

Die Chemilumineszenz - Ihre Anwendung in der Konservierungsforschung bei der Untersuchung der Stabilität eines Triterpen-Naturharzes

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

im Fachgebiet Kunsttechnologie, Konservierung und Restaurierung
von Kunst- und Kulturgut
an der Hochschule für Bildende Künste Dresden

vorgelegt von

Andreas Buder
geboren am 21.11.1970 in Cottbus

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Christoph Herm, Hochschule der Bildenden Künste Dresden HFBK

Gutachter: 1. Prof. Dr. rer. nat. Christoph Herm
2. Prof. Dr. rer. nat. Henrik Schulz, Hochschule für Angewandte Wissenschaft und
Kunst HAWK Hildesheim/Holzminden/Göttingen
3. Prof. Dr. rer. nat. Heiner Siedel, Technische Universität Dresden

Tag der Einreichung der Dissertation:
09. Mai 2016

Tag der öffentlichen Verteidigung:
21. Januar 2017

“Die Welt der Zersetzungsreaktionen ist dividiert durch zwei.“
(Bertrand Roduit)

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an meine Referenten und Unterstützer Dr. Christoph Herm der Hochschule der Bildenden Künste Dresden HFBK und Dr. Henrik Schulz der Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst HAWK Hildesheim/Holzminden/ Göttingen, Fakultät Bauen und Erhalten.

Dank auch an Herrn Dr. Stefan Wuelfert der Berner Fachhochschule BFH, Hochschule der Künste Bern HKB für die wissenschaftlichen Anregungen, Diskussionen und seine moralische Unterstützung.

Dem Direktor der Hochschule der Künste Bern HKB, Herrn Dr. Thomas Beck danke ich für die Möglichkeit eines Sabbaticals, ohne das ich diese Arbeit nicht geschafft hätte. Zudem danke ich der Hochschule der Künste Bern HKB für die Bereitstellung der Infrastruktur im Kunsttechnologischen Labor des Fachbereichs Konservierung und Restaurierung.

Herrn Dr. Karl W. Krämer vom Departement für Chemie und Biologie der Universität Bern verdanke ich die Möglichkeit der Durchführung von ESR-Messungen innerhalb seiner Arbeitsgruppe und die Hilfe bei der Interpretation der Daten.

Herrn Marco Hartmann von der AKTS AG danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung der experimentellen Daten mit der AKTS-Software Thermokinetics.

Floria Segieth-Wuelfert danke ich für die vielen wertvollen Anmerkungen zum Text und für die gewährte Unterstützung.

Mein weiterer Dank richtet sich an:

Annelore Piccinelli
Bertrand Roduit
AKTS AG
TechnoArk 1
CH - 3960 Sidlers

Fabian Käser
ehemals
ACL Instruments AG
Industriestr. 11
CH - 3210 Kerzers

Brigitte Lienert
Berner Fachhochschule BFH
Hochschule der Künste Bern HKB
Fellerstrasse 27
CH - 3027 Bern

Ein ganz grosser Dank gilt natürlich meiner Familie, meiner Frau Kristina und meinen Kindern Martha und Peer, die mich auf sehr ermunternde Art und Weise bei diesem Projekt unterstützt haben.

Auch meinen Eltern danke ich für den unermüdlichen Rückhalt im Leben.

Zusammenfassung

In der Konservierungsforschung werden unterschiedlichste Materialien analysiert und auf ihre Stabilität hin geprüft, um gezielte Konservierungs- oder Restaurierungsmassnahmen durchzuführen und deren Nachhaltigkeit besser einschätzen zu können.

Die Chemilumineszenz - im Folgenden kurz CL - ist ein Phänomen, bei dem ein Elektron aus einem energetisch höher gelegenen Orbital in einen tiefer liegenden Zustand relaxiert und dabei seine Energie in Form von Photonen abgibt. Der angeregte Zustand wird durch eine chemische Reaktion verursacht.

Dieser Vorgang ist sehr spezifisch und tritt u.a. bei Oxidationsreaktionen auf. Durch Rekombination zweier Peroxide wird z.B. eine angeregte Carbonylverbindung erzeugt, die ihre Energie als Licht emittiert.

Dieser Zusammenhang zwischen der Oxidation organischer Substanzen und die Emission von Photonen bedingt die hier zentral gestellte Frage, ob die Chemilumineszenz als Methode zur Charakterisierung von Materialien, die in der Konservierungsforschung relevant sind, eingesetzt werden kann.

Innerhalb einer Forschungs Kooperation zwischen Departementen der Berner Fachhochschule BFH konnte ein Chemilumineszenz-Messgerät konstruiert, modifiziert und für diese Arbeit eingesetzt werden.

In der Arbeit wurde ein standardisiertes Messverfahren an verschiedenen Substanzen, wie z.B. Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan geprüft und die verschiedenen Einflüsse auf das Chemilumineszenz-Signal untersucht. Dabei konnten für das Messprinzip wichtige Daten, wie z.B. Präzision, Nachweis- und Bestimmungsgrenze erhoben werden.

Anhand der Stabilität von Dammar, einem Triterpen-Naturharz, konnte das Verfahren innerhalb der Arbeit, an einem komplexen Beispiel aus der Konservierungsforschung experimentell erprobt werden. Dabei wurden publizierte Resultate zum Oxidationsverhalten von Dammarharz teilweise verifiziert. Durch das spezifische Signal konnten die thermisch initiierten Reaktionen bei inerten und oxidativen Gas-Atmosphären dokumentiert werden. Die Ergebnisse wurden mit etablierten Methoden, wie z.B. DSC, TGA und ESR-Spektroskopie verglichen und Konsistenzen zu den Signalen erfasst.

Der in der Literatur diskutierte Einfluss von Stabilisatoren auf Dammarharz-Filme wurde an ungealterten und künstlich gealterten Proben mit der Chemilumineszenz untersucht. Dabei konnten ebenfalls in der Literatur empfohlene Formulierungen und Wirkungen bestimmter synergetischer Mischungen nachgewiesen und bestätigt werden.

Aus den ermittelten Daten der CL-Messungen liessen sich in einem Ausblick kinetische Berechnungen zu Aktivierungsparametern erstellen. Die ermittelten Parameter wurden zur Prognose von Reaktionsverläufen bei unterschiedlich simulierten Temperaturprofilen genutzt und machten eine Vorhersage zur Lebensdauer der Materialien möglich.

Neben der hohen Leistungsfähigkeit der Methode zeigte sich v.a. das hohe Potential der ermittelten Messdaten, v.a. in Bezug auf die Anwendung in der Modellfreien Kinetik.

Neben diesen Möglichkeiten wurden aber auch die Grenzen der Methode aufgezeigt. Diese sind einerseits durch die Besonderheit des Signals gegeben, welches mechanistisch bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt ist, andererseits liegen sie bei der Weiterverarbeitung der Messdaten durch thermokinetische Software. Hier wird deutlich, dass die Qualität der Berechnungen zu Reaktionsverläufen nur so gut ist, wie die zuvor erhobenen Daten und, dass erstellte Prognosen zur Stabilität eines Materials lediglich eine Vorstellung vermitteln können.

Abstract

During conservation studies different materials are analysed and tested for their solidity in order to be able to carry out precise conservation and restoration measures and to be able to assess their sustainability.

Chemiluminescence is a phenomenon in which an electron is relaxed from an energetically higher orbital into a lower situated condition while simultaneously releasing energy in the shape of photons. As a consequence the stimulated state is caused by a chemical reaction. This process is very specific and occurs during an oxidation reaction among other things. Through the recombination of two peroxides for example a stimulated carbonyl compound is generated which emits its energy as light.

This connection between the oxidation of organic substances and the emission of photons determines the main question, whether chemiluminescence can be used as a method for characterisation of materials which are relevant to the research of conservation.

As a result of a research project between departments of the Bern University of Applied Sciences BFH it was possible to construct a chemiluminescence measuring device and modify it in a way that it could be used for this work.

Within this experiment a standardised method of measurement was tested on different substances, for example adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan, and the different impacts on the chemiluminescence-signal investigated. Through this process important facts were determined for the concept of measurement, for example precision, proof- and definition perimeters.

Based on the solidity of dammar, a triterpene resin, the method could be experimentally verified within the test using a complex example from conservation research. Within that process published results about the oxidation properties of dammar resin were verified. Due to the specific signal, the thermally initiated responses in inert as well as oxidative gas atmospheres could be documented. The results were compared with established methods like DSC, TGA and ESR spectroscopy and the consistencies to the signals logged.

The already much discussed influence of stabilisers on dammar resin was tested on non-aged and artificially aged specimens using chemiluminescence. Through these previously suggested formulations, effects of certain synergistic composites were detected and confirmed.

Using the data from the chemiluminescence measurements kinetic calculations about activation parameters were compiled. The identified parameters were used for the prognosis of the course of reactions during differently simulated temperature profiles, making a prediction of the materials' life span possible.

Through these results not only the high performance ability of the method became apparent but also the potential of the determined measurement data, mainly in connection with the application within the model-free kinetic.

However, alongside these possibilities limitations of the method were revealed. These are partly caused by the characteristics of the signal which has yet to be mechanistically fully clarified. Simultaneously, further processing of the measurement data via thermokinetic software makes clear that the quality of the calculations of the reaction process is only as good as the quality of the initial data. This suggests the prognoses about the stability of the material only conveys a concept of their qualities.

Inhaltsverzeichnis

Begriffe, Abkürzungen und Symbole	11
Begriffe	11
Abkürzungen und Symbole	12
1 Einleitung	15
1.1 Motivation und Fragestellung	15
1.2 Struktur	16
2 Stand des Wissens.....	17
2.1 Lumineszenz	17
2.1.1 Allgemeine Betrachtung und Lumineszenzarten	17
2.2 Chemilumineszenz CL.....	19
2.2.1 Allgemeine Betrachtung	19
2.2.2 Deaktivierungsprozesse angeregter Zustände	23
2.2.3 Mechanismus bei der Oxidation	25
2.2.4 Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Peroxiden	30
2.3 Thermisch-oxidative Materialalterung.....	33
2.3.1 Stabilität, Materialalterung und Degradation	33
2.3.2 Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Kohlenwasserstoffen	35
2.3.3 Zusammensetzung und Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Triterpen-Naturharzen	37
2.4 Einfluss von Stabilisatoren	42
2.4.1 Wirkungsweise	43
2.4.2 Lichtschutzmittel	44
2.4.3 Antioxidantien	46
2.5 Thermoanalytische Methoden	49
2.5.1 Allgemeines	49
2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie DDK	50
2.5.3 Thermogravimetrie TG	50
2.6 Magnetische Resonanz Methode	52
2.6.1 Elektronenspinresonanz ESR.....	52
2.7 Konservierungsforschung.....	54
2.8 Zusammenfassung	56
3 Ein neuer thermoanalytischer Ansatz	57
3.1 Anwendung der Chemilumineszenz	57
3.2 Interpretation der Daten.....	57
3.2.1 Oxidations-Induktionszeit (OIT) und Oxidations-Onset-Temperatur/Zeit (OOT) ...	59
3.2.2 Kinetische Analyse durch Isokonversionelle Methoden	59
3.3 Zusammenfassung	63

4 Experimenteller Teil	64
4.1 Materialien	64
4.1.1 Modellsubstanz.....	64
4.1.2 Referenzsubstanzen.....	66
4.1.3 Triterpen-Naturharz Dammar	67
4.1.4 Stabilisatoren	68
4.1.5 Lösungsmittel	70
4.2 Instrumentierung.....	71
4.3 Präparation und Applikation	74
4.4 Experimente und Parameter.....	80
4.4.1 Messprofile	80
4.4.2 Prüfung der Präzision und Richtigkeit	84
4.4.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze	89
4.5 Zusammenfassung	90
5 Ergebnisse und Diskussion	93
5.1 Allgemeine Bemerkungen	93
5.2 Thermischer Zerfall von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan	93
5.2.1 Charakterisierung der CL-Emissionen.....	93
5.3 Thermisch-oxidativer Zerfall von Dipterocarpol und Oleanolsäure.....	98
5.3.1 Charakterisierung des Zerfall	98
5.4 Thermisch-oxidativer Zerfall von Dammar.....	101
5.4.1 Charakterisierung der CL-Emission.....	101
5.4.2 Vergleich mit DSC-Messungen	108
5.4.3 TGA-Messungen zur Sauerstoffaufnahme	110
5.4.4 Spektrometer mit Bandpassfilter	112
5.4.5 CL-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten	113
5.4.6 Vergleich mit Elektronenspinresonanz (ESR)	116
5.4.7 Einfluss von Stabilisatoren	119
5.4.8 Beschleunigte Licht-Alterung von Dammarharz-Proben	127
5.5 Zusammenfassung	137
5.6. Zusammenfassung der Experimente.....	141
6 Zusätzliche Experimente und Ausblick.....	144
6.1 Methodenentwicklung und Normung	144
6.2 Ermittlung reaktionskinetischer Daten mit modellfreier Kinetik.....	145
6.2.1 Aktivierungsparameter.....	145
6.2.2 Lebensdauerprognostik	152
6.3 Bedeutung für die Konservierungsforschung	157
Bibliografie.....	160
Literatur	160
Internetseiten	175
Forschungsprojekte	176

Abbildungsnachweise.....	177
Anhang	179
Geräte-, Software- und Materialliste.....	179
Lebenslauf	181
Versicherung	182

Begriffe, Abkürzungen und Symbole

Begriffe

An dieser Stelle werden ausgewählte Begriffe, die im folgenden Text wiederkehrend gebraucht werden, kurz erläutert.

Alterung

meint einen Prozess, der im Verlauf der Zeit wahrnehmbare Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Werkstoffs hervorruft (DIN 50035:2012-09 2012); (IUPAC Recommendations 1996). In der Regel sind diese vor allem im Makro-Bereich zu beobachten.

Autoxidation

ist eine Oxidation, bei der die sekundären Zwischenprodukte die Reaktionsrate beschleunigen (IUPAC Recommendations 1996). Sie ist ein Grund für das Altern von Materialien durch Luftsauerstoff.

Degradation

ist ein Vorgang chemischer Veränderungen, die zur Zersetzung bzw. Zerlegung von Verbindungen und damit zum Verlust von Materialeigenschaften und Funktion führen können (IUPAC Recommendations 1996). In der Regel sind diese vor allem im Mikro-Bereich zu beobachten.

Kinetik

Die Kinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen (Reaktionskinetik) oder physikalisch-chemischer Vorgänge. Dabei wird unterschieden zwischen Mikrokinetik (Blick auf den Ablauf einer chemischen Reaktion) und Makrokinetik (Einfluss von makroskopischen Vorgängen), die auch zur Prognose des Verhaltens eines beschriebenen Systems dient.

Konservierungsforschung

Die moderne Konservierungsforschung greift spezifische Fragestellungen von Konservatoren und Restauratoren auf. Sie beschäftigt sich mit der Untersuchung und Analyse von Materialien aus dem Bereich der Erhaltung von Kunst und Kulturgut. Unter anderem geht es um den Aufbau von Referenzsammlungen, die Charakterisierung der Alterung bzw. Degradation von historischen Materialien aber auch von modernen Konservierungshilfsstoffen sowie um die Möglichkeiten der Stabilisierung.

Modellfreie Kinetik

Bei der modellfreien Kinetik wird die Aktivierungsenergie E_a geschätzt, ohne dass ein bestimmtes Modell zugrunde liegt. Sie ist eine Isokonversions- bzw. Isoumsatz-Methode zur Berechnung der wirksamen Aktivierungsenergie E_a als Funktion des Umsatzes α .

Stabilität

bedeutet die Fähigkeit, Materialeigenschaften über einen bestimmten Zeitraum beizubehalten (IUPAC Recommendations 1996). Physikalisch-chemische Stabilität ist dabei die thermodynamische und kinetische Stabilität eines Systems, insbesondere einer chemischen Verbindung.

Abkürzungen und Symbole

Alphabetische Liste der im Text verwendeten Abkürzungen und Symbole.

Kürzel	Bedeutung	Einheit
A	Präexponentieller Faktor	
α	Umsatzgrad	
$[A]$	Polymerkonzentration	
Abb.	Abbildung	
AKTS	Advanced Kinetics and Technology Solutions	
APCI-MS	Atmospheric Pressure Chemical Ionization- Mass Spectrometry	
ASCII	American Standard Code for Information Interchange	
ASTM	Standardisierungsorganisation (engl.: American Society for Testing and Materials)	
B_0	Externes Magnetfeld (ESR)	
β	Heizrate	K/min
$[B^*]$	Konzentration an Hydroperoxiden	
BFH	Berner Fachhochschule	
bspw.	beispielsweise	
bzw.	beziehungsweise	
Brutto	Gesamtgewicht (Tara + Netto)	
c	Lichtgeschwindigkeit (299.792.458 m/s)	m/s
c	Stoffmengenkonzentration	mol/l
CAS	Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe (engl.: Chemical Abstracts Service)	
CEN	Europäisches Komitee für Normung (Comité Européen de Normalisation)	
ΔE	Energiedifferenz	
ΔG	Gibbs-Energie (freie Enthalpie)	kJ/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
CL	Chemilumineszenz	cts/s/mg cts/s
d	Schichtdicke	
DCM	Dichlormethan	
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry DSC)	
DIN	Deutsches Institut für Normung	
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse	
DSC	Differential Scanning Calorimetry	
DTA	Differenzial-Thermoanalyse	
DT-MS	Direct Temperature- Resolved- Mass Spectrometry	
E	Energie	
$E_{\text{photon}} = h\nu$	Energie eines Photons	
E	Extinktion	
E_a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
ε	Extinktionskoeffizient	
engl.	englisch	
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	
ESR	Elektronenspinresonanz (engl.: Electron Spin Resonance)	
et al.	Entsprechung für u.a. (und andere)	
F	Fluoreszenz	
$f(\alpha)$	Differentielle Umwandlungsfunktion (Umsatzfunktion)	
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	
FSP	Forschungsschwerpunkt	
g_e	Landé-Faktor (g -Wert)	
GALDI-MS	Graphite- Assisted Laser Desorption/Ionization- Mass Spectrometry	
GC-MS	Gas- Chromatography- Mass Spectrometry	
ggf.	gegebenenfalls	
Gl.	Gleichung	

Kürzel	Bedeutung	Einheit
GPC	Gel- Permeations- Chromatography	
°C	Grad Celsius	
>	Grösser als	
<	Kleiner als	
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js)	Js
h	Stunden (engl.: hour)	
HALS	Lichtschutzmittel (engl.: Hindered Amine Light Stabilizers)	
HAS	Antioxidantien (engl.: Hindered Amine Stabilizers)	
HKB	Hochschule der Künste Bern	
HOMO	Höchstes, besetztes Molekülorbital	
HPLC-MS	High Performance Liquid Chromatography- Mass Spectrometry	
HTPB	Hydroxyl-terminiertes Polybutadien	
I_{CL}	CL-Intensität	cts/s/mg cts/s
I_{max}	Emissionsmaximum	
IC	Internal Conversion	
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry	
IR	Infrarot	
ISC	Intersystem Crossing	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
K	Kelvin	
k	Wellenzahl	cm^{-1}
k	Stossfaktor	
k	Geschwindigkeitskonstante	
$k(T)$	Umsatzfunktion	
λ	Wellenlänge	nm
lat.	lateinisch	
LCD	Flüssigkristallanzeige (engl.: Liquid Crystal Display)	
LDK	Lebensdauerklassen	
LM	Lösungsmittel	
LUMO	Niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital	
MALDI-MS	Matrix- Assisted Laser Desorption/Ionization- Mass Spectrometry	
μ_B	Bohr'sche Magneton ($0,92740154 \cdot 10^{-23}$ J/T)	J/T
n	Anzahl Messungen	
N-Atome	Stickstoff-Atome	
$n \rightarrow \pi^*$	Anregung eines n-Orbitals	
Netto	Reingewicht der Probe (Netto = Brutto – Tara)	
ν	Frequenz des elektromagnetischen Feld	Hz
OOT	Oxidations-Onset-Temperatur	
OT	Onset-Time	
OIT	Oxidation-Induktionszeit	
P	Phosphoreszenz	
%	Prozent	
PCM	Digitaler Betriebsmodus (engl.: Photon Counting Mode)	
PMT	Photomultiplier (engl.: Photomultiplier Tube)	
R	allgemeine Gaskonstante ($8.314459 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	J/molK
ROO	Peroxide	
ROOH	Hydroperoxide	
RSD	Relative Standardabweichung	
s.	siehe	
S_1	Singulett-Zustand	
σ, s	Standardabweichung	
SNV	Schweizer Normen Vereinigung	
SR	Schwingungsrelaxation	
T_1	Triplett-Zustand	
θ	Kooperativer Faktor	
Tab.	Tabelle	

Kürzel	Bedeutung	Einheit
Tara	Tiegelgewicht (Tara = Brutto – Netto)	
TCP/IP	Netzwerkprotokoll (engl.: Transmission Control Protocol/Internet Protocol)	
TCM	Trichlormethan (Chloroform)	
TGA	Thermogravimetrische Analyse (Thermogravimetrie TG)	
THF	Tetrahydrofuran	
TMA	Thermomechanische Analyse	
T	Temperatur	°C
T_g	Glasübergangstemperatur	°C
T_{pm}	Peaktemperatur	°C
T_{max}	Temperatur beim Erreichen des Maximum (Peak)	°C
t	Zeit	s, min
t_{max}	Zeit bis zum Erreichen des Maximum (Peak)	s, min
u.a.	unter anderem	
u.U.	unter Umständen	
UV	Ultraviolett Strahlung	
UV-B	Mittlere Ultraviolettstrahlung (315-280 nm)	
Φ	Quantenausbeute	
VIS	Visuelles Spektrum des sichtbaren Lichts	
v. Chr.	vor Christus	
vgl.	vergleiche	
$\bar{x}$	Mittelwert	
x_{BG}	Bestimmungsgrenze	
x_{NG}	Nachweisgrenze	
z.B.	zum Beispiel	

1 Einleitung

1.1 Motivation und Fragestellung

Die Arbeit an einem entwickelten 'rudimentären' Prototypen zur Messung von Chemilumineszenz-Emissionen, der bis heute im Kunsttechnologischen Labor der Hochschule der Künste Bern HKB im Einsatz ist, förderte das Interesse an dieser Methode. Das empirische Herangehen, die anwendungsbezogenen Versuche bzw. Forschungsarbeiten und die gemeinsame Faszination am Phänomen, motivierten eine kleine interdisziplinäre Arbeitsgruppe zwischen Departementen der Berner Fachhochschule BFH. Die Ausgangslage bildeten erste Versuche an kunsttechnologisch relevanten Materialien und deren erfolgversprechenden Ergebnisse.

Die resultierenden grundsätzlichen Fragestellungen definieren sich in vier verschiedene Punkte der folgenden Arbeit:

1. Ist die Validierung des CL-Messgerätes mit Hilfe eines einfachen Modellsystems möglich?
2. Gibt es eine Konsistenz der CL-Messungen mit anderen Methoden?
3. Ist die Übertragung auf komplexe und nicht normierte Systeme aus der Konservierungsforschung möglich?
4. Können die Ergebnisse innerhalb der Konservierungsforschung, z.B. für die Lebensdauerprognostik genutzt werden?

Die erste Frage der Validierung bezieht sich auf eine zweite Gerätegeneration, die von der Firma ACL Instruments AG marktauglich angeboten wird und im Kunsttechnologischen Labor der HKB installiert ist. Bisher allerdings hat noch keine Methodenvvalidierung stattgefunden, z.B. die Möglichkeit einer Kalibrierung des Geräts.

Konkret stellt sich die Frage, ob über eine geeignete Modells substanz Charakteristiken, wie die Präzision und die Nachweis- und Bestimmungsgrenze im Rahmen einer Validierung bestimmt und bewertet werden können.

In diesem Zusammenhang steht auch die zweite Frage, nämlich nach der Konsistenz mit anderen analytischen Methoden.

Speziell sollen an dieser Stelle thermoanalytische Verfahren, wie die Differential Scanning Calorimetry (DSC) und die Thermogravimetrische Analyse (TGA) auf mögliche Übereinstimmungen geprüft werden, da hier eine methodische Nähe besteht.

Ein direkter Zusammenhang mit dem Ursprung der Chemilumineszenz könnte ausserdem über die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) hergestellt werden.

Qualifizierte und damit überprüfbare Untersuchungen an Materialien aus der Konservierungsforschung sind heute etablierte Praxis. Die Ergebnisse haben Einfluss auf die Konservierungsforschung selbst aber auch auf konzeptionelle Entscheidungen beim Erhalt von Kunstwerken. Umso wichtiger ist die präzise und wissenschaftliche Absicherung der Ergebnisse solcher Untersuchungen. Vor diesem Hintergrund wurde in den letzten Jahren die Degradationschemie unterschiedlicher Stoffklassen in der Konservierungsforschung systematisch und mit modernster Analytik untersucht. Auch die Triterpen-Naturharze standen aufgrund ihrer immer wiederkehrenden Anwendung als Gemäldeessenz-Firnis im Fokus. Neben den Zusammensetzungen der Harze wurden vor allem auch deren Oxidationsverhalten und Zerfallskinetik untersucht. So wurden Radikalkonzentrationen mit Elektronenspinresonanz und Oxidationsgrade mit Infrarotspektroskopie sowie Laser-Desorption/Ionisations-Verfahren beurteilt.

Allerdings fehlen bislang Versuche, die nachweisbaren Veränderungen systematisch mittels thermischer Analytik zu untersuchen. Dabei ist die fundamentale Frage, ob die Methode der Chemilumineszenz eine Charakterisierung von solch komplexen Stoffgemischen heterogener Zusammensetzung zulässt.

Daran schliesst sich weiter die Frage an nach der Wirksamkeit von Stabilisatoren und der Möglichkeit einer effizienten Durchführung von Alterungstest, die von CL-Messungen begleitet werden. Am Beispiel der Stabilität eines Triterpen-Naturharzes, versucht die Arbeit, die Methode auf ihre Anwendbarkeit und auf ihren Mehrwert gegenüber anderen, v.a. thermoanalytischen Methoden hin zu prüfen.

So könnte die Chemilumineszenz eine Art 'Indikator' für Zerfallsreaktionen darstellen und aufwendige simulierte Alterungskampagnen bzw. Feldversuche begleiten oder schon im Vorfeld modifizieren und abstützen.

In einem Ausblick bleibt die abschliessende Frage, inwieweit sich moderne isokonversionelle Methoden zur kinetischen Simulation auf der Grundlage von Chemilumineszenz-Daten besser eignen als herkömmliche Modellierungen auf der Basis kalorimetrisch gewonnener Daten (z.B. DSC).

Im positiven Fall ergeben sich breite Einsatzmöglichkeiten. Durch den Vergleich von Oxidationsverhalten und kinetischer Parameter könnten Materialien in Hinsicht auf ihre Stabilität besser eingeschätzt werden.

Durch eine nachweisbare Stabilisierung und entsprechende Formulierung oder Auswahl von z.B. Naturharz-Firnissen, liessen sich Eingriffe in Malschichtoberflächen von Gemälden und daraus resultierende teilweise unkontrollierbare Nebenwirkungen an Kunstwerken minimieren.

1.2 Struktur

Der einleitend ausgewiesene Bedarf, die offenen Fragen und die Möglichkeit, Oxidationsreaktionen mit einer in der Konservierungsforschung neuen Methode zu charakterisieren, definierten den Forschungsumfang und die weitere Struktur der vorliegenden Arbeit:

Kapitel 2 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der Lumineszenz. Schwerpunkt ist hier die Betrachtung von Mechanismus und Kinetik der Chemilumineszenz-Reaktionen. Dabei wird der Bezug zur thermisch-oxidativen Materialalterung und der Einfluss von Stabilisatoren hergestellt. Zuletzt werden Vergleichsmethoden dokumentiert, die eine Konsistenz zur CL erlauben.

In Kapitel 3 wird die Chemilumineszenz als Untersuchungsmethode von Oxidationsreaktionen beschrieben und die Nutzbarmachung der Resultate erläutert.

Im experimentellen Teil von Kapitel 4 werden die untersuchten Materialien, der Geräteaufbau und die Gerätekonfiguration, die Präparation und die Parameter der Experimente beschrieben. Zudem wird ein standardisiertes Messverfahren vorgeschlagen und dessen Reproduzierbarkeit überprüft.

Kapitel 5 diskutiert und interpretiert die Ergebnisse der Experimente.

Kapitel 6 zieht die Schlussfolgerungen aus den Experimenten und gibt über die Ermittlung reaktionskinetischer Daten einen Ausblick für die moderne Konservierungsforschung.

2 Stand des Wissens

2.1 Lumineszenz

2.1.1 Allgemeine Betrachtung und Lumineszenzarten

Das Phänomen der **Lumineszenz** (lat. *luminare* 'erhellen, erleuchten' und lat. *lumen* 'Licht') wurde in der Geschichte der Menschheit schon früh beobachtet.

So geht aus chinesischen Aufzeichnungen aus der Zeit um 1500 v. Chr. hervor, dass Erscheinungen, die wir heute als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bezeichnen, beobachtet wurden. Das wissenschaftliche Interesse auf diesem Gebiet begann dagegen erst ab dem 16. Jahrhundert und so wurde erst 1888 der Begriff Lumineszenz, durch den Physiker E.E.G. Wiedemann (1852-1928) geprägt. Er bezeichnete es als 'Leuchtphänomene', die sich ohne wesentliche Temperaturerhöhung vollziehen lassen (Gerlach 2009).

Eine Definition des Begriffs, wie sie am Anfang des 20. Jahrhunderts üblich war, gibt H. Lehmann (1875-1917): „Es ist bekannt, dass fast alle Körper unter dem Einfluss gewisser physikalischer Vorgänge selbstleuchtend werden, welche Erscheinungen man nach E. Wiedemann mit dem Sammelnamen 'Lumineszenz' bezeichnet. Lumineszenz ist eine besondere Art von 'Energietransformation' sie kann sehr verschiedene Ursachen haben ...“ (Lehmann 1913).

Grundsätzlich versteht man unter Lumineszenz die Emission von Lichtquanten bei photophysikalischen Prozessen. Wenn ein Elektron durch einen ausreichenden Energiebetrag angeregt wird, ohne dass sich der Spin des Elektrons ändert, kann die aufgenommene Energie schrittweise wieder abgegeben werden. Neben der Wärmestrahlung kann es so auch zu einer Lumineszenz kommen, also zur Emission von Lichtquanten gemäss den Regeln der Molekülorbital-Theorie (Wöhrle et al. 1998).

Je nach Anregung der Elektronen, die mechanisch, elektrisch, chemisch oder thermisch motiviert sein kann, unterscheidet man verschiedene Arten der Lumineszenz. Tabelle 1 gibt dazu eine unvollständige Übersicht (Wöhrle et al. 1998):

Art der Lumineszenz	Anregungsenergie	Beispiel
Elektrolumineszenz	Elektrischer Strom	Leuchtdioden
Photolumineszenz	Photonen	Fluoreszenz und Phosphoreszenz
Tribolumineszenz	Reibung	Zuckerkristalle
Thermolumineszenz	Wärme	Fluorit
Biolumineszenz	Chemische Reaktion in Organismen	Luciferin
Chemilumineszenz	Chemische Reaktion	Luminol

Tab. 1: Einteilung der Lumineszenz nach Art der Anregungsenergie (Wöhrle et al. 1998).

Im sogenannten Jablonski-Diagramm (s. Abb. 3) können all diese photophysikalischen Prozesse zusammengefasst werden, da die Unterscheidung nur durch die Art der Anregungsenergie erfolgt.

Der Effekt der **Elektrolumineszenz** wurde erstmals von H. Round (1881-1966) 1907 beobachtet und damals als 'Round-Effekt' bezeichnet. G. Destriau (1903-1960) wies im Jahr 1936 an Zinksulfid-Pulver ebenfalls ein Leuchten nach und verwendete dafür den Begriff der Elektrolumineszenz. Dabei wird ein Festkörper durch Anlegen eines elektrischen Fel-

des bzw. einer elektrischen Spannung zur Emission von Licht angeregt. Einsatzmöglichkeiten sind vor allem bei Hintergrundbeleuchtungen für Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu finden (Krasnov 2003).

Bei der **Photolumineszenz** wird der energetisch höhere Zustand der Elektronen durch die Absorption von Licht erreicht. **Fluoreszenz** und **Phosphoreszenz** sind typische Phänomene der Photolumineszenz. N. Monardes (1493-1588) berichtete 1575 über Erscheinungen der Fluoreszenz, ohne sie jedoch genauer erklären zu können (Förster 1982).

Bei beiden Phänomenen werden die Elektronen aus einem Singulett-Grundzustand heraus angeregt. Kommt es zu keiner Spinumkehr, spricht man von Fluoreszenz, kommt es zu einer Spinumkehr und damit zum Wechsel in den Triplett-Zustand, kommt es zum sogenannten Nachleuchten und der typischen Phosphoreszenz.

Durch Schwingungsrelaxationen der Elektronen ist die Energie des emittierten Photons grundsätzlich geringer als die des absorbierten Photons (Stokes'sche Regel). G.G. Stokes (1819-1903) unterschied erstmals zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Geiger/Scheel 1926).

Der Begriff der **Tribolumineszenz** umschreibt die 'kalte Lichtemission' bei starker mechanischer Beanspruchung von Festkörpern.

Das Besondere der Tribolumineszenz ist die Art der Anregung, die hier ausschliesslich auf mechanischer Energie beruht.

Die Beobachtung der Lichtemission geht wahrscheinlich auf F. Bacon (1561-1626) im Jahr 1605 zurück. Den Begriff prägte erst 1888 der Physiker E. Wiedemann bei der Beschreibung von Glühphänomenen in den damaligen Steinschleifereien (Trautz 1910).

Die Entdeckung der **Thermolumineszenz** wird R. Boyle (1627-1692) 1663 zugeschrieben. Er entdeckte die Tatsache, dass Festkörper beim Erhitzen zuvor im Kristallgitter gespeicherte Energie abgeben können. Seine Experimente machte er mit dem Mineral Diamant, welches die nötige Energie in metastabilen Zuständen gespeichert hat (Newton Harvey 1957).

Die **Biolumineszenz** ist eine Form der Chemilumineszenz, bei der freiwerdende Energie in Form von Licht emittiert wird. Sie basiert auf chemischen Prozessen in biologischen Systemen, die durch Enzyme katalysiert werden.

Erste Beobachtungen dürften bis Aristoteles (384-322 v. Chr.) zurückreichen, der von leuchtenden Tieren, Pflanzen und Pilzen berichtet (Newton Harvey 1957).

Eines der bekanntesten Beispiele ist ein Käfer aus der Familie der Leuchtkäfer (*Lampyris noctiluca*). Hier wird die elektromagnetische Strahlung durch die Oxidation von Luciferin mit molekularem Sauerstoff erzeugt, katalysiert durch die Anwesenheit des Enzyms Luciferase (Wöhrle et al. 1998).

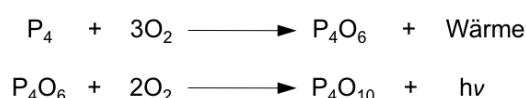
2.2 Chemilumineszenz CL

2.2.1 Allgemeine Betrachtung

Die **Chemilumineszenz** beruht auf der Emission von Lichtquanten (Photonen) durch elektrisch angeregte Moleküle, die als metastabile Zwischenstufen auftreten können. Die Photonen sind dabei als Quanten elektromagnetischer Energie bei einer bestimmten Frequenz der Energie $E = h\nu$ (h : Planck'sche Konstante, ν : Frequenz der Strahlung) definiert (Wöhrle et al. 1998). Die folgenden kommentierten Literaturbeispiele sind in chronologischer Reihung.

Zwar gibt es zu verschiedenen lumineszierenden Phänomenen frühere Beobachtungen, die erste dokumentierte 'künstliche' Chemilumineszenz stammt aber aus dem Jahr 1669. Der Hamburger Alchemist und Apotheker H.H. Brand (1630-1692) entdeckte durch Zufall das Leuchten von Phosphordämpfen bei der Oxidation mit Luftsauerstoff. Er stellte die These auf, dass sich im menschlichen Urin Gold befinde und reduzierte das Phosphat zu Phosphor. Bei der anschliessenden Oxidation kam es zur beschriebenen Leuchterscheinung der Phosphatdämpfe. Die Phosphor-Chemilumineszenz fand als 'Mitscherlich Probe' (Mitscherlich 1794-1863) Eingang in die forensische Chemie (Wöhrle et al. 1998).

Der weisse Phosphor wird zunächst unter Wärmefreisetzung zu Phosphortrioxid oxidiert. Die Chemilumineszenz tritt anschliessend bei der Weiterreaktion zu Phosphorpentoxid auf, wobei Licht im grünen (460-600 nm) und blauen (350-450 nm) Bereich freigesetzt wird (Wöhrle et al. 1998).



Da dies die erste beschriebene Chemilumineszenz-Reaktion ist, gilt Brand als der Entdecker der Chemilumineszenz (Wöhrle et al. 1998).

1877 entdeckte der polnische Chemiker L.B. Radziszewski (1838-1914) bei Versuchen mit Lophin, in alkalischer Lösung unter Beteiligung von Luftsauerstoff, die erste 'künstliche' organische Chemilumineszenz (Radziszewski 1877).

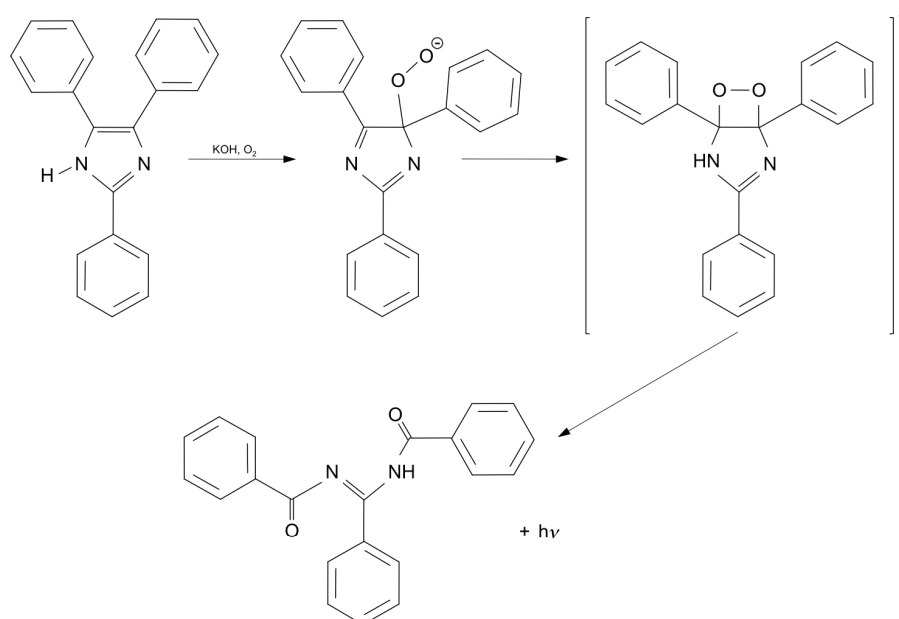


Abb. 1: Oxidation und Chemilumineszenz von Lophin (Gundermann 1968).

Das cyclische Peroxid (Abb. 1) ist dabei ein typisches CL-Zwischenprodukt und zeigt beim Zerfall ein Emissionsmaximum bei 490 nm (Gundermann 1968).

Die Chemilumineszenz von Luminol wurde 1928 vom deutschen Chemiker H.O. Albrecht erstmals dokumentiert und beschrieben. Die Lichtemission (Emissionsmaximum bei 425 nm) von Luminol wird durch Peroxide in alkalischer Lösung ausgelöst. Diese Oxidationsreaktion erfolgt nur sehr langsam, entsprechend ist die Lichtausbeute sehr gering und kann mit Katalysatoren beschleunigt werden. Diese Katalysatoren sind z.B. Eisenkomplexe die schon in sehr geringen Konzentrationen wirken und zu einer blauen Lichtemission führen. Von Albrecht stammt auch ein erster Vorschlag zum Mechanismus der Chemilumineszenz-Reaktion (Gundermann 1968).

Die Reaktion in Abbildung 2 zeigt einen verkürzten Ausschnitt, wobei das Luminol als Ausgangsstoff auftritt. Bei der Reaktion entsteht das Dianion der Aminophthalsäure im angeregten Zustand und die Lichtemission entsteht beim Übergang vom Singulett in den Singulett-Grundzustand. Dabei ist der Schlüsselschritt eine elektrocyclische Rearomatisierung. Ein genauer Mechanismus wurde u.a. von Merényi et al. (1990) aufgestellt.

