Delta H_{100\% \text{ krist.}} \times 100$$

ΔH_m [J/g]: Schmelzwärme, gemessen mit DSC

$\Delta H_{100\%}$: Schmelzwärme für 100% kristallin PP
(theoretischer Literaturwert = 190 J/g²⁹)

PP-Filme wurden 30 min in **A6** und **A12**-Toluol-Lösungen getaucht, über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet, 5 min beidseitig bei 2.9 mW/cm² bestrahlt, gereinigt und getrocknet. Nach 24h Extraktion in Aceton wurde mittels FTIR-Spektroskopie die vollständige Abtrennung des Restazids festgestellt.

In Abb. 32 sind die DSC-Kurven für unbehandeltes PP, eine Blindprobe, und die mit **A6** bzw. **A12** behandelte Proben zu sehen. In Tabelle 12 sind die Ppropfasbeuten und DSC-Daten zusammengefaßt.

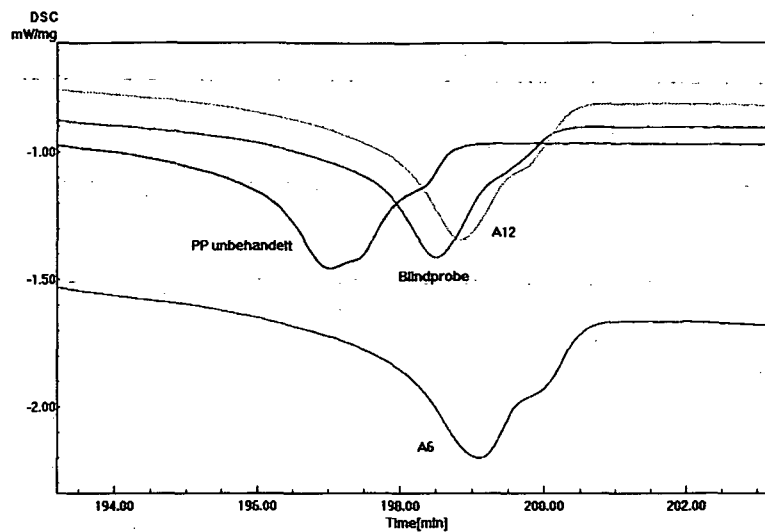


Abb. 32. DSC-Kurven von unbehandeltem PP (**schwarz**), einer Blindprobe (**blau**), einer mit **A6** (**rot**) bzw. **A12** (**grün**) behandelten Probe

Tabelle 13: Pfropfausbeute und DSC-Daten

Probe	P [%]	AK ^{+) [μmol/g PP]}	T _{onset} ^{++) [°C]}	T _{peak} ^{++) [°C]}	ΔH _m ^{++) [J/g]}	Kristallinität [%]
PP unbehandelt	-	-	126.03	138.22	59.96	31.6
Blindprobe	-	-	125.63	137.65	60.31	31.7
A6	42	15	127.24	142.13	69.36	36.5
A12	46	22	126.94	140.18	69.93	36.8

^{+) Amin-Konzentration}

^{++) Werte nach dem zweiten Aufheizen (beim ersten Aufheizen waren die Werte für T_{peak}: 148.76, 148.58, 148.65, 148.27°C und für ΔH_m: 59.94, 66.30, 61.95, 61.39 J/g)}

Die Änderung der Kristallinität der modifizierten Filmen zeigte deutlich, dass auch eine Modifizierung des Bulks stattgefunden hat.

4. Optimierung des Modifizierungsprozesses

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Erreichen einer sehr hohen Azid-Sorption eigentlich ein Nachteil für die Immobilisierung ist. Durch den Filter-Effekt kommt es zu unvollständiger Photolyse. Eine zu hohe Sorption kann aber natürlich recht einfach durch niedrigere Konzentrationen der Azidlösungen vermieden werden.

Ein viel größeres Problem stellt die Tatsache dar, dass bei den gewählten Bedingungen auch der Bulk modifiziert worden war.

Die Hauptursache dürfte der sehr starke Quellungs Effekt von Toluol sein. Um den Modifizierungsprozess zu optimieren, wurde die Wirkung von Toluol etwas genauer untersucht.

4.1 Untersuchung des Einflusses von Toluol

Spülvorgänge wurden durchgeführt, um die Menge an innerhalb von 30 min tiefer in dem Bulk diffundierten Aziden zumindest grob abschätzen zu können. Eine kurze Spülung nach dem Herausnehmen aus den Azidlösungen sollte nur die oberflächlich adsorbierten Azide wieder in Lösung bringen.

Die Proben wurden 30 min in einer A6-Lösung in Toluol getaucht. Unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Azid-Lösung wurden die Proben entweder 1x 1 Sekunde, 5x 1 Sekunde oder 1x 5 Sekunden in einem Lösungsmittel bewegt. Die Trockenphase verlief wie üblich über Nacht bei Raumtemperatur. Die Bestrahlung erfolgte für je 5 min beidseitig bei 8.0 mW/cm^2 .

In Abbildung 33 sind die Azid-Indices nach den verschiedenen Spülvorgängen im Vergleich mit Proben ohne Spülung zu sehen. Alle IR-Indices, Pfpropfasbeuten und der Restazid-Gehalt sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

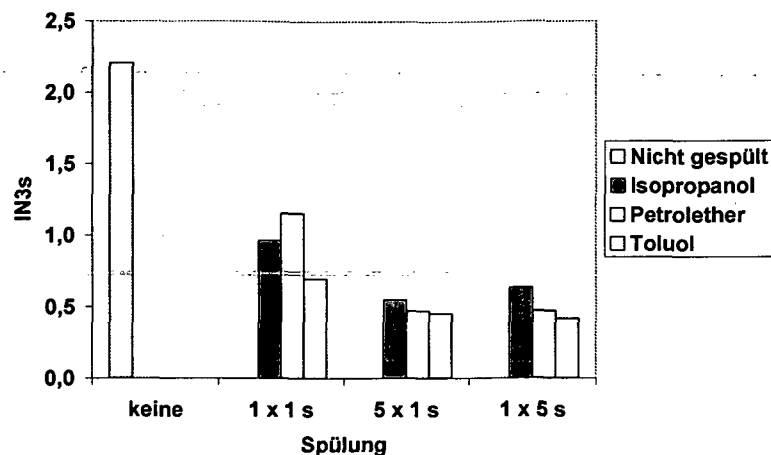


Abb.33. Indices mit und ohne Spülvorgang in Isopropanol, Petrolether und Toluol nach 30 min Tauchen in einer A6-Lösung in Toluol

Nach einer sehr kurzen Spülung (1x1 Sekunde) mit Isopropanol war der Azid-Index um 56% geringer, mit Petrolether um 48% und mit Toluol um 68%.

Nach 5x 1 Sekunde oder 1x 5 Sekunden waren alle Indices um ca. 80% geringer als ohne Spülung. Dies bedeutet, dass innerhalb einer Tauchzeit von 30 min schon 20% der insgesamt sorbierten Azide so tief eindiffundiert waren, dass sie durch Lösungsmittel nicht mehr entfernbar waren.

Tabelle 14: IR-Indices, Propfausbeuten und Restazid-Gehalt nach verschiedenen Spülvorgängen

LM	Spülung	I_{N3s}	I_{CCs}	I_{N3I}	I_{CCI}	R_{AZ} [%]	P [%]
keine		2.20	0.31	0.25	0.18	11	46
Isopropanol	1 x 1 s	0.96	0.14	0.07	0.07	7	41
	5 x 1 s	0.55	0.08	0.03	0.03	5	31
	1 x 5 s	0.63	0.11	0.09	0.04	14	27
Petrolether	1 x 1 s	1.15	0.18	0.06	0.08	5	41
	5 x 1 s	0.47	0.07	0.02	0.03	3	38
	1 x 5 s	0.47	0.05	0.02	0.03	5	47
Toluol	1 x 1 s	0.70	0.16	0.06	0.09	8	48
	5 x 1 s	0.45	0.11	0.03	0.06	7	43
	1 x 5 s	0.41	0.10	0.02	0.03	4	23

Der Restazid-Gehalt war meist unter dem Wert der Probe ohne Spülung. Die Ppropfausbeuten der gespülten Proben lagen zwischen 23-47% (Probe ohne Spülung 46%)

In einer weiteren Versuchsreihe wurden PP-Filme mit und ohne Vorquellung 1 min in 0.1 molaren A6 und A12 Toluol-Lösungen behandelt, getrocknet und 5 min beidseitig bei 8.0 mW/cm² bestrahlt.

Aufgenommen wurden sowohl FTIR-Spektren im Durchlicht (DL) als auch mit Mikro-ATR-Technik (mATR, Meßtiefe bis zu ca. 2µm).

