

Abschlussbericht 2010

Grundlagenuntersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung von Metalloxid-Nanopartikeln

R. Hempelmann, M. Schmitt, S. Kuhn, H. Dozol, M. Wotocek,
Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes

Zuwendungsempfänger	Universität des Saarlandes
Projektleiter	Prof. Dr. Rolf Hempelmann
FKZ	13N9114
Laufzeit	01.10.06 bis 30.09.09
Personalmittel	353.182,67 €
Betriebsmittel	88.079,25 €
Investitionen	288.820,09 €
Zuwendung	749.400,00 €

Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse

ZnO-Nanopartikel, die als Halbleiter schon eine gewisse Fotoaktivität aufweisen, wurden durch Oberflächenfunktionalisierung mit diversen Fotoinitiator-Vorläufer-Molekülen (Mediatoren) zu effizienten nanopartikulären Fotoinitiatoren weiterentwickelt. Bei Verwendung von Carbonsäuren läuft unter UV-Bestrahlung die Photo-Kolbe-Reaktion ab. Die dabei entstehenden Primärradikale wurden mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) charakterisiert, ihre Folgeprodukte konnten mit Hilfe von Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GCMS) nachgewiesen werden. Die Primärradikale initiieren die Polymerisation der Binder. Die Kinetik der Polymerisation wurde mit in-situ Realzeit-FT-Raman-Spektroskopie untersucht, wobei eine selbstentwickelte neuartige Probenumgebung zum Einsatz kam. Die Polymerisation ist zunächst behindert (Inhibitor-Effekt), beschleunigt sich dann (Gel-Effekt) und verlangsamt sich schließlich (Glaseffekt); theoretisch lässt sich diese komplexe Polymerisationskinetik durch eine modifizierte Gompertz-Funktion quantitativ beschreiben. Die funktionalisierten Zinkoxide wurden zuerst in unpigmentierte und später auch in pigmentierte Acrylate eingearbeitet. Diese wurden dann mittels einer Probedruckmaschine auf Andruckmaterial aufgebracht und für Taktizitätsuntersuchungen in einer Labor-UV-Polymerisationsanlage ausgehärtet. Nach upscaling der Synthese der nanopartikulären Fotoinitiatoren in den Technikumsmaßstab konnten diese in kg-Mengen an die industriellen Projektpartner geliefert werden.

Aufgabenstellung

Strahlenhärtende Polymerisationstechniken, v.a. UV-Technologien, haben in den letzten Jahren eine rasante Aufwärtsentwicklung genommen. Sie sind besonders effiziente und ökonomische Methoden, denn aufgrund der spontanen Härtung kann sofort eine Weiterverarbeitung der Produkte erfolgen. Auch schlecht bedruckbare, nicht saugende Materialien, zum Beispiel Folien, können mit UV – Farben in hervorragender Weise bedruckt werden. Als besonderer Vorteil der UV–Technologien sei die Lösungsmittelfreiheit genannt.

Ein ernsthaftes Problem ist jedoch die mögliche Migration von organischen Fotoinitiatoren auf verpackte Produkte. Innerhalb des Verbundvorhabens "Nanocure" wurde deshalb seit dem 01. Oktober 2006 eine neue Klasse von modifizierten nanopartikulären Fotoinitiatoren und darauf basierender UV-härtbarer Druckfarben erforscht. Projektziele waren unter anderem eine deutlich verbesserte Effizienz in der Umsetzung der Strahlungsenergie, eine höhere Umweltverträglichkeit, gesundheitliche Unbedenklichkeit und Kosteneffizienz der Systeme. Neben der Modifizierung der Fotoinitiatoren werden auch die optimale Einarbeitung in Druckfarben und Lacken sowie die Verarbeitung in Druckmaschinen und die effiziente Härtung mit energieoptimierten UV-Strahlern untersucht.