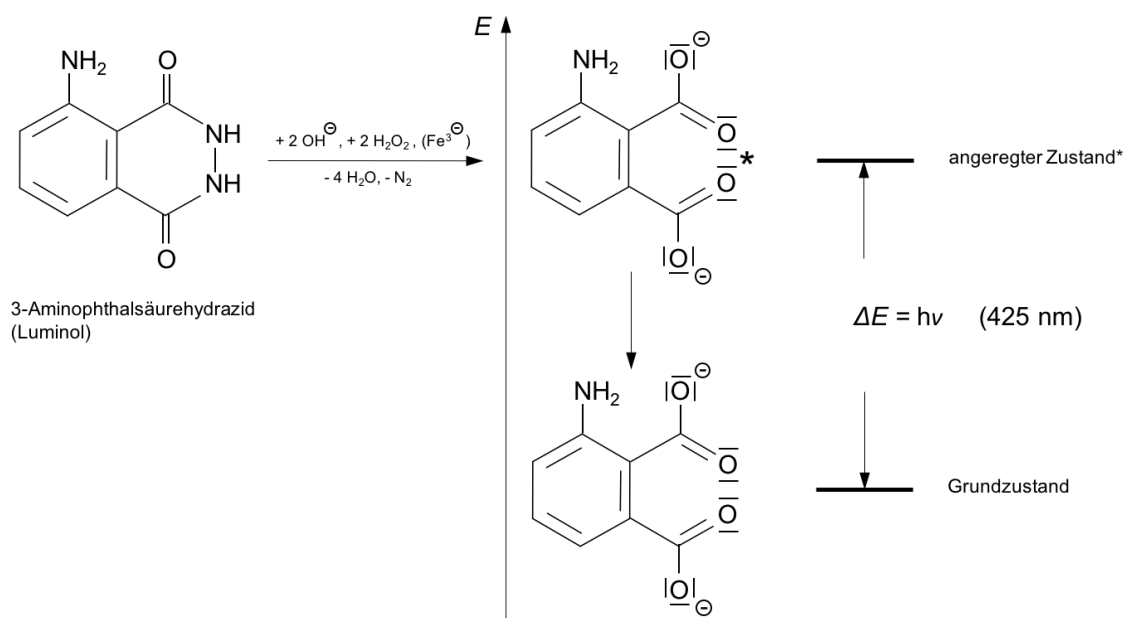


Abb. 2: Chemilumineszenz-Reaktion von Luminol zum angeregten 3-Aminophthalsäure-Dianion (Wöhrlé et al. 1998).

Aus der Erkenntnis heraus, dass Hämin ebenfalls eine gute katalytische Wirkung zeigt, wurde die Reaktion mit Luminol- H_2O_2 -Hämin-Komplexen 1937 von W. Specht zu einem analytischen Nachweis bei der Identifikation von Blut in der Kriminalistik eingeführt (Wöhrlé et al. 1998).

Ashby (1961) wendet die Chemilumineszenz-Methode erstmals bei der Untersuchung von Oxidationsreaktionen an Polypropylen an und berichtet von Lumineszenzreaktionen beim Erhitzen in oxidativer Atmosphäre. Er zeigt, dass die Intensität stark von der Temperatur, der Sauerstoffkonzentration, dem Oxidationsgrad sowie von anderen Verbindungen, wie z.B. auch Alterungsschutzmittel, abhängig ist. Ashby war einer der ersten, der dadurch die Methode als Möglichkeit sah, die Stabilität von Polymeren in Beziehung zu deren Lumineszenz zu setzen.

Die Untersuchungen von Ashby wurden von Schard und Russel (1964a/b) auf verschiedene andere Polymere erweitert. Sie zeigten, dass die Polymere mit der grösseren Anzahl tertiärer Kohlenstoffatome auch die höheren Lumineszenz-Intensitäten aufwiesen.

Mendenhall (1977) zeigt erstmals das grosse Potential der Chemilumineszenz-Methode als analytische Strategie bei der Charakterisierung und Beschreibung der Kinetik von Autoxidationsreaktionen. Er weist darauf hin, dass die Methode für mechanistische Studien wie auch zur Qualitätskontrolle von Industrieprodukten anwendbar sei und viele physikalische Eigenschaften mit der Lichtemission korrelierbar und auf diese Weise charakterisierbar seien.

Kelly et al. (1979) dokumentieren den Einsatz der Chemilumineszenz-Methode bei der Untersuchung der Nutzungsdauer von Papierproben. Sie zeigen die Anwendung der Methode mit entsprechenden kinetischen Modellierungen bei Raumtemperatur bis maximal 100 °C.

Gakkaishi (1987) zeigt ebenfalls das hohe Anwendungspotential und die Empfindlichkeit der CL-Methode bei der Untersuchung von Autoxidationsreaktionen. Er zeigt die Abhängigkeit des CL-Signals von der Substrat-Konzentration und verschiedenen Lösungsmittelsystemen. Er weist zudem auf die hohe Komplexität der damit verbundenen Daten-Interpretation hin.

Seine 1977 publizierten Ergebnisse greift Mendenhall (1990) nochmals auf und postuliert, dass die CL-Emission sowohl von der Oberfläche als auch aus dem Inneren des angeregten Substrats stammt und proportional der Probenmenge erscheint. Auch wenn mechanistische Einzelheiten der Analyse noch nicht völlig geklärt sind, befürwortet er die Anwendung vor allem für Leute, die mit der 'wirklichen Welt' zu tun haben.

Billingham et al. (1991, 1997) zeigen, dass die Emission der Chemilumineszenz proportional zum Peroxidzerfall erscheint. Sie weisen aber in ihrer Studie ebenfalls nach, dass nicht alle Spezies in der Lage sind, CL-Emissionen zu provozieren und diskutieren die Kinetik erster und zweiter Ordnung an Polypropylen.

Experimente mit Antioxidantien bestätigen, dass die Emission eine Folge von Rekombinationsreaktionen von Radikalen ist.

Forsström et al. (1993) haben die Methode für die thermisch-oxidative Degradation von Elastomeren eingesetzt. Sie haben die Stabilisierung von OH-terminiertem Polybutadien, die Chemilumineszenz von latexbeschichtetem Papier und gecoateten Cellulosefasern sowie die Thermooxidation von Naturkautschukvulkanisaten charakterisiert und beschrieben.

CL-Emissionen während der Oxidation von Polymeren werden z.B. von Ashby (1961) auch als Oxylumineszenz und von Belyakov et al. (2004) als Oxychemilumineszenz bezeichnet.

Jacobson et al. (2004) untersuchen den Einsatz der Chemilumineszenz-Methode bei Polyolefinen. Sie zeigen, dass die Methode bei der Untersuchung des Oxidationsverhaltens entscheidende Vorteile, wie z.B. die überaus hohe Empfindlichkeit, besitzt.

Grundsätzlich aber sind sie der Meinung, dass der Mechanismus der Chemilumineszenz-Emission geklärt werden müsse, um eine grössere Akzeptanz der Methode zu erreichen. Strlic und Kolar (2005) greifen die Ergebnisse von Kelly et al. (1979) auf und untersuchen die Reaktion von möglichen Zwischenprodukten, die für die Lichtemission in Cellulose verantwortlich gemacht werden können.

Bohn und Käser (2008a) untersuchten die Zersetzungsreaktionen von HTPB-gebundenen Treibstoffen mit Chemilumineszenz. Sie konnten bei den stabilisierten Materialien über berechnete kinetische Parameter die Langzeitstabilität der Treibladungen charakterisieren. Mittlerweile wird die Methode der CL in diesem Bereich standardmässig bei der Untersuchung von Zersetzungsreaktionen eingesetzt (Celina et al. 2006).

Santoso (2011) weist in seiner Dissertationsschrift ebenfalls das grosse Potential der CL-Methode bei der Charakterisierung der Kinetik von Elastomeren nach. Über die Bestimmung der OIT-Werte ermittelt er die Stabilität von Polymeren und versucht mit den Ergebnissen eine Lebensdauervorhersage.

Methodische Untersuchungen an kunsttechnologisch relevanten Materialien sind in der Literatur nur vereinzelt zu finden und meist, wie bei Santoso (2011) und Abrusci et al. (2007) anders kontextualisiert. Die folgenden kommentierten Literaturbeispiele geben einen kurzen Überblick und sind chronologisch geordnet:

Daniels (1984) beschreibt in seiner Publikation den sogenannten 'Russel Effekt'. Dieses Phänomen, welches auf W.J. Russel (1830-1909) zurückgeht, wurde von ihm selbst zum Nachweis von Peroxiden angewendet. Daniels sieht die Anwendung u.a. bei der Überprüfung von Konservierungsmethoden.

Eine der ersten Anwendungen der CL bei der Untersuchung kunsttechnologisch relevanter Materialien ist von Larson et al. (1991) dokumentiert. Sie untersuchten unter anderem natürliche Harze, Wachse, trocknende Öle und proteinische Materialien auf die CL-Emission. Zwar weisen sie auf das multiplexe Potential der Methode hin, verwenden es jedoch in ihren Untersuchungen ausschliesslich zur Identifikation.

Derrick et al. (1994) stellen in ihrer Publikation neue analytische Methoden vor, die im Bereich der Konservierungsforschung Anwendungspotential aufzeigen. Unter anderem widmen sie ein Kapitel der CL und weisen auf die Möglichkeit der Untersuchung von Oxidationsprozessen und der Lebensdauerprognostik hin.

Im Projekt 'Papyrus' wird erstmals ausführlich zwischen 2001 und 2004 die Degradation und Stabilisierungsmöglichkeiten von Cellulose-Materialien u.a. mit Hilfe der Chemilumineszenz untersucht. Dabei wird festgestellt, dass Messungen in Stickstoff- und Sauerstoff-Atmosphäre wichtige Erkenntnisse über den Mechanismus des Cellulose-Abbaus geben können, z.B. über die Oxidation der entstehenden Abbauprodukte (Strlic/Kolar 2005).

Seit 2005 wird an der Berner Fachhochschule BFH und speziell an der Hochschule der Künste Bern HKB thematisch am Phänomen der Chemilumineszenz geforscht. Im Zuge der Forschungsarbeiten zeigte sich, dass die Charakterisierung von Langzeit-Oxidationsreaktionen mit konventionellen Analysemethoden nur unzureichend erfolgen kann. Da zu

diesem Zeitpunkt aber keine empfindlichen kommerziellen Analysegeräte zur Verfügung standen, wurde ein einfaches Gerät innerhalb einer interdisziplinären Forschungs Kooperation zwischen der HKB (Forschungsschwerpunkt FSP Materialität in Kunst und Kultur) und dem Departement Technik und Informatik der BFH (BFH-TI), FSP Produktion und Verfahren konstruiert und gebaut. Dieser erste Prototyp erwies sich als äusserst nützlich und geeignet (Forschungsprojekt: Baumberger/Käser 2008); (Käser 2009).

In Kooperation mit der AKTS AG, Siders, konnte zudem erstmals mit den gewonnenen Daten der Chemilumineszenz die Lebenserwartung von organischen Materialien präzise berechnet und vorausgesagt werden (Käser/Roduit 2008).

Als direktes Resultat des Forschungsprojektes wurde im Mai 2008 die Firma ACL Instruments AG als Spin-off der BFH gegründet, welche die zweite Gerätegeneration optimieren und erweitern sollte (Forschungsprojekt: Käser/Baumberger 2009).

Begleitet wurde das gesamte Vorhaben von kleineren Forschungsprojekten, die vor allem die Anwendung des entwickelten Prototyps zum Inhalt hatten (Forschungsprojekte: Buder/Wuelfert 2008, 2009, 2014); (Buder 2008).

Abrusci et al. (2007) haben den hydrolytischen Abbau von Gelatine-Proben mit Chemilumineszenz untersucht. Sie zeigen, dass die Methode dazu genutzt werden kann, die Biodegradation durch den Einfluss von Pilzen zu quantifizieren.

Rychlý et al. (2014a) haben 50 verschiedene Kunststoffe, die in verschiedenen Bereichen innerhalb von Kunstsammlungen Relevanz haben, mit Hilfe der CL zu charakterisieren versucht. Dieses 'ResinKit' wurde im POPART-Projekt (Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections) definiert. Dabei haben sie die unterschiedlichen Kunststoffe in drei verschiedene Gruppen je nach CL-Intensität unterteilt:

- a) starke Chemilumineszenz: z.B. Polypropylen und Polyethylen
- b) mittlere Chemilumineszenz: z.B. Polystyrol und Polyester
- c) schwache Chemilumineszenz: z.B. Polymethylmethacrylat und Cellulose

Aus diesen Gruppen der CL-Messungen und aus Ergebnissen von TGA-Analysen haben sie anschliessend eine Rangfolge nach Stabilität der Kunststoffe erstellt.

2.2.2 Deaktivierungsprozesse angeregter Zustände

Sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz sind Formen der Lumineszenz, die bei der spontanen Emission als strahlende Deaktivierungsprozesse beobachtet werden können. Folglich ist die Emission von sichtbarem Licht bei der Chemilumineszenz eine chemisch angeregte Fluoreszenz. Chemische Reaktionen können demnach Chemilumineszenz hervorrufen, wenn sich

- entweder fluoreszierende Produkte bilden,
- oder fluoreszierende Verbindungen als Sensibilisatoren zugegen sind, dann als sogenannte sensibilisierte Chemilumineszenz bezeichnet (Breitmaier 2007).

In den meisten Fällen erfolgt die Energieabgabe jedoch durch eine Beschleunigung der Molekülbewegung und somit durch eine Erhöhung der Temperatur. Wenn allerdings keine

geeigneten Schwingungszustände vorhanden sind und es zur Anregung durch Absorption eines Photons kommt, so spricht man von **Fluoreszenz**; wenn sich dagegen der Spin des Elektrons ändert, von **Phosphoreszenz**.

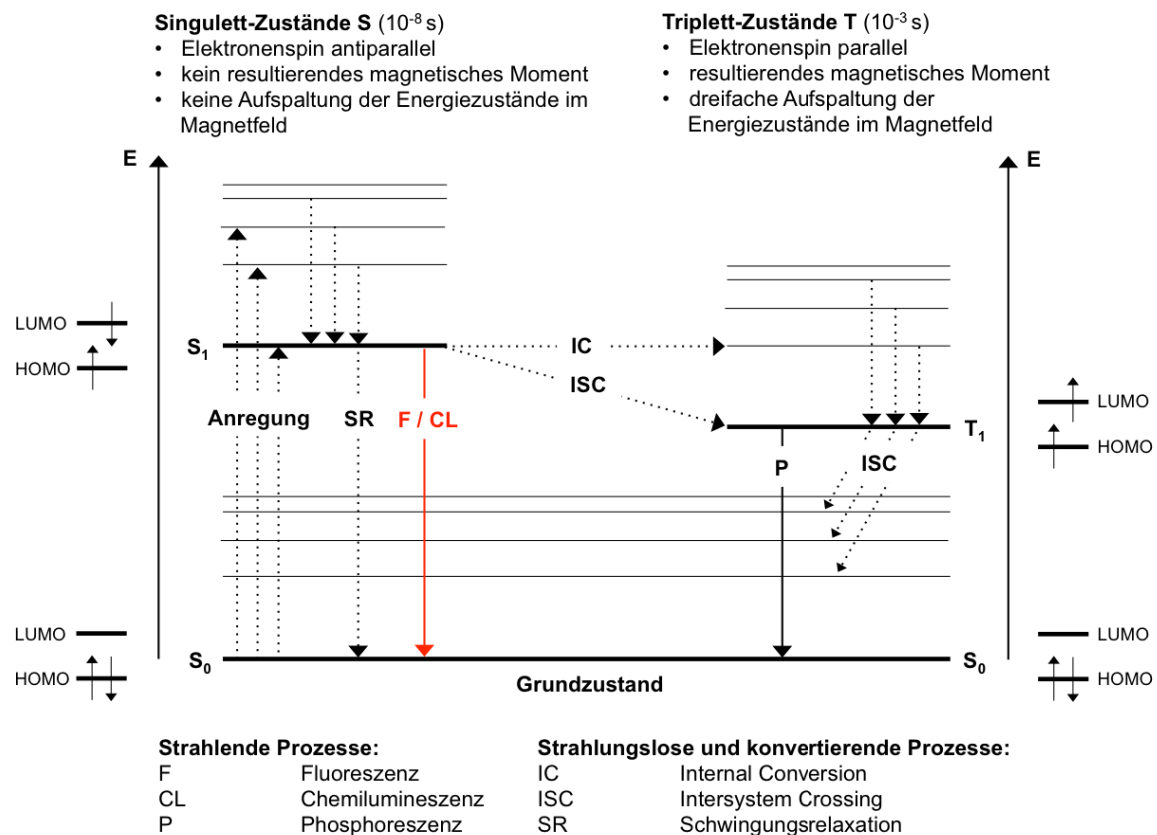


Abb. 3: Jablonski-Therm schema mit Anregungszuständen und Desaktivierungsmöglichkeiten der Valenzelektronen (Wöhrle et al. 1998).

Dabei werden die beiden Orbitale, das höchste besetzte Molekülorbital HOMO (S_0) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital LUMO (S_1), auch als Grenzorbitale bezeichnet und spielen im **Jablonski-Therm schema** (vgl. Abb. 3) bei allen photophysikalischen Prozessen eine entscheidende Rolle (Wöhrle et al. 1998).

Im Grundzustand haben die Bindungselektronen der Molekülorbitale einen antiparallelen Spin. Durch die Anregung wird dieser Zustand meist nicht geändert und es kommt zu Singulett-Zuständen, die ausserordentlich kurzlebig sind und innerhalb einer Dauer von 10^{-8} s abklingen. In seltenen Fällen kommt es auch zu Übergängen von Singulett zu Triplet-Zuständen mit drei Energieniveaus und parallelem Spin. Der wesentliche Unterschied zur Fluoreszenz ist ein sogenanntes 'Nachleuchten', das heisst die Elektronen verweilen in der Dauer von 10^{-3} s und es kommt auch nach der Anregung zum Leuchten.

Wie bei der Fluoreszenz sollte bei der Chemilumineszenz die Gesamtreaktion über den elektronisch angeregten Übergangszustand verlaufen und der bevorzugte Deaktivierungsprozess die Photonenemission sein und nicht strahlungslose Schwingungs- bzw. Rotationsprozesse (Wöhrle et al. 1998).

Der Unterschied ist die Art der Anregungsenergie, die nicht durch Absorption eines Photons, sondern durch Energie einer exothermen chemischen Reaktion erfolgt. Dabei durchläuft die **Chemilumineszenz** drei Schritte:

- Bildung einer energiereichen Zwischenstufe,
- Reaktion dieser Zwischenstufe zu einer elektronen-angeregten Verbindung und
- Übergang der angeregten Verbindung in ihren Grundzustand unter Emission sichtbaren Lichts (Wöhrle et al. 1998).

Zwischenstufen sind z.B. Radikale, 1.2-Dioxetane und andere cyclische Peroxide. Die energiereichen Zwischenstufen reagieren zu Molekülen wie Carbonylverbindungen, Sauerstoff (Singulett) oder Kohlendioxid ab. Die dabei freigesetzte Energie versetzt diese Moleküle in einen angeregten Zustand.

Der verursachte Übergang bei Carbonylverbindungen resultiert aus der Anregung eines Elektrons zu einem unbesetzten antibindenden Orbital der Carbonylgruppe (Wöhrle et al. 1998).

$n \rightarrow \pi^*$ Übergang

Gl. 1

Die dabei mögliche Emission eines Photons erfolgt praktisch immer aus dem niedrigsten angeregten Zustand (S_1 , T_1 , LUMO) in den bevorzugten Grundzustand und folgt so der 'Kasha-Regel'; jedoch auch hier sind Ausnahmen möglich. Die Multiplizität ändert sich demnach nicht, da in der Regel strahlungslose Prozesse (vgl. Tab. 2) wie Rotations-, Schwingungs- und Translationsrelaxation vor der Lumineszenz (strahlende Deaktivierung) stattfinden (Wöhrle et al. 1998).

Deaktivierungsvorgänge	Reaktionen	
Strahlungslose Deaktivierung	A + B AC + B AB γ BA AB	molekulare Dissoziation chemische Reaktion mit anderen Spezies intra- und intermolekularer Energietransfer Isomerisierungen 'Quenchen'
Strahlende Deaktivierung	AB + $h\nu$	

Tab. 2: Mögliche Deaktivierungsprozesse von angeregten Elektronen (Santoso 2011).

Aus diesem Grund ist die Wellenlänge der Chemilumineszenz-Emissionsbande nieder-energetischer als die tiefste Anregungsabsorptionsbande. Daraus resultiert, dass die emittierte Strahlung immer eine geringere Energie besitzt als die Energie, die für die Anregung aufgebracht werden muss. Diese Wellenlängendifferenz wird auch als 'Stokes-Verschiebung' oder Rotverschiebung bezeichnet, da sie immer zu längeren Wellenlängen hin passiert (Wöhrle et al. 1998).

2.2.3 Mechanismus bei der Oxidation

Der Mechanismus der Chemilumineszenz ist von verschiedenen Autoren diskutiert worden, ohne aber bisher zu einem gültigen Resultat zu kommen (Ilie/Senetscu 2009; Käser/Roduit 2008; Jacobson et al. 2004; Fearon et al. 2004; Garcia-Campana et al. 2002; u.a.). Eine gemeinsame Hypothese ist, dass die Intensität des emittierten Lichts eine Funktion der Hydroperoxid-Konzentration also der betreffenden chemischen Spezies im angeregten Zustand ist (Reich/Stivala 1967).

Die Lichtemission während der Oxidation organischer Substanzen ist Teil des Reaktionsverlaufs. Grundsätzlich muss das zu untersuchende Material Atome oder Moleküle enthal-

ten, die sich in einen geeigneten elektronisch angeregten Zustand überführen lassen. Somit kann die Chemilumineszenz-Emission der Relaxation von z.B. angeregten Triplett-Carbonylen ($^3R=O^*$) in ihren thermodynamisch bevorzugten Grundzustand zugeschrieben werden. Ilie und Senetscu (2009) zeigen in ihren Untersuchungen die Korrelation zwischen dem CL-Signal und der Carbonyl-Konzentration mit Hilfe der IR-Spektroskopie.

Bei der Mehrzahl der Chemilumineszenzen handelt es sich um Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff. Dabei ist die radikalische Autoxidation die am häufigsten auftretende chemische Reaktion.

Gebildete Alkylradikale reagieren umgehend mit verfügbarem Sauerstoff der Umgebung und bilden dabei Peroxyradikale. Die Peroxyradikale sind äusserst reaktiv und bestrebt, ihr ungepaartes Elektron zu binden. Dabei werden tertiäre Wasserstoffatome benachbarter Moleküle abstrahiert, es entstehen Hydroperoxide und neue Alkylradikale. Die Hydroperoxide reagieren auf verschiedenen Reaktionspfaden im Rahmen der Autoxidation weiter und es bilden sich ebenso Alkoxi- und Hydroxiradikale. Durch diese Reaktionsverläufe werden fortwährend neue Radikale gebildet, dabei beschleunigt sich die Oxidation zunehmend (Santoso 2011).

Drei wichtige Voraussetzungen sind also nach Albrecht et al. (1990) und Garcia-Campana et al. (2002) zu erfüllen, um eine geeignete Chemilumineszenz in einem System zu provozieren:

1. Der Lumineszenz muss eine exotherme Reaktion zugrunde liegen, bei der zudem die freie Enthalpie ΔG abnimmt (exergone Reaktion).

Damit die elektronisch angeregten Zustände überhaupt erreicht werden können, muss die Reaktion ausreichend exotherm verlaufen und es gilt die Bedingung:

$$-\Delta G \geq \frac{hc}{\lambda_{EX}} \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei entspricht $-\Delta G$ der freien Enthalpie, h dem Planck'schen Wirkungsquantum, c der Lichtgeschwindigkeit und λ_{EX} stellt das Wellenlängenlimit für die Emission der angeregten und lumineszierenden Spezies dar. In Abhängigkeit der in die Oxidation involvierten funktionellen Gruppen variiert die spektrale Verteilung der emittierten Chemilumineszenz. In den meisten Fällen wird die Chemilumineszenz organischer Substanzen aber im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichts von ca. 770 bis 380 nm (s. Abb. 4) beobachtet und besitzt damit einen Energiegehalt von etwa 150-300 kJ/mol (Santoso 2011; Ilie/ Senetscu 2009).

Soll beispielsweise grünes Licht der Wellenlänge $\lambda = 500$ nm bei einer chemischen Reaktion emittiert werden, so ist nach der Planck-Einstein-Formel folgende Energie notwendig (Wöhrle et al. 1998):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \sim 239 \text{ kJ/mol} \quad \text{Gl. 3}$$

Dabei entspricht h dem Planck'schen Wirkungsquantum und c der Lichtgeschwindigkeit. Käser und Roduit (2008) beschreiben aber auch Ausnahmen, z.B. die Singulett-Sauerstoff Relaxation, die im infraroten Bereich bei ca. 1200 nm dokumentiert werden kann.

2. Das Material muss geeignete Atomgruppen bzw. Moleküle enthalten, die sich in einen elektronisch angeregten Zustand überführen lassen.

Für einen messbaren Chemilumineszenz-Prozess muss die Differenz aus Reaktionsenthalpie ΔH_R und Aktivierungsenthalpie ΔH_A mindestens so gross oder grösser sein, als die Energie zur Bildung eines angeregten Zustands (Santoso 2011):

$$\Delta E_{EX} \leq \Delta H_A - \Delta H_R \quad \text{Gl. 4}$$

Das heisst Reaktionen die ihre Energie durch Schwingungs- oder Rotationsvorgänge relaxieren, führen nicht zur Chemilumineszenz-Emission (s. Abb. 3).

3. Die CL-Quantenausbeute der angeregten Spezies muss möglichst hoch sein und sollte nicht durch z.B. sekundäre physikalische Prozesse (Quenchen) eingeschränkt werden (Albrecht et al. 1990).

Dabei wird die Effizienz einer CL-Reaktion über die CL-Quantenausbeute Φ_{CL} angegeben und wird definiert als die Anzahl der emittierten Photonen pro Anzahl reagierender Moleküle (Albrecht et al. 1990):

$$\Phi_{CL} = \Phi_R \Phi_{ES} \Phi_L \quad \text{Gl. 5}$$

Φ_R entspricht dabei der Ausbeute an Reaktionsprodukt, Φ_{ES} der Ausbeute an Reaktionsprodukt im elektronisch angeregten Zustand und Φ_L der Lumineszenz-Quantenausbeute der lumineszierenden Spezies. Eine hohe Quantenausbeute ist notwendig, damit die CL analytisch genutzt werden kann.

Die Emissionsintensität I_{CL} (Photonen/Sekunde; cts/s) kann dann durch die Quantenausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden (Santoso 2011):

$$I_{CL} = \Phi_{CL} \frac{-dA}{dt} \quad \text{Gl. 6}$$

Dabei entspricht $-dA/dt$ der Geschwindigkeit, mit welcher der Reaktionspartner A (Polymer) verbraucht wird.

Bei allen in der Folge betrachteten Mechanismen wird die CL-Intensität (I_{CL}) der Konzentration an Hydroperoxiden [B^*] als proportional vorausgesetzt, so dass die I_{CL} (bei oxidativen Atmosphären) die Oxidierbarkeit einer Probe quantifizieren kann (Santoso 2011; Garcia-Campana et al. 2002; Käser/Roduit 2008; Jacobson et al. 2004):

$$I_{CL} \approx [B^*] \quad \text{Gl. 7}$$

Die emittierte Lichtintensität ist dabei eine Funktion der Konzentration der betreffenden Spezies im angeregten Zustand. Zudem wird die Chemilumineszenz-Reaktion, wie schon gesagt, von der chemischen Struktur der Reaktanden, aber auch durch die Anwesenheit anderer Substanzen, wie z.B. Katalysatoren u.a. und von der Temperatur beeinflusst (Garcia-Campana et al. 2002).

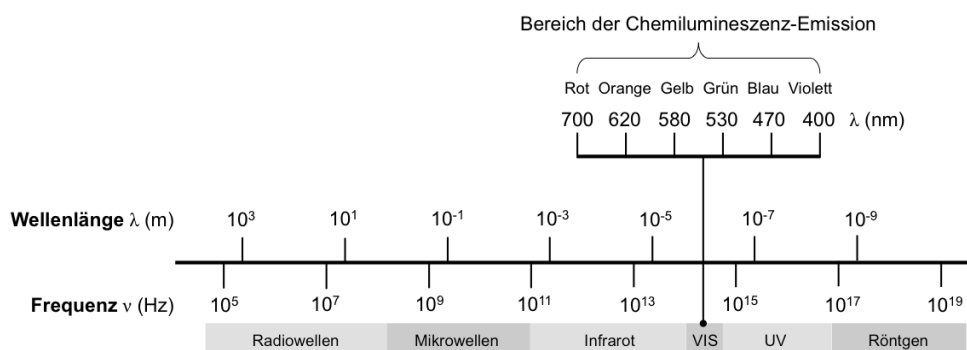


Abb. 4: Bereich der Chemilumineszenz im elektromagnetischen Spektrum (Santoso 2011).

Die erforderliche Energie von 290-340 kJ/mol zur Bildung von z.B. Triplett-Carbonylen kann durch verschiedene Reaktionen erzeugt werden. In Bezug auf die Oxidation organischer Substanzen sind drei Reaktionsmechanismen wahrscheinlich (Ilie/Senetscu 2009):

1. Der in der Literatur gebräuchlichste Mechanismus ist die Rekombination von zwei Peroxyradikalen mit einer begleiteten Fragmentation. Die Reaktion ist äusserst exotherm und hat eine Energie von ca. 460 kJ/mol. Dieser 'Russell-Mechanismus' resultiert in der Relaxation eines Triplett-Carbonyls (Käser/Roduit 2008; Fearon et al. 2004; Russell 1957).

Die Kombination zweier Alkylperoxyradikale führt zu einem Tetroxid. Diese Zwischenstufe kann über zwei Mechanismen zerfallen (Denk/Schnabel 1982). Der Reaktionsweg über eine electrocyclische Reaktion in eine angeregte Ketoverbindung, Sauerstoff und einen Alkohol (Abb. 5, II) stellt eine Terminierungsreaktion innerhalb der radikalischen Kettenreaktion dar.

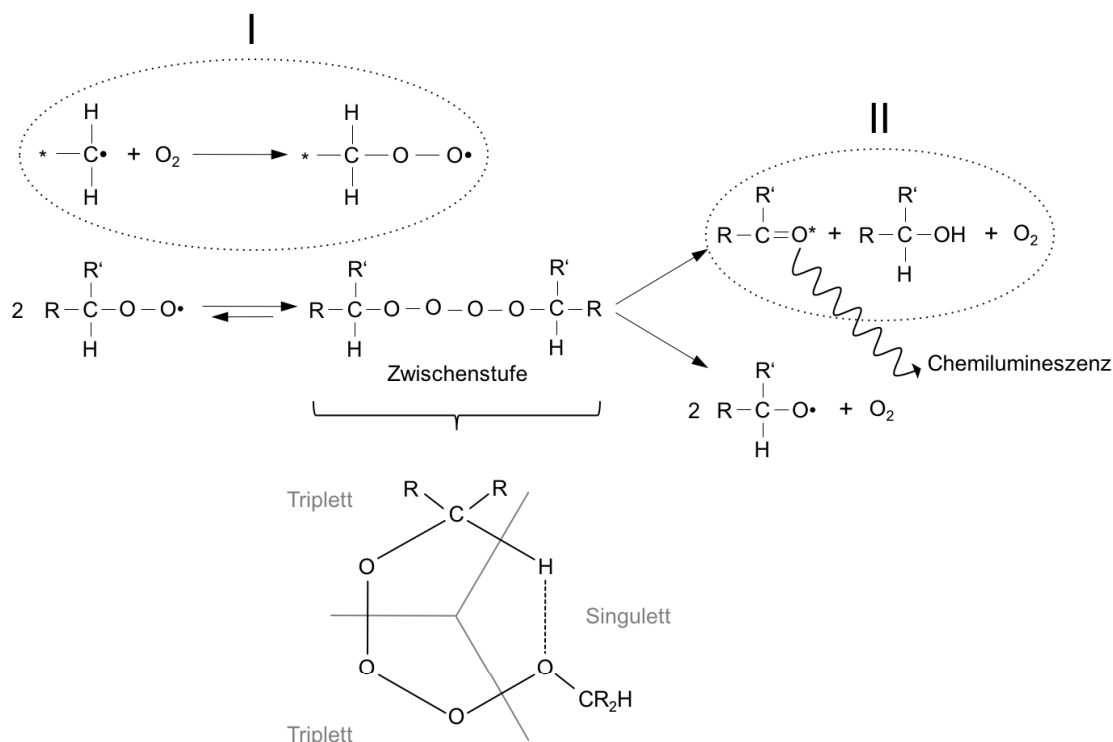


Abb. 5: Bildung (I) und Rekombination zweier Peroxide über die Zwischenstufe eines instabilen Tetroxids zu einer angeregten Carbonyl-Gruppe (II) mit der wahrscheinlichen Geometrie der Übergangszustände (Denk/Schnabel 1982; Kellogg 1969).

Dabei liegt die angeregte Carbonylgruppe zunächst im Triplettzustand vor. Nach Intersystem Crossing kann sie unter Emission eines Photons in den Singulett-Grundzustand relaxieren (Jacobson et al. 2004; Kellogg 1969).

Der 'Russell-Mechanismus' führt nach Denk und Schnabel (1982) entgegen oben genannter Literatur nicht zu einer Hauptkettenspaltung.

2. Käser und Roduit (2008) und Reich und Stivala (1967) zeigen, dass es durch die direkte Homolyse von Hydroperoxiden, gefolgt von einer sogenannten 'Cage-Reaktion' ebenfalls zu einer angeregten Carbonyl-Gruppe kommen kann. Sie setzt eine Energie von 315 kJ/mol frei.

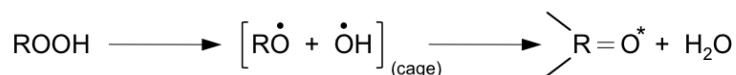


Abb. 6: Cage-Reaktion bei der Homolyse von Hydroperoxiden (Ilie/Senetscu 2009).

3. Käser und Roduit (2008) postulieren ausserdem, dass durch die Metathese von Alkoxy- oder Peroxyradikalen 374 kJ/mol, respektive 323 kJ/mol Energie freigesetzt wird. Dabei zeigen sie, dass die CL-Emission das Vorkommen von zwei kinetischen Stufen während Oxidationsreaktionen offenbart: die erste bezieht sich auf die Konzentration von Peroxyradikalen, die zweite entspricht der Propagationsreaktion durch die Abstraktion von Wasserstoffatomen.

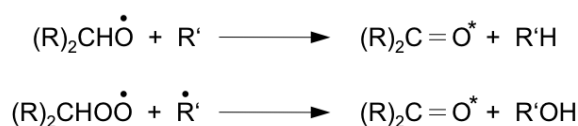


Abb. 7: Metathese von Alkoxy- oder Peroxyradikalen (Ilie/Senetscu 2009).

Der in der Literatur favorisierte Mechanismus ist der von Russell, da er nicht nur die notwendige Energie für die CL hervorbringt, sondern auch einen überzeugenden Elektronentransfer-Mechanismus darstellt.

Bennett und Summers (1973) zeigen in ihren Untersuchungen mit Alkylperoxyradikalen, die sie mit Hilfe der ESR-Spektroskopie dokumentieren, das Auftreten der Zwischenstufe des Tetroxid und interpretieren so den 'Russell-Mechanismus'.

Billingham et al. (1988) konnten bei ihren Versuchen nachweisen, dass Antioxidantien in Stickstoffatmosphäre die CL-Emission entscheidend verringern.

Niu und Mendenhall (1992) sowie Kellogg (1969) zeigen in ihren Studien zur Chemilumineszenz, dass der 'Russell-Mechanismus' die wahrscheinlichste Reaktion zur Bildung von Singulett-Sauerstoff ist. Bei niedrigeren Temperaturen kommen sie allerdings zu anderen Ergebnissen.

Fearon et al. (2004) zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dem gemessenen Wärmestrom der DSC und der CL-Intensität. Bei erhöhten Temperaturen kommt es allerdings zu einer Verringerung des Anstiegs der Geraden. Dies führen sie darauf zurück, dass bei der DSC effektiv Propagationsschritte und bei der CL Terminierungsschritte gemessen werden und sich das Verhältnis mit der Temperatur ändert.

Fedorova et al. (2007) untersuchen unterschiedliche Mechanismen der direkten und indirekten Chemilumineszenz. Dabei unterstützen sie die Theorie des 'Russell-Mechanismus' vor allem bei Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit einer primären C-H-Bindung.

2.2.4 Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Peroxiden

Aus Abb. 5 lassen sich zwei grundlegende mikrokinetische Abläufe ableiten: Zum einen die Bildung von Oxidationsprodukten (I) und zum anderen der Zerfall (II) von Oxidationsprodukten, wie Peroxide bzw. Carbonyle:

- **Kinetik I:** Initiierungsreaktionen durch Bildung von Oxidationsprodukten wie z.B. Peroxiden
- **Kinetik II:** Terminierungsreaktionen durch Rekombination von z.B. zwei Peroxiden, keine Neubildung von Oxidationsprodukten.

In den folgenden Kapiteln wird darauf Bezug nehmend von Kinetik I und Kinetik II gesprochen. Die Reaktionen zur **Bildung von Peroxiden** haben vor allem autokatalytischen Charakter und sind in der Regel Reaktionen zweiter Ordnung. Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz hat dann folgende Form:

$$\vartheta = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B^*]}{dt} = k[A][B^*] \quad \text{Gl. 8}$$

Dabei entspricht $[A]$ der Polymerkonzentration, $[B^*]$ der Hydroperoxidkonzentration und k der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Die folgende Beziehung ergibt sich aus der Annahme, dass die Zunahme von $[B^*]$ gleich der Abnahme von $[A]$ entspricht, unter Berücksichtigung des Stoffumsatzes X zum Zeitpunkt t :

$$[B^*] - [B^*]_0 = [A]_0 - [A] \quad \text{Gl. 9}$$

$$\frac{dX}{dt} = k([A]_0 - X)([B^*]_0 + X) \quad \text{Gl. 10}$$

Hierbei bezeichnen $[A]_0$ und $[B^*]_0$ die anfänglichen Polymer- bzw. Hydroperoxidkonzentrationen. Durch Integration folgt dann:

$$k([A]_0 + [B^*]_0)t = \ln \left(\frac{[B^*]_0 + X}{[A]_0 - X} \frac{[A]}{[B^*]} \right) \quad \text{Gl. 11}$$

Für den **Zerfall von Peroxiden** (hier in inerter Atmosphäre betrachtet) gibt es nach Billingham und Grigg (2004) zwei Möglichkeiten. Für eine Reaktion erster Ordnung der Form:



gilt ebenfalls das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:

$$\vartheta = -\frac{d[B^*]}{dt} = k[B^*] \quad \text{Gl. 13}$$

Aus der Form kann geschlossen werden, dass zu jedem Zeitpunkt Gleichung (7) gilt. Kombiniert man Gleichung (13) mit Gleichung (5) und integriert, dann folgt:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_{CL}}\right) = kt \quad \text{Gl. 14}$$

Wobei I_0 der CL-Intensität zum Zeitpunkt 0 entspricht. Wenn die Reaktion einer Reaktion erster Ordnung folgt, dann ist die Gerade aus der Funktion von $\ln(I_0/I_{CL})$ gegen die Zeit linear mit der Steigung von k , unabhängig von der Anfangskonzentration der Peroxide und der Quantenausbeute.

In einer Reaktion zweiter Ordnung bei nur einem Stoff ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Ausgangsstoffs abhängig:

$$\vartheta = -\frac{1}{2} \frac{d[B^*]}{dt} = k[B^*]^2 \quad \text{Gl. 15}$$

Mit Kombination der Gleichung (5) und Integration ergibt sich:

$$\frac{1}{I^{1/2}} - \frac{1}{I_0^{1/2}} = \left(\frac{k}{\Phi}\right)^{1/2} t \quad \text{Gl. 16}$$

Wenn die Reaktion einer Reaktion zweiter Ordnung folgt, dann ist die Gerade aus der Funktion von $1/I^{1/2}$ gegen die Zeit linear und die Steigung unabhängig von der Konzentration der Peroxide. Dabei ist die Peroxidkonzentration proportional zu $I^{1/2}$ und nicht zu I (Billingham/Grigg 2004).

Billingham und Grigg (2004) haben in ihrer Arbeit additivfreies Polypropylen thermo-oxidativ bei 100 °C gealtert, um unterschiedliche Spezies an Peroxiden zu erzeugen. Die CL-Emission wurde anschliessend in inerter Atmosphäre als Funktion der Zeit dokumentiert.

Dabei stellten sie fest, dass die Chemilumineszenz der oxidierten Proben nicht einer Kinetik erster Ordnung folgt, jedoch durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschrieben werden kann. Weiter stellten sie fest, dass die Geschwindigkeitskonstante mit dem Grad der Oxidation variieren kann.

Zudem betonen sie ihre frühere Vermutung, dass an der CL nur ein bestimmter Anteil der reaktiven Peroxide beteiligt sind (Billingham et al. 1997).