Obwohl DL-Messungen hohe Azid-Indices zeigten, wurden mit Mikro-ATR-Technik nur sehr geringe Mengen an Azid gefunden. Das heißt, dass es während der langen Trocknung (48 Stunden bei Raumtemperatur) zur Diffusion tief in den Bulk gekommen sein muß. Daher wurde bei 50°C unter leichtem Vakuum getrocknet und die Trocknungszeit auf eine Stunde verkürzt.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit verkürzten Trocknungsphase zusammengefaßt.

Tabelle 15: IR-Indices (DL und mATR), Restazid-Gehalt und Ppropfausbeute

Azid	V ^{*)}	IR ^{**)}	I _{N3s}	I _{CCs}	I _{N3i}	I _{CCi}	R _{AZ} [%]	P [%]
A6	nein	DL	1.86	0.27	0.02	0.13	1.08	48.8
	ja	DL	2.30	0.34	0.09	0.17	3.85	47.6
	nein	mATR	11.50	3.38	0.15	0.06	1.30	-
	ja	mATR	10.72	3.31	0.14	0.05	1.34	-
A12	nein	DL	1.33	0.20	0.03	0.10	2.44	48.60
	ja	DL	1.95	0.27	0.05	0.12	2.78	41.14
	nein	mATR	13.34	3.99	0.16	0.08	1.18	-
	ja	mATR	11.40	3.66	0.17	0.10	1.48	-

^{*)} Vorquellung

^{**)} DL...Durchlicht-, mATR...Mikro-ATR-Messungen

Mit beiden Methoden erhaltenen Indices sind natürlich nicht direkt vergleichbar, da die mATR-Methode nur einen Teil der Matrix erreicht, während die DL-Methode die gesamte Matrix mit sorbiertem Azid erfaßt.

Bei ähnlichen Gesamtkonzentrationen an Azid sollten bei einer Anreicherung der Azide in oberflächennahen Bereichen die mATR-Indices deutlich höher sein. Wie in Tabelle 14 zu sehen ist, ist dies auch der Fall. DL-Indices liegen zwischen 1.33 und 2.30, die entsprechende mATR-Indices zwischen 10.72 und 13.34.

Betrachtet man nun den Einfluss der Vorquellung, so zeigen DL-Messungen wie auch schon in Kapitel 2.2 beschrieben, eine Verbesserung der Azid-Aufnahme, mATR-Messungen jedoch den gegenteiligen Effekt. In Abb. 34a und 34b ist dies graphisch dargestellt.

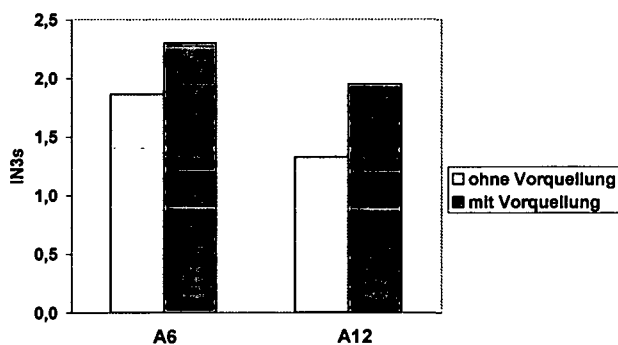


Abb. 34a. I_{N_3s} für A6 und A12 in DL

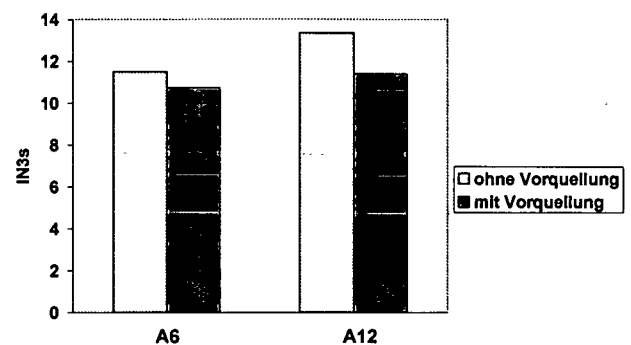


Abb. 34b. I_{N_3s} für A6 und A12 in mATR

Dies bedeutet, dass bei vorgequollenen Proben Diffusion schon in sehr kurzer Zeit stattfindet und dass bei guter Löslichkeit der Azide in PP die Vorquellung einen negativen Einfluss hat.

Betrachtet man den Restazid-Gehalt, so zeigen mATR-Messungen, dass nach der Photolyse der Restazid-Gehalt in den oberflächennahen Schichten sehr gering ist (< 1.5%). Die DL-Messungen zeigen meist etwas höhere Werte, da auch tiefer sitzende Azide, für deren Photolyse die Lichtintensität nicht mehr ausreicht, erfasst werden.

Die Pfropfausbeute lagen mit und ohne Vorquellung zwischen 40 und 50%.

4.2 Lösungsmittel-Optimierung

Wie schon festgestellt, wäre Aceton zwar ein sehr interessantes Lösungsmittel (hohe Flüchtigkeit, gute Löseeigenschaften), führt aber zu einer inhomogenen Verteilung der sorbierten Azide. Daher wurde ein Gemisch von Aceton und n-Hexan eingesetzt.

Dass dieses Gemisch zur Bildung relativ homogener Filme auf PP führt, wurde in Versuche mit Farbstoffzusätzen festgestellt.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit 1, 10 bzw. 30 min Tauchzeit in 0.06 molaren **A6**- und **A12**-Lösungen in Aceton/n-Hexan (9:1) sind in Tabelle 16 zusammengefaßt. Die Bestrahlung erfolgte 5 min beidseitig bei 8.0 mW/cm².

Tabelle 16: IR-Indices, Restazid-Gehalt und Pfpofausbeute

Azid	TZ ^{*)} [min]	I _{N3s}	I _{CCs}	I _{N3I}	I _{CCI}	R _{AZ} [%]	AK ^{**)} [µmol/g]	P [%]
A6	1	2.26	0.33	0.10	0.18	5	-	50
	10	3.01	0.44	0.20	0.23	6	27.9	45
	30	3.03	0.41	0.05	0.18	2	26.8	43
A12	1	2.14	0.28	0.08	0.14	3	30.7	46
	10	2.23	0.31	0.13	0.15	5	27.0	43
	30	2.81	0.41	0.09	0.18	3	34.4	42

^{*)} Tauchzeit

^{**)} Amin-Konzentration

Analog zu den Versuchen in Toluol wurde durch die Verlängerung der Tauchzeit die Menge an sorbiertem Azid erhöht. Der Restazid-Gehalt war trotz der hohen Konzentrationen sehr niedrig (2-6%).

Die Pfpofausbeuten lagen für beide Azide unabhängig von der Tauchzeit zwischen 41 und 50%.

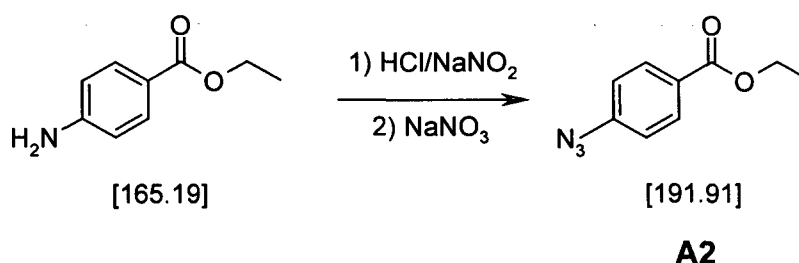
DSC-Messungen zeigten, dass die Kristallinität durch die Modifizierung nicht beeinflusst wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Photochemische Immobilisierung von Arylaziden

1.1 Synthese der Modellverbindungen

1.1.1 Synthese von 4-Azidobenzoesäureethylester (A2)³⁴



Ansatz

3.00 g	(18 mmol)	4-Aminobenzoesäureethylester suspendiert in 15 ml dest. Wasser
3.6 ml	(36 mmol)	31%ige Salzsäure
1.26 g	(18 mmol)	Natriumnitrit (NaNO_2) gelöst in 5 ml dest. Wasser.
1.19 g	(18 mmol)	Natriumazid (NaN_3) gelöst in 12.5 ml dest. Wasser

Durchführung

4-Aminobenzoesäureethylester wurde in einem 2000 ml Becherglas in Wasser suspendiert. Unter kräftigem Rühren wurde die Salzsäure langsam zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit einem Eis/Wasser/Kochsalz-Bad auf ca. 2°C gekühlt. Bei der langsamen Zugabe (ca. 30 min) der Natriumnitrit-Lösung, durfte die Temperatur 5°C nicht übersteigen. Das entstandene orange-gelbe Gemisch wurde noch eine Stunde bei ca. 2-5°C gerührt. Danach wurde die Natriumazid-Lösung langsam zugetropft (keine weitere Kühlung notwendig). Es entstand eine orangebraune ölige Flüssigkeit. Die Reaktionslösung wurde 3 mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4

getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt **A2**, das charakteristisch nach Anis roch, im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Da Azide lichtempfindlich sind, erfolgten die Trocknungsvorgänge unter Lichtschutz.