Unser Bereich (Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes) führte das Teilvorhaben „Grundlagenuntersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung von Metalloxid-Nanopartikeln“ durch. Hierbei wurden systematische Synthesen von Nanopartikulärer Fotoinitiatoren durchgeführt. Dabei wurden die Zusammensetzungen und Modifizierungen variiert. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie, bevor sie in die Bindemittelsysteme eingebracht wurden. Weiterhin erfolgte die zeitaufgelöste und Realzeitmessung von unpigmentierten Bindemittelsystemen, wie sie in der Folge beschrieben wird. Durch die Möglichkeit der in-situ Bestrahlung innerhalb des Probenraumes eines Raman-Spektrometers war die Bindemittelhärtung direkt anhand der Abnahme der 1640 cm^{-1} Acrylsäuredoppelbindungsbande zu beobachten. Aufgrund der apparativen Bedingungen (Verwendung einer Blitzlichtlampe als Bestrahlungsquelle) war eine Härtung von Bindemittelsystemen ohne Initiator nicht möglich. Dies führte dazu, dass selbst langsam härtende Initiatoren untersucht werden konnten, die mit den üblichen Methoden, wie Andrucktests an kleinen Härtungsanlagen, nicht messbar sind. Das sogenannte Synthese-Upscaling gehörte ebenfalls zum Aufgabenumfang an der Universität des Saarlandes. Dazu wurde ein technisch geeignetes und kostenmäßig günstiges Verfahren für die Herstellung und Oberflächenmodifikation der nanopartikulären Fotoinitiatoren im kg-Maßstab entwickelt.

Stand der Technik

Bekannt ist, dass gebräuchliche Fotoinitiatoren für offset-Druckfarben, Lacke und Klebstoffe reaktive niedrigmolekulare Verbindungen mit einer Molmasse $M < 400$ sind. Beispiele sind Irgacure[®] 651, $\text{PhC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$, oder Darocur[®] 1173, $\text{PhC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. Durch UV-Bestrahlung wird die $\text{C}(\text{O})\text{-CR}_2$ - Bindung gespalten, und es entstehen Radikale, die die Polymerisation der Prepolymere in den Druckfarben-, Lack- oder Klebstoffformulierungen starten. In der Technik spricht man von der Härtung der Binder bzw. von der Trocknung der UV-Druckfarben. Während des Härtungsprozesses findet aber nur eine Umsetzung in der Größenordnung von 10 % des Fotoinitiators statt: *J.-P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications, Hanser Gardner Pubns, 1995.* Der verbliebene Anteil der Initiatormoleküle ist in der Lage, in der Matrix des gehärteten Systems (Druckfarbe, Lack oder Klebstoff) zu diffundieren oder zu migrieren.

Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität der Initiatormoleküle sind diese für den Menschen nicht unbedenklich; insofern geht von diesen Verbindungen, wenn sie aus den Druckfarben, Lacken oder Klebstoffen austreten, ein gesundheitliches Risiko aus. Diesbezüglich existieren entsprechende Stellungnahmen des Bundesinstitutes für Risikobewertung. Als Beispiel sei das Zitat genannt: "Lebensmittelverpackungen werden zur Information des Verbrauchers bedruckt. In den Druckfarben sind chemische Substanzen enthalten, die auf das Lebensmittel übergehen und verzehrt werden können. Dazu gehören auch die Photoinitiatoren. Sie werden eingesetzt, um die Druckfarbe innerhalb kürzester Zeit auszuhärten.", *Stellungnahme Nr. 028/2008 des BfR "Ersatz von Isopropylthioxanthon (ITX) in Druckfarben durch nicht bewertete Stoffe ist nicht sachgerecht"*, <http://www.bfr.bund.de/>, 2008. Die *Stellungnahme Nr. 044/2005 des BfR "Bestandteile von Druckfarben in Getränken aus Kartonverpackungen"*, <http://www.bfr.bund.de/>, 2005 zeigt, dass kommerzielle Fotoinitiatoren im Inneren von Lebensmittelverpackungen gefunden worden sind. Das ist ein riesengroßes Problem für den Druckmaschinenbau und die Druckfarbenhersteller.