Bei einem Zerfall der Peroxide in oxidierender Atmosphäre gilt Gleichung (13). Unter Berücksichtigung von Gleichung (9) und der Annahme, dass das Maximum der CL-Intensität erreicht wird, wenn Polymer und Hydroperoxid verbraucht sind und dass in allen Fällen $[A]_0 \gg [B^*]_0$ gilt, dann erhält man durch anschliessende Integration:

$$\ln\left(\frac{I_t}{I_{max} - I_t}\right) = \ln\frac{[B^*]_0}{[A]_0} + k[A]_0 t \quad \text{Gl. 17}$$

Dabei ist I_t die emittierte Lichtintensität zum Zeitpunkt t , I_{max} die maximale Lichtintensität und $\ln(I_t/I_{max} - I_t)$ stellt die Funktion über t dar und ergibt mit den zugehörigen Werten

aus dem CL-Signal eine Gerade. Die Geschwindigkeitskonstante k lässt sich aus der Steigung $k[A]_0$ berechnen.

Begrenzt wird der lineare Bereich durch die Induktionszeit (OIT) mit $I_{ind} \cong 0$ und durch die Zeit bis zum Erreichen der maximalen CL-Intensität mit $I_t = I_{max}$.

Wenn die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, kann die Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius ermittelt werden:

$$k(T) = A \exp \frac{-E_A}{RT} \quad \text{Gl. 18}$$

Dabei entspricht k der Geschwindigkeitskonstanten, A dem präexponentiellen Faktor, E_A der Aktivierungsenergie, T der Temperatur und R der allgemeinen Gaskonstanten mit 8,314459 J/kmol.

Um über die Arrhenius-Gleichung mit Daten aus den CL-Messungen die Aktivierungsenergie bestimmen zu können, werden neben den CL-Intensitäten auch die OIT-Zeiten als physikalisch gemessene Grösse als direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k angenommen. In den Arbeiten von Santoso (2011), Besse/Zongo (2010), Bohn/Käser (2008b) und Schubnell (2004) werden die OIT-Werte auf einer logarithmischen Skala gegen die inversen Simulationstemperaturen ($1/T$) aufgetragen und ein linearer Zusammenhang dargestellt.

Die beiden Normen DIN 51835-1 (2013a) und DIN 51835-2 (2013b) beschreiben die Bestimmung der OIT-Werte anhand von CL-Messungen. Die Anwendung der Arrhenius-Gleichung wird hier auch bei nicht-isothermen Messungen durch OOT-Daten dargestellt.

Bei den nachfolgenden dynamischen Messungen haben sich die Onset-Zeit (OT) zur Auswertung und Interpretation der Daten nach Arrhenius neben den maximalen CL-Intensitäten (I_{max}) als geeignet herausgestellt.

Die logarithmierte Form der Gleichung 19 und das Ersetzen von $\ln k = -\ln OT$ ergibt dann (Marcus/Blaine 1997):

$$\ln OT = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + konst. \quad \text{Gl. 19}$$

Im Folgenden werden unter der Annahme der Arrhenius-Bedingungen die Reaktionen beispielhaft beschrieben und die Geradenbeziehung im Arrhenius-Plot dargestellt. Bei Linearität würde sich die Arrhenius-Abhängigkeit der I_{max} - und OT-Werte als Funktion der Temperatur bestätigen (Fearon et al. 2004).

2.3 Thermisch-oxidative Materialalterung

2.3.1 Stabilität, Materialalterung und Degradation

Der Begriff **Stabilität** ist im physikalisch-chemischen Sinn zu verstehen und im Bereich der Konservierung und Restaurierung diversen Umgebungseinflüssen unterworfen. Man unterscheidet die thermodynamische und kinetische Stabilität eines Stoffes (IUPAC 1996). Feller (1994) weist darauf hin, dass neben der Stabilität auch die Haltbarkeit von Materialien zu analysieren ist. Diese kann z.B. Veränderungen in Bezug auf die Belastungen im Gebrauch eines Materials bedeuten. Im Folgenden soll dies aber nicht weiter diskutiert werden.

Thermodynamische und kinetische Stabilität eines Materials hängen von zahlreichen Bedingungen ab. Beispiele solcher Faktoren sind:

- Temperatur
- Licht (Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, v.a. UV, VIS)
- Feuchtigkeit
- Luftschadstoffe (z.B. Ozon, NO_x, SO₂ etc.)
- Mikroorganismen (Bakterien, Algen, Flechten etc.)
- Kontaktmaterialien (Verpackungsmaterial, Folien etc.)
- Mechanische Belastungen (Zug- und/oder Druckkräfte etc.).

Die Frage nach der idealen Stabilität von Konservierungsmaterialien für Kunst und Kulturgut ist nicht generell zu beantworten und wird deshalb oft in Beziehung zur Stabilität der vorgefundenen Materialien in und an Kunstwerken gesetzt.

Allgemein wird von Konservierungsmaterialien höhere oder gleiche Stabilität gefordert. Aus diesem Grund schlug Feller (1994) drei grundsätzliche Stabilitätsklassen vor, um Materialien zu kategorisieren. Sie sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Klasse	Bezeichnung	Anforderungen an die Stabilität
T	temporäre Hilfsmaterialien	> 6 Monate
C	wenig stabil	> 20 Jahre
B	relativ stabil	20-100 Jahre
A1	stabil	< 100 Jahre
A2	sehr stabil	< 500 Jahre

Tab. 3: Stabilitätsklassen für Konservierungsmaterialien (Feller 1994).

Die Einteilung nach Feller basiert auf den Blue-Wool Standards Normen ISO R105 und BS 1006:1990. Um Materialien in dieser Klassifizierung einordnen zu können, müssen sie durch künstliche Alterung getestet werden. Dabei ist die Alterung oder Degradation eine Folge mangelnder thermodynamischer und/oder kinetischer Stabilität.

Nach DIN 6738 (2007) wird die Lebensdauer bzw. Stabilität von z.B. Papier und Karton bei langjähriger Lagerung in nichtklimatisierten Räumen gruppiert (vgl. Tab. 4). In der Norm wird explizit darauf hingewiesen, dass es sich um vorsichtige Schätzungen handelt, die in der Praxis nicht immer zu erreichen seien.

Klasse	Anforderungen an die Stabilität
LDK 24-85	alterungsbeständige Papiere
LDK 12-80	Papier mit einer Lebensdauer von einigen hundert Jahren
LDK 6-70	Papier mit einer Lebensdauer von mindestens 100 Jahren
LDK 6-40	Papier mit einer Lebensdauer von mindestens 50 Jahren

Tab. 4: Lebensdauerklassen (LDK) nach DIN 6738 (2007).

Die DIN EN ISO 9706 (2010) definiert Qualitätsmerkmale, die ein Papier in seinem Herstellungszustand erfüllen muss, wie z.B. eine alkalische Reserve in Form eines CaCO_3 -Puffers. Die Beispiele zeigen das Bedürfnis nach Kriterien aber auch die Schwäche solcher Klassifizierungen, denn grundsätzlich sind solche Überlegungen nur dann möglich, wenn die Degradation aller zu vergleichender Proben auf ein und denselben Degradationsmechanismus zurückzuführen ist (Feller 1994). Aus diesem Grund ist die Relevanz derartiger Stabilitätsreihen unter realen Raum- oder Museumsbedingungen zu hinterfragen.

Unter **Materialalterung** oder **Degradation** verstehen wir Materialveränderungen, die ebenfalls in Form von chemischen und physikalischen Eigenschaften wahrgenommen werden (DIN 50035 2012; IUPAC 1996).

Die Prozesse sind meist sehr komplex und zeigen eine Reihe von Überlagerungen mehrerer physikalischer und chemischer Prozesse mit irreversiblen Charakter im Gefüge der Materialien bzw. auf molekularer Basis.

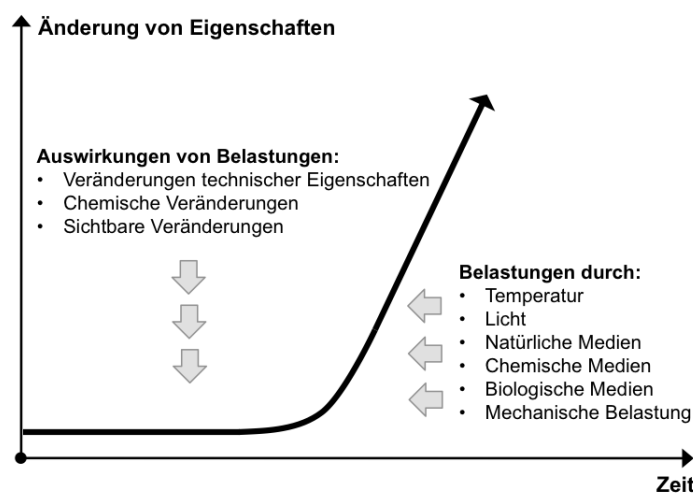


Abb. 8: Veränderung von Eigenschaften nach der Induktionsperiode (Affolter 2000).

Für Materialien die in der Kunsttechnologie als Überzüge für z.B. Gemälde genutzt werden, sind diese Veränderungen z.T. deutlich ablesbar (s. Abb. 8). Besonders bei den Terpen-Naturharzen können verschiedene Änderungen von Eigenschaften beobachtet werden (Zumbühl 1996; Dietemann 2003; De la Rie 2011):

- Farbveränderung
 - Bildung von z.B. mehrfach ungesättigten Ketonen
- Mattwerden
 - Riss- bzw. Craze-Bildung
- Elastizitätsveränderungen
 - Entstehung von Polymerisations- und Fragmentierungsprodukten
- Veränderung der Löslichkeit
 - Änderung der Polarität

Um Materialien nach ihrer Stabilität in Kategorien einzustufen und Lebensdauerprognosen voraussagen zu können, werden Alterungstests unter definierten Bedingungen in Form von Kurzzeitprüfungen herangezogen (Feller 1994). Die daraus gewonnenen physikalischen und chemischen Daten können zum Materialverhalten umfangreiche Aussagen liefern, jedoch sind die Erkenntnisse über die Mechanismen der Alterungsprozesse oft unzureichend. Ausgehend von der Exposition und der Beanspruchung von Materialien ist

zwischen vielen Faktoren zu unterscheiden, die aber oft durch simultane Abläufe in der Praxis nicht voneinander zu trennen sind (Feller 1994).

Bei den gängigen Unterbringungsbedingungen von Kulturgut reicht die rein thermische Energie ohne den Einfluss zusätzlicher innerer und äusserer Parameter in der Regel nicht aus, um diese Materialien zu verändern. Thermisch kontrollierte Vorgänge sind z.B. die Oxidation und saure Hydrolyse organischer Materialien und entsprechend unterscheidet man:

- Thermische Alterung
- Thermisch-oxidative Alterung
- Thermisch-hydrolytische Alterung

Durch thermisch-oxidative Alterung werden Bindungen in den Molekülen angegriffen, die gegen Autoxidation am anfälligsten sind. Die Beständigkeit von Materialien hängt somit sehr stark von der chemischen Struktur ab. Die Initiierung wird durch Radikale und Sauerstoff ausgelöst und schreitet in komplexen Folgereaktionen fort.

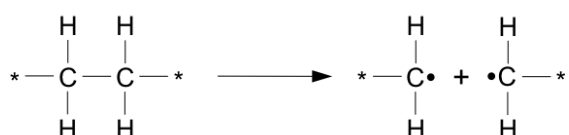
Da es sich bei der thermisch-oxidativen Alterung um eine Reaktion einer festen und gasförmigen Phase handelt, sind alle Reaktionsschritte diffusionskontrolliert (Pongratz 2000).

2.3.2 Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Kohlenwasserstoffen

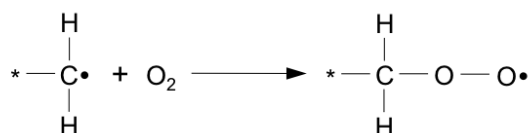
Die thermisch-oxidativen Alterungsvorgänge von Kohlenwasserstoffen sind radikalisch initiierte Kettenreaktionen, die zum statistischen Kettenabbau führen. Die gebildeten Radikale stellen dabei den Ausgangspunkt für oxidative Abbaureaktionen dar.

Typisch ist eine dreistufige Einteilung in Ketteninitiierung, Kettenpropagation und Kettenterminierung (Pielichowski/Njuguna 2005).

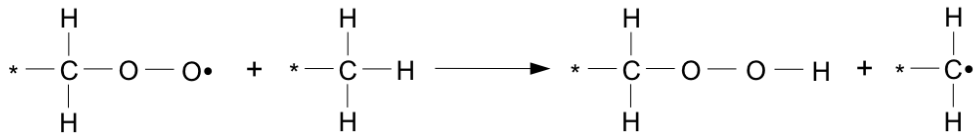
Die **Ketteninitiierung** bzw. Startreaktion führt durch eine homolytische Spaltung zu Bindungselektronen, die gleichmässig auf die entstehenden Radikale verteilt werden. Die Bildung solcher Radikale wird beispielsweise durch UV-Strahlung der sogenannten Photolyse oder durch thermische Energie sogenannte Thermolyse initiiert (Santoso 2011):



In der anschliessenden **Kettenpropagation** entstehen durch diffusionskontrollierte Reaktionen mit Sauerstoff Peroxyradikale ($\text{ROO}\cdot$), die eine Kettenreaktion auslösen.

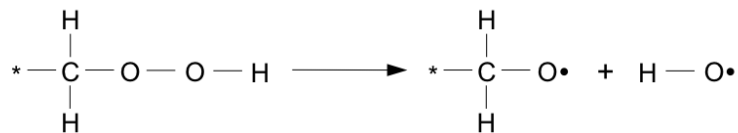


Anschliessend werden Hydroperoxide (ROOH) und neue Alkylradikale durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms gebildet und es entsteht ein autokatalytischer Charakter, bei dem Hydroperoxide und Alkylradikale die Kettenreaktion fortführen (Santoso 2011):

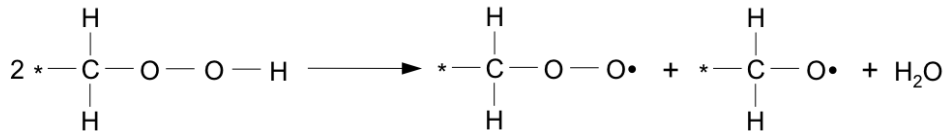


Beim Zerfall des Hydroperoxids diskutiert Scott (1990) drei Möglichkeiten und führt so den 'Bolland-Mechanismus' weiter (Santoso 2011):

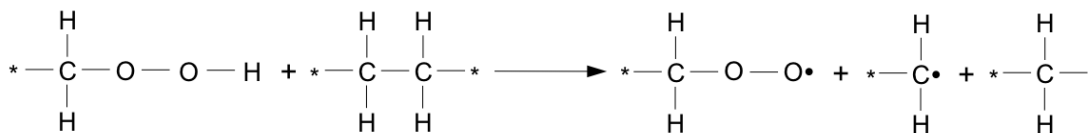
- a) unimolekularer homolytischer Zerfall des Hydroperoxids unter Bildung von Oxoradikalen und Hydroxyradikalen,



- b) bimolekulare Reaktion von zwei Hydroperoxiden unter Bildung eines Peroxyradikals, eines Oxoradikals und Wasser,

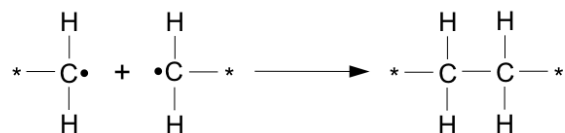


- c) bimolekulare Reaktion eines Hydroperoxids und Kohlenwasserstoffs unter Bildung von Oxoradikalen und Alkylradikalen.

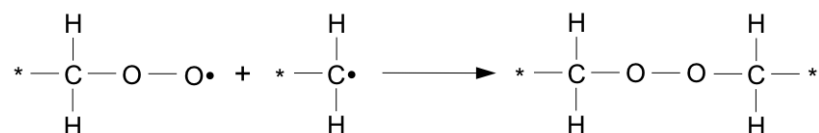
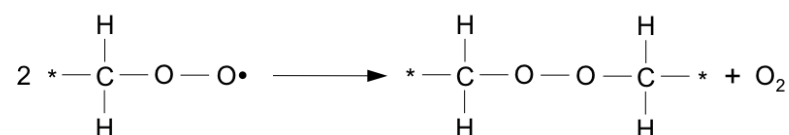


Alle Radikale können in Propagierungsreaktionen eingreifen; bei Möglichkeit c) kommt es zudem zum direkten Kettenabbau (Santoso 2011).

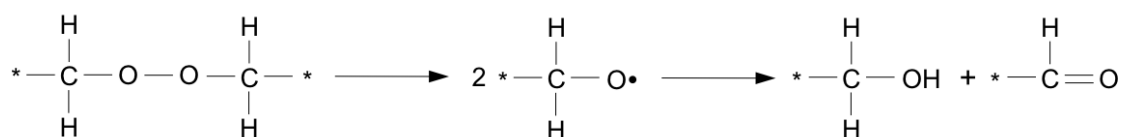
Nachdem keine Kettenverzweigung mehr stattfindet, kommt es bei der **Kettenterminierung** nach dem 'Bolland-Mechanismus' durch Rekombinationsreaktionen von zwei Radikalen zu stabilen C-C-Verknüpfungen und so zum Abfall der Oxidationsrate durch die Abnahme von reaktionsfähigen Zentren (Santoso 2011, Zweifel 1998).



Zudem können sich Peroxoradikale zu Peroxidverbindungen kombinieren. Dies ist möglich, da die Enthalpie der Produkte niedriger ist als die der Reaktanden (Santoso 2011). Eine äquivalente Peroxidverbindung resultiert aus der Rekombination eines Peroxyradikals mit einem Alkylradikal (Santoso 2011).



Die Eigenschaft der Radikale bei Abbruchreaktionen paarweise zu reagieren, scheint typisch zu sein. Alkylradikale können ihre reaktive Eigenschaft entweder durch **Rekombination** oder Disproportionierung abbauen (Pryor 1974).



Russell (1957) postuliert, dass Peroxyradikale und Hydroperoxide eine hoch energetische Zwischenstufe (vgl. Abb. 5) bilden, die sich durch eine Sauerstoffkette auszeichnet. Das hochangeregte Molekül ist aus der exothermen Bindungsbildung zu erklären, da es die gesamte Energie aus der Rekombination zweier Radikale erhält (Pryor 1974).

Russell untersuchte den Mechanismus der Wechselwirkung des Peroxyradikals in der Terminierungsphase. Mittels Deuterium-Isotopen-Effekt dokumentierte er dieses Zwischenprodukt, welches in einem cyclischen intermediären Gleichgewichts-Zustand zu den Edukten steht. Durch einen langsamen und irreversiblen Zerfall kommt es zu einer angeregten Ketoverbindung, Sauerstoff und Alkohol.

Dieser sogenannte 'Russell-Mechanismus', der zu Triplett-Carbonylen führt, wird auch als möglicher Reaktionsmechanismus der Chemilumineszenz beschrieben (Santoso 2011; Käser/Roduit 2008; Fearon et al. 2004; Russell 1957).

2.3.3 Zusammensetzung und Mechanismen der thermisch-oxidativen Alterung von Triterpen-Naturharzen

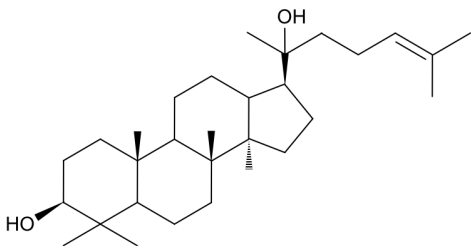
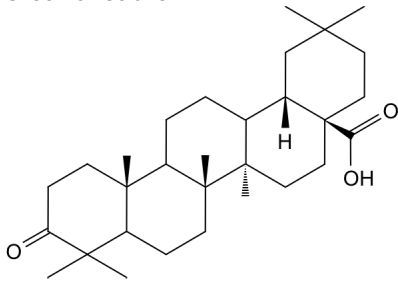
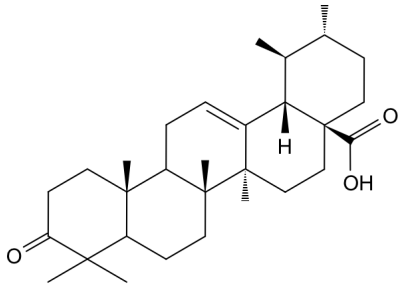
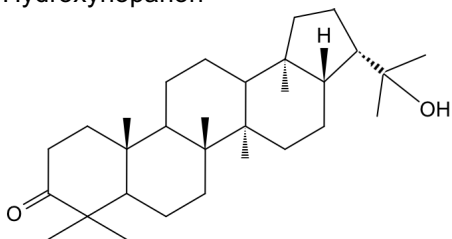
Triterpen-Naturharze wie Dammar oder Mastix dienen bis heute in der Gemäldekonservierung und Restaurierung als Ausgangsstoff für Gemäldeessenzfirnisse. Aufgrund ihrer natürlichen Herkunft haben sie eine komplexe Zusammensetzung. Ihre Hauptbestandteile sind im Zusammenhang mit der Verwendung als Naturharzfirnisse vor allem von Mills und Werner (1955), Mills (1956), De la Rie (1988a) und Watts und De la Rie (2002) untersucht worden.

In Zusammenhang mit dem MOLART-Forschungsprojekt konnten durch van der Doelen et al. (1998) und van der Doelen und Boon (2000) weitere Bestandteile von frischen und gealterten Dammar- und Mastixharzen identifiziert werden. Dietemann (1999) konnte eine sehr einheitliche Zusammensetzung von Dammar und Mastix feststellen, die nur in den Konzentrationen der Einzelkomponenten variieren. Unterschiede treten vor allem durch den Grad an Oxidation und Polymerisation in Form von vielen potentiellen Minderheitskomponenten, die teilweise noch unbekannt sind, auf.

Dammar, das Baumharz der Familie der Dipterocarpaceae (Flügelnussgewächse), welches ursprünglich aus Südostasien (Malaysia und Indonesien) stammt, wird entsprechend seiner cyclischen Kohlenstoffgerüste den Triterpenen zugeordnet, die durch unterschiedliche Ringschlussreaktionen gebildet werden können (Habermehl et al. 2002).

Es enthält als Hauptbestandteil folglich Dammaran-Triterpene, aber auch Strukturen mit Olean-, Ursan- und Hopan-Gerüsten konnten isoliert werden (Watts/De la Rie 2002). Zudem kommen noch eine grosse Anzahl weiterer chemischer Komponenten vor, wie Gemische von Harzsäuren, -alkoholen, -estern und Ketonen sowie stark ungesättigte Stoffe wie β -Resen.

Einige Haupt- und Nebenbestandteile des Dammars sind in Tabelle 5 zusammengefasst (Habermehl et al. 2002; Dietemann 1999):

Bezeichnung und Strukturformel	Summenformel	Molare Masse (g/mol)	Bemerkung
Dammarendiol 	$C_{30}H_{52}O_2$	444	Hauptbestandteil des Dammars mit Dammaran-Gerüst
Oleanonsäure 	$C_{30}H_{46}O_3$	454	Hauptbestandteil des Dammars mit Olean-Gerüst
Ursonsäure 	$C_{30}H_{46}O_3$	454	Hauptbestandteil des Dammars mit Ursan-Gerüst
Hydroxyhopanon 	$C_{30}H_{50}O_2$	442	Nebenbestandteil des Dammars mit Hopan-Gerüst

Tab. 5: Beispiele zu den Bestandteilen des Dammars.

Von besonderem Interesse sind neben den Methylsubstituenten vor allem die enthaltenen funktionellen Gruppen, die für die Reaktionsfähigkeit der Naturharzkomponenten verantwortlich sind. Die Carboxylgruppen, die vor allem photochemisch interessant sind, kommen ebenfalls in den Triterpenen der Harze vor. Zudem besitzen sie eine oder mehrere Doppelbindungen, sowie Keto- und Hydroxylgruppen.

In den letzten Jahren wurde die Degradationschemie dieser Stoffklasse systematisch und mit modernster Analytik untersucht. Um die Komplexität der Prozesse, die während der Alterung auftreten zu verstehen und sekundäre Oxidationsprodukte auszuschliessen, wurden zum Teil isolierte Referenzsubstanzen experimentell untersucht (vgl. Tab. 6).

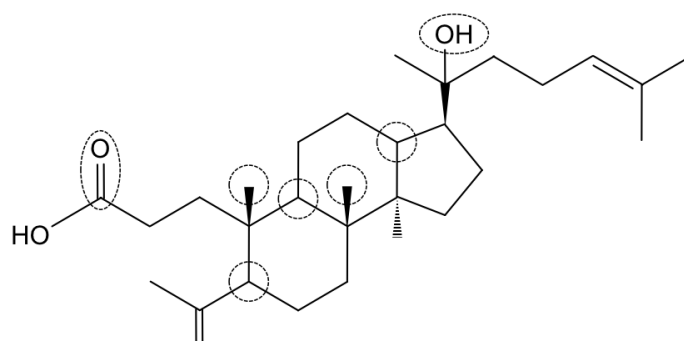


Abb. 9: Reaktive Stellen bzw. Gruppen an einem Dammaran-Gerüstmolekül (De la Rie 2011).

De la Rie (1988b) bestätigte die Annahme, dass sich bei der Autoxidation vor allem polare Gruppen bilden und diese die Löslichkeit der Harze stark verändern. Van der Doelen et al. (1998) und van der Doelen (1999) machten umfangreiche Untersuchungen zu gealterten und ungealterten Harzen und stellten dabei eine Zunahme der Molekulargewichte fest.

Dietemann (1999, 2003) und Dietemann et al. (2000, 2009) führten die Untersuchungen fort und konnten zeigen, dass die gebildeten polaren Gruppen v.a. im Mastix plastifizierend durch die Einlagerung von Wasser wirken können.

Bei der Alterung entstehen Produkte mit kleineren, aber auch mit grösseren Massen als die Edukte. Die mittlere Masse nimmt jedoch im Durchschnitt während der Alterung ab. Durch die geringe Stabilität der Oxidations- und Polymerisationsprodukte kann es zur Ausbildung eines Quasi-Gleichgewichts kommen.

Die **Vergilbung** der Naturharze führt Dietemann (2003) auf die thermisch initiierte nicht-oxidative Bildung mehrfach ungesättigter Ketone zurück. Eines der wesentlichen Resultate ist, dass der z.B. durch Elektronenspinresonanz (ESR) nachweisbare Gehalt an oxidierten Produkten des von Pflanzen geernteten Rohmaterials bereits ausreicht, um den für diese Stoffklasse typischen Autoxidationszyklus zu initiieren.

Zumbühl et al. (1998b) untersuchten den Einfluss der Oxidationsprodukte auf das mechanische Filmverhalten der Naturharze auf Gemäldeoberflächen und bezeichneten das Phänomen als 'Crazing'.

Die Tabelle 6 gibt zusammenfassend einen Überblick über die wichtigsten Erkenntnisse der Naturharz-Untersuchungen der Jahre 1988 bis 2009.

Personen/Gruppe	Methode	Ergebnisse
De la Rie et al.	HPLC-MS GPC GC-MS IR- Spektroskopie	• Bildung polarer Gruppen (Löslichkeit) • Vergilbung, sekundärer, thermisch induzierter Prozess (verantwortlich sind Aldolkondensationen und Dehydratisierungsreaktionen) • Vergilbung kann mit VIS-Licht ausgebleicht werden

Van der Doelen et al.	DT-MS GC-MS HPLC-MS APC-MS	• Zunahme der Molekulargewichte • Erstellung eines Spektren-Atlas • Vorschlag für Oxidationsmechanismen
Dietemann et al.	GPC GC-MS GALDI-MS MALDI-MS EPR IR-Spektroskopie	• Autoxidation auch ohne Photoinitiation möglich (hohe Radikalkonzentration in den Harzen) • Unter Lichtausschluss treten vor allem Propagations- und Terminationsschritte auf • Vergilbung durch Bildung ungesättigter Ketone in zwei Reaktionsschritten • Plastifizierende Wirkung der polaren Gruppen • Zunahme oder Reduzierung der Molekulargewichte möglich • Durch Öffnung von cyclischen Ringsystemen Bildung einer zunächst flexibleren kettenartigen Struktur
Zumbühl et al.	GALDI-MS MALDI-MS IR-Spektroskopie	• Hoch oxidierte Naturharze zeigen anfangs zunehmendes plastisches Verhalten • Ausbildung von sogenannten Crazing auf den Gemäldeoberflächen

Tab. 6: Übersicht von Forschungsergebnissen zu den Triterpen-Naturharzen.

Die wichtigste Initiatorreaktion ist auch bei den Triterpenen die homolytische Spaltung als Folge der Anregung einer Carbonylverbindung als Norrish-Typ-I Reaktion (s. Abb. 10). Diese photoinduzierten Reaktionen sind bei der Betrachtung der 'Vorschädigung' von z.B. Dammarharz elementar. Sie führen dazu, dass Naturharze nach der Ernte bereits stark voroxidiert sind und beispielsweise selbst unter Lichtausschluss zum Vergilben neigen (Dietemann 1999, 2003).

Die gebildeten Ketone können durch eine Norrish-Reaktion aufgespalten werden, das heisst, dass die Bindung zwischen der Carbonylgruppe und einem α -Kohlenstoffatom gebrochen wird. In den terpenoiden Ringstrukturen der Naturharze führt dies zu zwei Radikalen im Molekül und ist dementsprechend mit einer Ringöffnung verbunden (Dietemann 2003); bei Anwesenheit von Sauerstoff kann zusätzlich eine Persäure gebildet werden (Zumbühl et al. 1998a).

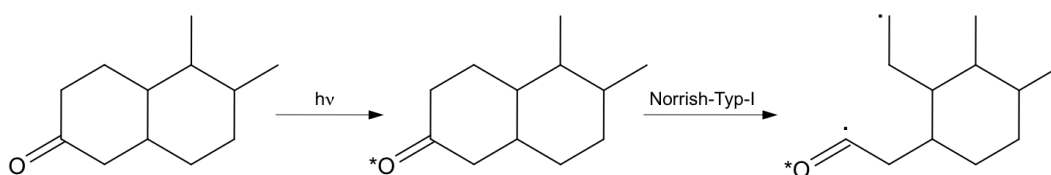


Abb. 10: Photoinduzierte homolytische Spaltung durch Anregung einer Carbonyl-Gruppe an terpentypischen Strukturelementen (Dietemann 2003).

Die so entstandenen Gerüstradikale können anderen Molekülen ein Wasserstoffatom abstrahieren. Molekularer Sauerstoff ist bei der autoxidativen Kettenreaktion von grosser Bedeutung. Aufgrund seiner diradikalischen Triplett-Form reagiert er gegenüber den meisten radikalischen Zwischenprodukten ausserordentlich reaktiv. Beispielsweise werden die gebildeten Alkylradikale auch zum Peroxoradikal ($\text{ROO}\cdot$) umgesetzt (s. Abb. 10). Diese können wiederum über die Abstraktion von Wasserstoffatomen zu neuen Gerüstradikalen führen (Dietemann 2003).

Anschliessend werden Hydroperoxyde (ROOH) gebildet. Die nachfolgende Propagation kann durch die Vorschädigung rein thermisch ablaufen.

Die gebildeten Hydroperoxide (s. Abb. 11) sind metastabil und zerfallen homolytisch unter Ausbildung eines Alkoxy- und eines Hydroxy-Radikals (Dietemann 2003).

Das Alkoxy-Radikal relaxiert unter Ringöffnung und bildet eine neue Carbonylverbindung aus, die selbst wieder durch Licht anregbar ist und zu neuen Radikalen über eine Norrish-Reaktion führen kann (Dietemann 2003). Je nach Lage der Hydroperoxyde entstehen zudem Keton- oder Aldehydgruppen. Die so entstandenen Radikalreaktionen führen zur sogenannten Autoxidation.

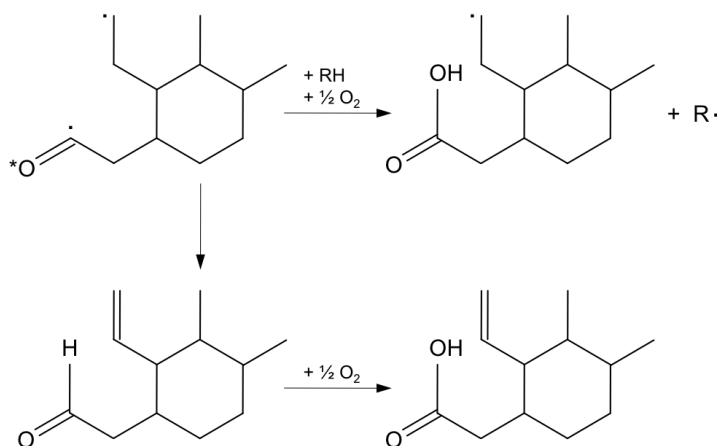


Abb. 11: Bildung von neuen Gerüststradikalen und Reaktion mit Sauerstoff (Dietemann 2003).

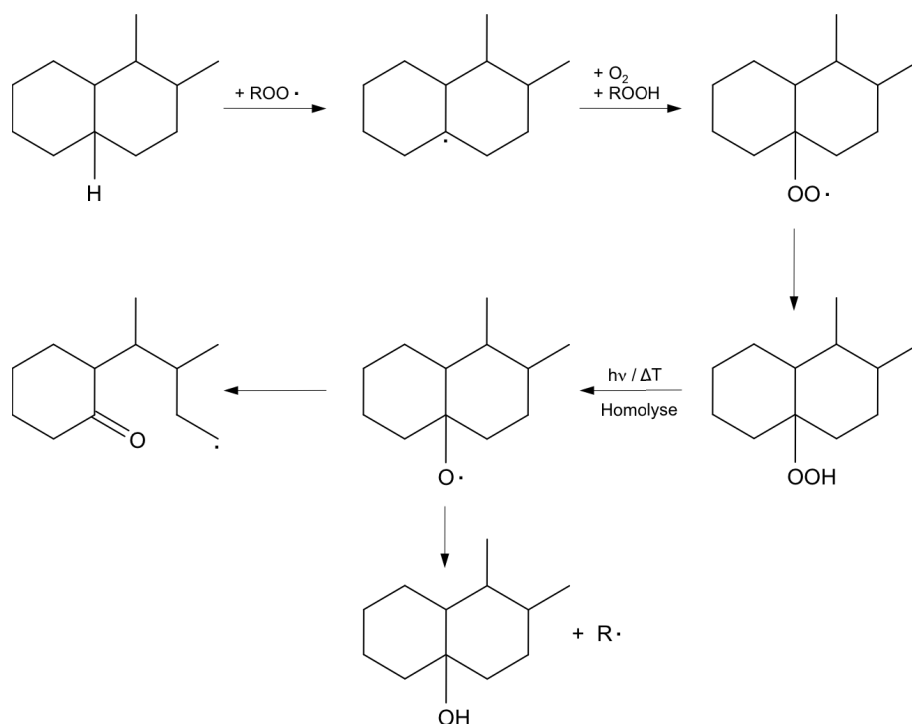


Abb. 12: Homolyse und anschließende Ringöffnung (Dietemann 1999).

Die Hydroperoxid-Homolyse ist bei der natürlichen **Alterung** von Naturharzen einer der wichtigsten Initiierungsschritte. Durch die Öffnung der Ringstrukturen und der gleichzeitigen Bildung von polaren Gruppen, ist der Oxidationsprozess bei Naturharzen eng mit einer markanten Strukturveränderung ihrer Kohlenwasserstoffgerüste verbunden. Sichtbar wird dies durch die Veränderung von molekularen Eigenschaften.

Die ringöffnenden Reaktionen führen bei Naturharzen im Allgemeinen zu einer Elastizitätszunahme. Allerdings ist die Elastizität durch die geringen Molekulargewichte bzw. Molekülmassen (geringe Kettenlänge) beschränkt und es kommt wie Zumbühl et al. (1998b) gezeigt haben, unter einwirkender Zugspannung zum typischen Spröbruch.

Der Terminationsschritt innerhalb der Autoxidation kann über die Rekombination zweier Radikale erfolgen und führt zu zahlreichen verschiedenen Substanzen.

Durch die schnelle Reaktion mit Sauerstoff ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass zwei Peroxoradikale miteinander reagieren (Dietemann 2003).

Über ein Zwischenprodukt kommt es dann zu einer angeregten Ketoverbindung, die durch Relaxation über den 'Russell-Mechanismus' zu einer Chemilumineszenz-Emission führen kann (vgl. Abb. 5).

Bei CL-Messungen in N₂-Atmosphäre kann so die 'Vorschädigung' eines Dammarharzes dokumentiert werden, da nur Radikale rekombinieren, die im Harz schon enthalten sind, also ohne Initiierungsreaktionen (Kinetik II).

Die zur Vergilbung führenden, Chromophoren-erzeugenden Reaktionen bei Naturharzen sind noch relativ unbekannt. Dietemann (2003) macht die Entstehung von mehrfach ungesättigten Ketonen für die Vergilbung verantwortlich.

De la Rie (1988b) konnte zeigen, dass die Vergilbung auch ohne Licht stattfindet und sogar bei thermisch induzierten Sekundärprozessen ausgeprägter ist als bei Lichtalterung. Prozesse und Reaktionen, die zu UV-absorbierenden Chromophoren führen, sollen im Folgenden keine weitere Rolle spielen.

2.4 Einfluss von Stabilisatoren

Stabilisatoren oder Alterungsschutzmittel sind chemische Substanzen, die in die radikalische Kettenreaktion eingreifen und so Kettenfortpflanzungsreaktionen zum Abbruch bringen oder die Kettenverzweigung unterdrücken. Sie sind in der Lage, aus radikalischen Spezies solche mit niedriger Reaktivität zu generieren (Ilie/Senetscu, 2009; Zweifel 2001; Pongratz 2000).

Auch in der Konservierung und Restaurierung z.B. bei der **Stabilisierung** von Firnissen, haben sich diese Substanzen etabliert (De la Rie 1988a, 1998; Ciabach 1998; De la Rie und McGlinchey 1989, 1990 und Lafontaine 1979b).

Die Wirkung von z.B. Radikalfängern und Peroxidzersettern hängt v.a. von der Struktur der Substrate (z.B. freie Volumina) aber auch von den Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Reaktionsschritte ab (Denisov 1990). Beispielsweise sind die aromatischen Amine von bestimmten Schichtdicken abhängig und wirken besonders gut in lichtabsorbierenden Materialien (Zweifel 2001). Daher ist der Einsatz und die Wirkung solcher Stabilisatoren in Firnissen oft limitiert (Zumbühl 2011; Ciabach 1998). Unter UV-freien Bedingungen allerdings kann eine Wirkung belegt werden (De la Rie 1988a; De la Rie und McGlinchey 1989, 1990).

Bei den Triterpen-Naturharzen ist die Motivation zum Einsatz von Stabilisatoren eng mit der Periodizität von restauratorischen Eingriffen verbunden. So könnte eine nachweisbare Stabilisierung von Firnismaterialien unerwünschte Nebenwirkungen verhindern, die beispielsweise bei der Abnahme von Firnismaterialien auftreten können. Durch Einwirkung von organischen Lösungsmitteln innerhalb oberflächennaher Malschichten können diese an- bzw. abgelöst werden und schwer kontrollierbare Quellvorgänge innerhalb der Stratiographie provozieren. Diese bis heute zu den häufigsten restauratorischen Eingriffen zählenden Massnahmen, gilt es durch Stabilisierung zu reduzieren (Sutherland 2003).

Lafontaine (1979a, 1979b) ist einer der ersten, der die Wirksamkeit von Stabilisatoren speziell in Dammarharzfilmen untersucht hat. Dabei stellte er fest, dass Irganox 565 die Vergilbung reduziert und die Löslichkeit der Filme gegenüber unstabilisierten Proben länger erhalten bleibt.

De la Rie (1988c) gibt erstmals einen Überblick über Stabilisierungsmöglichkeiten und spricht Empfehlungen für die Anwendung bei Konservierungsstoffen aus.

Er untersucht die Wirkung von Irganox 565 in Dammarharzfilmen (1988d) und setzt so die Arbeiten von Lafontaine (1979b) fort. Unter realen Alterungsbedingungen schliesst er allerdings die Anwendung von Irganox 565 aus.

De la Rie und McGlinchey (1989, 1990) bestätigen durch ihre Alterungsversuche an Dammarharzen die Wirksamkeit von Stabilisatoren, wenn der UV-Anteil des Lichts ausgeschlossen wird. Sie empfehlen die Kombination aus Tinuvin® 292 und Tinuvin® 328. Zudem konnten sie bei der anschliessenden thermischen Alterung keine Vergilbung der Materialien feststellen.

Grattan und Bilz (1991) machten Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Parylen und stellten fest, dass sich durch Antioxidantien eine wesentlich höhere Stabilisierung erreichen lässt.

2.4.1 Wirkungsweise

Stabilisatoren lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen. Bei Lichtschutzmitteln oder sogenannten **UV-Absorbern** beruht die Schutzwirkung auf der Absorption von UV-Strahlung und deren Umwandlung in Wärmeenergie (vgl. Tab. 7).

Hat eine funktionelle Gruppe, die auch als Chromophor bezeichnet wird, bereits Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung aufgenommen, dann besteht die Möglichkeit den angeregten Zustand durch einen 'Quencher' umzuwandeln (meist organische Nickelverbindungen).

Die zweite Gruppe sind die sogenannten Antioxidantien, die den oxidativen Abbau im Substrat durch unterschiedliche Wirkmechanismen verhindern (Zweifel 2001).