Ausbeute

3.13 g dunkelorange Öl (91% d. Th.)

Analytik

- DC: Laufmittel Ethylacetat/Petrolether (2:5) + 2 Tropfen Essigsäure
 $R_f = 0.86$
- FTIR: **A2** wurde mit der Mikro-ATR Technik gemessen. In Tabelle 17 sind die wichtigsten Schwingungen von **1** aufgelistet und in Abb. 35 ist das IR-Spektrum von **1** zu sehen.

Tabelle 17: Charakteristische IR-Bande von **A2**

Frequenz [cm^{-1}]	Schwingung	
3414	C=O	Valenzschwingung (overtone)
3061	=C-H	Valenzschwingung
2984	-CH ₃	asym. Valenzschwingung
2934, 2905	-CH ₃	Valenzschwingung
2122-2093	N=N=N	asym. Valenzschwingung
1712, 1686	C=O	Valenzschwingung
1602, 1580, 1503, 1446	-C=C-	Valenzschwingung
1446	-CH ₃ , -CH ₂ -	asym. Deformationsschwingung
1415	O-CH ₂ -	Kippschwingung
1367	-CH ₃	sym. Deformationsschwingung
1283	N=N=N	sym. Valenzschwingung
1275	C-O-C	Valenzschwingung
850, 689	=C-H	Deformationsschwingung out-of-plane (Parasubstitution)

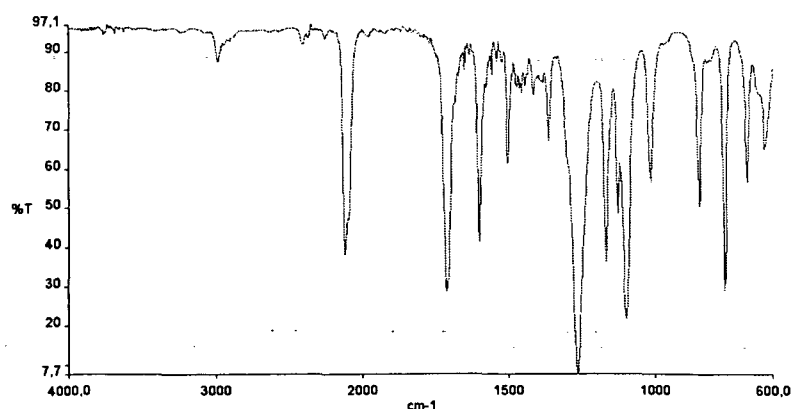
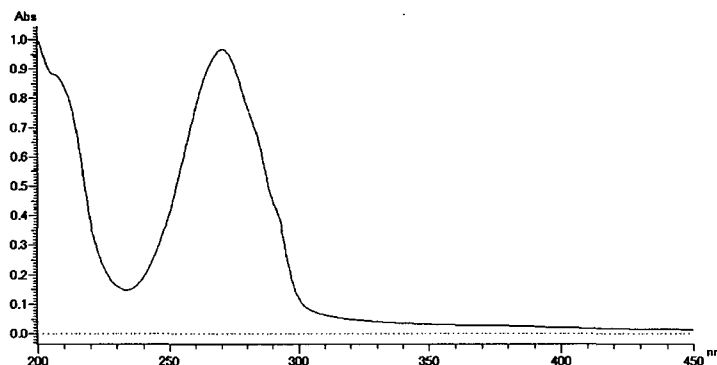
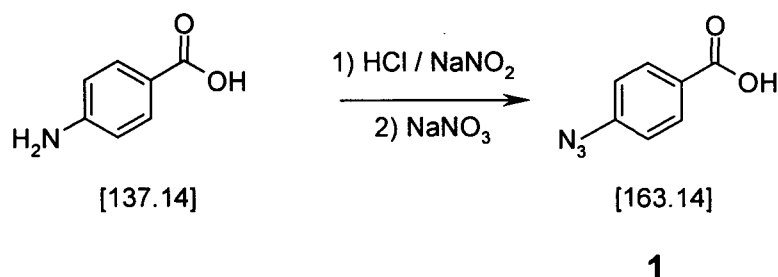


Abbildung 35. IR-Spektrum von **A2**

- UV-Spektroskopie: **A2** wurde bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Acetonitril gemessen, wobei das Absorptionsmaximum bei 271 nm lag. Das Spektrum ist in Abb. 36 dargestellt.

Abbildung 36. UV-Spektrum von **A2** in Acetonitril

1.1.2 Synthese von 4-Azidobenzoesäure³⁵



Ansatz

50.00 g	(364.6 mmol) 4-Aminobenzoesäure suspendiert in 200 ml dest. Wasser
75 ml	(740 mmol) 31%ige Salzsäure
25.16 g	(364.4 mmol) Natriumnitrit (NaNO_2) gelöst in 90 ml dest. Wasser
23.70 g	(364.6 mmol) Natriumazid (NaN_3) gelöst in 100 ml dest. Wasser

Durchführung

Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung von Azidobenzoesäureethylester. Die Zugabe der Natriumazid-Lösung führte in diesem Fall zu einer starken Schaumbildung.

Das Reaktionsgemisch wurde portionsweise mit insgesamt ca 1800 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit insgesamt ca. 450 ml 1N NaOH

extrahiert, die vereinigten wäßrigen Phasen wurden anschließend mit 1N HCl (ca. 450 ml) sauregestellt. Während des Ansäuerns wurde portionsweise Ethylacetat (50 ml) zugegeben, um das ausfallende Produkt wieder zu lösen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft.

Das Produkt 1 wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute

47.01 g feines gelbes Pulver (79% d. Th.)

Analytik

- DC: Laufmittel Ethylacetat/Petrolether (2:5) + 2 Tropfen Essigsäure
 $R_f = 0.27$
- FTIR: 1 wurde mit der Mikro-ATR Technik gemessen
In Tabelle 18 sind die wichtigsten Schwingungen von 1 aufgelistet und in Abb. 37 ist das IR-Spektrum von 1 zu sehen.

Tabelle 18: Charakteristische IR-Bande von 1

Frequenz [cm^{-1}]	Schwingung
3301	-OH Valenzschwingung
2109	N=N=N asym. Valenzschwingung
1677	-C=O Valenzschwingung
1602, 1581, 1507, 1425	-C=C- Valenzschwingung
1283	N=N=N sym. Valenzschwingung
	O-H Deformationsschwingung
1178	C-O-C Valenzschwingung
857, 689	=C-H Deformationsschwingungen aus der Ebene (Parasubstitution)

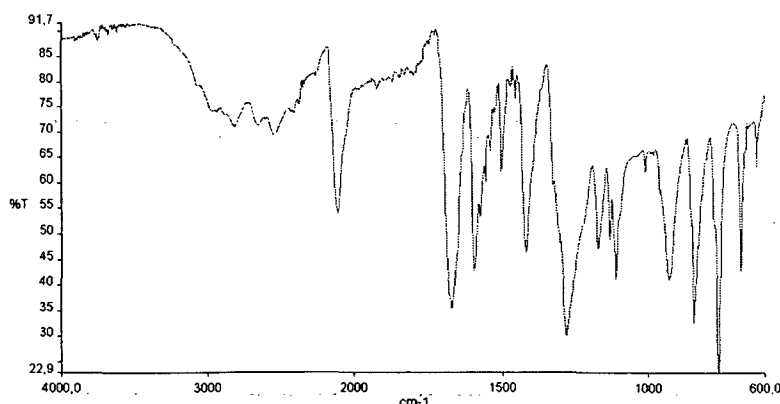


Abbildung 37. IR-Spektrum von 1

und danach mit 7 ml 1N NaOH-Lösung ausgeschüttelt und anschließend 3 mal mit je 10 ml dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und das Toluol mit dem Rotationsverdampfer ($30^\circ C / 20-30$ mm Hg) abdestilliert. Das Produkt **A6** wurde säulenchromatographisch gereinigt (Aceton/Petrolether 1:5) und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute

5.31 g gelbe Kristalle (78% d. Th.)

Analytik

- DC: Laufmittel Ethylacetat/Petrolether (2:5) + 2 Tropfen Essigsäure
 $R_f = 0.55$
- FTIR: **A6** wurde mit der ATR Technik gemessen.

In Tabelle 20 sind wichtige Schwingungen von **A6** aufgelistet und in Abb. 39 ist das IR-Spektrum von **A6** zu sehen.