Bis zum heutigen Zeitpunkt ist das Problem nicht gelöst. Zunächst wurde davon ausgegangen, dass nichtfragmentierende Initiatoren, Initiatoren der 2. Generation, wie das ITX, eine Alternative zu fragmentierenden Fotoinitiatoren seien, B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur*, Vol. 2, Vincentz, Coating Compendien, **2005**. Das hat sich aber in der Praxis nicht durchgesetzt. Nur begrenzt umgesetzt sind bisher die Lösungen, die die Fotoinitiatoren an organische Matrices anbinden DE69609854, DE60304035. Die Anbindung fotoaktiver Gruppen erfolgt dabei an komplexe organische Makromoleküle. Nachteilig ist dabei, dass diese häufig einen hohen Anteil an weiteren funktionellen Gruppen tragen, deren gesundheitliches Risiko nicht bekannt ist. Zum anderen dienen sie nur als unreaktive Träger, die die Beweglichkeit einschränken, aber dadurch auch Einfluss auf die Reaktivität haben, so dass ein erhöhter Anteil an notwendigen Initiator zu erwarten ist. Die Synthese derartiger Initiatoren ist aufwändig.

Es ist bekannt, dass es möglich ist durch Halbleiteroxide durch Bestrahlung chemische Reaktionen an deren Oberflächen zu bewirken. Die Photo-Kolbe-Reaktion ist die fundamentale Reaktion, die fotoangeregte Halbleiter mit Carbonsäuren durchführen. Sie wurde von B. Kraeutler, C. D. Jaeger, A. J. Bard erstmals beschrieben: *Direct Observation of Radical Intermediates in Photo-Kolbe Reaction - Heterogeneous Photocatalytic Radical Formation by Electron-Spin Resonance*, Journal of the American Chemical Society, 100, 4903-4905, **1978**. Die Elektronenfehlstelle des Halbleitermaterials (hier TiO_2) reagiert in diesem Fall mit einer der Dispersion zugesetzten Carbonsäure (hier Triphenylessigsäure) zu einem Carbonylradikal, welches durch Fragmentierung zu dem flüchtigen Produkt CO_2 und einem Radikal reagiert. Die Dimerisierung ist natürlich im Rahmen von Polymerisationen unerwünscht. B. Kraeutler, H. Reiche, A. J. Bard, R. G. Hocker, *Initiation of Free-Radical Polymerization by Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductor Powders*, Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 17, 535-538, **1979**, ist es auch gelungen eine radikalische Kettenreaktion in einer Eisessigdispersion von TiO_2 und Methyl-Methacrylat (MMA) zu initialisieren (vermutlich durch das intermediär entstandenen Methylradikal). Wenn jedoch unverdünntes wasserfreies Vinylacetat und wenig Eisessig in Gegenwart von dispergiertem TiO_2 bestrahlt wird, findet keine Polymerisation statt: D. Yang, X. Y. Ni, W. K. Chen, Z. Weng, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2008**, 195, 323.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Am Verbundprojekt Nanocure – neue Härtungsverfahren für Druckfarben, Lacke und Klebstoffe waren folgende Firmen und Institute beteiligt:

- Universität des Saarlandes
Physikalische Chemie
Campus B2 2
66123 Saarbrücken



- adphos Innovative Technologies GmbH
adphos Thermal Processing GmbH
Bruckmühler Str. 27
83052 Bruckmühl - Heufeld



- Zeller + Gmelin GmbH & Co KG
Schlossstraße 20
73054 Eislingen / Fils



- Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH
Campus D2 2
66123 Saarbrücken



- manroland AG
Mühlheimer Straße 341
63075 Offenbach am Main



Außerdem haben wir im Rahmen eines von uns erteilten Unterauftrags mit Prof. Dr. E. Roduner und Dr. H. Dilger vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart auf dem Gebiet der Elektronenspinresonanz kooperiert. Zur Unterstützung bei den mathematischen Aspekten der Polymerisationskinetik wurde Herr Prof. R. Schulze-Pillot-Ziemen der mathematischen Fakultät der Universität des Saarlandes als Kooperationspartner gewonnen.