Bei den Lichtschutzmitteln sind hauptsächlich zwei Produktklassen zu unterscheiden. Die eigentlichen UV-Absorber und die sterisch gehinderten Amine (engl.: Hindered Amine Light Stabilizers HALS).

Bei den **Antioxidantien** wird ebenfalls je nach ihrem Wirkungsprinzip in zwei Gruppen unterschieden. Die primären oder auch kettenabbrechenden Antioxidantien greifen direkt in den Kettenpropagationsschritt ein; sie besitzen reaktive Wasserstoffatome und können so mit freien Radikalen reagieren. Zu diesen sogenannten 'Radikalfängern' gehören z.B. sterisch gehinderte Phenole und aromatische Amine (Zweifel 2001).

Klasse	Gruppe	Verbindung	Handelsname
Lichtschutzmittel	UV-Absorber	Benztriazole Benzophenone Triazine	Tinuvin® 328 Cyasorb® UV531
	HALS	Sterisch gehinderte Amine	Tinuvin® 292
Antioxidantien	Primäre Antioxidantien	Sterisch gehinderte Phenole Aromatische Amine Sterisch gehinderte Amine HAS	Irganox® 565 Irganox® 245 Irganox® 1076
	Sekundäre Antioxidantien	Phosphite Phosphonite Thioester	Irgafos® 168

Tab. 7: Klassifizierung von Stabilisatoren.

Die sekundären Antioxidantien verhindern die Kettenverzweigung und zersetzen Hydroperoxide. Dazu gehören organische Phosphite oder Phosphonite und Thioester, die vor allem als Langzeitstabilisatoren wirken. Die Anwendungskonzentrationen liegen je nach Substrat zwischen 0.03 und 0.5 Gewichtsprozent (Pongratz 2000).

Die **Wirksamkeit** von Lichtschutzmitteln wird dadurch begrenzt, dass UV-Absorber zum Schutz des Substrates eine bestimmte Schichtdicke benötigen. Bei den HALS ist dagegen keine Mindestschichtdicke notwendig (Zweifel 2001).

Auch die Kombination von beiden Gruppen ist bei der Stabilisierung v.a. von Kunststoffen Stand der Technik.

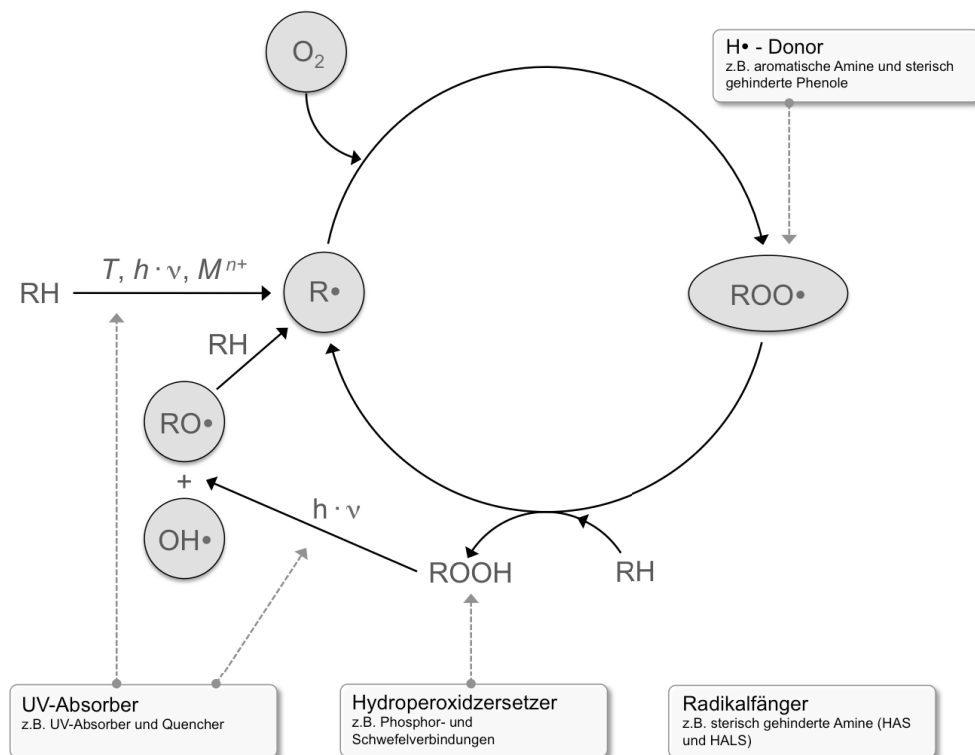


Abb. 13: Stabilisierungsmöglichkeiten innerhalb des Autoxidationsprozesses (Affolter 2000).

Aus dem vereinfachten Modell des Autoxidationszyklus (s. Abb. 13) ergeben sich Ansatzpunkte für eine mögliche Stabilisierung der Triterpen-Naturharze.

So können entweder die Bildung bzw. Neubildung von Radikalen durch z.B. UV-Absorber verhindert werden oder bereits gebildete Radikale durch Radikalfänger oder Peroxidzer-setzer eliminiert werden. In Bezug auf die Anwendung der Triterpene als Firnismaterial macht die Verwendung von Radikalfängern am meisten Sinn.

2.4.2 Lichtschutzmittel

Die gängigen Substanzklassen verschiedener organischer Moleküle, die als **UV-Absorber** eingesetzt werden, sind (Bieleman 1998):

- (2-Hydroxyphenyl)benztriazole
- Hydroxyphenyl-s-Triazine
- 2-Hydroxybenzophenone
- Oxalanilide

Die meisten dieser Substanzklassen absorbieren das Licht im Bereich von 290-350 nm, also in dem Bereich des Lichts, wo auch die Triterpen-Naturharze ihre maximale Empfindlichkeit gegenüber der Bildung von Radikalen besitzen (Dietemann 2003).

In normalen Innenraumsituationen ist der Anteil des Lichts dieses Wellenlängenbereichs eher reduziert, da Licht mit Wellenlängen unterhalb 315 nm je nach Beschaffenheit des Fensterglases nicht transmittiert wird. Bei Verbundgläsern wird sogar der gesamte UV-Bereich absorbiert. Allerdings spielen bei der Naturharzgewinnung im Aussenbereich diese Wellenlängen eine grössere Rolle (Dietemann 2003).

Benztriazole und Hydroxyphenyl-s-Triazine haben dabei im langwelligen Bereich die breiteste Absorptionskante und deshalb die beste Schutzwirkung (Bieleman 1998).

Neben der Absorptionscharakteristik spielt vor allem aber auch die Konzentration c und die Schichtdicke d für die Extinktion eine entscheidende Rolle. Das Verhältnis lässt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz ableiten:

$$E = \varepsilon c d \quad \text{Gl. 20}$$

Dabei entspricht E der Extinktion (Abschwächung der Strahlung), ε dem Extinktionskoeffizienten, c der Konzentration und d der Schichtdicke. Eine verbesserte Schutzwirkung kann also nur durch die Erhöhung der Konzentration und/oder der Schichtdicke erreicht werden, da der Extinktionskoeffizient molekülspezifisch ist (Bieleman 1998).

Da die Schichtdicken von Firnissen typischerweise zwischen 10-20 μm liegen und die Naturharze durch die Erntebedingungen in der Regel schon voroxidiert sind, ist eine Stabilisierung mit UV-Absorbern nicht zielführend. De la Rie (1988c) schlägt deshalb ein Zwei-Schicht-Lacksystem vor, das darauf beruht, dass der obere konditionierte Firnis, den darunterliegenden schützt.

Weilhammer (2001) hat dazu detaillierte Untersuchungen zu synthetischen Deckharzsystemen auf Naturharzfirnissen durchgeführt. Er stellt fest, dass Überzüge mit z.B. Paraloid® B72 keinen signifikanten Einfluss hat, beispielsweise auf das Gilbungsverhalten der darunterliegenden Naturharzfirnisse. Durch das unterschiedliche Degradationsverhalten der Harzsysteme hält er allerdings eine Interpretation für schwierig.

Das **Wirkungsprinzip** der UV-Absorber liegt in der Energieumwandlung. Das Benztriazol-Molekül wird beispielsweise durch den UV-Anteil des Lichts vom Grundzustand in einen angeregten Singulettzustand überführt. Die Folge ist eine Gleichgewichtsreaktion die sogenannte Keto-Enol-Tautomerie. Um in den bevorzugten Grundzustand zu gelangen, wird die aufgenommene Energie strahlungslos wieder abgegeben und der Zyklus kann erneut durchlaufen werden (De la Rie 1988c).

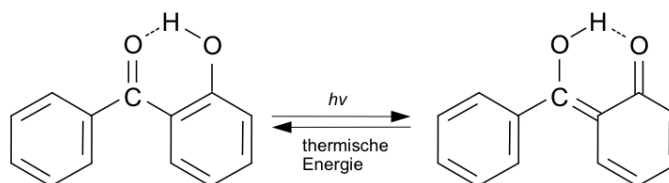


Abb. 14: Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel von o-Benzoyl-phenol (De la Rie 1988c).

Die **sterisch gehinderten Amine** (HALS) sind Derivate des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins. Der genaue Mechanismus der Wirksamkeit ist nicht abschliessend geklärt. Er basiert aber nicht auf der physikalischen UV-Absorption und ist somit Schichtdicken-unabhängig.

Durch die Reaktion von Alkylradikalen mit einem Nitroxylradikal entsteht ein Hydroxylaminether, welcher z.B. mit Peroxyradikalen zu einem Dialkylperoxid reagieren kann. Dieser sogenannte Denisov-Zyklus (s. Abb. 15, Reaktion (A)) verläuft so lange zyklisch, bis das Nitroxylradikal z.B. durch Migration verloren geht oder durch Nebenreaktionen zerstört wird. Zur Stabilisierung können aber auch weitere Reaktionen mit Alkylperoxy- bzw. Acylperoxyradikalen beitragen (s. Abb. 15, Reaktion (B) und (C)). HALS können so auch als Hydroperoxidzersetzer wirksam auftreten (Maier/Schiller 2016).

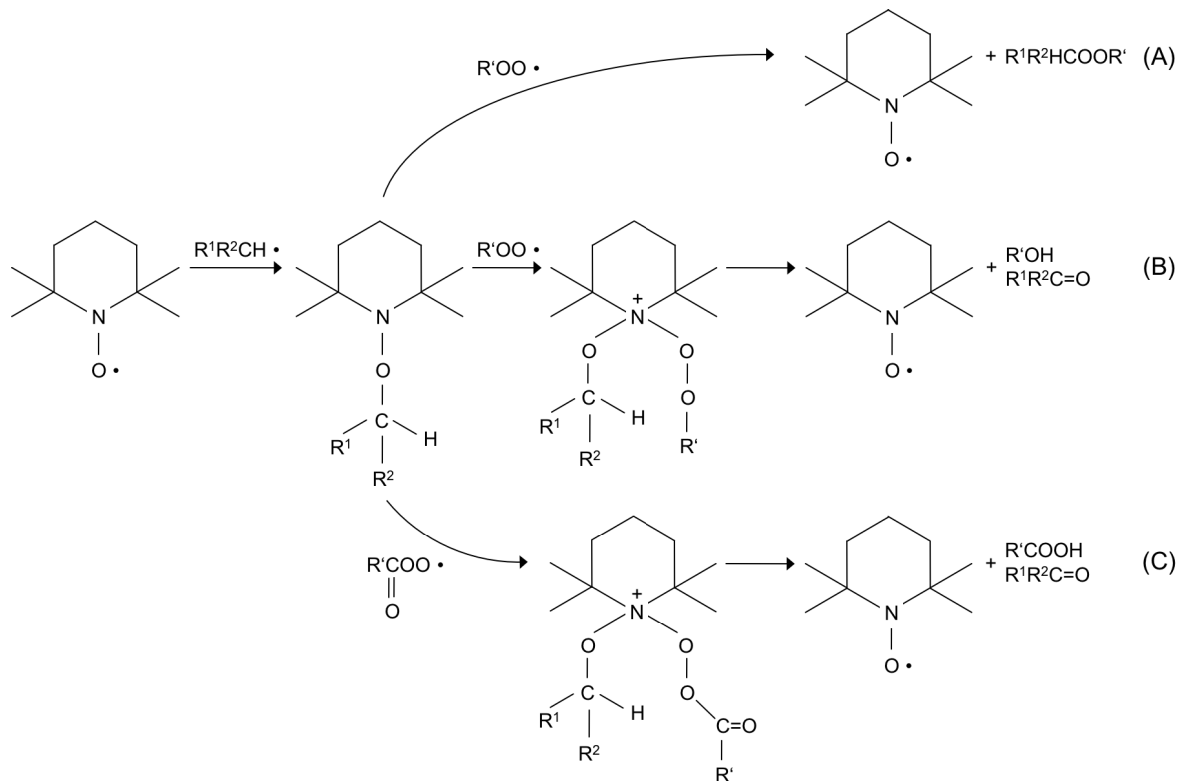


Abb. 15: Abfangen von Radikalen, sogenannter Denisov-Zyklus, durch Nitroxyle (Maier/Schiller 2016).

Durch diese Reaktionen verlangsamen HALS die photochemisch initiierten Abbaureaktionen innerhalb des Substrats. Der Mechanismus erlaubt aber auch den Einsatz als thermischen Stabilisator bei Umgebungstemperaturen (De la Rie 1988c).

2.4.3 Antioxidantien

Zu den **primären Antioxidantien** gehören Verbindungen auf Basis von Phenolen und Aminen. Sie zählen zu den meist verwendeten Stabilisatoren. Sie treten als Protonendonatoren auf und werden dabei irreversibel verbraucht.

Ihr Wirkprinzip basiert auf der Transformierung der für die Kettenfortpflanzung verantwortlichen Peroxyradikale in stabile Phenoxylradikale (Pongratz 2000).

Durch das Angebot eines Wasserstoffatoms steht das Antioxidant in Konkurrenz mit den organischen autoxidationsfähigen Substanzen und kann durch die Bindung eines freien Radikals als kettenabbrechender Akzeptor wirken. Die Schlüsselreaktion zeigt die Bildung von Hydroperoxiden durch die Abstraktion eines phenolischen H-Atoms und die gleichzeitige Bildung von Phenylradikalen (Pongratz 2000).

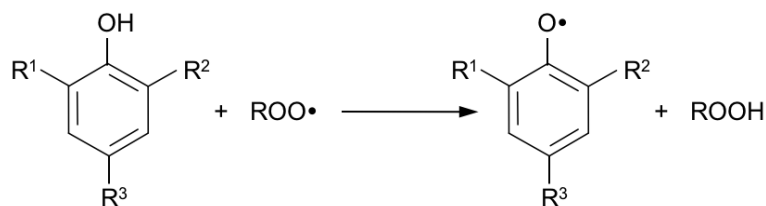


Abb. 16: Bildung von Hydroperoxiden (Zweifel 1998).

Die gebildeten Phenylradikale können in einer Folgereaktion über Disproportionierung aus Phenoxylradikalen farbige Chinonmethide bilden. Die Bildung ist aber von der Struktur der Oxidationsprodukte abhängig (De la Rie 1988c).

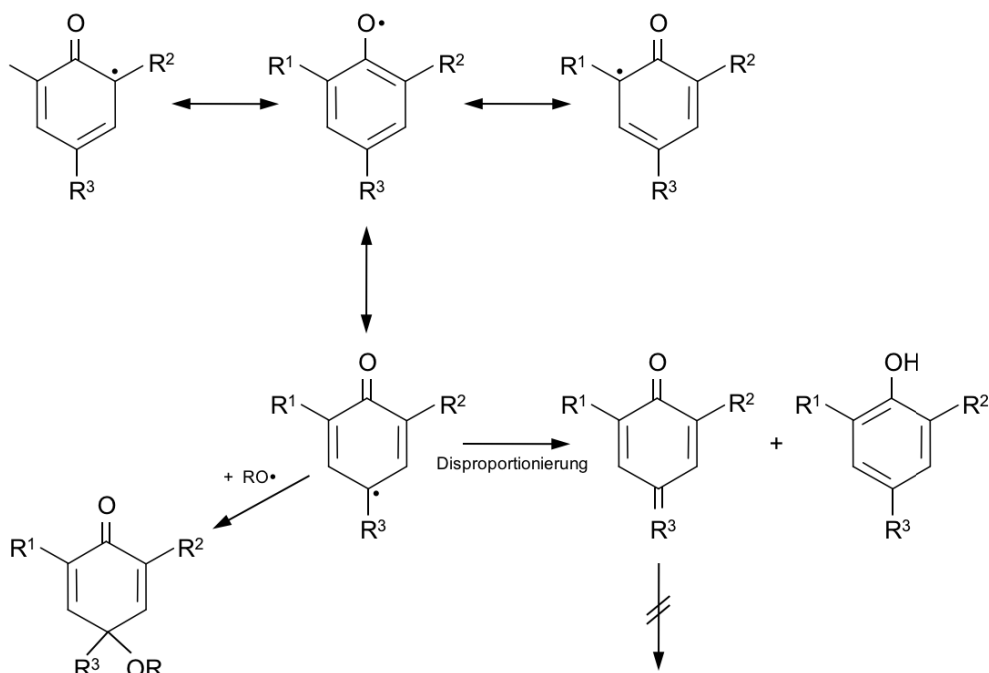


Abb. 17: Ausschnitt aus dem Wirkprinzip sterisch gehinderter Phenole und Folgereaktionen (De la Rie 1988c).

Es ist auch möglich, dass das primär gebildete Phenoxylradikal mit einem zweiten Peroxyradikal reagiert (De la Rie 1988c).

Sekundäre aromatische Amine sind sehr effiziente H-Donatoren und reagieren wie auch die phenolischen Antioxidantien ausschliesslich mit sauerstofftragenden Radikalen.

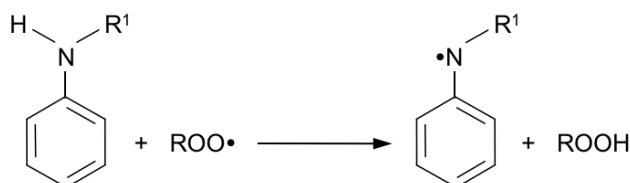


Abb. 18: Wirkprinzip aromatischer Amine (De la Rie 1988c).

Aufgrund der möglichen Bildung von verfärbenden Azoverbindungen ist der Einsatz auf russgefüllte Elastomere beschränkt (De la Rie 1988c).

Ähnlich wie bei den UV-Absorber beruht die Wirksamkeit der sterisch gehinderten Amine (HAS) ebenfalls auf der Bildung von Nitroxylradikalen durch Wasserstoffabstraktion. Diese

Oxidationsprodukte sind sehr wirkungsvolle Radikalfänger und verhindern die Aldehydoxidation (Pongratz 2000).

Sekundäre Antioxidantien wirken als Hydroperoxidzersetzer und wandeln sie in nichtradikalische Folgeprodukte um.

Phosphite und Phosphonite gehören zu den organischen Phosphor(III)-Verbindungen und sind sehr effektive Hydroperoxidzersetzer. Dabei wird das Phosphit in einem nichtradikalischen Prozess zum Phosphat oxidiert (De la Rie 1988c).



Neigung zur Hydrolyse und Metallkomplexbildung sind Nebeneffekte beim Einsatz dieser Antioxidantien, die in Kombination mit sterisch gehinderten Phenolen empfohlen werden (De la Rie 1988c).

Solche homo- oder heterosynergistischen Effekte bei Stabilisatormischungen können sehr erfolgreich sein. So empfehlen De la Rie und McGlinchey (1989) zur Stabilisierung von Dammarharz-Firnissen eine Mischung aus UV-Absorbern und HALS.

Auch in Kombination mit H-Donatoren wird die zweite Stoffklasse der sekundären Antioxidantien die Ester der Thiopropionsäure eingesetzt. Sie setzen die Hydroperoxide ebenfalls zu Alkoholen um. Allerdings sind diese Stabilisatoren vor allem für die Langzeit-Hochtemperatur-Stabilisierung von Kunststoffen zu gebrauchen (Zweifel 2001).

Bei der Anwendung von UV-Absorbern werden erhöhte Konzentrationen von bis zu 3 % Massenanteil der Mischungskomponenten empfohlen. Bei der synergistischen Kombination von UV-Absorbern und HALS wird das Verhältnis bezogen auf 3 % Massenanteil von 2:1 eingesetzt (Bieleman 1998).

Übliche Anwendungskonzentrationen von Antioxidantien liegen je nach Substrat zwischen 0.03 % und 0.3 % Massenanteil (Pauquet 1999). HALS werden bezogen auf den Massenanteil zwischen 0.1 % bis 1 % zugesetzt (Bieleman 1998).

De la Rie und McGlinchey (1989) empfehlen bei ihren Mischungen aus UV-Absorber und HALS ein Verhältnis von 3:2 bezogen auf den Massenanteil der Gesamtkonzentration von 5 %. Lafontaine (1979b) hatte eine Konzentration zwischen 0.75 % bis 1 % Massenanteil vorgeschlagen. Eine höhere Konzentration hat nach seinen Untersuchungen keinen weiteren positiven Effekt.

Für die mögliche Stabilisierung der Triterpen-Naturharze kommen vor allem die Stabilisatoren in Frage, die schichtdickenunabhängig wirken. Die Möglichkeit Dammarharz gegen UV-Licht zu schützen, wurde in der Literatur von De la Rie (1988c) diskutiert. De la Rie (2011) kommt jedoch zum Schluss, dass eine Stabilisierung in Anwesenheit von UV-Licht grundsätzlich nicht möglich ist. Ein effektiver Schutz ist aber oberhalb von 400 nm mit z.B. HALS gegeben.

Die eingesetzten Stabilisatoren sollten aufgrund ihrer Verwendung in der Konservierung und Restaurierung folgende wichtige Eigenschaften mitbringen (Bieleman 1998):

- geeignete molekulare Masse
- hohe Wirksamkeit
- keine Veränderungen der chemischen (z.B. Löslichkeit) und physikalischen (z.B. Farbveränderung) Eigenschaften des Substrates
- Alterungsbeständigkeit
- keine Eigenfarbe
- gute Löslichkeit im Substrat

2.5 Thermoanalytische Methoden

2.5.1 Allgemeines

Die Methoden der thermischen Analyse bezeichnen eine Vielzahl von Messverfahren mit denen eine physikalische oder chemische Eigenschaft einer Substanz in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen wird. Das Probenmaterial wird hierzu definierten isothermen oder nicht-isothermen Temperaturprofilen exponiert ausgesetzt (Ehrenstein et al. 2003). Die Methoden werden routinemässig bei z.B. Polymeren oder Kompositmaterialien eingesetzt. Die wichtigsten konventionellen Methoden sind in Tabelle 8 aufgeführt:

Methode	Abkürzung	Messung
Thermogravimetrie	TG	Masse (-änderung)
Dynamische Differenzkalorimetrie	DDK	Wärmestromdifferenz (zwischen Probe und Vergleichsprobe)
Differential-Thermoanalyse	DTA	Temperaturdifferenz (zwischen Probe und Vergleichsprobe)
Dynamisch-mechanische Analyse	DMA	Frequenz, Viskoelastische Eigenschaften
Thermomechanische Analyse	TMA	Mechanische Eigenschaften

Tab. 8: Wichtige Methoden der Thermischen Analyse (Ehrenstein et al. 2003).

Die ermittelten Daten bilden eine ideale Basis beispielsweise für die Charakterisierung von Degradationsreaktionen. Durch die teilweise sehr hohen Endtemperaturen kommt es bei den Messungen aber zu sekundären Phasenübergängen. Diese führen bei der Übertragung der Ergebnisse auf den Niedrigtemperaturbereich von Realsystemen zu Fehlinterpretationen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass bei der Basislinienkorrektur die kinetischen Parameter der Reaktion erheblich beeinflusst werden können. Die Integration von z.B. CL-Signalen ist demgegenüber weitaus besser definiert (Roduit et al. 2008).

Auf die zwei wichtigsten Methoden, die Dynamische Differenzkalorimetrie DDK und die Thermogravimetrie TG wird im Folgenden näher eingegangen.

Preusser (1979) ist einer der ersten, der eine thermoanalytische Methode bei der Untersuchung von Kunst und Kulturgut eingesetzt hat. Innerhalb eines Forschungsprojekts mit dem Doerner-Institut in München (1976) untersuchte er die Möglichkeiten der DTA-Methode an Gemäldeproben. Bei Untersuchungen unter Stickstoff- und Sauerstoff-Atmosphäre, stellte er eine Abhängigkeit des Signals zum Alter der Materialprobe fest, so dass die Methode bedingt zur Altersbestimmung eingesetzt werden kann.

Pongratz (2000) bot in ihrer Übersichtspublikation einen grundlegenden Einblick in thermoanalytische Methoden bei der Charakterisierung von Alterungsvorgängen von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch.

Roduit und Odlyha (2006) versuchten thermoanalytische Untersuchungsverfahren mit der Massenspektroskopie (MS) zu kombinieren. Sie prüften z.B. die thermische Stabilität von Kollagen-Polymer-Netzwerken von Pergamentproben. Zudem konnten sie mit den ermittelten kinetischen Daten Prognosen zum Alterungsverhalten von gealtertem und ungealtertem Pergament und Leder abgeben.

Pires und Cruz (2007) zeigten an ihren ausgewählten Beispielen Vor- und Nachteile thermoanalytischer Methoden bei der Untersuchung von Kunst und Kulturgut. Sie dokumentierten Fallbeispiele zu archäologischen Objekten, Grundierungsmaterialien und trocknen Ölen.

2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie DDK

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry DSC) wurde aus der DTA-Methode entwickelt. Gemessen wird die Differenz der Wärmeströme zwischen Heizelement und Probe sowie der Vergleichs- bzw. Referenzprobe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit.

Durch exotherme oder endotherme Prozesse bzw. Phasenänderungen kommt es zu Temperaturdifferenzen, woraus die Wärmestromänderung resultiert (Ehrenstein et al. 2003).

Das Messsignal ist dabei direkt proportional mit der aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Die DDK ist somit eine Methode zur quantitativen Messung von Wärmeeffekten (Enthalpien) und deren Temperatur. Man unterscheidet zwischen zwei kalorimetrische **Messverfahren** (Ehrenstein et al. 2003):

- Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DWDK)
- Dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie (DLDK)

Grundsätzlich unterscheiden sich beide Messverfahren durch die Anordnung von Probe und Referenz. Bei der DWDK befinden sich beide innerhalb einer Messzelle und folgen dem definierten Temperaturprogramm. Gibt es keine Differenz zwischen den Wärmeströmen, dann ist die Temperaturdifferenz konstant. Wird dagegen eine Wärmestromdifferenz ermittelt, so ist sie zur Temperaturdifferenz proportional (Höhne et al. 2003).

Bei der DLDK besteht die Messzelle aus zwei getrennten Heizelementen, die unabhängig voneinander nach einem definierten Temperaturprogramm so geregelt werden, dass beide Zellen stets die gleiche Temperatur vorweisen. Der Wärmeeffekt in der Probe wird somit quantitativ durch die zugeführte elektrische Leistung als Funktion der Temperatur beschrieben (Ehrenstein et al. 2003).

Für die **Auswertung** werden grundsätzlich endo- und exotherme Effekte genutzt, die auf der Enthalpieerhöhung bzw. -erniedrigung basieren. Hier spielen vor allem die endothermen Effekte wie Glasübergang T_g und das Schmelzen T_m der Probe sowie exotherme Effekte wie die Kristallisation T_c bei der Interpretation der Daten eine wichtige Rolle (Ehrenstein et al. 2003).

Einen Überblick der DSC-Methode und die Möglichkeit zur Anwendung bei der Untersuchung von Bindemitteln an Proben historischer Gemäldetafeln gab Burmester (1992). Er unternahm eine Grobcharakterisierung der Bindemittel und untersuchte den Einfluss der Pigmentierung auf das DSC-Signal.

Fearon et al. (2004) kombinierten die Wärmestrom-Messung (DSC) mit simultanen Messungen der Lichtemission (CL) an verschiedenen Polymeren. Dabei stellten sie fest, dass es bei unstabilisierten Polypropylen-Proben eine lineare Beziehung zwischen dem Wärmestrom und der Quadratwurzel der CL-Intensität existiert und es so zu einer indirekten Bestätigung des 'Russell-Mechanismus' kommt.

2.5.3 Thermogravimetrie TG

Bei der Thermogravimetrie (auch Thermogravimetrische Analyse TGA genannt) wird die Masse bzw. Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gesetzt. Die typischen Massenänderungen treten z.B. bei Verdampfung, Zersetzung und chemischen Reaktionen auf und werden durch elektromagnetisch oder elektro-mechanisch kompensierende Thermowaagen gemessen (Ehrenstein et al. 2003).

Während der Analyse wird die Probenzelle nach Bedarf mit unterschiedlichen Gasen wie Stickstoff oder Sauerstoff gespült.

Je nach Zersetzungsreaktion kann die Probe beim Erhitzen flüchtige Komponenten abgeben, die durch Kopplung mit z.B. einem Massenspektrometer (MS) charakterisiert werden können (Ehrenstein et al. 2003).

Bei der **Auswertung** von TG-Messungen wird die Massenänderung einer Probe absolut in Milligramm oder relativ in Prozent bezogen auf die Ausgangsmasse bestimmt. Die Massenänderung kann einstufig oder mehrstufig erfolgen.

Meist werden Massenabnahmen M_L mit der TG dokumentiert. Zu Beginn einer Oxidationsreaktion kann es aber auch zu einer Massenzunahme M_G in der Probe kommen, die auf eine Sauerstoffaufnahme zurückzuführen ist (Ehrenstein et al. 2003; Kurr 2014).

Die TG ist bei der Beurteilung der Degradation von z.B. Lederobjekten v.a. im Bereich der Konservierung und Restaurierung eine etablierte Methode. Budrugaec et al. (2011) gaben in ihrer Publikation einen Überblick zur Anwendung thermoanalytischer Verfahren. Besonders die Kombination aus TG- und DSC-Untersuchungen kann bei der Identifizierung von Ledermaterialien unterschiedlichen Alters helfen.

Takahashi et al. (2013) untersuchten mit Hilfe der TG die Kinetik des thermischen Abbaus von japanischem Urushi-Lack. Sie stellten dabei eine thermische Zersetzung in drei Phasen fest und dass die Aktivierungsenergien der gealterten Filme scheinbar durch die Alterungskonditionen beeinflusst werden. Takahashi et al. (2013) nach handelt es sich um eine begrenzte Studie, die nur grundlegende Parameter liefern könne.

Sebestyén et al. (2015) untersuchten historische Manuskripte aus Pergament mit thermoanalytischen Methoden und kombinierten diese mit z.B. Massenspektroskopie (MS). Unter anderem dokumentierten sie den Abbau von pflanzlichen Tanninen bei natürlicher und künstlicher Alterung.

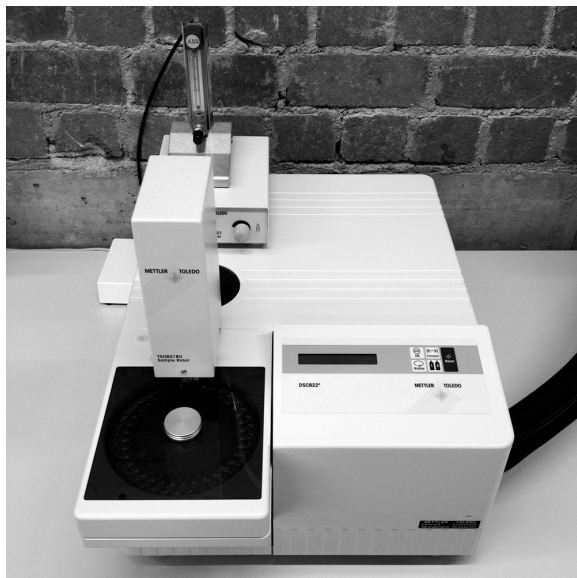


Abb. 19: DSC-Messgerät 822e von Mettler-Toledo GmbH.



Abb. 20: TGA-Messgerät SDTA 851e von Mettler-Toledo GmbH.

Für die thermoanalytischen **Untersuchungen** im Rahmen dieser Arbeit standen ein DSC-Messgerät der Serie DSC 822e (Abb. 19) und ein TGA-Messgerät der Serie TGA/SDTA 851e (Abb. 20) der Firma Mettler-Toledo GmbH zur Verfügung. Die Temperaturbereiche lagen beim DSC zwischen 20 und 500 °C und beim TGA zwischen 20 und 1600 °C bei Heizraten zwischen 0.1 bis 50 K/min.

2.6 Magnetische Resonanz Methode

2.6.1 Elektronenspinresonanz ESR

Die Elektronenspinresonanz (ESR) ist gleichbedeutend mit dem englischen Begriff 'Electron paramagnetic resonance' (EPR) und dient der Quantifizierung und der Strukturaufklärung paramagnetischer Substanzen.

Chemische Verbindungen sind dann paramagnetisch, wenn sie ungepaarte Elektronen besitzen. Dazu gehören viele Übergangsmetallionen, aber auch freie Radikale.

Die Methode basiert auf der Absorption von Mikrowellenstrahlung aus einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld bei Erfüllung der Resonanzbedingung (Gerson/Huber 2003):

$$E = m_s g_e \mu_B B_0 \quad \text{Gl. 21}$$

Dabei entspricht E dem Energieterm, m_s der Magnetquantenzahl, g_e dem g -Faktor (Aufspaltungsfaktor), μ_B dem Bohr'schen Magneton und B_0 dem externen Magnetfeld (Gerson/Huber 2003).

Der Eigendrehimpuls ungepaarter Elektronen führt so zu einem magnetischen Moment. Die Elektronen haben in einem äusseren Magnetfeld nur zwei Möglichkeiten der Spin- bzw. Magnetfeldorientierung. Als 'parallel' wird der Grundzustand bezeichnet und entspricht der Magnetfeldorientierung. Der angeregte Zustand ist durch Abstossung im Magnetfeld gekennzeichnet und wird als 'antiparallel' bezeichnet. Bringt man ein Elektron in ein externes Magnetfeld, so führt sein magnetisches Moment zur Aufspaltung der Energieniveaus der Elektronenspins und es kommt zum sogenannten Zeeman-Effekt (Gerson/Huber 2003).

Ein ESR-Spektrum entspricht der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums der Mikrowellenstrahlung aufgrund der Modulation der Magnetfeldstärke. So kann neben dem Original ESR-Spektrum auch das Absorptionsspektrum interpretiert werden.

Für die ESR-**Untersuchungen** im Rahmen dieser Arbeit stand ein ESR-Gerät ELEXSYS von Bruker (vgl. Abb. 21) mit einem Elektromagneten für Felder bis zu 1.7 Tesla an der Universität Bern zur Verfügung.

Mit den ESR-Untersuchungen sollten Aussagen zu den Radikalkonzentrationen und, wenn möglich, zu den Spezies an den Dammarharz-Proben getroffen werden.

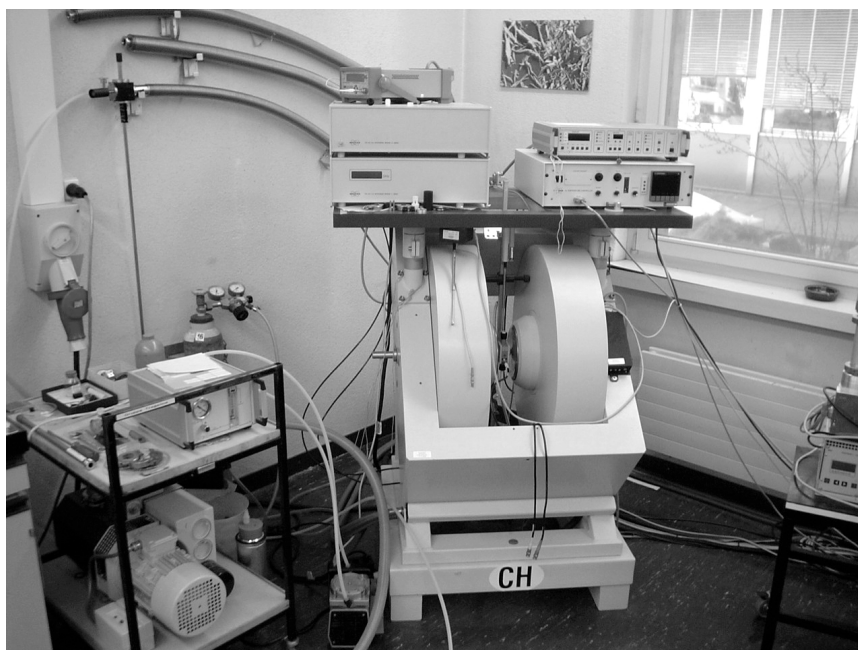


Abb. 21: ESR-Gerät ELEXSYS-System von Bruker.

Zur **Auswertung** der ESR-Spektren in der vorliegenden Arbeit wurde neben der Intensität des Signals also der Radikalkonzentration auch der sogenannte g - oder Landé- Faktor herangezogen. Er ist einer der wichtigsten Parameter in der ESR-Spektroskopie und verknüpft die Grösse des magnetischen Moments eines Atoms mit seinem Gesamtdrehimpuls. Für freie Radikale entspricht der g -Faktor $g_s = 2.00232$ (Gerson/Huber 2003).

Vordem hatten andere Autoren ebenfalls ESR/EPR zur Klärung konservierungswissenschaftlicher Fragestellungen genutzt:

So untersuchten Ottaviani et al. (2002) mit EPR den Abbauprozess von Mastix-Harz, der in der Malerei Anwendung findet. Ein wichtiges Ergebnis der Studie ist, dass das Mastix-Harz durch die Erntebedingungen eine hohe Konzentration an Peroxiden besitzt und bestätigen so die Untersuchungen von Dietemann (1999; 2003).

Dietemann (2003; 2004) nutzte die EPR neben der MALDI-MS, um in seinen Untersuchungen an Triterpenen gebildete Radikale zu quantifizieren. Dabei stellte er fest, dass auch im Dunkeln gelagerte Firnisauflagen genügend gebildete Radikale beinhalten, um die radikalische Autoxidation aufrecht zu erhalten. Dadurch kommt er zum Schluss, dass die Alterungsprozesse in Licht und mit Ausschluss von Licht sehr ähnlich sind.

Marinescu et al. (2014) untersuchten die Alterung unterschiedlicher Bindemittel unter Einwirkung diverser Luftschadstoffe. Dabei kamen verschiedene spektroskopische Methoden zur Anwendung. Die Kombination aus EPR und FT-IR brachte Erkenntnisse über die Bildung von spezifischen Verbindungen bei diversen Luftschadstoffen.

2.7 Konservierungsforschung

Die Konservierung und Restaurierung zielt auf eine Verlängerung der zu erwartenden Lebensdauer von Kunst und Kulturgut und somit ihres primärdokumentarischen Wertes. Für die Durchführung von kurativen Restaurierungsmassnahmen am Werk selbst, ist die möglichst genaue Materialkenntnis von entscheidender Bedeutung. Diese erschliesst sich u.a. durch naturwissenschaftliche Materialuntersuchungen.

So sind die Stoffzusammensetzung und daraus resultierende physikalische Eigenschaften der zu behandelnden Objekte Gegenstand von spezifischen Analyseverfahren.

In Hinblick auf die **Erhaltung** der Objekte ist vor allem auch das Wissen um das Alterungsverhalten sowohl historischer Stoffe als auch der verwendeten Konservierungs- und Restaurierungsmaterialien von dringlichem Interesse.

Einer der häufigsten Eingriffe im Bereich der Konservierung und Restaurierung von Gemälden ist bis heute das Abnehmen degradierter Firnisüberzüge mit Lösungsmitteln.

Durch die Einwirkung organischer Lösungsmittel kommt es zu unerwünschten An- oder Ablösungen oberflächennaher Malschichten sowie schwer kontrollierbaren Quellvorgängen innerhalb der Stratigraphie (Sutherland 2012, 2003).

Durch die **Stabilisierung** von Konservierungsmaterialien liessen sich derartige Eingriffe minimieren und durch entsprechende Prognostizierbarkeit in Hinsicht auf das Gefährdungspotential besser einschätzen.

Aus diesem Grund sind qualifizierte, das heisst überprüfbare und nachvollziehbare Aussagen zur chemisch-physikalischen Stabilität von Materialien und zu Erfolgsprognosen in Bezug auf die anzuwendenden Verfahren der präventiven und kurativen Konservierung eine zentrale Aufgabe der Konservierungswissenschaft (Buder 2015).

Es besteht also ein ausgewiesener Bedarf an zeitgemässer Konservierungsforschung, da diese immer wieder auch den Ansatz für die Entwicklung und Bewertung neuer Behandlungsverfahren bildet (Derrick et al. 1994).

Konservierungs- und Restaurierungshilfsmittel und Materialien von Kunst und Kulturgütern sind meist sehr komplex zusammengesetzt und stehen zudem untereinander und mit ihrer unmittelbaren Umgebung in Kontaktsituation. Die Übertragung von experimentellen Daten zur Stabilität der Einzelkomponenten auf das Gesamtsystem aus Konservierungsstoff, Objekt und Objektumgebung ist deshalb nur unter Vorbehalt möglich (Feller 1994). Eine Lösung dieses Problems wird u.a. in der simulierten, beschleunigten Alterung gesucht. Es werden Materialgefüge simuliert gealtert, die extremen Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden, um eine beschleunigte Alterung bzw. Degradation zu erreichen. Stellvertretend sollen sie möglichst genau das Objekt und seine potentiellen Wechselwirkungen mit der Umgebung darstellen und eine Prognose des natürlichen Alterungsverhaltens zulassen (Feller 1994).