Tabelle 20: Charakteristische IR-Bande von **A6**

Frequenz [cm^{-1}]	Schwingung
2957	-CH ₃ asym. Valenzschwingung
2931	-CH ₂ - asym. Valenzschwingung
2859	-CH ₃ sym. Valenzschwingung
2120	N=N=N asym. Valenzschwingung
1713	C=O Valenzschwingung
1602, 1504	-C=C- Valenzschwingung
1416	O-CH ₂ - Kippschwingung
1385	-CH ₃ sym. Deformationsschwingung
1277	N=N=N sym. Valenzschwingung
1277, 1173	C-O-C Valenzschwingung
850, 689	=C-H Deformationsschwingung aus der Ebene (Parasubstitution)
727	-CH ₂ - Pendelschwingung

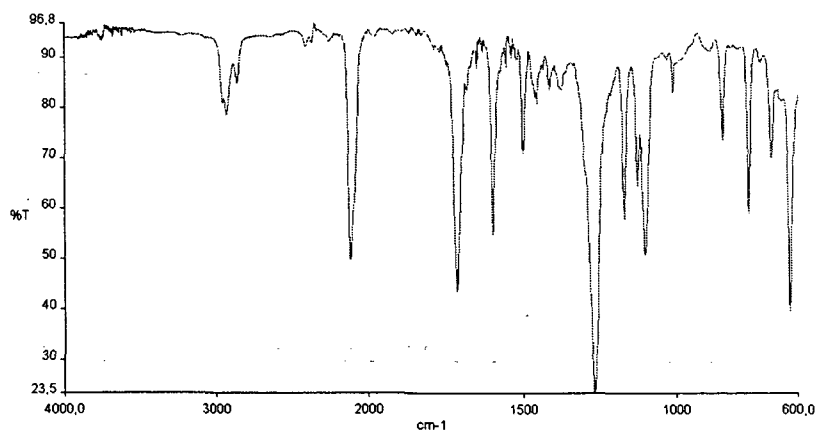
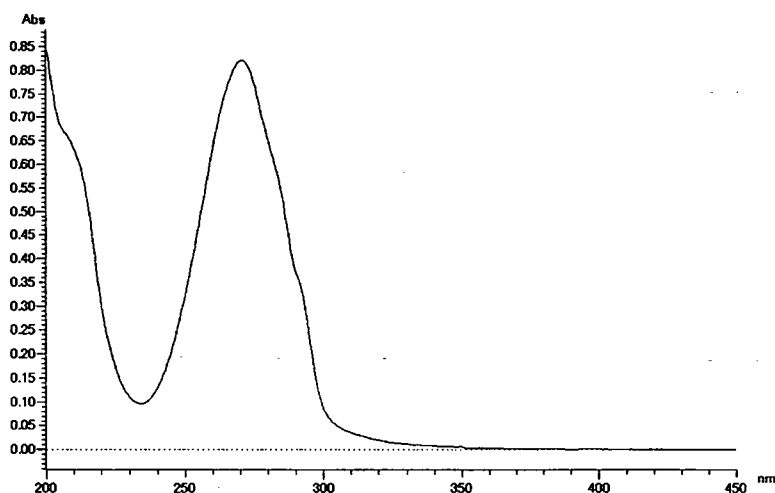


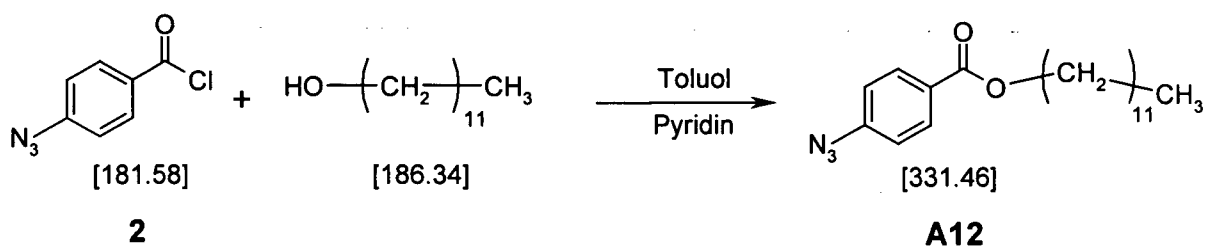
Abbildung 39. IR-Spektrum von **A6**

- UV-Spektroskopie: **A6** wurde bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l in Acetonitril gemessen, wobei das Absorptionsmaximum bei 271 nm lag. Das Spektrum ist in Abb. 40 dargestellt.

Abbildung 40. UV-Spektrum von **A6** in Acetonitril

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm)
 - 8.0 (d, 2H, ar-H)
 - 7.1 (d, 2H, ar-H)
 - 4.3 (t, 2H, OCH_2)
 - 1.8 (m, 2H, OCH_2CH_2)
 - 1.3 (m, 6H, CH_2)
 - 0.9 (t, 3H, CH_3)

1.1.5 Synthese von 4-Azidobenzoesäuredodecylester³⁶



Ansatz

- 4.00 g (22.05 mmol) 4-Azidobenzoesäurechlorid in 25 ml Toluol gelöst
- 4.11 g (22.05 mmol) 1-Dodecanol in 20 ml Toluol gelöst
- 1.78 ml (22.05 mmol) Pyridin

Durchführung-Reinigung

Synthese und Reinigung von **A12** erfolgte analog zu **A6**.

Ausbeute

5.26 g gelbes Öl (72 % d. Th.)

Analytik

- DC: Laufmittel Ethylacetat/Petrolether (2:5) + 2 Tropfen Essigsäure
R_f = 0.77
- FTIR: **A12** wurde mit der ATR Technik gemessen.

In Tabelle 21 sind wichtige Schwingungen von **A12** aufgelistet und in Abb. 41 ist das IR-Spektrum von **A12** zu sehen.

Tabelle 21: Charakteristische IR-Bande von **A12**

Frequenz [cm ⁻¹]	Schwingung	
2924	-CH ₂ -	asym. Valenzschwingung
2854	-CH ₂ -	sym. Valenzschwingung
2121	N=N=N	asym. Valenzschwingung
1717	C=O	Valenzschwingung
1602,1504	-C=C-	Valenzschwingung
1416	O-CH ₂ -	Kippschwingung
1385	-CH ₃	sym. Deformationsschwingung
1272	N=N=N	sym. Valenzschwingung
	C-O-C	Valenzschwingung
850, 689	=C-H	Deformationsschwingung aus der Ebene (Parasubstitution)
722	-CH ₂ -	Pendelschwingung

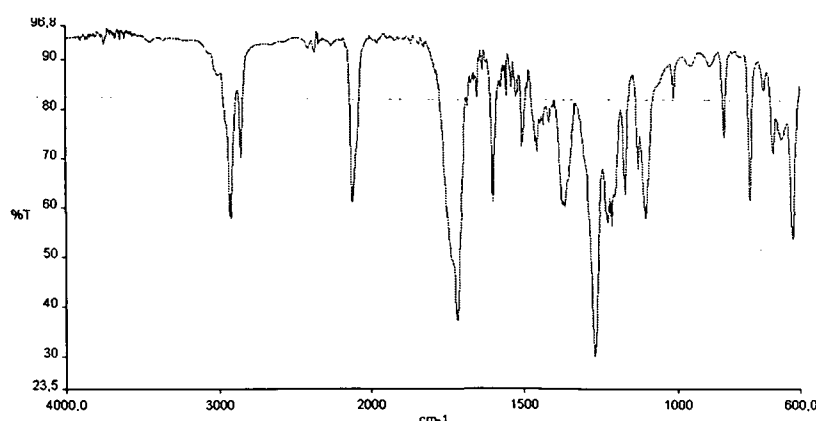


Abbildung 41: IR-Spektrum von **A12**

- UV-Spektroskopie: **A12** wurde bei einer Konzentration von 10⁻⁴ mol/l in Acetonitril gemessen, wobei das Absorptionsmaximum bei 271 nm lag. Das Spektrum ist in Abb. 42 dargestellt.

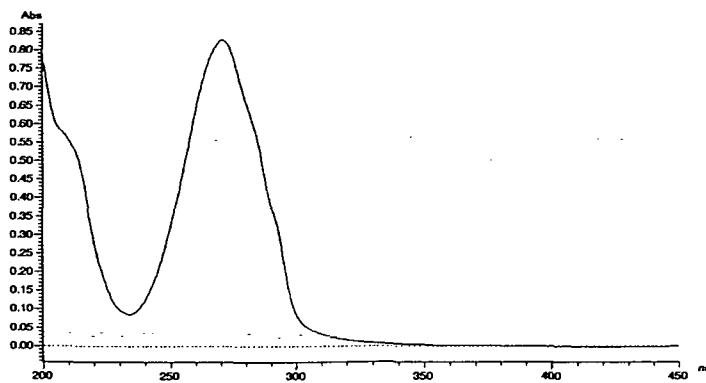


Abbildung 42: UV-Spektrum von A12 in Acetonitril

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm)
 - 8.0 (d, 2H, ar-H)
 - 7.1 (d, 2H, ar-H)
 - 4.3 (t, 2H, OCH_2)
 - 1.7 (m, 2H, OCH_2CH_2)
 - 1.3 (m, 12H, CH_2)
 - 0.9 (t, 3H, CH_3)

1.2 Modifizierung von PP

1.2.1 Durchführung der Modifizierung

PP-Charakterisierung

In Abb. 43 ist das IR-Spektrum eines PP-Films (Durchlicht-Aufnahme) zusehen. In Tabelle 22 sind die wichtigen IR-Bande von PP zusammengefaßt.