Wissenschaftliche Ergebnisse:**Synthese, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung**

Es wurden systematische Arbeiten zur Synthese, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung hauptsächlich von ZnO-Nanopartikeln durchgeführt. Durch alkalische Fällung in Methanol und Ethanol gelingt es im präparativen Maßstab (in Mengen bis zu 20 g) ZnO mit Teilchengrößen zwischen 5 nm und 8 nm herzustellen. Die Größenbestimmung erfolgt über TEM und XRD-Linienform-Analyse.

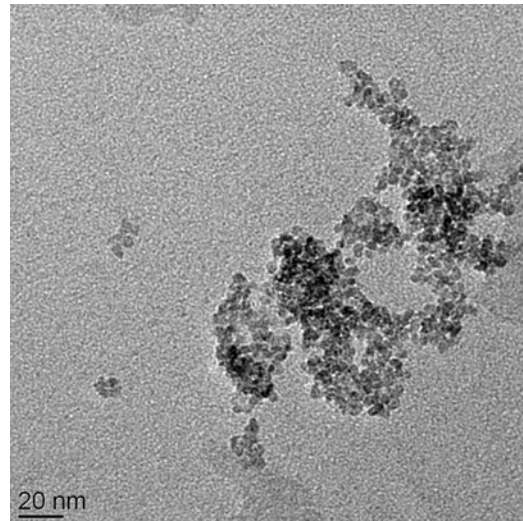


Abbildung 1: TEM-Aufnahme eines modifizierten Zinkoxides

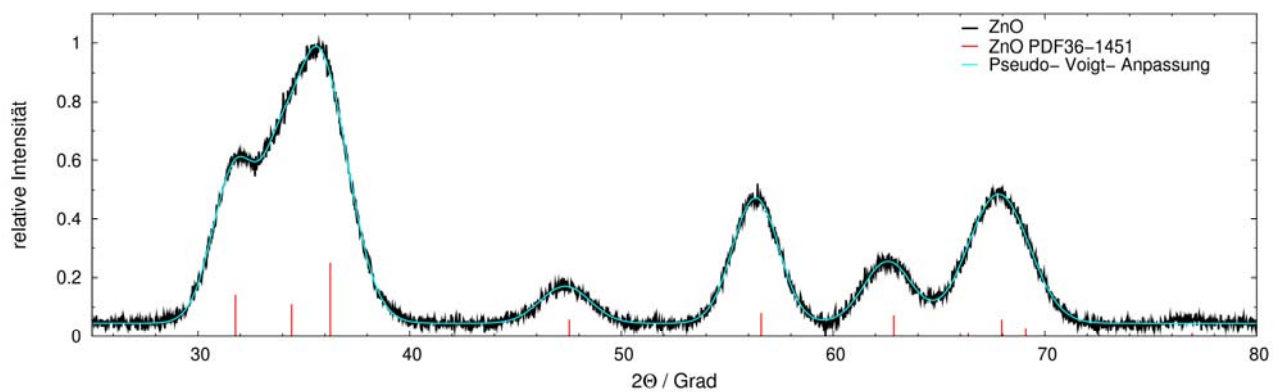


Abbildung 2: Diffraktogramm von modifizierten ZnO-Nanoteilchen.

Die ZnO-Partikel wurden mit unterschiedlichen organischen Säuren modifiziert. Man erhält hochviskose Pasten mit einem Gewichtsgehalt von 30-50% an modifiziertem Zinkoxid.