Die Praxis hat gezeigt, dass dies am besten gelingt, wenn die beobachtete Materialveränderung in verschiedenen Zeitintervallen beurteilt wird. Möglicherweise korrelieren diese Zeitintervalle mit Initial-, Propagations- und Terminationsphasen des mit der interessierenden Materialveränderung zusammenhängenden Reaktionsmechanismus. In einfachen Fällen folgt die für die Veränderung verantwortliche Reaktion während einer bestimmten Phase sogar einer einfachen Kinetik nullter, erster oder zweiter Ordnung (Feller 1994).

Die Übersichtspublikation von Feller (1994) ist zu einem Standardwerk geworden und zeigt unter anderem die Schwierigkeiten bei der Übertragung auf das Realsystem.

Oft werden solche künstlichen Alterungsversuche an unterschiedlichen Materialien durchgeführt, ohne dessen chemische Zusammensetzung und Degradationsmechanismus genau zu kennen.

Wenn aber unterschiedliche Materialien bei gleichen Simulationszeiten und Konditionen künstlich gealtert werden, provozieren sie unterschiedliche Reaktionen bzw. Mechanismen und bedingen so z.B. unterschiedliche Aktivierungsparameter. Die Folge sind unterschiedlich simulierte Zeiträume der jeweils angenommenen Modelle (Buder 2015).

Solche Simulationen sind nur sehr schwer und nur unter starken Einschränkungen auf die Realität übertragbar. Daraus erstellte Prognosen können teilweise sogar falsch interpretiert werden, wie Reilly et al. (1991) und Bansa und Hofer (1984) feststellten. Die Abb. 22 zeigt die Prüfung zweier Materialien nach einer Prüfzeit t_{end} . Das Material A scheint dem Material B klar überlegen zu sein. Schon nach einer Verdopplung der Versuchszeit würde das Ergebnis aber anders ausfallen (Feller 1994).

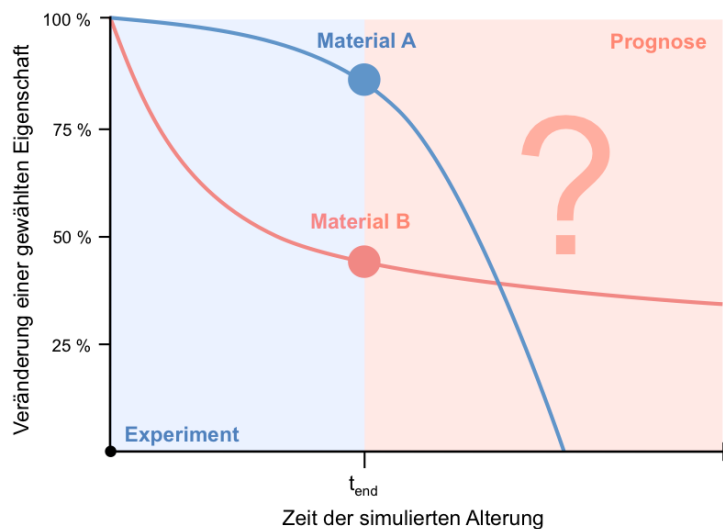


Abb. 22: Vergleich zweier Materialien mit simulierter Eigenschaft und einer Prüfzeit t_{end} (Feller 1994).

Degradationen bzw. Alterungsvorgänge werden aufgrund dieser Tatsache heute in Hinsicht auf Reaktionsgeschwindigkeit und -verlauf oftmals in unzureichenden Modellen simuliert (Scheirs 2000; Feller 1994). Gleichzeitig sind neue Methoden und kinetische Simulationsverfahren auf Basis thermoanalytischer Messungen verfügbar, in Hinsicht auf ihre Anwendbarkeit in der Konservierungsforschung aber noch nicht ausreichend überprüft.

Um ein exaktes kinetisches Modell berechnen zu können, werden modellbasierte und modellfreie kinetische Analysen durchgeführt.

Beim formalkinetischen Ansatz nach Arrhenius gilt die Annahme, dass die Aktivierungsenergie für jede Elementarreaktion konstant ist. Bei der isokonversionellen oder modellfreien Kinetik geht man davon aus, dass die Aktivierungsenergie über den Reaktionsverlauf nicht mehr konstant und somit auch temperaturabhängig erscheint (Vyazovkin 2015). Diese Ansätze entsprechen der Notwendigkeit zur Simulation von Oxidations- bzw. Degradationsreaktionen an organischen Materialien.

2.8 Zusammenfassung

Bei der **Lumineszenz** wird die von aussen zugeführte Energie, die zu einem angeregten Zustand führt, ganz oder teilweise durch Lichtemission abgeführt. Dabei können je nach Anregungsart ganz unterschiedliche Arten von Lumineszenzen unterschieden werden.

Bei der Chemilumineszenz wird die Anregung des Systems durch eine chemische Reaktion provoziert. Geschieht dies in lebenden Organismen, spricht man von Biolumineszenz. Eines der bekanntesten Beispiele ist hier die Oxidation von Luciferin im Leuchtkäfer.

Ausserhalb von Organismen zeigt eine grosse Anzahl von organischen Substanzen diese chemische Reaktion. Luminol, Lophin und cyclische Peroxide sind hier prominente Vertreter. Aber auch die radikalische Autoxidation und Ladungsrekombinationen werden durch Chemilumineszenz begleitet.

Dies macht die Chemilumineszenz zur Untersuchung bzw. zur Charakterisierung von Oxidationsreaktionen organischer Substanzen wertvoll.

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich die Methode der Chemilumineszenz erfolgreich zu einem breit gefächerten Anwendungspotential etabliert. Die **Entwicklung** ist vor allem durch die Verfügbarkeit von leistungsfähigen Photomultipliern und durch die inhärente Einfachheit der Messtechnik enorm vorangetrieben worden. In der Literatur finden sich zahlreiche Publikationen, die sich v.a. mit der Zerfallskinetik von z.B. Kunststoffen, der Stabilität, der Effizienzbeurteilung von Stabilisatoren und der Berechnung von Aktivierungsparametern auseinandersetzen. Dementsprechend können die aus CL-Analysen gewonnenen Parameter zur Prognose von Lebensdauererwartungen genutzt werden.

Gegenüber anderen thermoanalytischen Methoden besitzt die Chemilumineszenz entscheidende Vorteile, hier v.a. die hohe Empfindlichkeit und Selektivität des Signals aber auch die Basislinienunabhängigkeit der CL-Kurven. Konsistenzen können zu TGA- und DSC-Messungen sowie z.B. zu ESR-Messungen gezogen werden.

Zum **Mechanismus** der Chemilumineszenz gibt es zahlreiche Vorschläge. Der gebräuchlichste ist die Rekombination von zwei Peroxiden über eine Zwischenstufe zu einer angeregten Carbonylgruppe und wird als 'Russell-Mechanismus' bezeichnet.

Bei der Kinetik für den Zerfall von Peroxiden wird die CL-Intensität der Konzentration an Peroxiden als proportional vorausgesetzt, so dass über die CL-Intensität die Oxidierbarkeit eines Materials quantifiziert werden kann.

Der Vorteil der Selektivität des Signals der Chemilumineszenz kann aber unter Umständen auch ein entscheidender Nachteil sein; denn kommt es bei einer Reaktion beispielsweise zum hydrolytischen Abbau, hat dies keinen Einfluss auf das CL-Signal und bleibt damit unter Umständen unerkannt.

Die Triterpen-Naturharze bilden für die Konservierung und Restaurierung eine Gruppe von wesentlichen Hilfsstoffen. Die thermisch-oxidative Alterung dieser Materialien folgt dem radikalisch initiierten Autoxidationsprozess aus Ketteninitiation, Propagation und Terminierungsreaktionen. Die geringe Stabilität der Naturharze führt immer wieder zu Eingriffen an Kunst und Kulturgut.

Der Anspruch der **Konservierungsforschung** ist es, diese Eingriffe besser prognostizieren zu können und durch den Einsatz geeigneter Stabilisatoren zu reduzieren. Die Chemilumineszenz-Messung bietet hier die Möglichkeit, die entsprechenden Harz-Formulierungen zu prüfen, zu vergleichen und auf die zu erwartende Lebensdauer durch numerische Modellierung der Experimentaldaten hin zu prognostizieren.

3 Ein neuer thermoanalytischer Ansatz

3.1 Anwendung der Chemilumineszenz

Im Unterschied zu photochemischen Reaktionen, also durch Licht induzierte Reaktionen, treten die Photonen bei der Chemilumineszenz auf der Seite der Produkte auf. Dieses komplementäre Verhalten ist v.a. bei Terminierungsreaktionen durch Rekombination von z.B. Peroxiden zu beobachten (Wöhrle et al. 1998).

Da dies Teil von Oxidationsreaktionen z.B. innerhalb radikalischer Autoxidation ist, erscheint die CL als attraktive Möglichkeit, das Oxidationsverhalten organischer Festkörper und Flüssigkeiten in 'Echtzeit' zu messen und zu charakterisieren (Albrecht et al. 1990).

Die Chemilumineszenz erlaubt so, gegenüber anderen thermoanalytischen Methoden, die präzise Quantifizierung von Oxidationsprozessen.

Im Vergleich zu anderen Verfahren der Thermoanalytik, bietet die CL in diesem Zusammenhang entscheidende Vorteile:

- ausserordentlich hohe Empfindlichkeit
- sehr geringe Nachweisgrenze
- sehr selektives Signal (keine Überlagerung des Signals)
- und mögliche moderate Temperaturkonditionen (ggf. keine Phasenübergänge und geringe Wärmegradienten durch kleine Heizraten)

3.2 Interpretation der Daten

Die Intensität (I_{CL}) der Chemilumineszenz (s. Gl. 7) charakterisiert die Oxidierbarkeit einer Probe, da diese der Konzentration an Peroxiden proportional erscheint (Garcia-Campana et al. 2002).

Für die analytische Auswertung und **Interpretation** der Daten von Chemilumineszenz-Reaktionen ist massgebend, dass die Lichtemission sehr spezifisch auftritt und dadurch eine ausserordentlich hohe Empfindlichkeit besitzt. Die resultierenden moderaten Temperaturen ermöglichen Experimente bei Temperaturprofilen, die z.B. nicht durch sekundäre Phasenübergänge beeinflusst werden. Der typische Kurvenverlauf einer Chemilumineszenz-Messung ist in folgender Abbildung schematisch dargestellt.

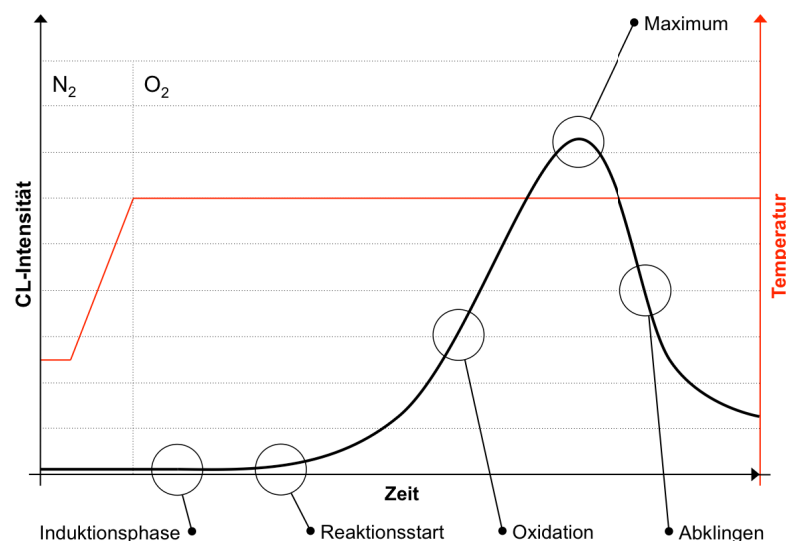


Abb. 23: Schematischer Verlauf einer CL-Messung nach dynamischen Aufheizen unter N₂-Atmosphäre und anschliessender isothermer Oxidation unter O₂-Atmosphäre.

Der Signalverlauf in Abb. 23 entspricht der Intensität der Chemilumineszenz und ist über die Counts (cts/s oder cts/s/mg) auf der primären y-Achse als Funktion der Reaktionszeit $I = I(t)$ oder der Temperatur $I = I(T)$ abgebildet.

Auf der sekundären y-Achse ist die Temperatur aufgetragen. Eine Basislinie mit einem Intensitätsniveau von Null kann meist auch in inerter Atmosphäre nicht erreicht werden. Dies ist auf in der Probe vorhandenen Restsauerstoff und/oder auf den Zerfall von vorhandenen Oxidationsprodukten zurückzuführen.

Die Probe wird über eine definierte Heizrate auf ein Temperaturniveau erhitzt, meist in inerter Gasatmosphäre. Ist das Temperaturniveau erreicht, wird dieses anschliessend isotherm gehalten. Die Gasversorgung wird jetzt auf Sauerstoff oder synthetische Luft umgestellt. In der Anfangsphase beginnt die Probe zu oxidieren und zeigt je nach Substrat und Formulierung eine typische Induktionszeit.

Anschliessend folgt eine deutlich beschleunigte Oxidationsreaktion, die zu einem Anstieg des Messsignals führt und auf ein Anwachsen der Radikalkonzentration zurückzuführen ist. Durch unterschiedliche Vorgänge, wie das Verarmen eines der Reaktionspartner oder die Veränderung des Reaktionsmechanismus kommt es schliesslich zum Abklingen der CL-Emission. Als auswertbare Grössen (vgl. Abb. 24) der effektiv gemessenen CL-Emission ergeben sich demnach (DIN EN ISO 11357-6 2013; Ehrenstein et al. 2003):

- die Zeit bis zum Erreichen des Intensitäts-Maximums t_{max}
- die Temperatur beim Erreichen des Intensitäts-Maximums T_{max}
- die Höhe des Emissionsmaximums I_{max}
- Oxidations-Induktionszeit OIT/OT-Zeit als extrapolierte Anfangszeit t_{eio}
- Oxidations-Induktionstemperatur OIT/OOT-Temperatur als extrapolierte Anfangstemperatur T_{eio} (Index „i“ für engl. „initial“ und „o“ für „oxidation“)
- Time to Failure-Wert (Zeit bis zum Erreichen von 50 % der maximalen Intensität)
- Peakfläche (Fläche unter der CL-Kurve durch Integration).

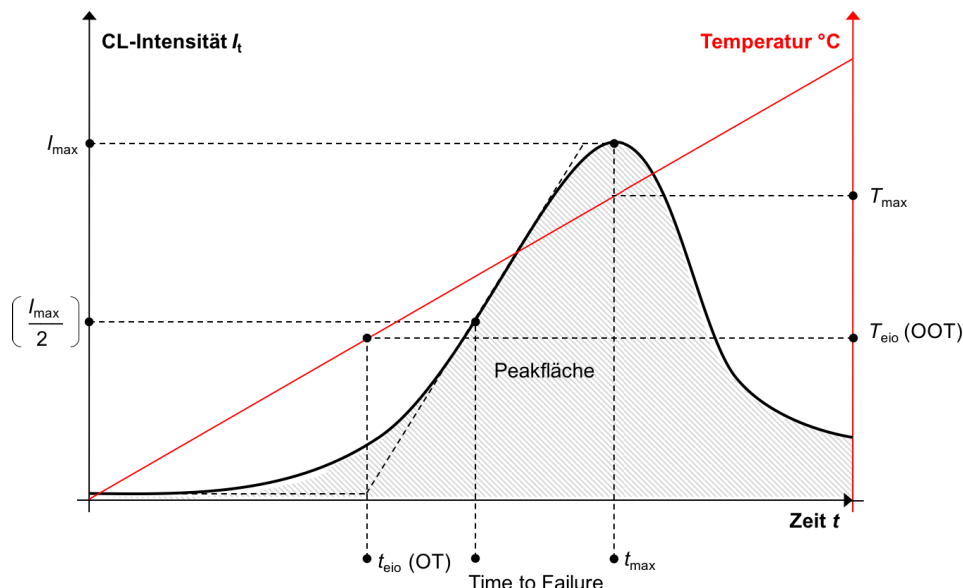


Abb. 24: Schematischer Verlauf einer CL-Messung mit dynamischer Aufheizung (unter N₂- oder O₂-Atmosphäre) und den auswertbaren Grössen zur analytischen Auswertung der Messungen.

3.2.1 Oxidations-Induktionszeit (OIT) und Oxidations-Onset-Temperatur/Zeit (OOT)

Bei der **OIT** wird zwischen OIT-Zeiten (statisches Aufheiz-Verfahren) und OIT-Temperaturen (dynamisches Aufheiz-Verfahren) unterschieden.

Die OIT-Zeit ist der Zeitpunkt des **Onsets** der Oxidationsreaktion und wird üblicherweise durch den Beginn der extrapolierten Anfangszeit t_{eio} charakterisiert.

Die OIT-Temperatur ist die Temperatur des Onsets und wird durch die extrapolierte Anfangstemperatur T_{eio} angegeben. Den Schnittpunkt auf der Achse (Zeit/Temperatur) ergeben die Tangenten der Basislinie und der Anstieg der Messkurve (Ehrenstein et al. 2003).

Für Kunststoffe ist das Verfahren zur Bestimmung der OIT in internationalen Normen beschrieben. Beim statischen Verfahren wird das zu untersuchende Substrat über eine bestimmte Heizrate unter Inertgas aufgeheizt. Zur Gleichgewichtseinstellung wird die Temperatur anschliessend konstant gehalten. Anschliessend wird auf Sauerstoff oder synthetische Luft gewechselt. Der Zeitpunkt bis zum Beginn der Oxidation wird als OIT-Zeit bezeichnet (DIN EN ISO 11357-6 2013).

Beim dynamischen Verfahren wird das Substrat unter oxidierender Atmosphäre mit einer definierten Heizrate dynamisch aufgeheizt. Die dynamische OIT-Temperatur entspricht dabei der extrapolierten Onset-Temperatur. (DIN EN ISO 11357-6 2013). Zur besseren Unterscheidung wird die OIT-Temperatur auch Oxidations-Onset-Temperatur (**OOT**) genannt (Ehrenstein et al. 2003).

Über den Vergleich der ermittelten OIT- oder OOT-Werten kann, u.U. die Oxidations- bzw. Temperaturstabilität charakterisiert werden. Für z.B. Kunststoffe gilt, dass eine längere OIT-Zeit auf eine bessere Oxidationsstabilität und damit auf eine längere Lebensdauer hinweist (Ehrenstein et al. 2003).

Beim dynamischen Verfahren kann neben der OOT auch die Onset-Zeit (hier zur besseren Unterscheidung nur als **OT** bezeichnet) zur Charakterisierung eingesetzt werden. So kann die OT die Zeit bis zum Beginn der Oxidation aber auch die Induktionszeit bis zum Beginn von z.B. Rekombinationsreaktionen (in N_2 -Atmosphäre) darstellen.

Scheirs (2000) weist auf die Limitation von OIT-Resultaten hin und zeigt die Abhängigkeit von verschiedenen Parametern und die dadurch limitierte Reproduzierbarkeit. Er führt Literatur-Beispiele an, bei denen die Beurteilung der Stabilität durch OIT-Bestimmungen unterschiedlicher Kunststoffproben zu unbrauchbaren Ergebnissen geführt hat.

3.2.2 Kinetische Analyse durch Isokonversionelle Methoden

Thermische Analysemethoden wie z.B. DSC und TGA sind gängige Methoden, um die Kinetik von thermisch angeregten Feststoffreaktionen zu untersuchen.

Einen detaillierten Überblick über solche Analyseverfahren thermoanalytischer Daten findet man beim 'ICTAC Kinetics Project' (Brown et al. 2000; Maciejewski 2000; Vyazovkin 2000b; Burnham 2000; Roduit 2000).

Ziel der kinetischen Analyse ist es, Reaktionscharakteristika mit einer minimierten Anzahl von Experimenten zu beschreiben, um anschliessend mit den berechneten Parametern Simulationen durchführen oder Prognosen zum Reaktionsverlauf, zur thermischen Beständigkeit oder der Oxidationsstabilität geben zu können (Salinas 2001).

Für Festkörperreaktionen des folgenden Typs:



Gl. 22

gilt meist ein kinetisch kontrollierter Beginn. Die Aktivierungsenergie E_a gibt dabei an, ob die Reaktion einfach oder komplex erscheint. Bei einfachen Prozessen gilt $E_a = f(\alpha)$ als konstant und es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Dabei entspricht $f(\alpha)$ der Umsatzfunktion (Vyazovkin 2015).

Der Einfluss der Temperatur T auf die Geschwindigkeitskonstante k chemischer Reaktionen lässt sich in vielen Fällen wenigstens näherungsweise durch die seit 1889 bekannte Gleichung von S. **Arrhenius** (1859-1927) beschreiben:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{Gl. 23}$$

Dabei entspricht k der Geschwindigkeitskonstanten, T der Temperatur und R der allgemeinen Gaskonstanten. Die Integration nach T setzt $T = \text{konst.}$ voraus und ergibt folgenden Ausdruck (Feller 1994):

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad \text{Gl. 24}$$

Dabei entspricht C einer unbestimmten Integrationskonstanten. Die Gleichung zeigt, dass zwischen k und der inversen Temperatur eine logarithmische Beziehung besteht, die bei kleinen Temperaturänderungen, grosse Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Zudem sollten die Randbedingungen, unter denen dieser Ansatz gilt, nicht vergessen werden:

- Die Aktivierungsenergie E_a ist im interessierenden Temperaturbereich weitgehend unabhängig von der Temperatur und als konstant anzunehmen.
- Der gewählte Temperaturbereich enthält keine Phasenübergänge also gleiche Reaktionsmechanismen.
- Der Geltungsbereich gilt nur für Reaktionen in homogener Phase.
- Dadurch besteht eine Limitation der Extrapolation der experimentellen Daten u.a.

Chemische Reaktionen, insbesondere auch Zerfallsreaktionen sind oftmals aber zu komplex, als dass diese mittels einfacher Arrhenius-Parameter und den üblicherweise verwendeten Reaktionsmodellen (z.B. 1. Ordnung, n-te Ordnung) beschrieben werden können. In der Praxis, besonders bei Festkörperreaktionen, wird im Gegensatz dazu beobachtet, dass (Feller 1994):

- die Reaktionsgeschwindigkeit keinem einfachen mathematischen Gesetz gehorcht,
- die Reaktionen grundsätzlich von komplexen Folge- und/oder Parallelreaktionen begleitet sind,
- und die Aktivierungsenergie konzentrationsabhängig und temperaturabhängig erscheint.

Dieses Verhalten ist typisch und die Aktivierungsenergie E_a ist folglich über den Reaktionsverlauf nicht mehr konstant $E_a \neq \text{konst.}$, sondern abhängig vom Reaktionsumsatz $E_a = E_a(\alpha)$ (Vyazovkin 2015).

Die Komplexität der Kinetik kann mit modellbezogenen Methoden nur noch unzureichend erfasst werden. Aus diesem Grund wurden sogenannte Isokonversions-Methoden eingeführt. Ausgangspunkt der kinetischen Analyse ist hier die folgende Grundgleichung (Vyazovkin 2015):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) f(\alpha) \quad \text{Gl. 25}$$

Dabei entspricht $k(T)$ der Geschwindigkeitskonstanten, T der Temperatur, α dem Umsatz, t der Zeit, E_a der Aktivierungsenergie, A dem präexponentiellen Faktor und die Funktion $f(\alpha)$ idealisierten Reaktionsmodellen.

Ziel der kinetischen Analyse ist es, das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ mit den entsprechenden Arrheniusparametern zu bestimmen, was die beste Beschreibung der experimentellen Daten liefert. Dabei kommen v.a. modellfreie Analysemethoden zum Einsatz.

Die **modellfreie kinetische Analyse** ist eine Isokonversions- oder Isoumsatz-Methode, bei der die Aktivierungsenergie E_a als Funktion des Umsatzes, ohne dass ein bestimmtes Modell zugrunde liegt, abgeschätzt wird. Dabei ist der Begriff 'modellfrei' aber nicht wörtlich zu nehmen, denn obwohl das einzelne Reaktionsmodell nicht bekannt sein muss, steckt dieses in der Funktion $f(\alpha)$.

Das isokonversionelle Prinzip besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Umsatz nur eine Funktion der Temperatur ist (Vyazovkin 2015):

$$\left[\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d \frac{1}{T}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{d \ln (k(T))}{d \frac{1}{T}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{d \ln (f(\alpha))}{d \frac{1}{T}} \right]_{\alpha} \quad \text{Gl. 26}$$

Vorausgesetzt, dass $f(\alpha) = \text{konst}$ ist, entfällt der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. 26 und es folgt:

$$\left[\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d \frac{1}{T}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_a}{R} \quad \text{Gl. 27}$$

Daraus ergibt sich, dass die Temperaturabhängigkeit der isokonversionellen Umsatzrate zur Bewertung der Aktivierungsenergie, ohne die Annahme einer besonderen Form des Reaktionsmodells, herangezogen werden kann.

Wenn aber die Aktivierungsenergie im Verlauf der Reaktion abweicht, könnte dies ein Anzeichen für das Vorliegen einer mehrstufigen Reaktion sein. Eine kinetische Beschreibung ist dann mit der Gl. 25 nicht mehr möglich.

So wurden Differential- und Integralmethoden von z.B. Friedman (1964), Ozawa (1965), Flynn/Wall (1966), Vyazovkin (2000a) und Vyazovkin und Wight (1997) eingeführt.

Dabei hat sich die differenzielle Methode nach Friedman, vor allem als Algorithmus von reaktionskinetischer Software weit verbreitet.

Analyse nach Friedman

Die differenzielle isokonversionelle Methode von Friedman (1964) basiert auf der Gl. 25. Durch Umformung und anschließende Logarithmierung wird folgender Ausdruck erhalten (Vyazovkin 2015):

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [A f(\alpha)] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 28}$$

Für den Fall eines konstanten Umsatzes, das heisst $f(\alpha) = \text{konst.}$, vereinfacht sich Gl. 26 zu Gl. 27 und die Grösse von E_a kann in bekannter Weise aus dem Anstieg der linearisier-

ten Form bestimmt werden. Sind E_a und $Af(\alpha)$ bestimmt, so können die Reaktionsgeschwindigkeit oder der Reaktionsfortschritt vorausgesagt werden (Roduit et al. 2008).

Ein Vorteil der modellfreien Kinetik liegt also darin, dass sich die Simulationen auf Berechnungen stützen, die auf eine Anzahl von realen Experimenten basieren und nicht auf der Annahme eines möglichen Reaktionsmodells.

So kann das hohe Potential ermittelter Daten aus thermoanalytischen Verfahren durch die Anwendung isokonversioneller Strategien zur Prognose von z.B. Lebensdauererwartungen genutzt werden.

Sewry und Brown (2002) diskutieren anhand der NPK-Methode (Non-Parametric Kinetics) die Anwendung der Modellfreien Kinetik. Gerade das Fehlen des kinetischen Modells gegenüber modellbasierten Methoden, sehen sie als entscheidenden Vorteil an.

Roduit und Odlyha (2006) untersuchten gealterte und ungealterte Pergament-Proben. Ihre kinetische Analyse basiert auf TA-MS Messungen, die den Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit simulierten.

Käser und Roduit (2008) untersuchten, ob die ermittelten Daten aus Chemilumineszenz-Experimenten für isokonversionelle Methoden eingesetzt werden können. Sie setzten die Methoden bei der Untersuchung von gealtertem Kautschuk ein und berechneten u.a. Lebensdauerprognosen.

Buder (2010) baut die Erkenntnisse von Käser und Roduit aus und erweitert die Methode auf die Materialgruppe der Triterpen-Naturharze im Kontext der Konservierungsforschung.

In der vorliegenden Arbeit werden die ermittelten Daten aus den Chemilumineszenz-Messungen für die Berechnung der kinetischen Parameter verwendet. Die modellfreie Analyse wurde mittels der Software AKTS Thermokinetics durchgeführt. Die Software wird in der Literatur von Roduit et al. (2008), Roduit und Odlyha (2006) und Salinas (2001) beschrieben und erfolgreich eingesetzt.

3.3 Zusammenfassung

Die Chemilumineszenz ist eine sehr spezifische Methode, da das CL-Signal proportional zur Peroxidkonzentration interpretiert wird. Dabei bietet die CL eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten bei der Charakterisierung von Oxidationsreaktionen organischer Substanzen.

Bei der Interpretation der ermittelten Daten kann das CL-Signal selbst durch dessen Intensitätsabhängigkeit von der Temperatur und Reaktionszeit Aussagen zur Reaktion liefern. Wie bei anderen thermoanalytischen Verfahren, stehen aber auch weitere auswertbare Grössen, wie z.B. die OIT-, OT- und OOT-Werte zur Verfügung.

Die beobachteten Zerfallsreaktionen im Bereich der Konservierungsforschung sind meist zu komplex, als dass sie z.B. über den klassischen Arrhenius-Ansatz interpretiert werden könnten.

Bei der modellfreien Kinetik wird die Aktivierungsenergie als Funktion des Reaktionsumsatzes bestimmt, ohne dass ein bestimmtes Modell zugrunde liegt. Dies hat den Vorteil, dass sich dadurch sehr komplexe oder auch parallel ablaufende Reaktionen auf Basis von ermittelten Experimentaldaten, beschreiben lassen.

Die Isokonversions-Methode der modellfreien Kinetik nach Friedman basiert auf der Erkenntnis, dass die Funktion des Umsatzgrades α und die Aktivierungsenergie E_a bei einem bestimmten Umsatz immer gleich und ausschliesslich eine Funktion der Temperatur ist. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich in der Folge Prognosen für einzelne Reaktionsverläufe und Temperaturen erstellen.

Die Daten aus den experimentellen CL-Messungen sollen in der Folge für die Berechnung der kinetischen Parameter nach Arrhenius und der modellfreien Methode nach Friedman genutzt und vergleichend diskutiert werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Die Auswahl der Materialien erfolgte ausschliesslich aus den Erkenntnissen referenzierter Fachliteratur und den Erfahrungen eigener Forschung zum Thema (Forschungsprojekte: Buder/Wuelfert 2008, Buder/Wuelfert 2014).

Einerseits wurde eine **Modellsubstanz** zur Prüfung der experimentellen Methode gesucht. Hier ging es in erster Linie darum, grundlegende Experimente zur Chemilumineszenz durchzuführen und den Einfluss verschiedener Parameter zu untersuchen. Zum anderen sollte die Modellsubstanz in der Lage sein, Charakteristiken zu bestimmen, die z.B. die Präzision der CL-Messungen beurteilen lassen.

Von der praktischen Relevanz für die Konservierungsforschung motiviert war hingegen die Wahl der **Referenzsubstanzen** und die eines Triterpen-Naturharzes für den experimentellen Teil der Untersuchungen. Die Referenzsubstanzen sollten als isolierter Bestandteil von Dammarharz vergleichende Untersuchungen zum Rohharz zulassen.

Dammarharz wird bis heute als Konservierungs- und Restaurierungshilfsstoff eingesetzt. Es altert v.a. durch Oxidation und zeigt im Rohmaterial einen hohen Anteil an Peroxiden (Dietemann 2003).

Es konnte bei der Auswahl der Referenzsubstanzen und Naturharzproben teilweise auf bestehendes Probenmaterial aus unterschiedlichen publizierten Quellen zurückgegriffen werden.

Geeignete Stabilisatoren konnten der Fachliteratur entnommen und in Zusammenarbeit mit der Firma Ciba Spezialitätenchemie AG ausgewählt werden.

4.1.1 Modellsubstanz

Als Peroxide werden alle Verbindungen mit einer Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung (Peroxo-Gruppe) bezeichnet. Cyclische Peroxide die aus einem Vierring mit zwei Sauerstoffatomen gebildet werden, charakterisiert man als Dioxetane.

Das 1,2-Dioxetan ist somit ein organisches Peroxid, das in seinem natürlichen Vorkommen die Ursache z.B. der Biolumineszenz ist (Adam/Baader 1984).

Beim Zerfall des durch Oxidation gebildeten instabilen Dioxetanon entsteht ein elektronisch angeregter Zustand, der beim Übergang zum Grundzustand Photonen emittiert (Hummelen et al. 1991).

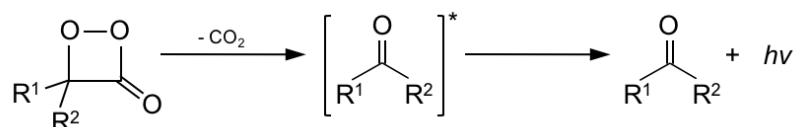


Abb. 25: Chemilumineszenz-Reaktion von 1,2-Dioxetanon (Hummelen et al. 1991).

Die Stabilität von 1,2-Dioxetanverbindungen als Zwischenprodukte von Chemilumineszenz-Reaktionen ist sehr gering und wird bei Hummelen et al. (1987) mit einer Aktivierungsenergie von $E_a < 83$ kJ/mol angegeben. Auch synthetisierte und isolierte Dioxetane haben Aktivierungsenergien zwischen $E_a = 108$ kJ/mol und sind so aufgrund ihrer geringen Halbwertszeit für Chemilumineszenz-Experimente nur bedingt geeignet.

Die direkte CL-Ausbeute von 1,2-Dioxetanen ist in der Regel ebenfalls schwach $\phi_{CL} = 10^{-8}$ - 10^{-3} . Durch die sensibilisierte oder aktivierte Chemilumineszenz (Zusatz von nucleophilen

Aktivatoren) kann die quantitative Ausbeute der Chemilumineszenz entscheidend verbessert werden (Hummelen et al. 1987).

Das hier zur Anwendung gekommene Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan konnte allerdings ohne zusätzliche Aktivierung verwendet werden, da die Ausbeute der CL auch bei sehr geringen Probenmengen ($> 0,01$ mg) ausreichend war.

Die thermische Zersetzung von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan erfolgt über zwei angeregte Carbonylverbindungen, die einen Singulett- (S_1) oder Triplett- (T_1) Zustand bilden können (Hummelen et al. 1987).

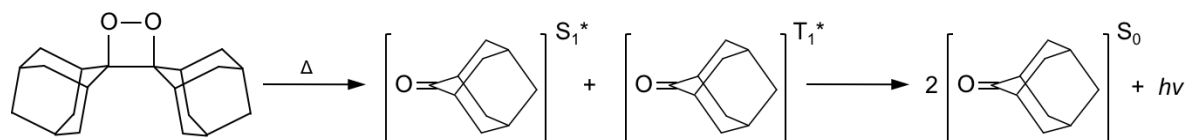


Abb. 26: Thermische Zersetzung von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan (Hummelen et al. 1987).

Das Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan ist ein erstaunlich stabiles 1.2-Dioxetan mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 35.2$ kcal/mol und einer Halbwertszeit von mehreren Jahren bei Raumtemperatur. Verantwortlich für die Stabilität sind wahrscheinlich die Adamantylreste im Molekül (Hummelen et al. 1987).

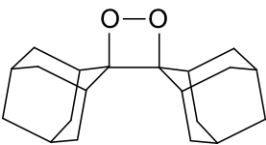
Der thermische Zerfall von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan entspricht einer Reaktion erster Ordnung, da die Geschwindigkeit der Reaktion linear von der Konzentration des zerfallenden Stoffes abhängt. Bislang werden zwei Mechanismen diskutiert. Beide initiieren als Produkt elektronisch angeregte Carbonylverbindungen, die entweder im Singulett- oder Triplett-Zustand auftreten können.

In diesem Zusammenhang bezeichnet der 'Schenck-Komplex' einen sogenannten Excimer, welcher als Molekül im elektronisch angeregten Zustand und gleichzeitig im Grundzustand vorkommt (Steinmetzer et al. 1973).

Beide Mechanismen beruhen auf der thermisch induzierten und homolytischen Spaltung der C-C- und O-O-Bindungen des Vierrings (Hummelen et al. 1987).

Hummelen et al. (1987) verwenden auch den Begriff der Thermochemilumineszenz, da zur Emission von Photonen, die bei der Zersetzung von 1.2-Dioxetanen entstehen, erhöhte Temperaturen erforderlich sind.

Das Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan wurde zur Überprüfung der Gerätekonfiguration des CL-Messgerätes und für die Bestimmung der Vergleichs- und Wiederholpräzision auch innerhalb eines kleinen Ringversuches eingesetzt.

Bezeichnung/Strukturformel	Summenformel	Molare Masse (g/mol)	CAS-Nr.	Ansatz
Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan 	$C_{20}H_{28}O_2$	300.43	35544-39-9	4.055 mg in 5 ml Toluol

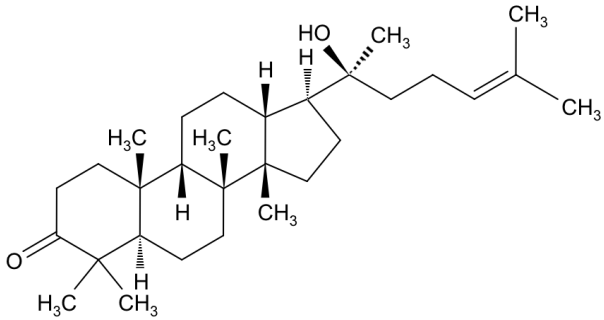
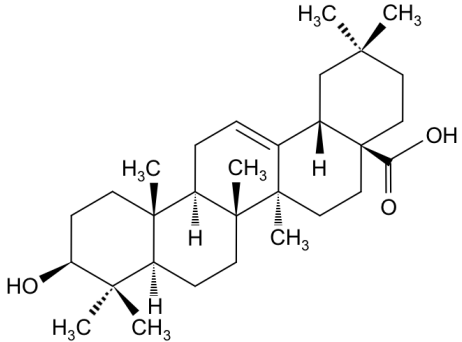
Tab. 9: Übersicht der Strukturmerkmale von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan.

4.1.2 Referenzsubstanzen

Bei den Bestandteilen des Naturharzes Dammar handelt es sich um sehr komplexe Gemische unterschiedlicher Substanzen. Die Anzahl der Bestandteile nimmt zudem durch die spezifische Bildung von Alterungsprodukten im Laufe der Zeit zu, von denen die Identitäten teilweise noch nicht genau bekannt sind (Dietemann 2003).

Um dennoch genaue Erkenntnisse über die Alterungsprozesse und Mechanismen zu gewinnen, wurden zwei Referenzsubstanzen definiert. So kann ein einfaches System dargestellt werden. Ausgewählt wurden dazu zwei Substanzen, die im Dammarharz selbst als Haupt- bzw. Nebenbestandteil vorkommen: Dipterocarpol und Oleanolsäure.

Diese Referenzsubstanzen dürften gegenüber dem Naturharz keine 'Vorschädigung' aufweisen und so in inerter Atmosphäre kaum CL-Emission zeigen. Ihre Strukturen sind in Tabelle 10 dargestellt:

Strukturformel	Summenformel	Molare Masse (g/mol)	CAS-Nr.
Dipterocarpol 	$C_{30}H_{50}O_2$	442.72	471-69-2
Oleanolsäure 	$C_{30}H_{48}O_3$	456.70	508-02-1

Tab. 10: Übersicht der Strukturmerkmale der Referenzsubstanzen.

Untersuchungen zum Zerfall dieser Referenzsubstanzen liegen von Dietemann (2003, 1999) und Zumbühl et al. (1998a) vor. Dipterocarpol ist ein Hauptbestandteil des Dammars und besitzt ein Dammaran-Molekülgerüst. Oleanolsäure und vor allem dessen Oxidationsprodukte (z.B. Oleanonsäure) bilden ebenfalls einen wichtigen Bestandteil von Dammar.

Bei der **Alterung** dieser Substanzen bildet sich eine Vielzahl von neuen Stoffen. Es kommt zur Oxidation und Polymerisation. Dabei entstehen Verbindungen mit kleineren und größeren Massen als sie z.B. das Dipterocarpol selbst hat.

Mögliche Oxidationsprodukte sind u.a. ungesättigte Ketone und Peroxide. Mit der Bildung von Radikalen steigt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination zweier Radikale, was wiederum zu Polymerisation führen kann (Dietemann 1999).

Bei der rein thermischen Alterung von Dipterocarpol und Oleanolsäure nimmt der Oxidationsgrad nur unwesentlich zu, das heisst es tritt kaum Oxidation auf. Dagegen kann starke Polymerisation bei beiden Substanzen beobachtet werden. Ungealtertes Dipterocarpol ist aber bereits schwach voroxidiert (Dietemann 1999).