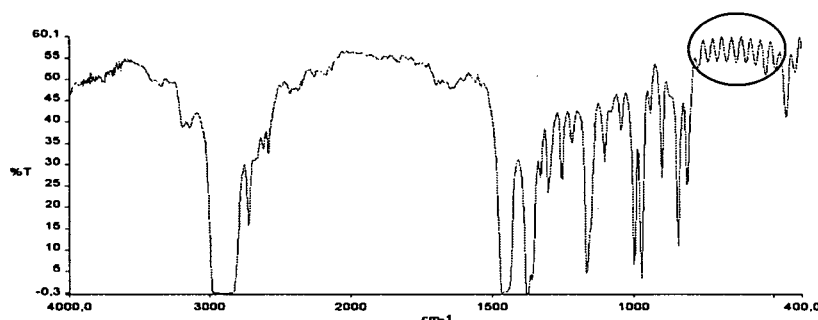


Abbildung 43: IR Spektrum eines PP-Films

Tabelle 22: wichtige Banden des PP^{23,24}

Frequenzbereich [cm ⁻¹]	Schwingung
2975-2950	-CH ₃ asym. Streckschwingung (C-H)
2940-2915	-CH ₂ - asym. Streckschwingung (C-H)
2890-2880	-CH- Streckschwingung (C-H)
2885-2865	-CH ₃ sym. Streckschwingung (C-H)
2870-2840	-CH ₂ sym. Streckschwingung (C-H)
	C-C Skelettschwingungen
1480-1440	-CH ₂ - Deformationschwingung (C-H)
1465-1440	-CH ₃ asym Deformationschwingung (C-H)
1390-1370	CH ₃ sym Deformation + -CH Deformation
1159-1151	-CH ₃ Streckschwingung deformation
1260-700	C-C Skelettschwingungen
~970	C-CH ₃ Skelett-Schwingung rocking (C-C)

Mit Hilfe der Schwingungen im Bereich 700-500 cm⁻¹ konnte die Dicke der Filme nach Gleichung 5²⁵ berechnet werden.

Gleichung 5:

$$\text{Dicke des Filmes [cm]} = p/2 \times [n^{25} \times (v_1 - v_2)]^{-1}$$

- p : Periodenzahl zwischen zwei Maxima
 v₁, v₂ : Frequenzen in cm⁻¹ dieser Maxima
 n²⁵ : Brechungsindex der Polypropylen-Folie

Der Brechungsindex der PP-Folie wurde mit einem Abbe-Refraktometer und 1-Bromnaphthalin als Einbettungsmittel gemessen: $n_{25} = 1.50 \pm 0.01$, (Lit.³⁰ 1.5).

Dicke des PP-Film = $(100 \pm 2) \mu\text{m}$.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Probekörper aus dem PP-Film geschnitten, sodass sie Rechtecken von ca. 3 cm x 4 cm Kantenlänge entsprechen. Diese Proben wurden gründlich mit Aceton und Isopropanol gereinigt, wobei sie zwischendurch und am Ende getrocknet wurden. Das vollständige Entfernen des Lösungsmittels wurde mittels FTIR-Spektroskopie kontrolliert.

Bestrahlung

Die Proben wurden auf einer Glasplatte an den Ecken mit einem Klebebandstück fixiert und während der Bestrahlung mittels eines Ventilators gekühlt. Die Temperatur betrug nach 5 min in 6 cm Abstand zur Lampe 33°C.

1.2.2 Bestimmung der Menge an sorbiertem Azid

1.2.2.1 FTIR- bzw. UV-Spektroskopie

UV-Spektroskopie

Die Extraktion des sorbierten Azids aus den PP-Filmen erfolgte durch Rühren der Proben für 64h in je 20 ml Acetonitril bei Raumtemperatur in Rundkolben. Der Inhalt jedes Kolben wurde in einen 25 ml-Meßkolben überführt, die Kolben gespült und auf 25 ml gefüllt. Wenn nötig, wurden die Proben 4:10 (oder 2:10) verdünnt, um im linearen Bereich der Eichkurven zu bleiben.

Die Eichkurven wurden für Konzentrationen von ca. 1×10^{-5} , ca. 2×10^{-5} , ca. 4×10^{-5} , ca. 6×10^{-5} und ca. 8×10^{-5} mol/l Azid in Acetonitril gemessen. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 270.5 nm. Die Eichkurven sind in diesem Bereich linear.

Eichkurve für A2:

$$\text{Konzentration [mol/l]} = (\text{Absorbance} - 0.0257) / 9222.5 \quad (R^2=0.9993)$$

Eichkurve für A6:

$$\text{Konzentration [mol/l]} = (\text{Absorbance} - 0.0722) / 19494 \quad (R^2=0.9965)$$

Eichkurve für A12:

$$\text{Konzentration [mol/l]} = (\text{Absorbance} - 0.0411) / 18398 \quad (R^2=0.9995)$$

1.2.2.2 Gravimetrie

Für die gravimetrischen Auswertungen wurden die Probekörper vor bzw. nach den verschiedenen Behandlungsstufen gewogen (auf einem mit der Unterseite nach oben auf der Waagschale plazierten 25 ml Becherglas).

Ein 1200 cm² Film in der Stärke von 0.01 cm wog 10.4955 g. Daraus konnte die Dichte des Filmes berechnet werden.

$$\text{Dichte des PP} = 10,4955 / (1200 \times 0,01) = 0,875 \text{ g/cm}^3$$

Die Berechnung der Azidkonzentration auf dem PP-Film vor dem Bestrahlen erfolgte mit Hilfe der Masse der Probe vor dem Tauchen im Azidbad (m_0 [g]) und nach dem Trocknen des Lösungsmittel (m_1 [g]) nach Gleichung 6.

Gleichung 6:

$$C_{AZ} = (m_1 - m_0) \times 10^6 / (MM \times m_0)$$

C_{AZ} C_{AZ} [μmol/g PP]

MM.....Molmasse [g/mol]

Da sich Teile der PP-Filme über diese Zeit in Toluol lösen, wurden Korrekturfaktoren bei Blindproben zwischen 10 und 240 min ermittelt. Für 1 min Tauchzeit wurde kein merkbarer Gewichtsverlust festgestellt (Gleichung 7).

Gleichung 7 (ab 10 min Tauchzeit bzw. Vorquellung in Toluol):

$$GV = 3.5714 \times TZ + 454.13 \quad (R^2=0.988)$$

GV.....Gewichtverlust des Films [10^{-5} g/g PP]

TZ.....Tauchzeit [min]

2. Einfluss verschiedener Parameter auf die Azidsorption

2.1 Einfluß von Kettenlänge, Tauchzeit und Konzentration der Azidlösung

Die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie (berechnete Indices) der ersten Versuchsreihe sind in Tabelle 23, FTIR- und gravimetrischen Daten der zweiten Versuchsreihe in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tabelle 23: Azid-Index I_{N3s} und Aryl-Index I_{CCs} bei A2, A6 und A12 in 0.1 und 0.01 molare Lösungen in Toluol

LK ^{*)} [mol/l]	Tauchzeit [min]	A2		A6		A12	
		I_{N3s}	I_{CCs}	I_{N3s}	I_{CCs}	I_{N3s}	I_{CCs}
0.1	10	0.62	0.23	2.25	0.41	1.23	0.21
	30	0.97	0.26	2.00	0.37	1.24	0.20
	120	0.90	0.26	1.64	0.29	1.32	0.23
0.01	10	0.16	0.03	0.31	0.06	0.20	0.04
	30	0.20	0.08	0.33	0.05	0.23	0.03
	120	0.20	0.06	0.25	0.03	0.21	0.03

^{*)} Azid-Lösungskonzentration

Tabelle 24: I_{N3s} und sorbierte Azidmenge in Abhängigkeit von der Tauchzeit (0.1 molare Lösungen in Toluol)

Tauchzeit [min]	A2		A6		A12	
	I_{N3s}	AK ^{*)} [µmol/g PP]	I_{N3s}	AK ^{*)} [µmol/g PP]	I_{N3s}	AK ^{*)} [µmol/g PP]
1	1.17	14.5	2.14	33.5	2.44	39.3
10	1.30	-	2.73	-	2.60	-
30	1.54	16.1	3.12	41.1	2.87	49.5
60	1.48	19.1	2.58	42.1	2.18	42.7
120	1.18	17.0	2.16	40.9	1.96	41.7

^{*)} Aminkonzentration

2.2 Einfluss der Vorquellung

Die Vorquellung wurde für 2 Stunden in Toluol bei 25°C und das Tauchen anschließend in 0.1 molaren Toluol-Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefaßt.

Tabelle 25: Azid-Indizes in Abhängigkeit von der Tauchzeit (0.1 molare Lösungen) mit Vorquellung

Azid	Tauchzeit [min]		
	10	30	120
A2	0.94	0.83	1.51
A6	1.62	2.09	3.14
A12	2.99	3.32	3.11

2.3 Einfluss des Lösungsmittels

FTIR- und gravimetrische Daten aus Aceton und Toluol sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Tabelle 26: I_{N3s} und sorbierte Menge bei 1 min Tauchzeit in 0.1 molaren Lösungen in Aceton und Toluol

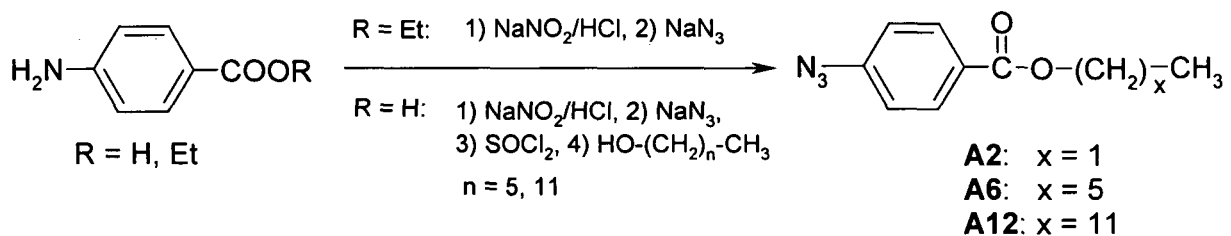
Lösungs- mittel	A2		A6		A12	
	I_{N3s}	AK ⁺) [$\mu\text{mol/g PP}$]	I_{N3s}	AK ⁺) [$\mu\text{mol/g PP}$]	I_{N3s}	AK ⁺) [$\mu\text{mol/g PP}$]
Aceton	0.94	16.8	2.17	46.5	2.15	49.6
Toluol	0.53	12.3	1.95	33.7	1.91	38.2

^{+) Aminkonzentration}

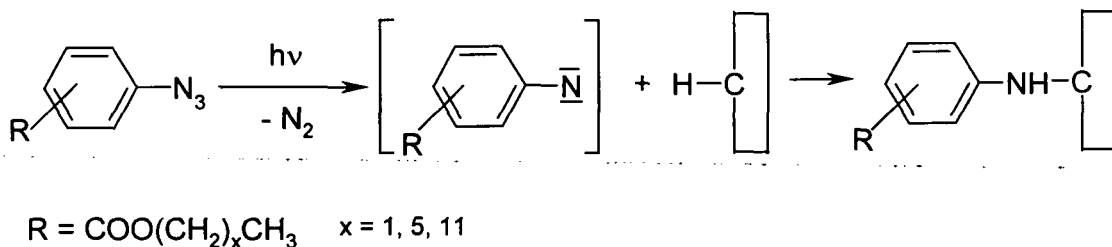
ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen einer Veränderung der Molekülstruktur von Arylaziden in Hinblick auf eine Erhöhung der Affinität zur PP-Oberfläche und der Löslichkeit in oberflächennahen Schichten und der Einfluß verschiedener Prozeßparameter auf das photochemische Pfropfen von PP untersucht.

Dazu wurden zunächst als Modellverbindungen 4-Azidobenzoessäureethylester (**A2**), 4-Azidobenzoessäurehexylester (**A6**) und 4-Azidobenzoessäuredodecylester (**A12**) hergestellt.



Arylazide zerfallen photolytisch in sehr reaktive Arylnitrene, die durch Insertion und Pseudoinserterion (H-Abstraktion und Rekombination) kovalent an das Polymerrückgrat gebunden werden können.



Die Modifizierung von PP-Folien erfolgte durch Tauchen in Lösungen der Modellverbindungen, anschließendes Trocknen unter schonenden Bedingungen (Lichtausschluß und niedrige Temperaturen, um die thermisch initiierte Bildung von Nitrenen zu verhindern) und Bestrahlung mit UV-Licht.

Die vor der Bestrahlung physikalisch gebundene Menge an Aziden wurde qualitativ mittels FTIR-Spektroskopie ermittelt, indem typische IR-Banden integriert und die

Quotienten aus der Bandenfläche und einer Referenz-Bande des PP berechnet wurden. Die Abweichungen der Einzelwerte der IR-Indices innerhalb einer Versuchsserie lagen, da die Azide während der Trocknungsphase bzw. im Tauchbad nur in die amorphen Bereiche der teilkristallinen Polymermatrix diffundieren, bei bis zu $\pm 5\%$. Die berechneten Azid-Indices I_{N_3s} (Mittelwerte aus bis zu 5 Messungen) wurden verwendet, um den Einfluss der Struktur der Azide (steigende Kettenlänge des Alkohols), der Konzentration der Azidlösung, der Tauchzeit in der Lösung und einer Vorquellung in Toluol auf die sorbierte Azidmenge zu untersuchen.

Zusätzlich lieferten gravimetrische Daten eine grobe quantitative Abschätzung der sorbierten Azidmenge. Eine exakte Quantifizierung war auf Grund der sehr geringen Gewichtszunahmen und eines gewissen Masseverlustes durch teilweises Lösen der PP Filme bei längeren Tauchzeiten nicht möglich. Versuche, die Menge an sorbiertem Azid durch Re-Extraktion und UV-Spektroskopie zu quantifizieren, scheiterten, da kein für die UV-Messungen geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, in dem das sorbierte Azid wieder vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Versuche, die Gesamtmenge an sorbiertem Azid aus dem mittels UV-Spektroskopie quantifizierten Anteil an oberflächlich anhaftendem reextrahierbarem Azid und dem mittels FTIR-Spektroskopie ermittelten Anteil an in der Matrix verbliebenem Azid zu berechnen, erwiesen sich als nicht zielführend, da zusätzlich zur inhomogenen Verteilung der Azide in der Matrix auch die an der Oberfläche haftenden Azidfilme nicht völlig gleichmäßig waren. Vor allem an den Randzonen der Probekörper wurden lokal höhere Konzentrationen gefunden. Diese Randzonen werden bei IR-Messungen nicht erfaßt, die dort vorhandenen größeren Mengen an Azid gehen aber bei der Extraktion sehr wohl in Lösung.

Um den Einfluß verschiedener Parameter auf die Azidsorption zu untersuchen, wurden 0.01 und 0.1 molare Lösungen der Azide in Toluol hergestellt, die Tauchzeiten zwischen 1 min und 120 min variiert und einige Proben für 2 Stunden in Toluol bei 25°C vorgequollen. In Hinblick auf geplante Modifizierungen mit polareren funktionellen Arylaziden, die in Toluol nur in relativ geringen Konzentrationen löslich sind, wurde auch die Eignung von Aceton als Azidlösungsmittel untersucht. Aus diesen Versuchen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- Eine Erhöhung der Lösungskonzentration führte erwartungsgemäß zu deutlich höheren Mengen an sorbiertem Azid.
- Bei einer Tauchzeit von 1 min wurden Anreicherungseffekte, die der Hydrophobierung der Azidstruktur zuzuschreiben sind, beobachtet. Im Vergleich zum relativ hydrophilen Azid **A2** wurden wesentlich größere Mengen der längerkettigen Azide adsorbiert (**A12>A6>>A2**).
- Bei zunehmender Tauchzeit stieg die Menge an sorbiertem Azid durch Diffusion der Azide in die Polymermatrix zuerst an, erreichte aber nach ca. 30 min ein Maximum. Die danach beobachtete Konzentrationsabnahme, die vor allem bei den längerkettigen Aziden sehr deutlich zu erkennen war, deutet auf parallel zur Diffusion ablaufende Desorptionsprozesse und ein partielles Lösen der mit Aziden angereicherten obersten Schichten der PP-Filme hin.
- Bei vorgequollenen Proben wurden ebenfalls Anreicherungseffekte beobachtet, wobei im Gegensatz zu den nicht vorgequollenen Filmen deutlichere Unterschiede zwischen **A6** und **A12** festgestellt wurden (**A12>>A6**). Längere Tauchzeiten führten zu keiner Konzentrationsabnahme, da durch eine raschere Diffusion in die aufgelockerte Polymermatrix Löse- und Desorptionsprozesse ausgeglichen werden konnten.
- Bei Verwendung von Aceton als Azidlösungsmittel wurden etwas höhere Mengen an Azid sorbiert und ähnliche Anreicherungseffekte festgestellt, jedoch deuteten relativ hohe Abweichungen der IR-Indices innerhalb einer Meßserie auf im Vergleich zu Toluol noch stärkere Inhomogenitäten bei der Filmbildung hin.