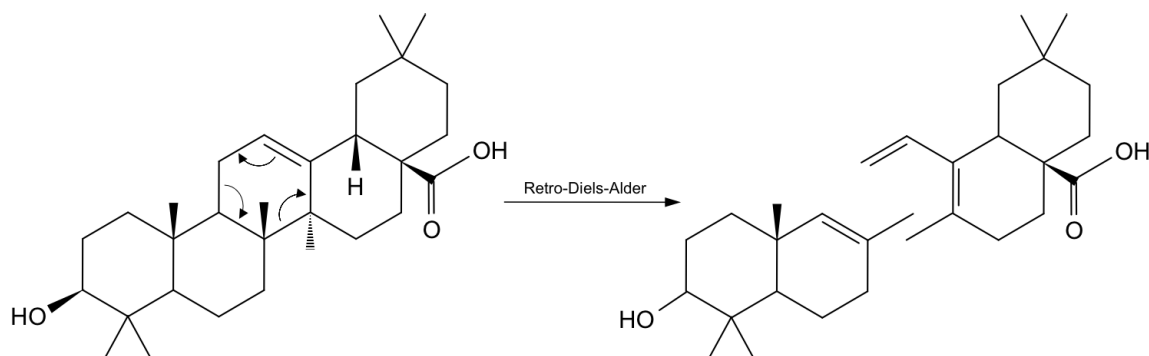


Abb. 27: Mögliche Produkte einer hypothetischen thermisch induzierten Retro-Diels-Alder-Reaktion von Oleanolsäure (Dietemann 1999; Van der Doelen et al. 1998).

Allgemein ist die Oleanolsäure weniger reaktiv als das Dipterocarpol. Bei der thermischen Alterung tritt bei der Oleanolsäure ebenfalls nur leichte Oxidation und Fragmentierungen (s. Abb. 27) auf und es entstehen v.a. Verbindungen (z.B. Peroxide und ungesättigte Ketone) mit kleineren Molekülmassen (Dietemann 1999).

4.1.3 Triterpen-Naturharz Dammar

Die beiden Triterpen-Naturharze **Dammar** und Mastix werden bis heute im Bereich der Maltechnik, Konservierung und Restaurierung als Malmaterial bzw. als Konservierungshilfsstoff eingesetzt (De la Rie 1987; Zumbühl et al. 1998b; Mayer/Myers 2002; Doerner 2009).

Die Verbreitung des Dammarharzes als Essenzfirnis scheint vor allem im Bereich der Konservierung in Europa als unverzichtbar und stellt die Konservierungsforschung vor zu lösende Aufgaben im Bereich der Stabilisierung (Berger 1994; Dietemann 2003).

Bei der Auswahl des Rohmaterials konnte auf das Ausgangsmaterial der Untersuchungen von Zumbühl (1998a, 1998b, 1996) und Dietemann (2004, 2003, 1999) zurückgegriffen werden. Dies erlaubte den Transfer von Informationen zu Bestandteilen der Harze und zu den Ergebnissen der Untersuchungen aus den jeweiligen Publikationen.

In der folgenden Tabelle sind Informationen zum kommerziell erhältlichen Dammarharz zusammengestellt. Einige Haupt- und Nebenbestandteile des Dammars sind in Tab. 5 dokumentiert.

Ausgangsmaterial	Bestandteile	Molare Masse (g/mol)	Lieferant	CAS-Nr.
Dammar, beste Qualität (Herkunft: Indonesien)	Triterpene und Nebenbestandteile	hoch- und niedermolekulare Bestandteile, um 1000	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG	9000-16-2

Tab. 11: Überblick zu Informationen des Rohmaterial Dammar.

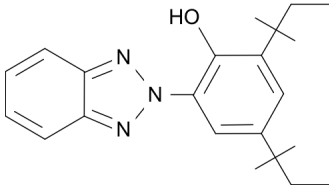
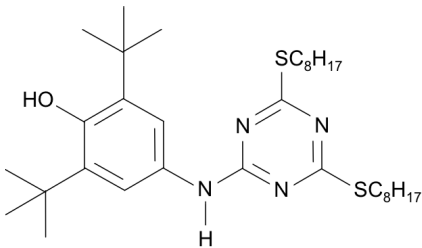
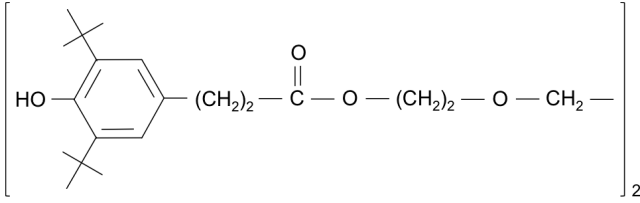
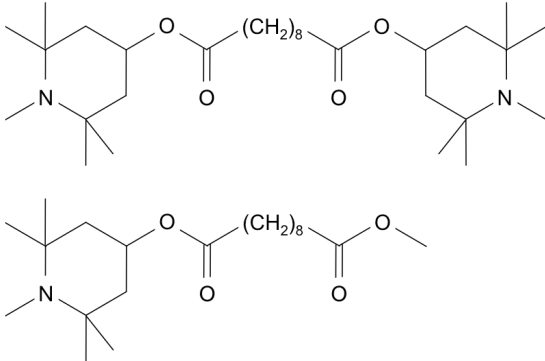
Untersuchungen zum thermisch-oxidativen Zerfall von Dammar und Mastix stammen von De la Rie (1988b), Van der Doelen (1999), Van der Doelen et al. (1998, 2000), Zumbühl et al. (1998a), Dietemann (2003) und Dietemann et al. (2009).

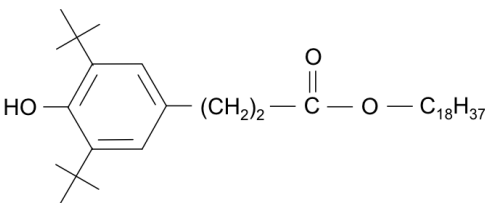
Bei den Dammarharz-Proben wurde zwischen Aussen- und Innenbereich unterschieden. Die beiden Varietäten wurden im Mörser zermahlen und als Pulver direkt oder in gelöster Form appliziert.

4.1.4 Stabilisatoren

Bei der Wahl der Stabilisatoren wurde ebenfalls auf die Erkenntnisse von Untersuchungen der Fachliteratur zurückgegriffen.

Im Fachbereich der HKB selbst gibt es zudem teilweise langjährige Erfahrungen mit eingesetzten Stabilisatoren und deren Effekte auf die Stabilität von Material-Formulierungen. Die Tabelle 12 listet die verwendeten Stabilisatoren auf und gibt Informationen zu deren Strukturmerkmalen:

Name/Produkt	Struktur	Molekulare Masse (g/mol)	CAS-Nr.
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-Pentylphenol (Tinuvin® 328)		351.49	25973-55-1
4-[[4,6-bis (Octylsulfanyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-2,6-ditert-Butylphenol (Irganox® 565)		588.95	991-84-4
Ethylen-bis(oxyethylen) bis[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)propionate] (Irganox® 245)		586.8	36443-68-2
Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-sebacate und 1-(Methyl)-8-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-Piperidinyl)-sebacate (Tinuvin® 292)		508.8 369.6	41556-26-7 82919-37-7

Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-Hydroxyphenyl)-propionate (Irganox® 1076)		531	2082-79-3
---	---	-----	-----------

Tab. 12: Übersicht der Strukturmerkmale der ausgewählten Stabilisatoren.

Tinuvin® 328 ist ein UV-Absorber der Hydroxyphenylbenzotriazol-Klasse. Der Lichtstabilisator zeichnet sich durch seine geringe Eigenfarbe, die gute Verträglichkeit gegenüber einer Vielzahl von unterschiedlichen Substraten und seine gute Löslichkeit aus. Er schützt das Substrat vor allem vor störender UVA-Strahlung und zeigt eine starke Absorption im Bereich von 300-400 nm.

Zur Verwendung werden Konzentrationen zwischen 0.1 und 1.0 % bezogen auf den Massenanteil des Substrats empfohlen. Tinuvin® 328 kann allein oder in Kombination mit anderen Lichtstabilisatoren oder Antioxidantien verwendet werden (Cortolano 1993).

De la Rie und McGlinchey (1989) empfehlen eine Mischung aus 2% Tinuvin® 292 und 3% Tinuvin® 328, bezogen auf den Massenanteil der Mischungskomponenten.

Irganox® 565 ist ein primäres Antioxidant der sterisch gehinderten Phenol-Klasse. Das hochmolekulare und multifunktionale Antioxidant wird zur Stabilisierung von v.a. ungesättigten Elastomeren, Klebstoffen und natürlichen und synthetischen Harzen eingesetzt. Es verhindert bei der Anwendung Verfärbungen des Substrats und die Änderung von Molekülmassen.

Die empfohlenen Konzentrationen liegen zwischen 0.02 und 1.0 %. Lafontaine (1979b) empfiehlt ebenfalls Konzentrationen um 1 %.

Kombinationen mit anderen Antioxidantien wie z.B. Phosphite und Lichtstabilisatoren, zeigen häufig synergistische Effekte (Cortolano 1993).

Tinuvin® 292 ist ein Lichtschutzmittel der Klasse der sterisch gehinderten Amine und ist speziell für Beschichtungen entwickelt worden. Anwendung findet es vor allem bei industriellen Decklacken, in der Automobilindustrie, aber auch in handelsüblichen Farben und Lacken. Eine grosse Rolle spielen auch hier synergistische Kombinationen mit Lichtstabilisatoren, wie die UV-Absorber Tinuvin® 1130, Tinuvin® 384 oder Tinuvin® 328. Die empfohlenen Konzentrationen decken sich mit den Empfehlungen von De la Rie und McGlinchey (1989) und orientieren sich um 2 %, bezogen auf den Massenanteil des Substrats.

Irganox® 245 ist ein sterisch gehindertes Phenol und ein Antioxidant welches besonders für organische Substrate geeignet ist. Es schützt gegen den thermo-oxidativen Abbau. Auch Irganox® 245 kann in Kombination mit Lichtschutzmitteln verwendet werden. Die empfohlenen Konzentrationen liegen ebenfalls zwischen 0.02 und 1.0 % (Cortolano 1993).

Irganox® 1076 ist ebenfalls ein primäres Antioxidant für eine Vielzahl von organischen Substanzen, wie Kunststoffe, Wachse, Öle und Fette. Es schützt ebenfalls gegen den thermo-oxidativen Abbau des Substrats. Die üblichen Kombinationen mit Lichtschutzmitteln und anderen funktionellen Stabilisatoren sind möglich.

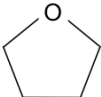
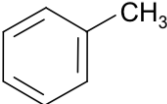
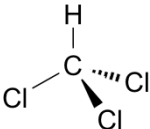
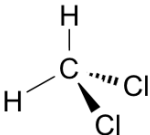
Empfohlen werden Konzentrationen von bis zu 1 %, bezogen auf den Massenanteil des Substrats (Cortolano 1993).

4.1.5 Lösungsmittel

Alle Dammar-Rohharzproben und entsprechend auch die eingesetzten Stabilisatoren wurden in Tetrahydrofuran (THF) gelöst.

Zudem wurden einige Dammar-Proben in Toluol, TCM und DCM gelöst, um den Einfluss des jeweiligen Lösungsmittels zu untersuchen.

Die Referenzsubstanzen Dipterocarpol und Oleanolsäure wurden ebenfalls in THF gelöst. Die Modellsubstanz Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan wurde in reinem Toluol gelöst.

Name	Summenformel	Molare Masse (g/mol)	CAS-Nr.
Tetrahydrofuran (THF) 	C_4H_8O	72.11	109-99-9
Toluol 	$C_6H_5CH_3$	92.14	108-88-3
Trichlormethan (TCM) Chloroform 	$CHCl_3$	119.38	67-66-3
Dichlormethan (DCM) 	CH_2Cl_2	84.93	75-09-2

Tab. 13: Übersicht der Strukturmerkmale der ausgewählten Lösungsmittel.

Bei der Wahl des THF als Lösungsmittel, wurde auf die Erfahrungen von Dietemann (1999) zurückgegriffen. Eigene Vorversuche haben gezeigt, dass bei der Anwendung von ausschliesslich neuen Chargen des Lösungsmittels und systematischem Umgang, kaum Einschränkungen durch die Bildung von zusätzlichen Peroxiden zu erwarten sind.

4.2 Instrumentierung

Die Entwicklung einer effizienten Chemilumineszenz-Instrumentierung war eine interdisziplinäre Forschungskooperation zwischen dem Departement Hochschule der Künste Bern HKB (Forschungsschwerpunkt (FSP) Materialität in Kunst und Kultur) und dem Departement Technik und Informatik TI in Biel (FSP Produktion und Verfahren).

Seit 2005 wird so an der Berner Fachhochschule BFH im Bereich Chemilumineszenz geforscht. Da auf dem Markt kein kommerzielles und empfindliches Analysegerät zur Messung der Chemilumineszenz zur Verfügung stand, wurde innerhalb eines Forschungsprojekts zuerst ein rudimentärer Prototyp entwickelt (Baumberger/Käser 2008) und eine interdisziplinäre Arbeitsgruppe 'Chemilumineszenz' initiiert. Der entwickelte Prototyp war ausschliesslich manuell bedienbar und besass zudem keinerlei Bedienungsoberfläche.

Als direktes Resultat wurde 2008 die Firma ACL Instruments AG als Spin-off mit Unterstützung der BFH gegründet.

Basierend auf der nun zweiten Gerätegeneration, konnte innerhalb eines zweiten Forschungsprojekts das bestehende **Gerätekonzzept** optimiert und erweitert werden (Forschungsprojekt: Käser/Baumberger 2009). Ergebnisse sind die Optimierung der thermischen Isolierung zwischen der Ofenzelle und dem Detektor durch den Einbau keramischer Bauteile. Die Geräteempfindlichkeit konnte durch die Optimierung des Strahlengangs und die Signalerfassung bzw. -auswertung verbessert werden. Die Funktionserweiterung des Geräts besteht in der Entwicklung eines Gaskonditionierungs- und eines Spektrometermoduls.

Für die Synchronisation der einzelnen Komponenten wurde die CL-Instrumentierung mit einem Webserver ausgestattet. Die Gerätesteuerung erfolgt nun system- und ortsunabhängig mittels TCP/IP-Protokoll (Forschungsprojekt: Käser/Baumberger 2009).

Im Januar 2009 wurde die erste Geräteserie durch die Firma ACL Instruments AG produziert und vermarktet. Mittlerweile ist die Firma ReseaChem GmbH Eigentümer von ACL Instruments AG und führt die Weiterentwicklung fort.



Abb. 28: Ansicht des CL-Prototyps mit Ofen und Detektor sowie den Steuergeräten.



Abb. 29: Ansicht der zweiten CL-Gerätetypgeneration mit geöffneter Ofenzelle.

Die Abb. 28 zeigt eine Aussenansicht des Prototyps mit Ofen und Detektor sowie den Steuergeräten und Computer. Die Abb. 29 zeigt ebenfalls eine Aussenansicht mit geöffneter Proben- bzw. Ofenzelle und abgewinkeltem Detektor der zweiten Gerätegeneration.

Die folgenden Angaben zur Geräteinstrumentierung beziehen sich auf ein Gerätestadium der zweiten Gerätetypgeneration aus dem Jahr 2009, die im Kunsttechnologischen Labor der HKB in der Abteilung Thermoanalytik installiert und in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

Die **Basisinstrumentierung** besteht aus einer passivierten Präzisionsofenzelle (s. Abb. 30 1 und 2) mit keramischer Umgebung. Die Reinsilberofenzelle bzw. -masse ist eine der Kernkomponenten und ist mit Rhodium passiviert. Durch die Ofenzelle erfolgt die eigentliche Aktivierung der Oxidationsreaktion innerhalb der Probenzelle (2). Die Temperaturgenauigkeit von ± 0.02 K und der Temperaturbereich von 25 bis 200 °C ermöglichen verschiedenste Temperaturprofile. Innerhalb der **Ofenzelle** werden zudem die Reaktionsgase vorkonditioniert und in die Probenzelle radial eingeleitet. So werden Probendimensionen von bis zu 20 mm Durchmesser erlaubt.

Die entstehende Emission der Chemilumineszenz gelangt über ein beheiztes Glassubstrat (3) und einen Strahlengang zum Detektor (6). Durch die aktive Beheizung des Substrats resultiert eine sehr konvergente Temperaturverteilung innerhalb der Ofenzelle und es können beispielsweise mögliche Kondensationen flüchtiger Bestandteile effizient verhindert werden. Gerade bei der Durchführung von Langzeitmessungen kann so eine Abnahme der Messempfindlichkeit durch Kondensation effizient verhindert werden.

Der Strahlengang kann verschiedene Zusatzmodule aufnehmen. Durch das **Spektrometermodul** (4) kann z.B. die CL-Emission in ihre Lichtbestandteile aufgelöst werden. So lassen sich unter Umständen Zerfallsreaktionen anhand unterschiedlich gebildeter Peroxide differenzieren. Die Aperturblende (5) mit einem geöffneten Durchmesser von 25 mm schützt den Detektor vor ungewollter Lichteinwirkung. Der Durchmesser des effektiven Multiplier-Bereichs beträgt 22 mm.

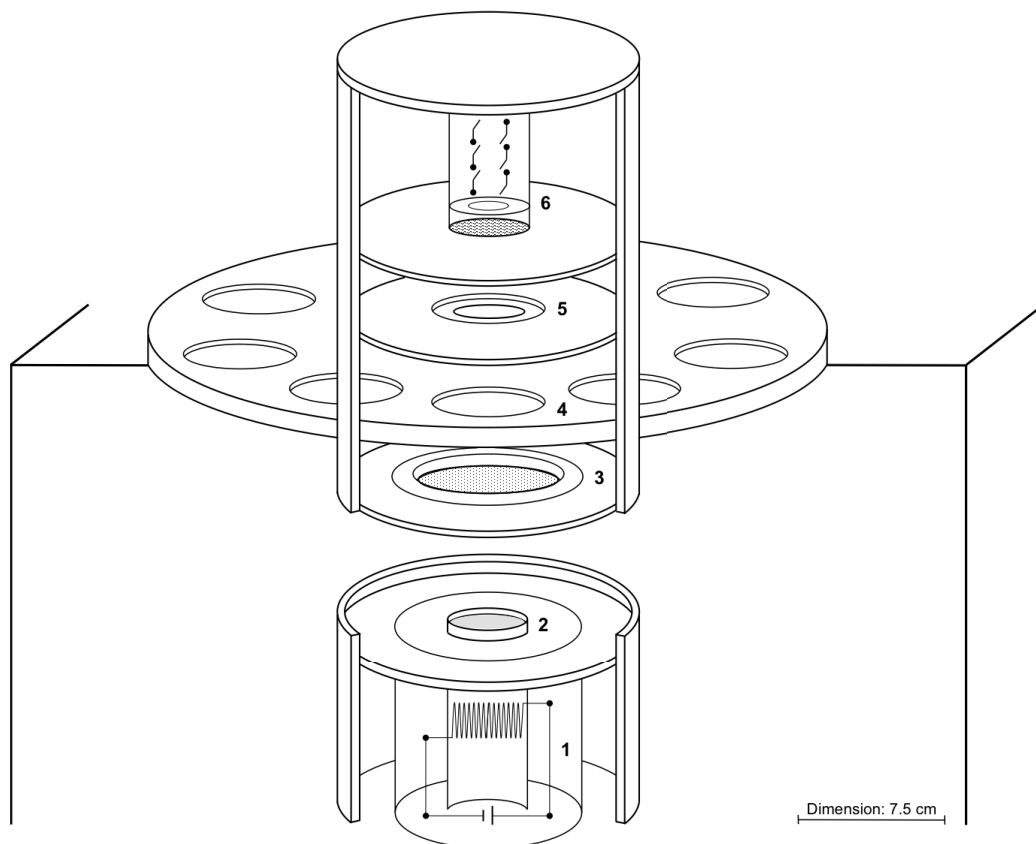


Abb. 30: Schematische Darstellung der Basisinstrumentierung zur Messung der CL-Emission.

Der **Detektor** (6), der die schwache Lichtemission in der Grössenordnung von einigen Photonen aufnimmt, ist ein thermoelektrischer Photomultiplier (PMT) der Firma Hamamatsu Corporation. Der Multiplier zeichnet sich durch ein sehr geringes Hintergrundrauschen aus und kann die schwachen Lichtsignale durch Erzeugung und Verstärkung eines elektrischen Signals über sogenannte Dynoden detektieren (vgl. Abb. 31).

Die sehr geringen Lichtintensitäten können so über den Photon-Counting-Mode (PCM) für einen Spektralbereich von 300-650 nm nachgewiesen werden. Da die Ausbeute der CL-Emission auch mit der Distanz von aktivierter Probe und Detektor exponentiell zusammenhängt, wurde durch ein durchkonstruiertes Isolationssystem die notwendige Nähe ($L = 55 \text{ mm}$) geschaffen. Durch eine separate Umwälzkühlung kann zum einen der Betriebstemperaturbereich des Multipliers gewährleistet ($5\text{-}40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und zum anderen das statistische Rauschen zusätzlich verringert werden.

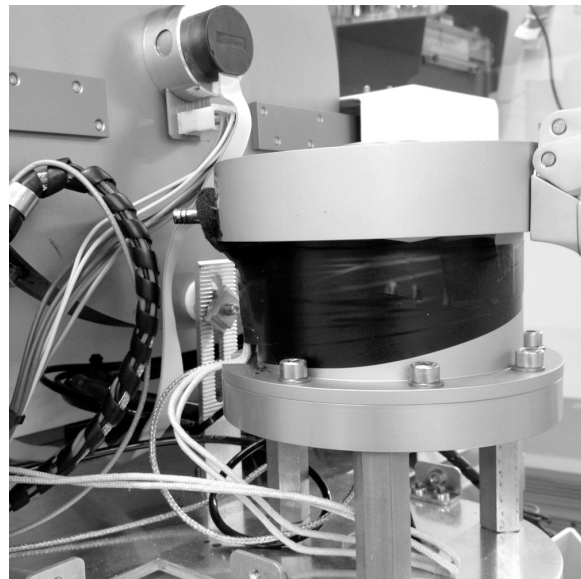


Abb. 31: Ansicht auf den Photomultiplier von Hamamatsu Corporation mit Umwälzkühlung.

Abb. 32: Ansicht auf die geöffnete Ofenzelle mit abgewinkeltem Detektor und Spektrometermodul.

Die Konditionierung der Ofenzelle (rel. Luftfeuchtigkeit) ist bei dieser Gerätegeneration, wie auch der Einsatz eines Photooxidations-Moduls noch nicht möglich.

Durch eine unterbrechungsfreie Stromversorgung können vor allem Langzeitexperimente ohne Schwankungen und Unterbrechungen der Stromversorgung durchgeführt werden, die sonst zu einem Datenverlust führen könnten.

Die Kontrolle des Geräts, die Datenerfassung und Speicherung erfolgt über einen integrierten Computer und kann mittels TCP/IP-Protokoll, z.B. über einen Webbrowser gesteuert werden.

Eines der grössten Probleme war die Realisierung absolut lichtdichter Messbedingungen. Dazu mussten sämtliche Verbindungsstellen oder Durchführungen hermetisch abgedichtet werden, um durch Fremdlicht verursachte Störungen der CL-Messung zu verhindern. Auch die mögliche Oxidation von Gerätebestandteilen könnten die Messresultate verfälschen. Deshalb wurden für die Ausführung von Ofenzelle, Strahlengang und anderen Komponenten ausschliesslich anorganische Werkstoffe verwendet (Forschungsprojekt: Käser/Baumberger 2009).

4.3 Präparation und Applikation

Eine wichtige Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit von CL-Messungen ist die sorgfältige Probenpräparation um Messunsicherheiten zu verhindern.

Bei der Präparation und Applikation des Probenmaterials wurde auf die Erfahrungen anderer thermoanalytischer Verfahren, hier vor allem die DSC und TGA zurückgegriffen (Ehrenstein et al. 2003; Frick/Stern 2013).

Für ein prüftechnisches **Messverfahren** wurde folgende Methodik gewählt:

1. Proben-Präparation
 - Applikation der Probe
 - Als Festkörper (z.B. Pulver)
 - Als Flüssigkeit (z.B. Lösung)
 - Wahl eines geeigneten Probentiegels
 - Standard-DSC-Aluminiumtiegel (40 μ l)
 - Standard-DSC-Aluminiumdeckel (10 μ l)
 - CL-Aluminiumtiegel (200 μ l); mit/ohne Deckglas
 - Deckglas (10 und 15 mm $\varnothing$)
2. Einwiegen der Probe
 - Wahl der Probenmenge
 - Einwiegen des Tiegels (Tara)
 - Einwiegen der Probe (Brutto) vor der Messung
 - Ggf. Berechnung des Netto-Gewichts
3. Einbringen der Probe
 - Wahl der geeigneten Form zur Aufnahme des Tiegels
4. Wahl der Spülgase
 - Einstellen von Qualität (Inertgas: N₂ oder Reaktionsgase: O₂, O₂/N₂)
 - Einstellen des Gasstroms (40-50 ml/min)
5. Einstellen des Messprofils
 - Wahl von dynamischen oder isothermen Zeit- und Heizsegmenten
 - Eingabe des Netto-Gewichts
6. Starten des Experiments
7. Auswerten der Daten
 - Rückwiegen des Probentiegels mit Probe
 - Speichern der Daten und Charakterisierung bzw. Auswertung der Daten mit Excel®, AKTS Thermokinetics Software und ACL-Instruments Software

Grundsätzlich können Experimente mit festem oder flüssigem Probenmaterial durchgeführt werden. Die richtige Probenmenge ist durch entsprechende Vorversuche unter Berücksichtigung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze festzulegen.

Probenmaterial	Pulverform	Lösungsmittel
Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan		4 mg in 5 ml
Dipterocarpol	0.1 - 0.3 mg	10 mg in 10 ml
Oleanolsäure	0.1 - 0.3 mg	10 mg in 10 ml
Dammar (aussen)	1 - 2.5 mg	100 mg in 100 ml
Dammar (innen)	1 - 2.5 mg	100 mg in 100 ml

Tab. 14: Übersicht der Mengenanteile von Feststoff und Lösungsmittel.

Die Modellsubstanz Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan wurde ausschliesslich in gelöster Form in Mengen von 5 μ l appliziert, was eine eingewogene Probenmenge von ca. 0.01 mg ergab. Die Referenzsubstanzen Dipterocarpol und Oleanolsäure wurden in Pul-

verform in Probenmengen von ca. 0.1-0.3 mg oder in gelöster Form appliziert. Die Lösung in THF ergab nach der Applikation von 5 μ l eine Probenmenge von ca. 0.3 mg.

Die Dammarharz-Knollen wurden in zwei Varietäten präpariert. Zum einen wurde vom Aussenbereich eine ca. 1-2 mm dicke Schicht als Aussenbereich definiert, zum anderen wurde ausschliesslich der Innenbereich präpariert.

Beide Varietäten wurden in Pulverform, durch zermahlen im Porzellanmörser, mit Probenmengen von ca. 2.5 mg und in gelöster Form mit Probenmengen von ca. 2.5-3.0 mg appliziert.

Alle gelösten Proben wurden mit einer Präzisionskolbenhubpipette (5 μ l) oder einer Einkanalpipette (2-20 μ l) in entsprechenden Tiegelformen appliziert und anschliessend 24 h abgedampft.

Die **Probenmenge** für CL-Experimente hängt nicht wie z.B. bei DSC-Messungen von kalorischen Effekten ab, sondern ist von der Empfindlichkeit des Detektors abhängig. In der Regel haben sich Probenmengen von 2-0.1 mg bewährt. Eine zu grosse Probenmenge hat den Nachteil, dass es zu Überlagerungen des Signals kommen kann.

Bei festen Materialproben spielt wie auch bei anderen thermoanalytischen Methoden v.a. die Probengeometrie eine entscheidende Rolle, das heisst die Verteilung des Substrats im Probentiegel.



Abb. 33: Schematische Darstellung der Tiegelfüllung eines Standard Al-Tiegels aus der Thermoanalytik.

Die Beispiele in Abb. 33 zeigen unterschiedliche **Probengeometrien**, die bei festen und flüssigen Substraten möglich sind. Die Idealverteilung links in der Abbildung ist vor allem bei applizierten Lösungen nicht immer zu gewährleisten, deshalb wurden unterschiedliche Tiegelformen und Materialien geprüft.

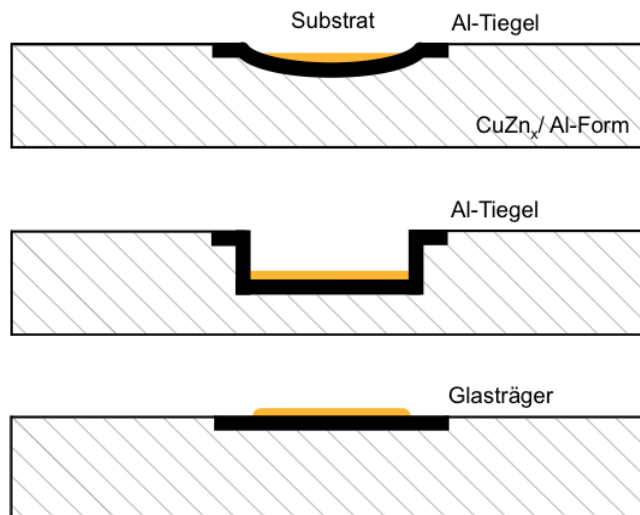


Abb. 34: Schematische Darstellung der CuZn_x und Al- Formen für die Aufnahme der Substraträger in der Ofenzelle.

Da die Tiegel ohne Leitpasten in der Probenzelle positioniert werden sollten, wurden zur Gewährleistung guter Wärmeleitfähigkeit und somit guter Wärmeübertragung, je eine Aluminium (99 %)- und Messingform (Zn-Gehalt > 36 %) für jeden Tiegeltypen gefertigt (s. Abb. 34). Diese wurden rotationssymmetrisch so gedreht, dass die jeweiligen Tiegel- bzw. Trägerformen passformgenau appliziert werden konnten. In Abb. 34 sind die unterschiedlichen Formen schematisch dargestellt.

Der Einsatz der Standard-DSC-Aluminiumtiegel (40 µl) erwies sich als sehr effizient. Besonders die Aluminiumdeckel (10 µl), die durch ihre konkave Formgebung und die geringe Volumenaufnahme das Probenmaterial geometrisch ideal verteilen, kamen in der Folge überwiegend zum Einsatz. Die Abb. 35 zeigt einen Blick in die Ofenzelle mit der Aluminiumform und eingesetzten DSC-Aluminiumdeckel. Die Abb. 36 zeigt ebenfalls eine gedrehte Aluminiumform zur Aufnahme eines Deckglases.



Abb. 35: Blick auf die Ofenzelle mit keramischer Umgebung und Aluminiumform mit DSC-Aluminiumdeckel (untere Bildkante entspricht 15 cm).



Abb. 36: Beispiel einer Aluminiumform zur Aufnahme eines Deckglases (untere Bildkante entspricht 20 mm).

Flammersheim et al. (2004) stellten fest, dass die Standard-DSC-Aluminiumtiegel Einfluss auf die CL-Intensitäten haben und so die Reproduzierbarkeit erschwert wird. Dies führten sie auf die geringen Verunreinigungen im Tiegelmateriale zurück. Aufgrund dessen wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Substratträgermaterialien experimentell geprüft.

Dazu wurden Materialien gewählt, die zum einen eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen und zum anderen inert sind, das heisst im angewendeten Temperaturbereich nicht mit dem Probenmaterial reagieren.

Geprüft wurden Aluminiumtiegel bzw. -deckel für die DSC mit einem Reinheitsgrad von 99.99 %, Aluminiumtiegel für die CL mit einem Reinheitsgrad von ebenfalls 99.99 %, Aluminiumoxidtiegel mit einem Reinheitsgrad Al_2O_3 von 99.7 %, Goldtiegel mit einem Reinheitsgrad von 99.99 %, Deckgläschen aus Borosilikatglas und Kupfertiegel ('Kupferstabilität') mit einem Reinheitsgrad von 99.9 % (Mettler-Toledo 2000).

Die Abb. 37 und Abb. 38 zeigen beispielhaft die Ergebnisse der Messungen von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan und Dammar aus dem Innenbereich in unterschiedlichen Tiegelmateriale und Gasatmosphären. Offensichtlich hat die Wahl des Tiegelmateriale einen Einfluss auf die CL-Emission.

Die Messungen in den Tiegeln aus Kupfer und Gold zeigen die kleinsten Emissionsmaxima und die niedrigsten OT-Werte bei beiden Probenmaterialien.

Gold gilt als sehr inertes Material und wird dementsprechend in der thermischen Analyse eingesetzt. Kupfertiegel werden ausschliesslich für die Bestimmung der Oxidationsstabilität in Anwesenheit von wirksamen Cu-Ionen verwendet.

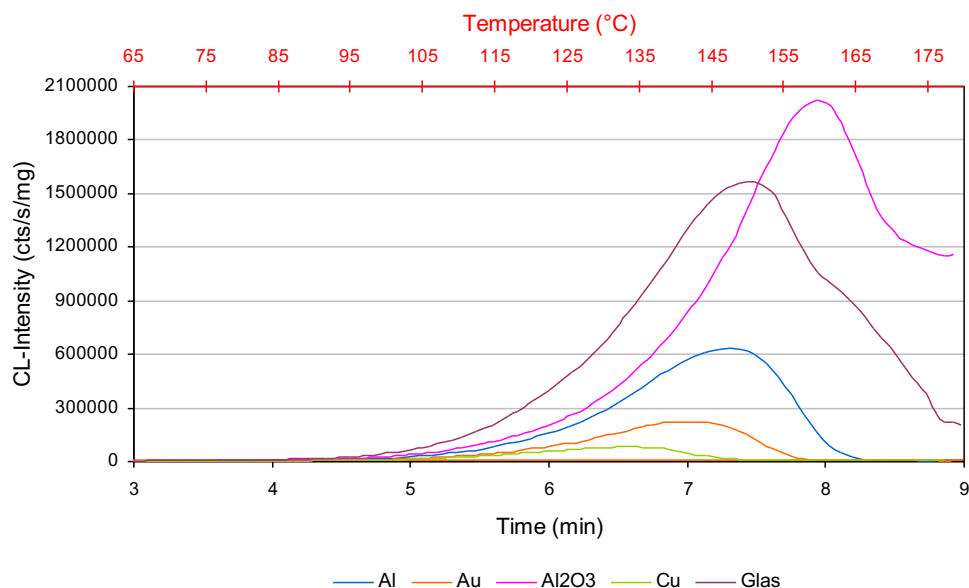


Abb. 37: CL-Intensitäten von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan bei der Verwendung unterschiedlicher Tiegelmaterien in N₂-Atmosphäre.

Tiegelmaterial	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Al	N ₂	0.01	18.75	637446	143.48	7.31	5.8	115.93
Au	N ₂	0.009	18.75	223186	138.16	7.03	5.4	110.37
Al ₂ O ₃	N ₂	0.008	18.75	2019890	156.41	7.95	6.5	128.82
Cu	N ₂	0.009	18.75	81233	130.1	6.57	5.0	102.37
Glas	N ₂	0.008	18.75	1570754	145.47	7.43	5.7	114.90

Tab. 15: Übersicht der auswertbaren Größen der CL-Daten von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan bei unterschiedlichen Tiegelmaterien.

Schubnell (2004) zeigt in seinen Experimenten mit Polypropylen den Einfluss von Kupfer auf die Oxidationsstabilität und die Chemilumineszenz. Er zeigt, dass bei hohen Temperaturen (> 150 °C) Kupfer als 'Zersetzungskeim' wirkt; bei tieferen Temperaturen hingegen keine Wirkung zu beobachten ist.

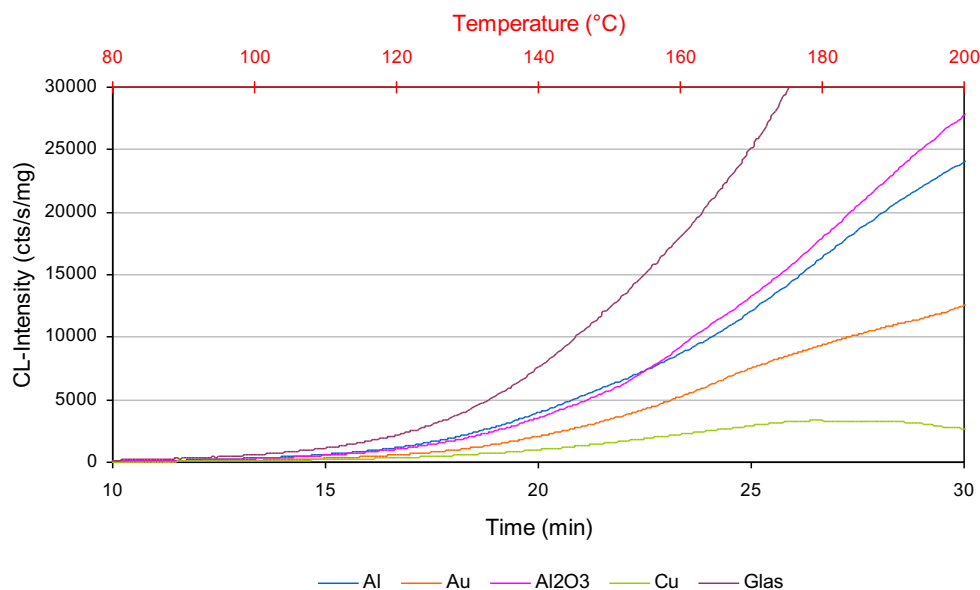


Abb. 38: CL-Intensitäten von Dammar (innen) bei der Verwendung unterschiedlicher Tiegelmaterien in O₂-Atmosphäre.

Tiegelmaterial	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Al	O ₂	2.832	5.66	25973	-	-	19.9	135.74
Au	O ₂	2.766	5.66	13693	-	-	18.8	128.97
Al ₂ O ₃	O ₂	2.763	5.66	30820	-	-	19.8	134.57
Cu	O ₂	2.648	5.66	3338	171.23	26.24	17.3	120.34
Glas	O ₂	2.679	5.66	64676	-	-	21.2	142.73

Tab. 16: Übersicht der auswertbaren Größen der CL-Daten von Dammar (innen) bei unterschiedlichen Tiegelmaterialien.

Auch bei den Dammarproben unter O₂-Atmosphäre kann bei der Verwendung von Kupfertiegeln keine katalytische Wirkung nachgewiesen werden. Es ist allerdings das einzige CL-Signal mit einem Wendepunkt bei 26.24 min und einer Temperatur von 171.23 °C.

Bezüglich der OT-Werte ergibt sich bei Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan in N₂-Atmosphäre folgende Reihenfolge:

$$\text{Cu} < \text{Au} < \text{Glas} < \text{Al} < \text{Al}_2\text{O}_3$$

und bei Dammar (innen) in O₂-Atmosphäre folgende Reihenfolge:

$$\text{Cu} < \text{Au} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Al} < \text{Glas}$$

Um die katalytische Wirkung von Cu zu belegen, wurden DSC-Messungen mit Temperaturen von > 200 °C durchgeführt. Die Abb. 39 zeigt die Ergebnisse von zwei dynamischen Messungen auf 200 °C und eine Messung auf 300 °C.

Die blaue Kurve (im Cu-Tiegel gemessen) zeigt gegenüber der roten Kurve (im Al-Tiegel gemessen) kaum einen Unterschied in den Onsets (s. Tab. 17) des Glasübergangs. Die grüne Kurve (im Cu-Tiegel bei 300 °C gemessen) zeigt dagegen einen signifikanten Unterschied im Onset der Glasübergangstemperatur, der hier bei 62.52 °C liegt.

Da die Schmelztemperatur prinzipiell heizratenunabhängig ist, kann die Verschiebung des Peaks bei höheren Temperaturen auf die Anwesenheit von Kupfer zurückgeführt werden (Riesen 2006).

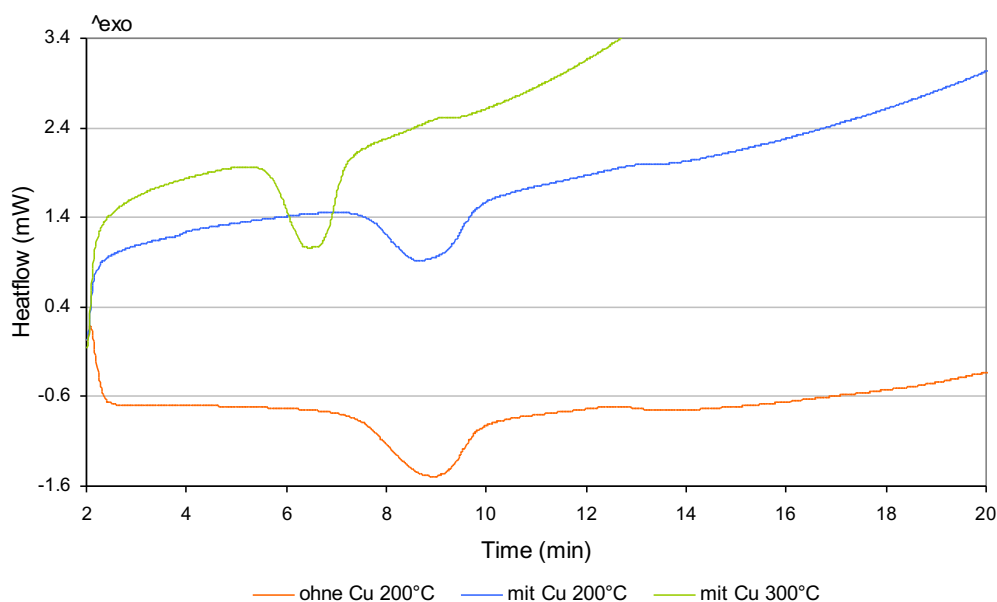


Abb. 39: DSC-Kurven von Dammar (innen) mit Al-Tiegel und Cu-Tiegel bei 200 bzw. 300 °C in O₂-Atmosphäre.