Der nach der Bestrahlung kovalent gebundene Anteil wurde mittels IR-Spektroskopie abgeschätzt. Da die Carbonylbande auf Grund einer starken Bandenverbreiterung für die Auswertung nicht herangezogen werden konnte, wurden der Aryl-Index vor der Bestrahlung (I_{CCs}) und der Aryl-Index nach der Bestrahlung (I_{CCi}) zur Berechnung der Pfropfausbeute herangezogen, wobei der bei unvollständiger Photolyse gefundene Restazid-Gehalt bei der Berechnung berücksichtigt wurde. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Real-time-FTIR-Spektroskopie verfolgt. Untersucht wurden der Einfluss der sorbierten Azidmenge und der Bestrahlungsintensität. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Bei relativ niedrigen Azidkonzentrationen lagen die Pfropfausbeuten bei 60-80%, hohe Konzentrationen an sorbiertem Azid führten aber zu großen Mengen an Restazid, da durch eine Überlappung der Absorption der modifizierten Filme mit der Azidabsorption in tiefere Lagen zu wenig Licht für eine vollständige Photolyse durchdringt.
- Eine Erhöhung der Bestrahlungsintensität beschleunigte die Photolyse, reduzierte die Menge an Restazid und erhöhte somit die Pfropfausbeute, bei sehr hohen Azidkonzentrationen konnte jedoch trotzdem kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Dies gelang erst in einem zweiten Bestrahlungsschritt nach Reduktion der Filterwirkung durch Entfernen oberflächlich anhaftender Nebenprodukte.
- Bei der Bestrahlung der aus Aceton erhaltenen Proben zeigten ungleichmäßige Verfärbungen über die gesamte Probenoberfläche, daß dieses Lösungsmittel auf Grund unzureichender Benetzung der PP-Oberfläche für dieses Modifizierungsverfahren ungeeignet ist.

Die Charakterisierung der modifizierten PP-Filme erfolgte mittels XPS, FTIR-Mikroskopie, TOF-SIMS und DSC. DSC-Messungen zur Bestimmung der Kristallinität der Proben zeigten eindeutig, dass die photolytische Pfropfung nicht nur in oberflächennahen Bereichen stattgefunden hatte, sondern daß es auch zu einer Bulkmodifizierung gekommen war. Zurückgeführt werden konnte dies auf die starke Quellwirkung von Toluol und Diffusion der Azide in die Polymermatrix während der langen Trocknungsphase. Eine Verkürzung der Trocknungszeit resultierte in einer Anreicherung der sorbierten Azide in oberflächennahen Bereichen der PP-Filme.

In einer abschließenden Versuchsreihe konnte mit Aceton/n-Hexan (9:1) ein Lösungsmittelgemisch gefunden werden, das gute Löseeigenschaften aufweist und PP für die Ausbildung homogener Azidfilme an der Oberfläche ausreichend gut benetzt. Trotz sehr hoher Azidkonzentrationen wurde fast vollständige Photolyse beobachtet. Die Pfropfausbeuten lagen zwischen 40 und 50%. DSC-Messungen zeigten, dass die Kristallinität nicht beeinflusst wurde.

MATERIAL, GERÄTE, ANALYSEN

Modifiziert wurden kommerzielle **PP-Klarsichthüllen** der Fa. Libro.

Für die **UV-Bestrahlung** der Polypropylenfolien wurden zwei Geräte eingesetzt:

- eine 150 Watt Hg-Hochdrucklampe TQ-150 der Fa. Heraeus ($\lambda = 200-600$ nm); Vorwärmzeit 15 min.
- ein Spot-Cure der Fa. EFO Novacure (Filter 250-450 nm) mit einer verstellbaren Bestrahlungsintensität.

Die tatsächliche **UV-Intensität** an der Oberfläche der Probe wurde mit einem High Energy UV Integrating Radiometer der Fa. Uvicure gemessen.

DSC (Differential Scanning Calorimetry) Messungen wurden mit einem DSC-50 der Fa. Shimadzu mit Aluminium-Tiegeln unter Stickstoff (50 ml/min) durchgeführt.

Temperaturprogramm und Einstellungen für DSC-Analysen:

- 1. dynamisches Segment: 25 bis 400°C, Heizrate 10°C/min
- 1. Isothermphase: 10 min bei 400°C
- 2. dynamisches Segment: 400 bis 25°C, Kühlrate 5°C/min
- 2. Isothermphase: 60 min bei 25°C
- 3. dynamisches Segment: 25 bis 400°C, Heizrate 10°C/min

Die Aufnahme der **FTIR-Spektren** erfolgte mit einem FTS-135 BIO RAD FT-IR Spektrometer in Transmission bzw. mit einer Mikro-ATR MKII Golden GateTM (single Reflection ATR System) der Fa. Specac (Kristallmaterial ZnSe bzw. Diamant, Eindringtiefe ca. 2.0 μm).

UV-Spektroskopie wurde mit einem U-2001 Spectrophotometer der Fa. Hitachi durchgeführt.

XPS-Messungen erfolgten mit einem ADES 400 angular-resolved photoelectron spectrometer der Fa. VG Scientific UK am Institut für Allgemeine Physik der TU-Wien (ao. Univ. Prof. Dr. W. Werner).

TOF-SIMS-Untersuchungen wurden von DI Martin Rosner im Istituto Trentino di Cultura (ITC-IRST), "Divisione Fisica-Chimica delle Superfici e Interfacce", Via Sommarive 18, I - 38050 Povo (Trento) mit dem Gerät TOF IV. der Fa. ION-TOF durchgeführt durchgeführt.

FTIR-Mikroskop-Aufnahmen wurden bei der Fa. Bruker (Fr. N. Johner) auf einem HYPERION 3000 (Array Detektors im FTIR-Mikroskop) mit folgende Einstellungen gemessen:

Meßzeit: ca. 2 min

Ortsauflösung: 4 μm

Objektiv: 15x

Spektrale Auflösung: 8 cm^{-1}

Dünnschichtchromatographie erfolgt auf Alugram Sil G/UV 254 – Platten der Fa. Macherey-Nagel (Detektion: Universal UV-Lampe der Fa. Camac bei 366 nm).

Die **Kontakwinkelmessungen** wurden auf einem Kontaktwinkel-Meßgerät G 10 der Fa. Krüss durchgeführt. Für die Messungen wurde ausschließlich destilliertes Wasser verwendet.

Der **Brechungsindex** vom Polypropylen wurde mit einem Refraktometer der Fa. Atago gemessen.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden auf einem Bruker AC-E-200 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Deuteriochloroform (CDCl_3) mit Tetramethylsilan als internem Standard verwendet.

Reagenzien und **Lösungsmittel** wurden in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt.

ABKÜRZUNGEN

A2	4-Azidobenzoesäureethylester
A6	4-Azidobenzoesäurehexylester
A12	4-Azidobenzoesäuredodecylester
I_{N3}	Fläche der N_3 -Bande / Fläche der CH_3 -Bande
I_{CO}	Fläche der $C=O$ -Bande / Fläche der CH_3 -Bande
I_{CC}	Fläche der $-C=C-$ Bande / Fläche der CH_3 -Bande
I_{N3s}, I_{CCs}	Indizes vor der Bestrahlung, nachdem das Lösungsmittel vollständig entfernt wurde
I_{N3i}, I_{Cci}	Indizes nach der Bestrahlung und nach den Entfernen von den Nebenprodukte (immobilisierter Zustand)
I	Bestrahlungsintensität [mW/cm^2]
R_{Az}	Restazid [%]
P	Pfropfausbeute [%]
AK	Aminkonzentration [$\mu mol/g$ PP]
TZ	Tauchzeit [min]

- ¹ Internet-Publikation; Verband Kunststoffherstellende Industrie, VKE-Wirtschaftskonferenz am 11.03.2003
- ² Decker, C.; Zahouily, K., „*Surface Modification of polyolefins by photografting of acrylic monomers*“; *Macromol. Symp.*; **1998**; 129, 99-108
- ³ Ranby, B., „*Surface modification of polymers by photoinitiated graft polymerization*“; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **1992**; 63, 55-67
- ⁴ Scriven, E.F.V.; Turnbull, K., „*Azides: their preparation and synthetic uses*“; *Chem. Rev.*; **1988**; 88(2), 297-368
- ⁵ Harmer, M.A., „*Photomodification of surfaces using heterocyclic Azides*“; *Langmuir*; **1991**; 7, 2010-2012
- ⁶ Ulbricht, M.; Hicke, H.-G., „*Photomodifizierung von Ultrafiltrationsmembranen, 1. Photochemische Modifizierung von Polyacrylnitril-Ultrafiltrationsmembranen mit Arylaziden*“; *Angew. Makromol. Chem.*; **1993**; 210, 69-95
- ⁷ Reiser, A.; Willets, F.W.; Terry, G.C.; Williams, V.; Marley, R., „*Photolysis of aromatic azides*“; *Trans. Faraday Soc.*; **1968**; 64(12), 3265-75
- ⁸ Ulbricht, M.; Hicke, H.-G., „*Photomodifizierung von Ultrafiltrationsmembranen, 2. Ultrafiltrationseigenschaften von mit Arylaziden photochemisch modifizierten Polyacrylnitril-Membranen*“; *Angew. Makromol. Chem.*; **1993**; 210, 97-117
- ⁹ Li, Y.Z.; Kirby, J.P.; George, M.W.; Poliakoff M.; Scguster, G.B., „*1,2-Didehydroazepines from the Photolysis of substituted aryl azides: analysis of their chemical and physical properties by time-resolved spectroscopic methods*“; **1988**; *J. Am. Soc.*; 110, 8092-98
- ¹⁰ Younger, C.G.; Bell, R.A., „*Photolysis of 3,4-Diamidophenyl Azides: Evidence for Azirine intermediates*“; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1992**; 1359-1361
- ¹¹ Reiser, A.; Leyshon, L.J.; Johnson, L., „*Effect of matrix rigidity on the reactions of aromatic nitrenes in polymers*“; *Trans. Faraday Soc.*; **1971**; 67, 2389-96
- ¹² Go, C.L.; Walter, H., „*Evolution of photooxidation products upon irradiation of phenyl azide in the presence of molecular oxygen*“; *J. Org. Chem.*; **1983**; 48(17), 2897-900
- ¹³ Yan, M.; Cai, S.X.; Wybourne, M.N.; Keana, J.F.W., „*Photochemical functionalization of polymer surfaces and the production of biomolecule-carrying micrometer-scale structures by deep-UV lithography using 4-substituted perfluorophenyl azides*“; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**; 115, 814-816

- 14 Yan, M.; John, F.W.; Karapetrov, G.; Sevrain, C.J.P.; Wybourne, M.N., "Methods for functionalizing and coating substrates and devices made according to the methods"; US 5830539; **1998**
- 15 Heiden, van der, A.P.; Koole, L.H., "Photochemical coupling of aryl azides to poly(ether urethane) surfaces: studies with a fluorescent model compound"; *Macromolecules*; **1996**; 29, 7012-7015
- 16 Sugawara, T.; Matsuda, T., "Photochemical surface derivatization of a peptide containing Arg-Gly-Asp (RGD)"; *J. Biomed. Mater. Res.*; **1995**; 29(9), 1047-52
- 17 Tseng, Y.C.; Park, K.; "Synthesis of photoreactive poly(ethylen glycol) and its application to the prevention of surface-induced platelet activation"; *J. Biomed. Mater. Res.* **1992**, 26(3), 373-91
- 18 Erdtmann, M.; Keller, R.; Baumann, H., "Photochemical immobilization of heparin, dermatan sulfate, dextran sulfate and endothelial cell surface heparan sulfate onto cellulose membranes for the preparation of athrombogenic and antithrombogenic polymers"; *Biomaterials*; **1994**; 15(13), 1043-48
- 19 Nennadal, A.; „Bulk- bzw. Oberflächenmodifizierung von Polymeren mit Arylaziden“; Dissertation am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe, TU-Wien **1998**
- 20 Knaus, S.; Nennadal, A.; "Surface modification of polypropylene: hydrophilic finishing with carbohydrates"; *Macromol. Symp.* **1998**, 127, 257-263
- 21 Froschauer, B.; "Photochemische Immobilisierung von sterisch gehinderten Aminen als Lichtschutzmittel an Polypropylenoberflächen"; Diplomarbeit am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe, TU-Wien **2000**
- 22 Knaus, S.; Nennadal, A.; Froschauer, B.; "Surface and bulk modification of polyolefins by functional aryl nitrenes as highly reactive intermediate"; *Macromol. Symp.* **2001**, 176, 223-232.
- 23 Colthup, N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy“; 2nd edition; Academic Press; **1975**
- 24 Socrates G., „Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts“; 2nd edition; John Wiley and Sons; **1994**
- 25 Beamson G.; Briggs, D.; „High resolution XPS of organic polymers, the Scienta ESCA300 Database“; John Wiley & Sons, **1992**, S. 56
- 26 Briggs D., Brown A., Vickerman J.C.; „Handbook of static secondary ion mass spectroscopy“; John Wiley&Sons; **1989**; S. 18-19

- ²⁷ Benz, W., „*Massenspektrometrie organischer Verbindungen*“; Akademische Verlagsgesellschaft; **1969**; S.184
- ²⁸ Spittler, G., „*Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*“; Verlag Chemie; **1966**; S. 282
- ²⁹ Kaisersberger, H. Möhler, *Netzsch-Jahrbücher für Wissenschaft und Praxis*, Band 1 DSC an Polymerwerkstoffen, **1991**
- ³⁰ Robinson, J.W., „*Practical Handbook of Spectroscopy*“; CPC Press Inc. ;**1991**; Seite 508
- ³¹ Carlowitz, B., Dr.-Ing., „*Kunststoff-Tabellen*“, 3. Auflage; Carl Hanser Verlag; **1986**; Seite 123
- ³² ASTM E 794 „*Melting temperature by Thermal Analysis*“
- ³³ Widmann G.; Riesen R., „*Thermoanalyse : Anwendungen, Begriffe, Methoden*“, 3. Auflage; Hüthig Buch Verlag Heidelberg; **1990**; Seiten 52-53
- ³⁴ Lamara, K.; Smalley, R.K.; „*3_H-azepines and related systems. Part 4. Preparation of 3_H-azepin-2-ones and 6_H-azepino[2,1-b]quiazolin-12-ones by photo-induced ring expansion of aryl azides*“; *Tetrahedron*, **1991**, 47, 12-13, 2277-2290.
- ³⁵ Wetzels, G.M.R.; Koole, L.H.; „*Photoimmobilisation of poly(N-vinylpyrrolidone) as a means to improve haemocompatibility of polyurethane biomaterials*“; *Biomaterials* **1999**, 20(20), 1879-87
- ³⁶ Pincock, J.A.; Pincock A.L.; Fox, M.A., „*Controlled oxidation of benzyl ethers on irradiated semiconductor powders*“; *Tetrahedron*, **1985**, 41, 19, 4107-4117

DI. **Karine Lisak**
1210 Wien, Trillergasse 4/2/56
karine.lisak@chello.at
Telefon: 01/270-31-27

KARINE LISAK

PERSÖNLICHE DATEN

- geboren am 03.03.1970 in Châlons-sur-Marne (Frankreich)
- französische Staatsbürgerschaft
- ledig

AUSBILDUNG

- 2000/2004 : **Technische Universität Wien**
Doktoratstudium am Institut für Angewandte Synthesechemie, Bereich Makromolekulare Chemie mit dem Thema „Funktionalisierung von Polypropylen – Einfluss von Struktur- und Prozessparametern auf die photochemische Immobilisierung von Arylaziden“
- 1991/1994 : **Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse** (*Hochschule für Chemie*), Frankreich
Technische Universität Wien, Auslandssemester (1993/1994)
Diplôme d'ingénieur Chimiste (*Dipl. Ing. für technische Chemie*)
- 1989/1991 : **Institut Universitaire de Technologie** (IUT), Frankreich
Diplôme Universitaire de Technologie (DUT) en Mesures Physiques, option Physico-chimie (*Diplom für Meßtechnik, Fachrichtung physikalische Chemie*)
- 1988/1989 : **Classe préparatoire Mathématiques Supérieures**, Frankreich
- 1985/1988 : **Lycée** (Oberstufe AHS), Frankreich
Baccalauréat C / mathématiques et physique (*Matura Fachrichtung Mathematik und Physik*)
- 1981/1985 : **Collège** (*Unterstufe AHS*), Frankreich
- 1976/1981 : **Ecole primaire** (*Volksschule*), Frankreich

PRAKTIKA, JOBS

- Juli-Okt. 1994: Institut für physikalische Chemie/Elektrochemie, **UNIVERSITÄT WIEN**
- April-Juni 1994: Labor für Forschung und Produktentwicklung, **OMV**, Wien-Schwechat
- Aug.-Sept. 1993: Forschungs- und Entwicklungsabteilung, **SPOLANA**, Neratovice bei Prag, Tschechien
- Juli 1992: Forschungs- und Entwicklungsabteilung, **HENKEL FRANCE**, Châlons/M, Frankreich
- Mai-Juni 1991: Abteilung Pharmakologie-Toxikologie des **CENTRE HOSPITALIER REGIONAL DE REIMS**, Frankreich

BERUFLICHE PRAXIS

- Jänner 2000 / Dez. 2004: Universitätsassistentin am Institut für Angewandte Synthesechemie, Bereich Makromolekulare Chemie, **TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN**
- Juni 1999 / Dez. 1999: Verantwortlich für Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung der Produktion, **Fa. ANGER & CO**, Korneuburg
- Mai 1998 / Mai 1999: Werkstofftechnik / Gruppe Hochleistungswerkstoffe-Thermophysik im **ÖSTERREICHISCHEN FORSCHUNGSZENTRUM SEIBERSDORF**, Seibersdorf
- März 1995 / Feb. 1998: Abt. Werkstoffzentrum, Österreichische Kabelwerke-**SIEMENS**, Wien

SPRACHKENNTNISSE

Deutsch, Englisch, Neugriechisch

HOBBY, INTERESSEN

Bogenschiessen, Reisen, Sprachen