Tiegelmaterial	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	T_{pm} (°C)	t_{max} (min)	Onset (°C)	Midpoint (°C)
Al (bei T = 200 °C)	O ₂	4.995	5.7	69.10	8.92	60.00	59.95
Cu (bei T = 200 °C)	O ₂	4.786	5.7	67.67	8.65	60.64	59.90
Cu (bei T = 300 °C)	O ₂	4.869	9.0	70.68	6.52	62.52	62.23

Tab. 17: Übersicht der auswertbaren Größen der DSC-Messungen von Dammar (innen) bei unterschiedlichen Tiegelmaterialien.

Die Ergebnisse der DSC zeigen, dass Cu erst bei Temperaturen > 200 °C eine katalytische Wirkung auf Dammarharz zeigt. Allerdings ist die Übertragung dieser Ergebnisse auf CL-Messungen nicht möglich.

Das relativ schlechte Abschneiden der Tiegel aus Al₂O₃ kann wahrscheinlich auf die besondere Oberflächenbeschaffenheit des Materials zurückgeführt werden.

Glas als Tiegelmaterial konnte aufgrund der Ergebnisse und der beschränkten Formbarkeit ebenfalls ausgeschlossen werden, so dass die Tiegel aus Aluminium auch aufgrund der niedrigen Kosten, v.a. gegenüber der Au-Tiegel für die folgenden Versuche und Experimente ausgewählt wurden.

Der Reinheitsgrad der Tiegel kann als ausreichend angesehen werden. Das inerte Material ist für thermoanalytische Messungen der Chemilumineszenz bestens geeignet.

Nach jeder Messung wurde insbesondere das Glassubstrat, wie auch die Probenzelle des Chemilumineszenz-Messgerätes mit Aceton gereinigt, um eine mögliche CL-Emission von Kondensationsprodukten zu vermeiden. Zudem wurden die Aluminium- und Messingformen ebenfalls in Aceton gespült. Das Tiegelmaterial wurde nach jeder Messung entsorgt.

4.4 Experimente und Parameter

4.4.1 Messprofile

Es gibt mehrere Möglichkeiten, Oxidationsreaktionen mit Hilfe der Chemilumineszenz charakterisieren und beschreiben zu können.

Grundsätzlich werden die **Messungen** dynamisch oder isotherm durchgeführt. Bei der dynamischen Methode wird das Probenmaterial in einer definierten Heizrate konstant aufgeheizt und die Chemilumineszenz gemessen. Das Temperaturintervall liegt dabei zwischen 25 und 200 °C.

Bei der isothermen Methode wird nach einer kurzen Aufheizrate (um 35 K/min) die Temperatur konstant gehalten und die entstehende Chemilumineszenz gemessen. Diese Messungen sind vor allem bei z.B. stabilisierten Substraten möglich, da durch die Induktionsphase in der Regel der Beginn der Oxidationsreaktion zeitlich verschoben wird.

Wird in einer oxidativen Atmosphäre z.B. Sauerstoff oder synthetische Luft gemessen, dann ist die Intensität der emittierten Chemilumineszenz direkt proportional zur Geschwindigkeit der im Probenmaterial fortschreitenden Oxidationsreaktion. Das Oxidationsverhalten oder die Stabilität gegenüber Abbaureaktionen einer Probe kann hier sehr gut dokumentiert werden. Zudem sind dynamische Methoden für Vorversuche zur Bestimmung von Temperaturintervallen bei Messungen in verschiedenen Heizraten zu verwenden (Billingham/Grigg 2004).

Wird dagegen in einer inerten Atmosphäre z.B. Stickstoff gemessen, dann ist die Intensität der Emission proportional zur in der Probe bereits vorliegenden Konzentration der Spezies, die Chemilumineszenz zeigt. Die Ergebnisse solcher Messungen können den sogenannten Alterungszustand des jeweiligen Materials charakterisieren, da nur die in der Probe schon vorhandenen Oxidationsprodukte 'wegreagieren' und es zu keiner weiteren Oxidation kommt (Käser/Roduit 2008; Jacobson et al. 2004). In der Regel kommt es bei diesen Reaktionen zum Abklingen der CL-Emission bis auf die Basislinie.

Werden diese Proben in einem zweiten Zyklus nochmals unter gleicher Atmosphäre aufgeheizt, dann kann in der Regel keine CL-Emission mehr registriert werden (Jacobsen et al. 2004).

Konditionen	dynamisches Temperaturprofil	isothermes Temperaturprofil
Inerte Atmosphäre	Alterungszustand (Kinetik II)	Alterungszustand (Kinetik II)
Oxidative Atmosphäre	Oxidationsverhalten und Stabilität (Kinetik I+II)	Oxidationsverhalten und Stabilität (Kinetik I+II)

Tab. 18: Übersicht der verschiedenen Konditionen in Bezug auf die Auswertung von CL-Messungen.

Eine weitere Form der Messung ist das Aufheizen einer Probe in Inertgas-Atmosphäre auf ein erhöhtes Temperaturniveau. Dabei bleibt die Emission bei stabilisierten Substraten auf einem Minimum. Meist kommt es aber hier schon zu einer CL-Emission z.B. aufgrund des verbliebenen Restsauerstoffs in der Probenmatrix und/oder dem Zerfall von bestehenden Peroxiden. Ab einem zuvor definierten Temperaturniveau wird die Temperatur dann isotherm gehalten und der Probenraum mit einer oxidativen Atmosphäre gespült. Nach einer spezifischen Induktionsphase beginnt die Probe langsam zu oxidieren und es kommt anschliessend zum Reaktionsstart. Die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion steigt sprunghaft bis zu einem Maximum an und es kommt zum Anwachsen der Radikalkonzentration und somit auch zu einer erhöhten CL-Emission durch Terminierungsreaktionen. Danach klingt die Reaktion und auch die CL-Emission wieder ab.

Messprofil schematisch	Beschreibung
	Dynamische Messmethode in inerter Atmosphäre über eine zuvor definierte Heizrate. Das Substrat kann auf seinen Alterungszustand hin charakterisiert werden, da nur vorhandene Spezies eine CL-Emission provozieren können. Mit dieser Messmethode ist keine Oxidationsstabilität messbar.
	Dynamische Messmethode in oxidierender Atmosphäre über eine zuvor definierte Heizrate. Das Substrat oxidiert innerhalb eines bestimmten Zeit- und Temperaturintervalls.
	Isotherme Messmethode in oxidierender Atmosphäre. Das Substrat wird zuvor in inerter Atmosphäre über eine kurze Heizrate auf ein bestimmtes Temperaturniveau aufgeheizt. Nach der Sauerstoffzufuhr kann die Wirksamkeit z.B. von Stabilisatoren nach der Induktionsphase charakterisiert werden.

Tab. 19: Übersicht von verschiedenen Messprofile zur Bestimmung der CL-Intensität.

Die **Einstellung** der Messprofile ist beim Gerät von ACL-Instruments über ein Java™-Plugin organisiert. Über einen Webbrowser mit installiertem Plugin ist die Steuerung auf dem integrierten Webserver über ein TCP/IP-Protokoll ortsunabhängig und ohne Installation weiterer Software möglich.

Die Applikation bietet insgesamt sechs Tabs (Register), die in Tab-Leiste, Konfigurationsbereich und Statusbereich unterteilt sind.

Das *Home* Tab ist ausschliesslich zur Benutzer-Authentifikation bestimmt. Das Fenster *Measurement Setup* Tab erlaubt die Konfiguration der CL-Experimente sowie deren visuelle Darstellung (s. Abb. 40 und 41). Es können hier sämtliche Gerätefunktionen konfiguriert werden, wie z.B. Zeit- und Temperaturprofile, Qualität und Quantität der Gasatmosphären, Belichtungszeit (Gating Time), Verschluss-Modi (Shutter) und bezeichnete Filter.

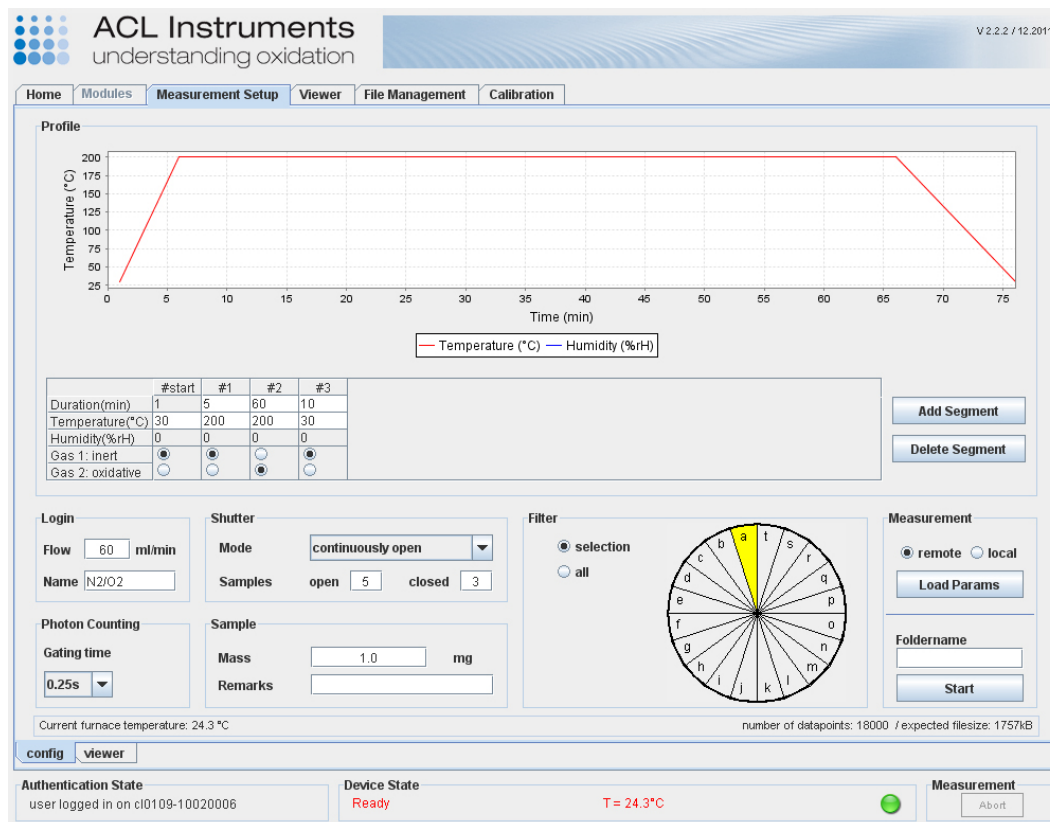


Abb. 40: Screenshot des Measurement Setup Tab mit Ansicht der Konfiguration des Messgerätes.

Insgesamt können maximal 16 Segmente definiert werden mit einer Maximallänge von jeweils 106 h. Der Temperaturbereich beträgt 25-200 °C.

Den einzelnen Segmenten können unterschiedliche Gasqualitäten und Quantitäten zugeordnet werden. Bewährt haben sich Durchflussmengen von 50-60 ml/min.

Die Belichtungszeit des CL-Detektors wird mit der sog. 'Gating Time' definiert. Für eine ausreichende Auflösung der CL-Reaktionen empfiehlt sich eine Datenmenge von mindestens 5000 Datenpunkten pro Experiment.

Über den Shutter wird der optische Verschluss während der Messung eingestellt und kann über die Sample Number über die Anzahl der Messpunkte, die gemittelt werden sollen, definiert werden.

Das optionale **Erweiterungsmodul** mit Filtern bietet eine Auswahl von Bandpassfiltern für die spektrale Analyse der CL-Emission. Es kann hier zwischen offenem Strahlengang und einzelnen Filtern oder deren Kombinationen gewählt werden.

Mit dem **Viewer Tab** kann der Signalverlauf einer laufenden Messung oder bereits gemessener Experimente visualisiert werden (s. Abb. 41). Dargestellt werden die Zeit und Temperaturabhängigkeit des Messsignals in linearer oder logarithmischer Skalierung. Zudem können die Daten mittels Denoising bearbeitet werden. Mit dem Median-Filter werden mögliche Ausreisser eliminiert und mit dem Gauss-Tiefpassfilter können die Daten geglättet, das heisst 'entrauscht' werden. Die Parameter beider Filter werden ausschliesslich vom Benutzer definiert und eingesetzt; sie können anschliessend exportiert und abgespeichert werden.

Bei Verwendung der spezifischen Filterpositionen während der Messung können unter der Kategorie Filter abschliessend die Ergebnisse veranschaulicht werden.

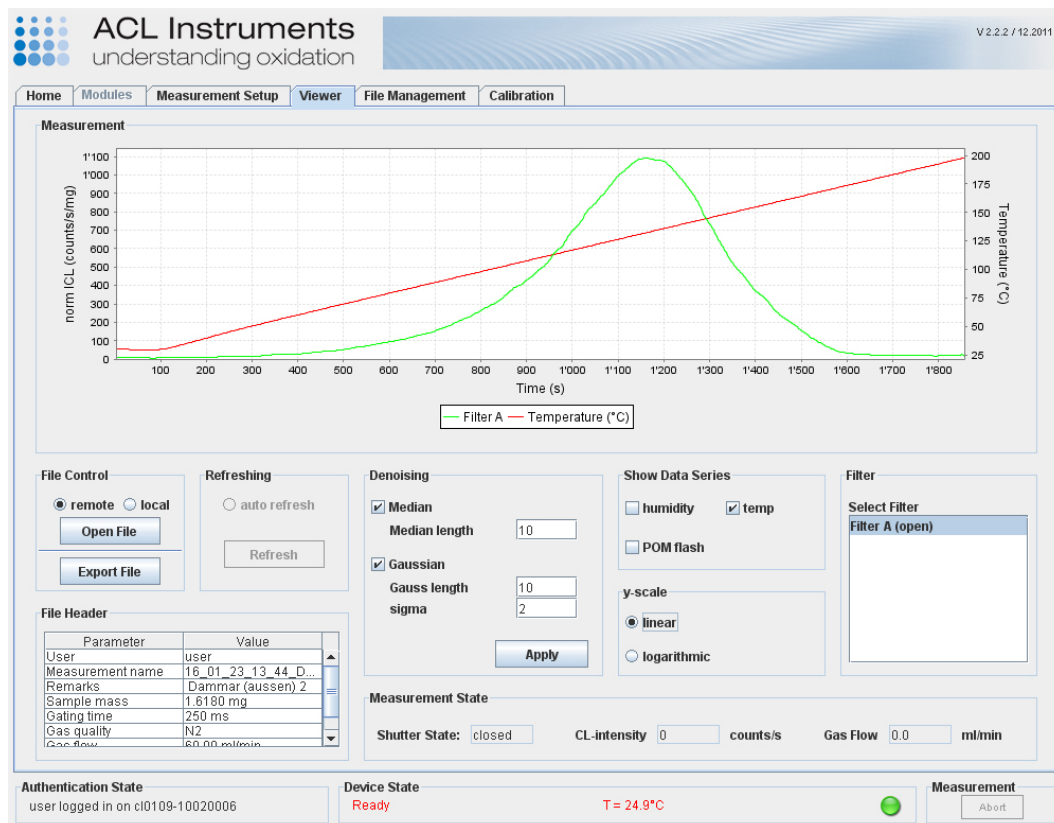


Abb. 41: Screenshot des Viewer Tab mit Ansicht der visuellen Darstellung des Signalverlaufs.

Die produzierten Datenpakete müssen unter dem *File Management* Tab verwaltet und auf einen Host-Computer kopiert und abgespeichert werden, da die Festplattenkapazität des im Gerät integrierten Computers limitiert ist.

Das *Calibration* Tab steht dem Anwender leider noch nicht zur Verfügung.

4.4.2 Prüfung der Präzision und Richtigkeit

Messresultate sind grundsätzlich mit Fehlern behaftet und so ist die **Präzision** ein Kriterium zur Beurteilung der Qualität von Messungen bzw. eines Messverfahrens.

Lassen sich Messungen wiederholen und liegen die Messergebnisse in numerischer Form vor, dann lassen sich über nicht systematische Fehler statistisch abgestützte Aussagen zur Präzision machen.

Als Messpräzision bzw. Reproduzierbarkeit wird das Ausmass der Annäherung numerischer Einzelwerte bezeichnet, die durch wiederholte Messungen unter vorgegebenen Bedingungen erhalten werden (Krystek 2015).

Dabei wird die Präzision eines Datensatzes u.a. durch den Parameter der Standardabweichung vom Mittelwert beschrieben.

Die Präzision einer analytischen Messmethode wird durch mehrfache Einzelmessungen der gleichen Probe innerhalb einer Durchführung bestimmt.

Die Präzision eines Gerätes wird dagegen in verschiedenen Durchführungen, an verschiedenen Tagen aber mit demselben Probenmaterial unter gleichen Bedingungen bestimmt. Oft müssen hier zusätzlich verschiedene Messmethoden auf Standardproben angewandt oder sogenannte Ringversuche durchgeführt werden, bei denen verschiedene Laboratorien das gleiche Probenmaterial untersuchen (Krystek 2015).

Messreihen zur Vergleichs- und Wiederholpräzision wurden an zwei baugleichen Chemilumineszenzgeräten durchgeführt. Die Messungen wurden entweder innerhalb eines Gerätetyps oder untereinander in Form eines kleinen 'Ringversuches' an unterschiedlichen Orten und unterschiedlichen Personen abgeglichen.

Wenn Messungen für eine Probe wiederholt werden, dann variieren die Resultate und es wird eine statistische Verteilung der Messergebnisse um einen **Mittelwert** $\bar{x}$ angegeben. Der Mittelwert berechnet sich aus n Messwerten durch (Krystek 2015):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gl. 29}$$

Das Ausmass, in dem alle n-Messwerte um den Mittelwert herumstreuen, lässt sich als **Standardabweichung** σ definieren.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{(n - 1)}} \quad \text{Gl. 30}$$

Die relative Standardabweichung (RSD), auch als Variationskoeffizient bezeichnet, wird aus der Standardabweichung s bezogen auf $\bar{x}$ berechnet und in % angegeben (Krystek 2015):

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100 \% \quad \text{Gl. 31}$$

Abb. 42 zeigt die CL-Intensitäten von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan anhand von 10 identisch durchgeführten Messungen. Bei den nicht massennormierten CL-Signalen (cts/s) ist eine leichte Verschiebung der Signale auf der x- und y- Achse zu beobachten. Vor allem die Intensität I_{max} des Signals kann durch den relativ schnellen Zerfall des Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan begründet werden.

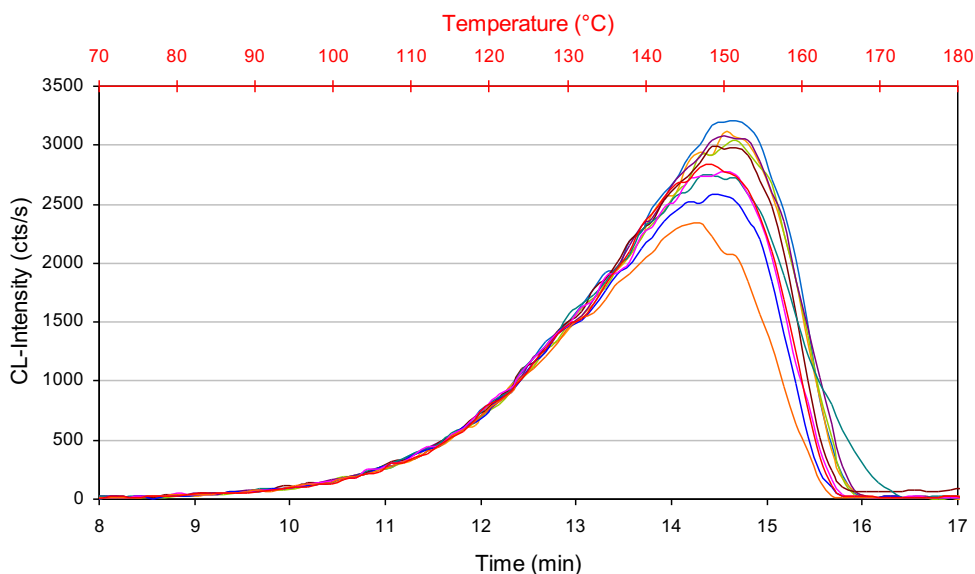


Abb. 42: Beispiel der Wiederholpräzision ($n=10$) der CL-Emission von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan in N_2 -Atmosphäre.

Für die Berechnung der statistischen Daten wurden die OT-, OOT-, I_{max} - und t_{max} - Werte herangezogen und in folgender Tabelle dargestellt.

Werte	Mittelwert ($n=10$)	Standardabweichung	Varianz	RSD
OT	11.23 min	0.13 min	0.02 min	1.19 %
OOT	127.67 °C	1.78 °C	3.16 °C	1.39 %
I_{max}	2841.40 cts	345.11 cts	119100.04 cts	12.15 %
t_{max}	863.82 s	12.06 s	145.38 s	1.40 %

Tab. 20: Statistische Werte aus Messungen von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan bei Anzahl Messungen von $n=10$.

Bei der Messung der Chemilumineszenz von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan ergab sich eine Standardabweichung der OT-Werte von ± 0.13 min und der OOT-Werte von ± 1.78 °C. Das entspricht der relativen Standardabweichung von 1.19 bzw. 1.39 %. Die relative Standardabweichung der I_{max} - Werte ist erwartungsgemäss höher und entspricht 12.15 %, die der t_{max} - Werte orientiert sich an den OOT- Werten und ergab 1.4 %.

Um nach Krystek (2015) die Präzision des Messgerätes zu bestimmen, wurden die Messungen an verschiedenen Tagen mit verschiedenen Durchführungen wiederholt und aus den Datensätzen von $n=10$ Messungen die Mittelwerte gebildet. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse für die OT- und OOT- Werte zusammengefasst.

Werte	Mittelwert ($n=10$)	Standardabweichung	Varianz	RSD
OT ₁	11.24 min	0.30 min	0.09 min	2.66 %
OT ₂	11.22 min	0.18 min	0.03 min	1.56 %
OT ₃	11.44 min	0.27 min	0.07 min	2.34 %
OT ₄	11.25 min	0.20 min	0.04 min	1.79 %
OT ₅	11.20 min	0.16 min	0.03 min	1.46 %
$\bar{x}$	11.27 min	0.22 min	0.05 min	1.96 %

Tab. 21: OT-Werte von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan und Mittelwert aus fünf Messkampagnen zu je $n=10$ Messungen.

Die systematischen Fehler, die durch den grossen Zeitraum bedingt auftreten, wurden weitestgehend durch ein standardisiertes methodisches Vorgehen vermindert.

Die Messungen aus fünf verschiedenen Tagen über einen Zeitraum von 6 Monaten zeigen für die OT-Werte eine durchschnittliche relative Standardabweichung von 1.96 %. Die leichte Verschlechterung des Wertes gegenüber der relativen Standardabweichung von 1.19 % aus Tab. 20 ist auf systematische Fehler zurückzuführen und so nicht als Gesamtheit anzusehen.

Werte	Mittelwert (n=10)	Standardabweichung	Varianz	RSD
OOT ₁	127.78 °C	1.50 °C	2.25 °C	1.17 %
OOT ₂	127.19 °C	1.52 °C	2.31 °C	1.20 %
OOT ₃	126.56 °C	0.93 °C	0.86 °C	0.73 %
OOT ₄	126.33 °C	1.49 °C	2.23 °C	1.18 %
OOT ₅	127.71 °C	1.37 °C	1.87 °C	1.07 %
$\bar{x}$	127.11 °C	1.36 °C	1.90 °C	1.07 %

Tab. 22: OOT-Werte von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan und Mittelwert aus fünf Messkampagnen zu je n=10 Messungen.

Im Gegensatz zu den OT-Werten kann bei den OOT-Werten eine Verbesserung der relativen Standardabweichung verzeichnet werden. Der Mittelwert aus den fünf Messkampagnen beträgt hier 1.07 % gegenüber der Abweichung von 1.39 % aus Tab. 20.

Wenn die Vergleichsmessungen für ein weiteres Substrat wiederholt und statistisch ausgewertet werden, zeigt sich die hohe Präzision der CL-Messungen und die damit verbundene Übereinstimmung der numerischen Resultate.

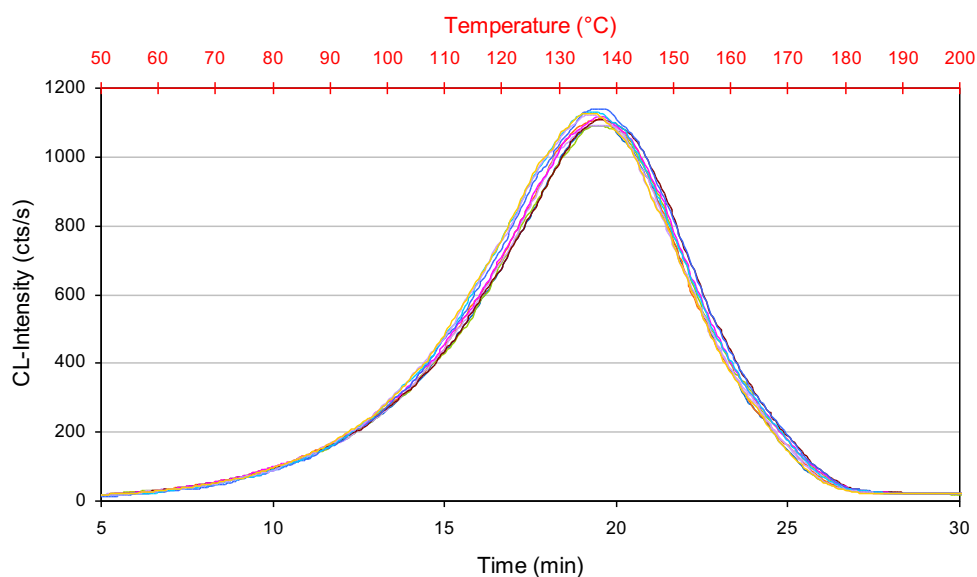


Abb. 43: Beispiel der Wiederholpräzision der CL-Intensität von Dammar (aussen) in N₂-Atmosphäre (n=10, m=1.5 mg).

Tabelle 23 zeigt die statistische Auswertung der OT-, OOT-, I_{max} - und t_{max} -Werte.

Werte	Mittelwert (n=10)	Standardabweichung	Varianz	RSD
OT	12.57 min	0.16 min	0.02 min	1.26 %
OOT	132.53 °C	0.47 °C	0.22 °C	0.36 %
I_{max}	1113.10 cts	17.16 cts	294.54 cts	1.54 %
t_{max}	19.39 min	0.11 min	0.01 min	0.55 %

Tab. 23: Statistische Werte aus Messungen von Dammar (aussen) bei Anzahl Messungen von n=10.

Die Tatsache, dass eine Messung mit hoher Präzision durchgeführt werden kann, bedeutet noch nicht, dass das Resultat auch richtig ist. Reproduzierbarkeit ist nicht gleichbedeutend mit Richtigkeit und umgekehrt. Die Richtigkeit ist somit das arithmetische Mittel aus wiederholten Messungen an einem Bezugs- bzw. Erwartungswert (Krystek 2015).

Diese instrumentellen Fehler lassen sich in der Regel durch die Kalibrierung des Messgerätes vor der Messung vermeiden.

Oftmals ist der Erwartungswert ein ideeller Wert, weil er nur dann feststellbar ist, wenn alle möglichen/denkbaren Ergebnisabweichungen eliminierbar wären.

Das Gerät von ACL-Instruments hat derzeit keine Möglichkeit eine Kalibrierung mit Hilfe von Referenzwerten bzw. -substanzen durchzuführen. Demnach kann die Frage nach der 'Richtigkeit' der Messungen durch ein etabliertes Kalibrierungsverfahren an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

Gundermann (1968) diskutiert die Frage nach der Kalibrierung von Detektor bzw. Photomultiplier und weist auf die Notwendigkeit hin, insbesondere dann, wenn quantitative Aussagen zur Bestimmung absoluter Intensitäten gemacht werden sollen.

Angewandte Methoden mittels Thermosäulen, Lumineszenz-Standard-Lampen oder mittels der 'Bandenemissions-Mittelwert-Methode' bringen oft nur unzureichende Ergebnisse. Das grösste Problem ist, die richtige Strahlungsquelle zu finden, die auf die geringen Lichtausbeuten der Chemilumineszenz-Reaktionen anwendbar ist (Gundermann 1968).

Diskutiert werden u.a. Luminol- oder Lucigenin-Reaktionen oder auch radioaktive Verbindungen, wie n-Hexadecan-1- ^{14}C .

Eine Standardkalibrierung sollte aus den genannten Gründen folgende Aspekte berücksichtigen:

- Einführung eines definierten Verfahrens zur Kalibrierung
- Festlegung einer definierten Substanz mit bekannten Literaturwerten
- Festlegung einer definierten Fehlergrenze für die erlaubte Abweichung vom Sollwert
- Möglichkeit der Änderung der Geräteparameter (Justierung)

Bei einer Kalibrierung spielen noch andere Aspekte eine wichtige Rolle. So ist beispielsweise der geometrische Faktor des Photomultipliers entscheidend, da nur ein bestimmter Teil der Gesamtstrahlung vom Multiplier empfangen wird (Gundermann 1968).

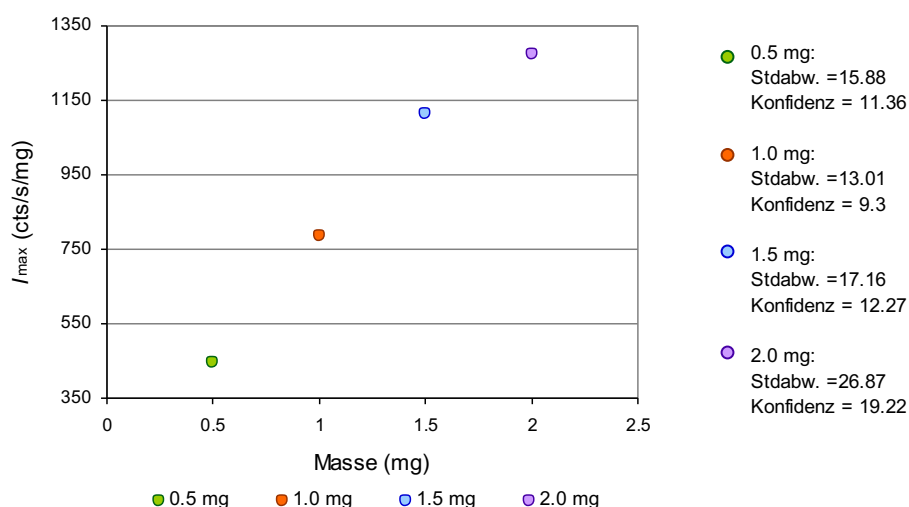


Abb. 44: Messergebnisse in Abhängigkeit der Probenmenge (Dammarharz-Proben) aus jeweils $n=10$ Messungen. Das Konfidenzintervall für 95% konnte durch die geringe Auflösung nicht angezeigt werden und steht rechts neben der Grafik.

Um die systematische Abhängigkeit der CL-Intensität von der Probenmenge zu überprüfen, wurden aus den Vergleichsmessungen zur Messpräzision jeweils $n=10$ Messungen zu unterschiedlichen Probenmengen als I_{max} mit einem Konfidenzniveau von 95 % in Abb. 44 aufgetragen.

Da der Wert des Konfidenzintervalls zu gering war, um ihn im Diagramm einzuzeichnen, wurde er auf der rechten Seite numerisch eingefügt.

Die Ergebnisse zeigen eine wichtige Eigenschaft des CL-Messsignals, nämlich die proportionale Abhängigkeit der CL-Intensität von der Probenmasse.

Zudem kann eine obere 'Erfassungsgrenze' vermutet werden. Ab einer Masse von $m < 2$ nehmen die Standardabweichung und das Konfidenzintervall leicht zu. Der lineare Zusammenhang der Punkte im Diagramm der Abb. 44 ist dann u.U. nicht mehr gegeben.

Durch diesen Zusammenhang und bei Berücksichtigung der Grenzbereiche ist eine numerische **Massennormierung** möglich. Die ACL-Instruments Software bietet hierzu einige Standardroutinen für die numerische Massennormierung aber auch für die Glättung der Messreihen an. Abb. 45 zeigt beispielhaft die Ergebnisse zur Massennormierung und zur Glättung des CL-Signals mit einer Gauss-Funktion.

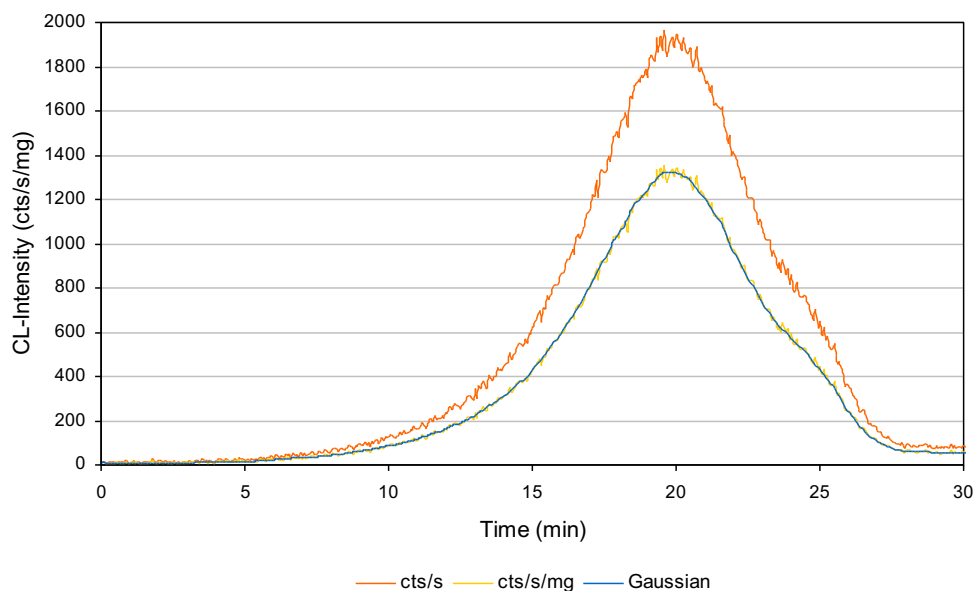


Abb. 45: CL-Intensitäten von Dammar (aussen) in N_2 -Atmosphäre des 'Rohsignals' (cts/s), des normierten Signals (cts/s/mg) und des geglätteten Signals (Gauss-Funktion).

Die rote Kurve entspricht dem 'Rohsignal' in cts/s der digitalen Messreihe, welches vom Photomultiplier aufgezeichnet und verstärkt wurde. Die gelbe Kurve entspricht dem Algorithmus der Filteraufgabe Massennormierung in cts/s/mg. Das heisst die Messungen werden in Bezug auf ihre Masse (Operator) abgeleitet.

Das blaue Signal wird durch einen Operator mit Hilfe eines sogenannten Glättungskerns mit z.B. der Gauss-Funktion gefaltet und dadurch geglättet. Diese Operation wird auch Konvolution genannt. Das berechnete Signal zeigt deutlich, dass nur das 'Rauschen' geglättet wird, aber die Charakteristik des Signals erhalten bleibt.

Trotzdem ist zu beachten, dass beim Einsatz solcher Operatoren v.a. bei der Glättung des CL-Signals eine Verfälschung möglich ist und damit auch die Interpretation von CL-Messungen manipuliert werden kann.

4.4.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Im Allgemeinen besteht in der instrumentellen Analytik ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem gemessenen Signal und dem zu bestimmenden Gehalt einer Probe. Dieser Zusammenhang kann nach DIN 32645 (2008) beispielsweise über die Nachweis- und Bestimmungsgrenze aufgezeigt werden.

Bei der **Nachweisgrenze** x_{NG} handelt es sich um einen Extremwert, bei dessen Überschreitung von der Anwesenheit des Analyten ausgegangen wird. Diese entspricht in der Regel dem oberen Wert des Vorhersageintervalls (Molt/Telgheder 2010).

Alternativ kann die Berechnung der Nachweisgrenze auch aus den Leerwerten bzw. Blindwerten erfolgen. Dazu werden mehrfach (mind. 5-fach) Leerwerte ermittelt und daraus der Mittelwert $\bar{x}_L$ und die Standardabweichung s_L bestimmt. Die Nachweisgrenze entspricht dann (DIN 32645 2008):

$$x_{NG} = \bar{x}_L + 3s_L \quad \text{Gl. 32}$$

Bei der **Bestimmungsgrenze** x_{BG} wird zusätzlich eine gewisse Mindestgenauigkeit gefordert, die für die jeweilige Aufgabenstellung unterschiedlich definiert werden kann. Üblicherweise werden für den relativen Vertrauensbereich k Werte von $k = 3-10$ verwendet:

$$x_{BG} = \bar{x}_L + kx_{NG} \quad \text{Gl. 33}$$

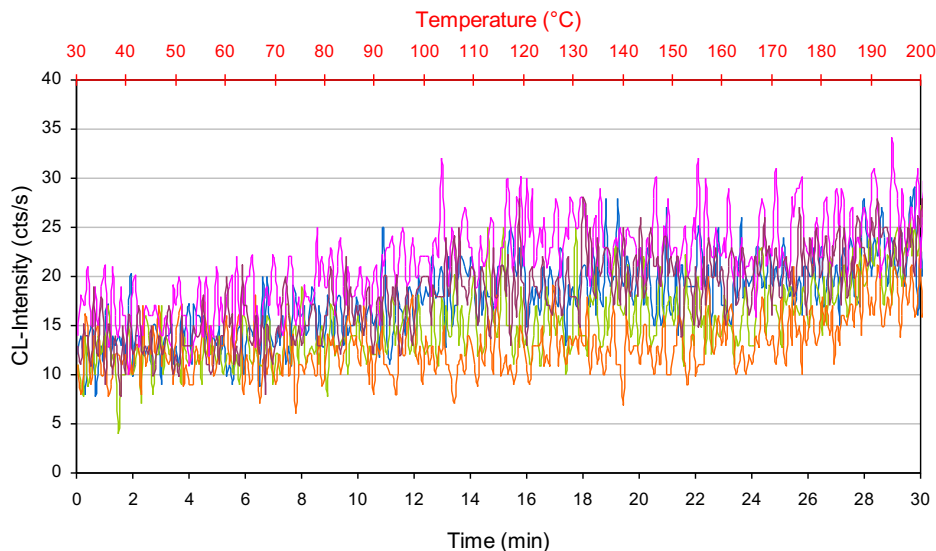


Abb. 46: CL-Emissionen der Leer- bzw. Blindwerte (5-fach) des sogenannten Rauschen der Grundlinie.

Abb. 46 zeigt die 5-fach gemessenen Blindwerte aus denen der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt wurden. Setzt man die Werte in die Formeln ein, kommt man für die Nachweis- und Bestimmungsgrenze ($k = 3$) auf folgende Resultate.

$$\begin{aligned} x_{NG} &= \bar{x}_L + 3s_L \\ x_{NG} &= 17.32 + 3 \cdot 3.19 \\ x_{NG} &= 26.89 \end{aligned} \quad \text{Gl. 34}$$

$$\begin{aligned} x_{BG} &= \bar{x}_L + kx_{NG} \\ x_{BG} &= 17.32 + 3 \cdot 26.89 \\ x_{BG} &= 97.99 \end{aligned} \quad \text{Gl. 35}$$

Im vorliegenden Fall ist die Nachweisgrenze mit $x_{NG} = 26.89$ kleiner als die Bestimmungsgrenze mit $x_{BG} = 97.99$, da erst oberhalb der Bestimmungsgrenze Angaben über den Gehalt einer Probe sinnvoll erscheinen (Molt/Telgheder 2010).

4.5 Zusammenfassung

Die Auswahl der Materialien für den experimentellen Teil orientiert sich an den eingangs gestellten Fragestellungen. Für die **Modellsubstanz** wurde ein einfaches aber stabiles Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan ausgewählt.

Die **Referenzsubstanzen** Dipterocarpol und Oleanolsäure sind Bestandteile des Dammars und sollen einfache Strukturen des Dammarharzes repräsentieren.

Da am Fachbereich der HKB schon eine längere Tradition an Untersuchungen von Triterpen-**Naturharzen** besteht, konnten Material-Chargen von natürlichen Dammarharz verwendet werden, die schon in verschiedenen Publikationen Bestandteil gewesen sind. Auch die Auswahl der Stabilisatoren und Lösungsmittel bezog sich u.a. auf die Erfahrungen der referenzierten Fachliteratur.

Bei der Beschreibung der **Instrumentierung** des CL-Geräts, konnte zum einen auf Ergebnisse der abgeschlossenen Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe 'Chemilumineszenz' zurückgegriffen werden. Zum anderen flossen eigene Modifikationen und Erfahrungen aus experimentellen Versuchen mit ein.

Mit dem Gerät, welches seit 2009 im Kunsttechnologischen Labor des Fachbereichs im Einsatz ist, konnten zentrale Informationen zur Routine bei der Anwendung der Chemilumineszenz gewonnen werden.

Es wurde eine standardisierte und dadurch reproduzierbare Methode entwickelt, die u.a. Empfehlungen zu Messprofilen bzw. -kombinationen und zur Präparation und Applikation des Probenmaterials enthält. Dabei ging es u.a. um die Berücksichtigung der Einflussfaktoren auf das CL-Signal (s. Abb. 47).

Da Präparation und Applikation entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Experimente haben, wurden Hilfsmittel entwickelt, die beispielsweise den optimalen Wärmeaustausch zwischen Ofenzelle und Probe gewährleisten.

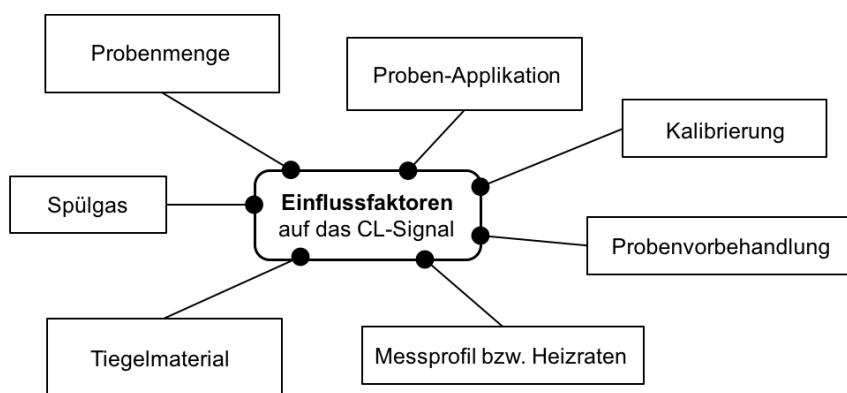


Abb. 47: Einflussfaktoren auf das CL-Signal.

Das stabile Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan wurde zur Überprüfung der Gerätekonfigurationen eingesetzt. So konnte über eine Serie von Messaufgaben die **Präzision** des Messverfahrens und des Gerätes ermittelt werden.

Die relative Standardabweichung liegt beim Messverfahren mit $RSD = 1.19\%$ und beim Messgerät mit $RSD = 1.96\%$ in Bereichen, die die Eignung des Gerätes für die zu lösende Aufgabe bestätigen.

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität der Messungen bzw. des Messverfahrens konnte so dargestellt werden.

Dennoch wurde in der Praxis bei bestimmten Messserien ein leichter Drift der CL-Werte beobachtet. Dieser Effekt konnte zum einen auf den schnellen Zerfall des Substrats Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan und zum anderen auf eine mögliche Kontaminierung des Glassubstrats zurückgeführt werden. Vergleichbare Messungen mit anderen Substraten zeigten dieses Phänomen nicht.

Um eine standardisierte Normierung der CL-Signale in Bezug auf die Probenmasse durchführen zu können, wurde die Abhängigkeit der Probenmenge aus jeweils $n=10$ Messungen experimentell bestimmt. Dabei zeigte sich, dass das CL-Signal in einem bestimmten Bereich proportional zur Probenmasse erscheint. Damit können die einzelnen Messungen massennormiert und dadurch vergleichbar interpretiert werden.

Dieser Einfluss bezieht sich aber hauptsächlich auf die CL-Intensität des Signals. Andere Charakteristika werden durch das Massenverhältnis kaum beeinflusst.

Mit Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan und Dammarharz-Proben wurde auch der Einfluss von unterschiedlichen Tiegelmaterialien auf das CL-Signal geprüft. Es wurde gezeigt, dass die Standard-Aluminium-Tiegel aus der DSC- und TGA-Analytik sehr gut für CL-Experimente geeignet sind. Eine katalytische Wirkung von Cu-Tiegeln auf das CL-Signal konnte nicht nachgewiesen werden. Hier zeigten DSC-Messungen, dass die Wirkung von Kupfer wahrscheinlich erst bei Temperaturen $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Geltung kommt.

Bei den Messungen an natürlichem Dammarharz konnte ebenfalls eine gute **Messpräzision** festgestellt werden. Auf die OT- und OOT-Werte bezogen ergab sich bei allen Messungen eine relative Standardabweichung von $> 2\%$.

Zwar sind Messungen zur Chemilumineszenz von einigen Rahmenbedingungen, wie z.B. Probenmenge und -geometrie abhängig, dennoch wurde gezeigt, dass bei einer methodischen Routine sehr präzise Versuche Standard sind.

Auch die Nachweis- und Bestimmungsgrenze konnte anhand des 'Hintergrundrauschens' des CL-Messgerätes berechnet werden.

Eine **Validierung** des CL-Messgerätes mit Hilfe eines einfachen Modellsystems oder auch mit komplex zusammengesetzten Materialien ist ohne weiteres möglich.

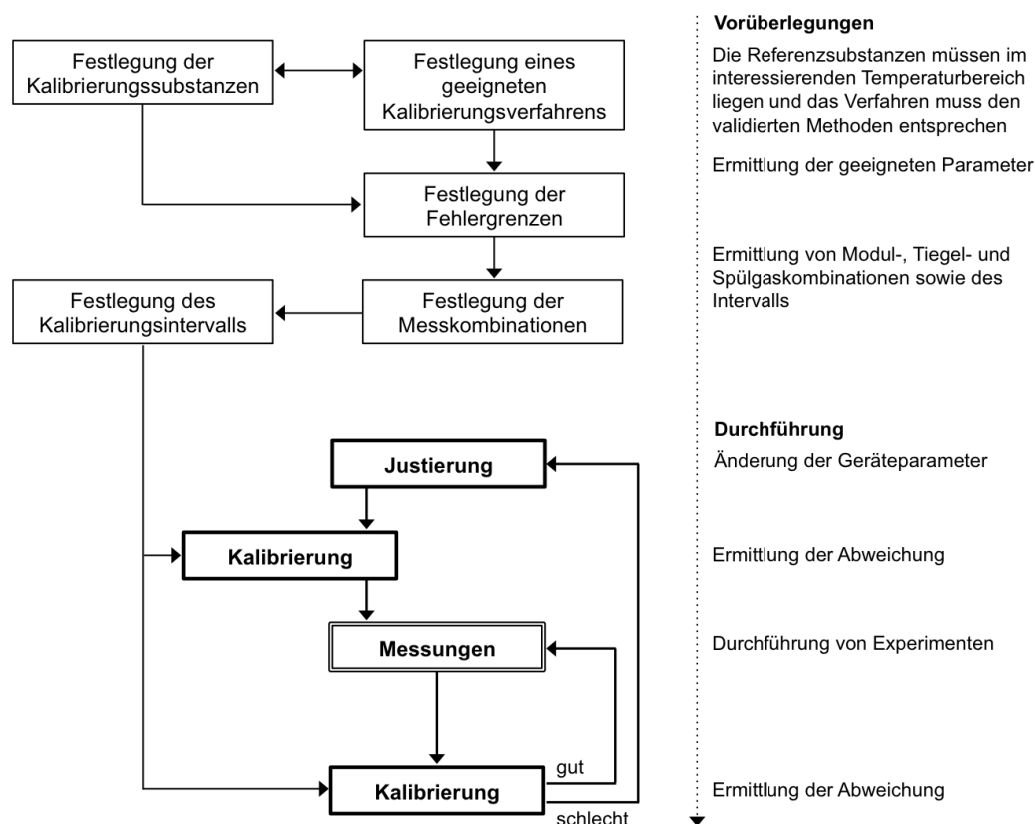


Abb. 48: Ablaufschema bei CL-Messungen mit entsprechenden Vorüberlegungen (UserCom 1997).

Die Frage nach der 'Richtigkeit' der Messungen konnte in der Arbeit allerdings nicht beantwortet werden. Daher kann dem CL-Messgerät mit der jeweils höchsten technisch erreichbaren Genauigkeit keine Quantifizierung seines grössten absoluten Messfehlers zugeordnet werden.

Es gelang jedoch, wertvolle Aussagen über die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu gewinnen durch die Ermittlung der Messpräzision. Die Notwendigkeit einer Kalibrierung, um eine systematische Messabweichung unter Nenngebrauchsbedingungen feststellen zu können, ist dabei dennoch unbestritten. Aus diesem Grund zeigt Abb. 48 die entsprechenden Vorüberlegungen und ein mögliches Vorgehen eines Kalibrierungsverfahrens.

Dabei richtet sich das Verfahren nach den Methoden zur Temperatur- und Wärmekalibrierung dynamischer Kalorimeter (DSC) der Firma Mettler Toledo (UserCom 1997).

Die Schlüsselfrage wird die Definition einer geeigneten Kalibriersubstanz sein. Erst dann kann ein systematisches Messverfahren mit festgelegten Fehlergrenzen und Kalibrierungsintervallen angepasst werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Folgenden werden einige Ergebnisse der Experimente vorgestellt, diskutiert und der Beitrag zur Forschungsarbeit herausgestellt. Dabei unterteilen sich die Experimente in drei Versuchs-Einheiten:

- thermischer Zerfall von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan
- thermisch-oxidativer Zerfall von Dipterocarpol und Oleanolsäure
- thermisch-oxidativer Zerfall von Dammar

Bei der Modellsubstanz Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan ging es in erster Linie darum, festzustellen ob die CL-Analyse Aussagen zum thermischen Zerfall geben kann und welchen Einfluss verschiedene Faktoren auf das CL-Signal haben.

Die Referenzsubstanzen Dipterocarpol und Oleanolsäure sollten mit Hilfe der CL in verschiedenen Reaktionsgasen untersucht und wenn möglich unterschiedliche Stabilitäten dokumentiert werden.

Die Ergebnisse aus diesen Vorversuchen sollten bei der Übertragung auf das komplexe Dammarharz berücksichtigt werden. Weiterführende Versuche sollten Aufschluss zur CL-Emission von Dammarharz geben und schliesslich den Einfluss von Stabilisatoren dokumentieren.

Die Tabellen unterhalb der CL-Emissionsspektren listen jeweils die Versuchsparameter sowie die auswertbaren Grössen der einzelnen Experimente zum besseren Verständnis und zur Nachvollziehbarkeit auf.

5.2 Thermischer Zerfall von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan

5.2.1 Charakterisierung der CL-Emissionen

Messungen an Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan wurden unter Inertgas (N_2) und Reaktionsgasen (O_2 und N_2/O_2) durchgeführt. Die Versuche wurden nicht-isotherm bei unterschiedlichen Heizraten und einer Maximaltemperatur von 180 °C durchgeführt. Isotherme Messungen waren aufgrund des schnellen Zerfalls schon in der Aufheizphase nicht möglich. Appliziert wurde die gelöste Substanz, wobei sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Probenmassen von ≈ 0.01 mg ergaben.

Für die Chemilumineszenz ist, wie Stauff et al. (1978) erstmals nachgewiesen haben, weder Sauerstoff noch eine Sauerstoffanlagerung notwendig.

Abb. 49 zeigt die typischen CL-Intensitäten zweier Messungen in unterschiedlichen Gasatmosphären. Wie erwartet ist für den thermisch induzierten Zerfall von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan und somit für die CL-Emission kein oxidierendes Gas erforderlich. Der glockenförmige Kurvenverlauf scheint typisch und zeigt bei den dynamischen Messungen für die Probe in N_2 -Atmosphäre ein CL-Maximum nach 7.21 min und in synthetischer Luftatmosphäre nach 7.39 min. Auch das Intensitätsmaximum ist abweichend und liegt bei der Probe in N_2 -Atmosphäre bei ca. 700000 cts/s/mg und in oxidierender Atmosphäre bei ca. 550000 cts/s/mg. Der Reaktionsstart ist mit ca. 60 °C bei beiden Gasatmosphären in etwa gleich und bestätigt die Beobachtungen von Stauff et al. (1978).

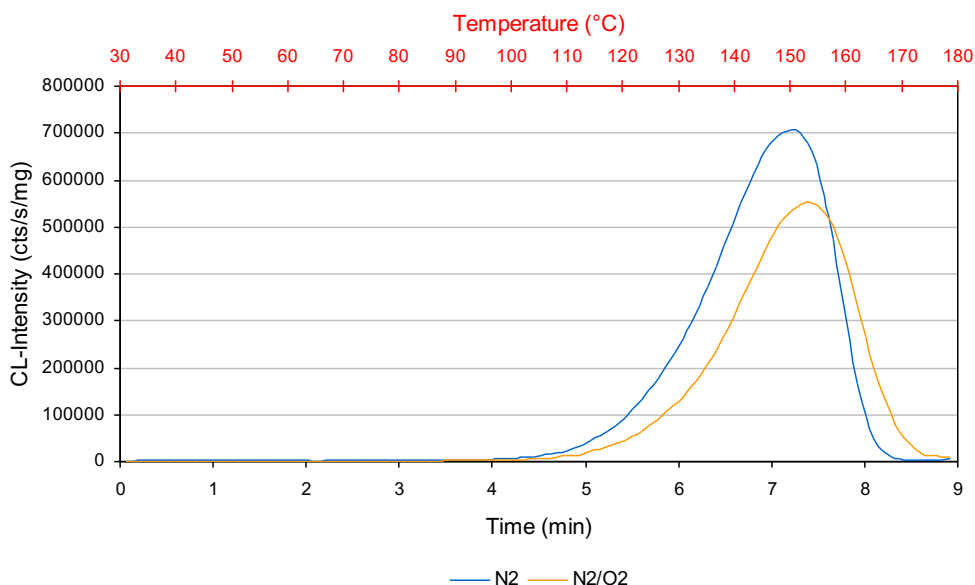


Abb. 49: CL-Intensität von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan unter N₂ und synthetischer Luft (N₂/O₂) Atmosphäre.

Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
N ₂	0.007	18.75	707188	151.6	7.21	5.5	111.60
N ₂ /O ₂	0.012	18.75	552432	154.8	7.39	5.8	117.02

Tab. 24: Übersicht der auswertbaren Größen von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan in N₂ und N₂/O₂-Atmosphäre.

Erstaunlich ist, dass die oxidierende Luft-Atmosphäre die Maximalemission gegenüber der Inertgas-Atmosphäre reduziert und die OT- und OOT-Werte im Vergleich erhöht und somit die Stabilität der Probe leicht verändert. Auch die Temperaturabhängigkeit wird deutlich und die Maxima werden bei $T_{\max} = 151.6$ in N₂- bzw. 154.8 °C in N₂/O₂-Atmosphäre dokumentiert.

Anscheinend wird durch den Sauerstoff ein zusätzlicher Reaktionskanal geöffnet, der im Mechanismus zu Spezies führt, die nicht zur Chemilumineszenz fähig sind.

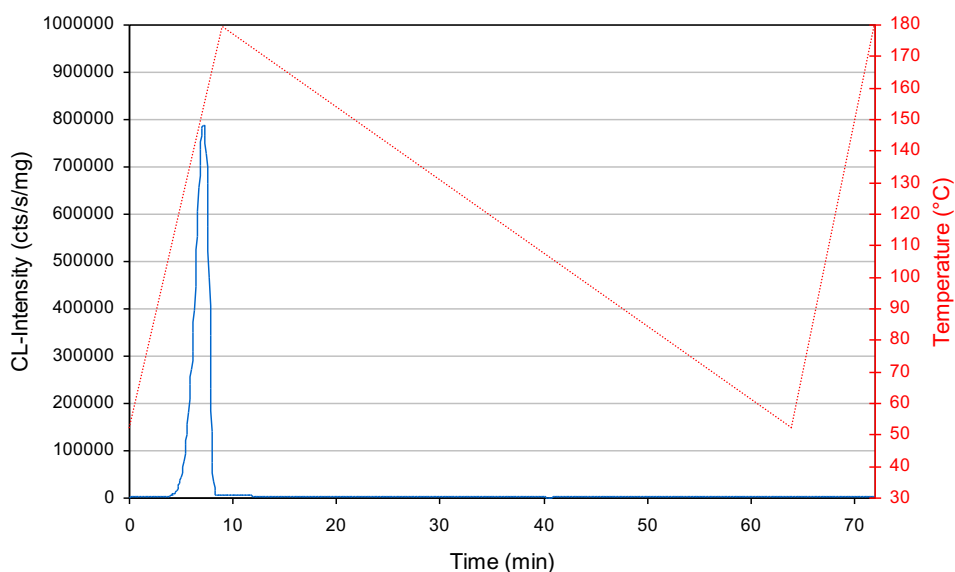


Abb. 50: CL-Intensität von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan in zwei aufeinanderfolgenden Temperaturzyklen.

Charakteristisch für beide Messungen ist aber, dass die Emission nach kurzer Zeit und Erreichen des Intensitätsmaximums trotz weiterer Temperaturerhöhung abfällt und nach ca. 8 Minuten auf das Ausgangsniveau der Basislinie reduziert ist.

Die Reaktionen zeigen zudem eine Induktionszeit und einen abklingenden Charakter der CL-Emission. Somit kann eine autokatalytische Reaktion ausgeschlossen und eine Reaktion 1. Ordnung als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

Wenn die Messung in zwei dynamischen Temperatur-Segmenten erfolgt, zeigt der zweite Zyklus den vollständigen Zerfall des Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan an (s. Abb. 50), da nach wiederholtem Aufheizen keine CL-Emission mehr nachgewiesen werden kann, auch nicht in verschiedenen Reaktionsgasen.

Durch den Ausschluss der Sauerstoffatmosphäre kann die Kinetik zu dieser CL-Reaktion nach Billingham und Grigg (2004) auf den ausschliesslichen Zerfall von Peroxiden zurückgeführt werden und folgt so der Kinetik II.

Durch die Veränderung der Massenverhältnisse konnten Einflüsse auf das CL-Signal dokumentiert werden. In Abb. 51 sind die CL-Intensitäten in Abhängigkeit der Probenmenge dargestellt.

Die unterschiedlichen Maxima der CL-Intensität sind in einem begrenzten Bereich proportional zur eingewogenen Probenmenge. Das Shifting also die Verschiebung der Signale auf der Zeitachse, liegt erwartungsgemäss daran, dass weniger Material schneller oxidiert bzw. zersetzt werden kann. So wird mit grösserer Probenmasse das Peak-Maximum zu höheren Temperaturen verschoben. Die Abhängigkeit der Auflösung des Messsignals von der Probenmenge ist wie auch bei anderen thermoanalytischen Verfahren charakteristisch und bedingt eine zuvor experimentell ermittelte, vergleichbare und reproduzierbare Probenpräparation (Riesen 2000).

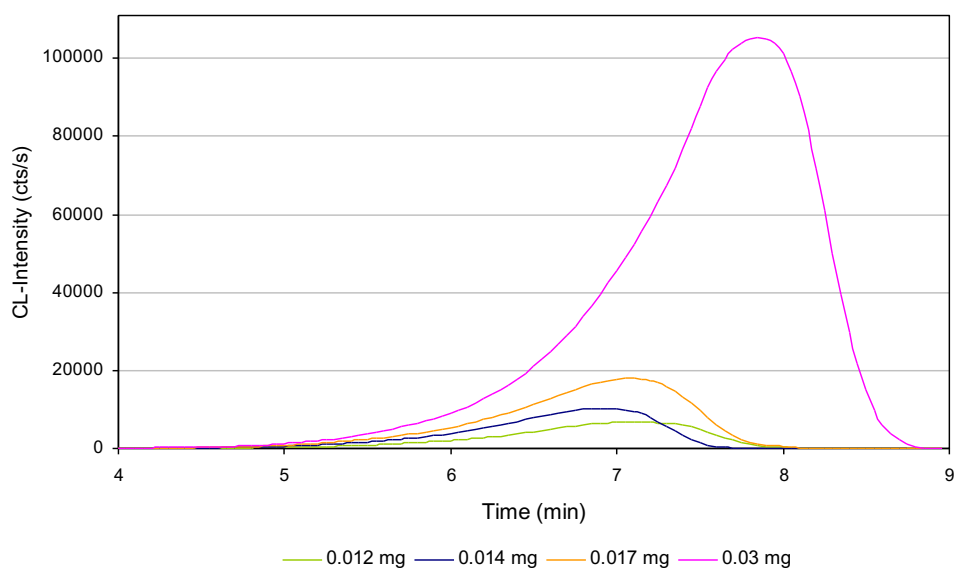


Abb. 51: CL-Intensitäten von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan in Abhängigkeit der Probenmenge in N_2 -Atmosphäre.

Probenmenge	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
5 μ l	N_2	0.012	18.75	6697	139.84	7.11	5.7	115.73
10 μ l	N_2	0.014	18.75	10219	139.05	7.06	5.7	115.55
15 μ l	N_2	0.017	18.75	17903	139.76	7.11	5.7	115.79
20 μ l	N_2	0.03	18.75	105369	154.31	7.85	6.4	127.97

Tab. 25: Übersicht der auswertbaren Daten beim Vergleich der Probenmenge von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan.

Der Einfluss der Probenmenge auf die OT- und OOT-Werte ist dabei aber relativ gering und kommt erst bei grösseren Anteilen zum Tragen.

Um kinetische Aktivierungsparameter über den Arrhenius-Ansatz berechnen zu können, muss das Probenmaterial bei unterschiedlichen Heizraten gemessen werden.

Der thermische Zerfall von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan wurde für mehrere gleichartige Proben bei vier verschiedenen nichtisothermen Temperaturprofilen gemessen. Abb. 52 zeigt den Verlauf der dynamischen CL-Messungen bei vier unterschiedlichen Heizraten. Zu erkennen ist, dass bei ansteigenden Heizraten die OT-Werte steigen und sich der I_{max} -Wert zu grösseren Zeiten verschiebt. Somit ist nicht nur der OT-Wert temperaturabhängig, sondern auch der I_{max} -Wert.

Aus den CL-Signalen wurden anschliessend die I_{max} - und OT-Werte ermittelt und in Tab. 26 zusammengestellt.

Um die Daten auf Arrhenius-Verhalten zu prüfen, wurden die Werte logarithmiert und gegen die reziproke Messtemperatur in Abb. 53 und 54 aufgetragen. Liegt Arrhenius-Verhalten vor, dann ergibt sich eine Gerade mit linearer Steigung E_A/R .

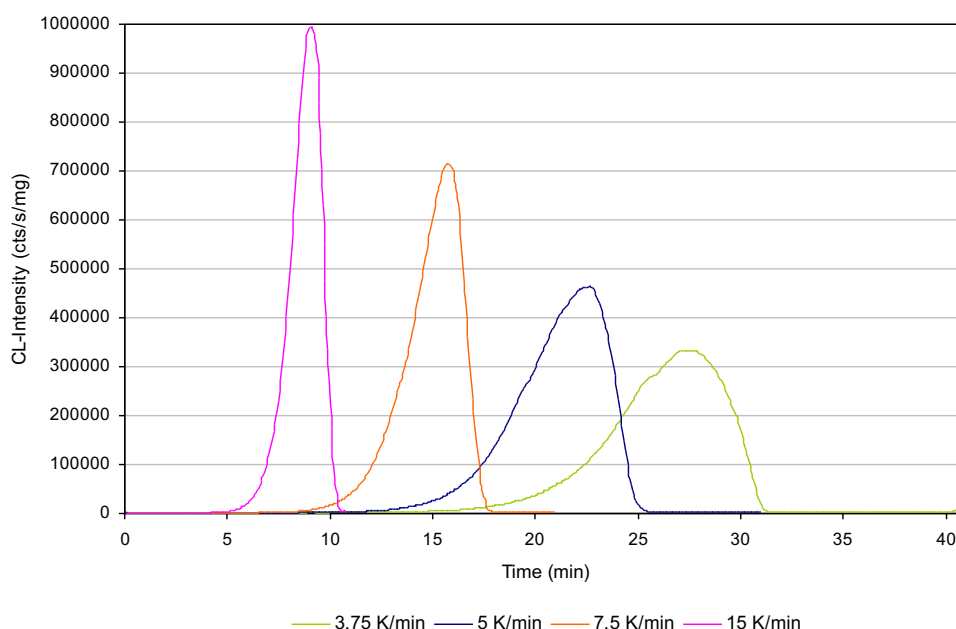


Abb. 52: CL-Intensitäten von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan bei unterschiedlichen Heizraten in N_2 -Atmosphäre.

Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
N_2	0.021	15.0	995512	149.02	9.26	7.3	119.264
N_2	0.014	7.5	714923	138.21	15.74	12.1	110.643
N_2	0.012	5.0	463316	136.49	22.61	16.5	106.193
N_2	0.010	3.75	332847	128.32	27.53	20.1	100.353

Tab. 26: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Messungen bei unterschiedlichen Heizraten.

Die Auftragung zeigt, dass die Datenpunkte der OT-Werte nicht exakt auf der Regressions-Geraden liegen, sondern entlang dieser gestreut sind. Der Korrelationskoeffizient mit $R^2 = 0.9395$ erscheint auch im Vergleich mit den Datenpunkten im Arrhenius-Graph als nicht ausreichend. Dennoch wurde aus der Steigung die Aktivierungsenergie von $E_a = 58.77$ kJ/mol errechnet und erscheint plausibel.

Aus der Lage der Geraden kann keine Aussage zur Stabilität von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan gemacht werden. Die Extrapolation der Geraden ausserhalb des angegebenen Temperaturbereichs also zu höheren bzw. tieferen Temperaturen wäre möglich, erscheint aber aufgrund der Streuung der Datenpunkte als unrealistisch.

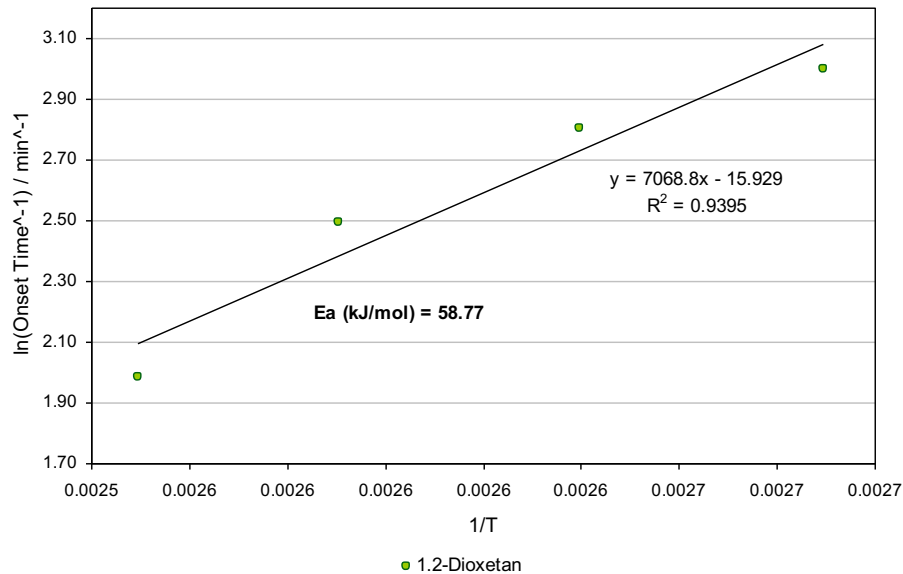


Abb. 53: Arrhenius-Graph mit Regressionsgeraden; die Datenpunkte repräsentieren die OT-Werte der jeweiligen Heizraten.

Im Vergleich dazu sind in Abb. 54 die logarithmierten I_{max} -Werte gegen $1/T$ aufgetragen. Der höhere Korrelationskoeffizient mit $R^2 = 0.9967$ zeigt einen guten Zusammenhang der Daten an, somit ist die errechnete Aktivierungsenergie von $E_a = 65.96$ kJ/mol als sehr realistisch anzunehmen. Der Vergleich mit den Daten aus den OT-Werten zeigt ebenfalls einen plausiblen Zusammenhang.

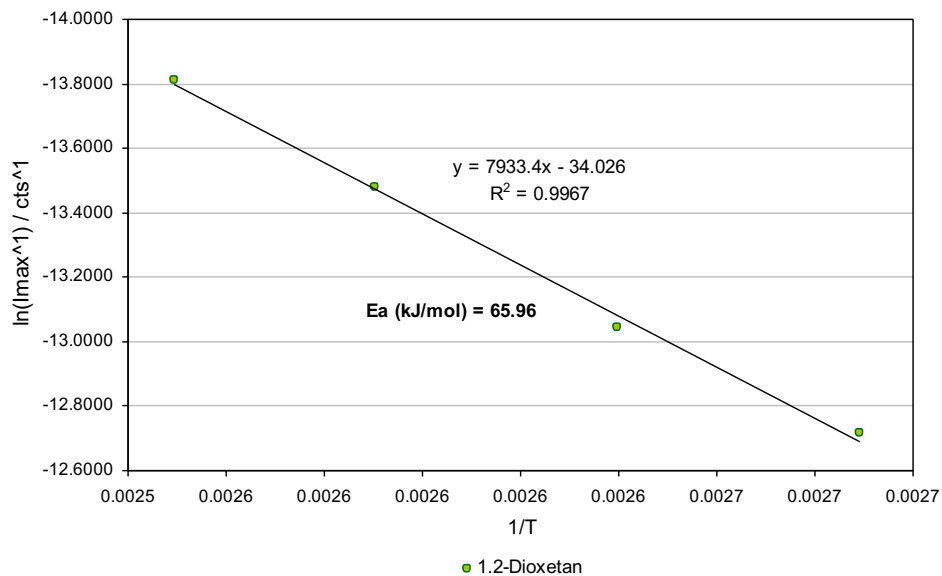


Abb. 54: Arrhenius-Graph mit Regressionsgeraden; die Datenpunkte repräsentieren die I_{max} -Werte der jeweiligen Heizraten.

Adamantylidenadamantan-1,2-dioxetan als einfaches Peroxid ist mit der CL gut messbar und zeigt reproduzierbare Messergebnisse. Der thermische Zerfall ist charakteristisch und zeigt wohl ausschliesslich Terminierungsreaktionen und damit die Kinetik II.

Die Auftragung der OT-Werte gegen die inverse Simulationstemperatur ($1/T$) ergeben ein nichtlineares Verhalten. Mit grosser Wahrscheinlichkeit entspricht der Zerfall einer Reaktion 1. Ordnung, da die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des zerfallenden Stoffes abhängig ist. Die Reaktion ist beendet, wenn 100 % des Stoffes umgesetzt sind (vgl. Abb. 50).

5.3 Thermisch-oxidativer Zerfall von Dipterocarpol und Oleanolsäure

5.3.1 Charakterisierung des Zerfall

Die CL-Messungen der Referenzsubstanzen wurden unter N₂- und O₂-Atmosphäre durchgeführt. In inerter Atmosphäre kommt es zu keiner weiteren Oxidation und es reagieren lediglich schon gebildete Spezies, die zur Chemilumineszenz fähig sind.

Abb. 55 zeigt den Vergleich der CL-Intensitäten von Dipterocarpol und Oleanolsäure in N₂-Atmosphäre. Die Reinsubstanzen zeigen eine erwartungsgemäss geringe CL-Emission. Erstaunlich ist aber der erhöhte Oxidationsgrad der Oleanolsäure. Das Maximum der CL ist ca. 2.5 mal so hoch wie das von Dipterocarpol.

Es handelt sich dabei ausschliesslich um den Zerfall vorhandener Peroxide und damit um eine Kinetik II. Der erhöhte Wert der CL-Emission von Oleanolsäure kann nur durch die Bildung von Oxidationsprodukten in der Substanz selbst erklärt werden.

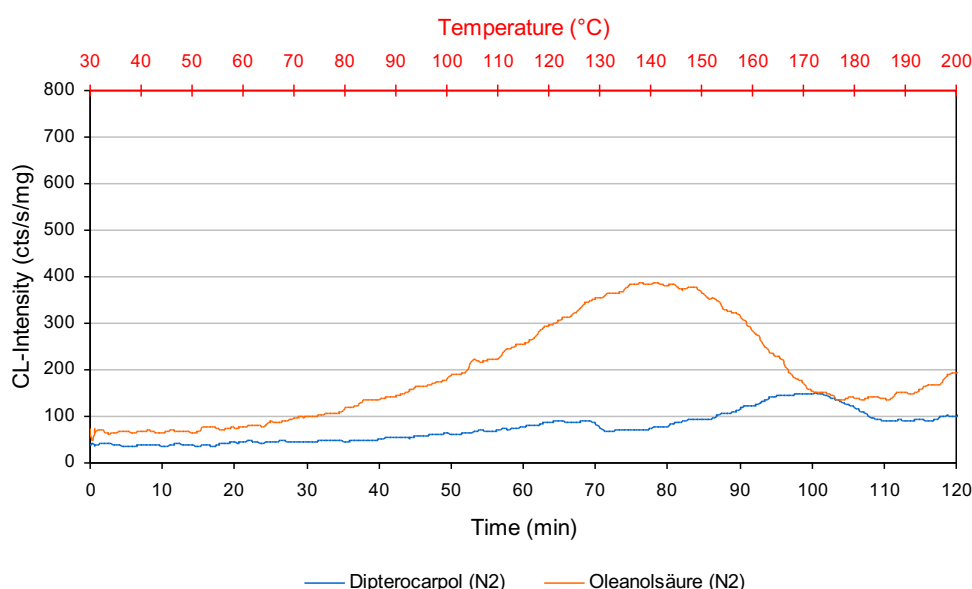


Abb. 55: CL-Intensitäten der Referenzsubstanzen bei dynamischer Messung in N₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dipterocarpol	N ₂	0.183	1.41	151	170.21	100.27	78.1	138.77
Oleanolsäure	N ₂	0.177	1.41	388	139.47	78.57	32.8	74.32

Tab. 27: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Daten von Dipterocarpol und Oleanolsäure.

Auch die OT- und OOT-Werte, die bei der Oleanolsäure mit 32.8 min und 74.32 °C tiefer liegen als bei Dipterocarpol zeigen, dass die Oleanolsäure einen grösseren Anteil an Oxidationsprodukten hat.

Die Bestimmung der Werte ist aber durch den CL-Kurvenverlauf schwierig und konnte nur abgeschätzt werden.

Wenn die gleiche Messung in reinem Sauerstoff wiederholt wird, dann können die Beobachtungen von Dietemann (1999) bestätigt werden. Die hohe Reaktivität von Dipterocarpol gegenüber der Oleanolsäure zeigt sich hier im extremen Anstieg der CL-Kurve bei > 140 °C sowie durch das hohe Maximum der CL-Emission von 55836 cts/s/mg bei 160 °C. Es liegt somit eine Kinetik I und II vor und es kommt zeitgleich zu Initiierungs- und Terminierungsschritten.

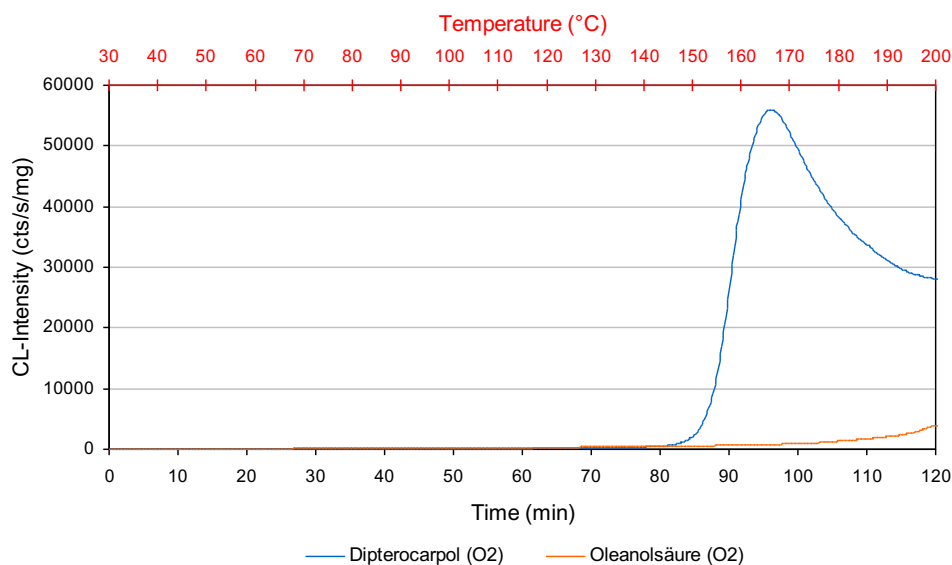


Abb. 56: Vergleich der CL-Intensitäten der Referenzsubstanzen in reiner O₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dipterocarpol	O ₂	0.298	1.41	55836	166.5	96.02	86.7	150.99
Oleanolsäure	O ₂	0.136	1.41	3852	198.66	120.37	102.1	172.97

Tab. 28: Übersicht der auswertbaren Größen der CL-Daten von Dipterocarpol und Oleanolsäure.

In Abb. 56 sind die zwei Messungen in O₂-Atmosphäre dargestellt. Im Vergleich zu Dipterocarpol zeigt die Oleanolsäure eine wesentlich höhere Oxidationsstabilität, was sich im geringen Anstieg des CL-Signals und der allgemein höheren Temperaturbeständigkeit zeigt. Das erreichte Maximum der CL-Emission von Oleanolsäure bei 200 °C liegt bei 3552 cts/s/mg. Die Temperatur und die Zeit bis zum Erreichen des Maximums ist bei der Oleanolsäure sehr viel höher als beim Dipterocarpol, was sich auch in den OT- und OOT-Werten widerspiegelt.

Die OT von Dipterocarpol liegt bei 86.7 min, die der Oleanolsäure bei 102.37 min. Die OOT-Werte differieren ebenfalls und liegen beim Dipterocarpol mit 150.99 °C sehr viel tiefer als bei der Oleanolsäure mit 172.97 °C. Dies bestätigt die höhere Oxidationsstabilität der Oleanolsäure und gleichzeitig die Erkenntnisse von Dietemann (1999).

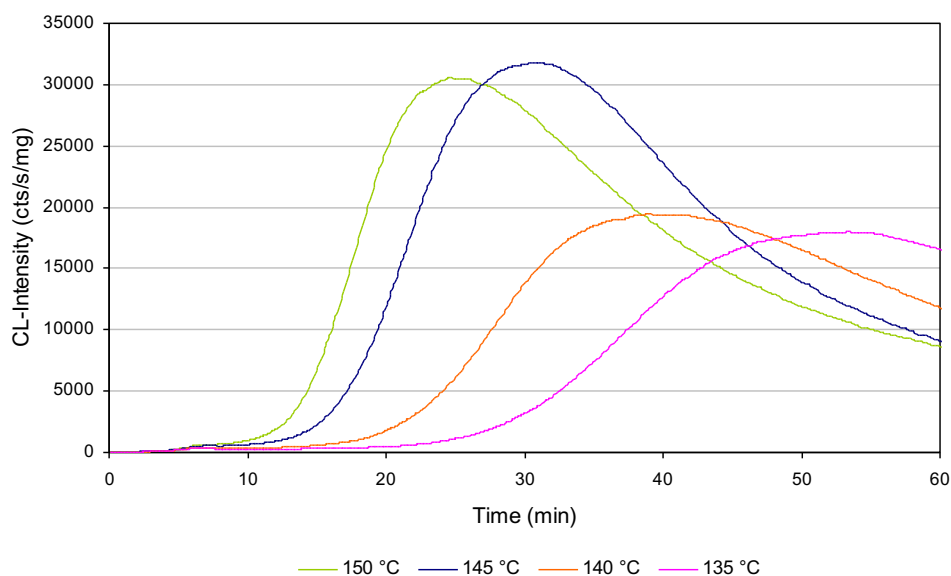


Abb. 57: CL-Intensitäten unterschiedlicher Heizraten von Dipterocarpol bei isothermen Temperaturen.

Temperatur (°C)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
150	O ₂	0.32	2.00	30531	150.02	24.68	13.1	150.16
145	O ₂	0.276	1.92	31781	145.02	30.88	16.5	145.07
140	O ₂	0.312	1.83	19428	140.0	39.18	20.9	140.04
135	O ₂	0.291	1.75	17981	135.0	53.32	27.8	135.01

Tab. 29: Übersicht der auswertbaren Größen von Dipterocarpol bei unterschiedlichen Heizraten.

Um die kinetischen Parameter berechnen zu können, wurden die CL-Messungen von Dipterocarpol und Oleanolsäure bei verschiedenen Heizraten wiederholt. Abb. 57 zeigt beispielhaft vier isotherme Messungen von Dipterocarpol bei unterschiedlichen Heizraten in O₂-Atmosphäre.

Gut zu erkennen ist, dass mit der Reduzierung der Heizrate auch die OOT- und $I_{\max}$ -Werte sinken, die OT-Werte dagegen steigen, was wiederum zu einer Signalverbreiterung führt. Die kinetischen Parameter nach Arrhenius wurden wieder durch die ermittelten $I_{\max}$ - und OT-Werte bestimmt, logarithmiert und gegen die inverse Messtemperatur ($1/T$) in Abb. 58 beispielhaft für die OT-Werte aufgetragen. Die Punkte im Arrhenius-Diagramm repräsentieren so die Oxidations-Onset-Zeiten der jeweiligen Heizraten.

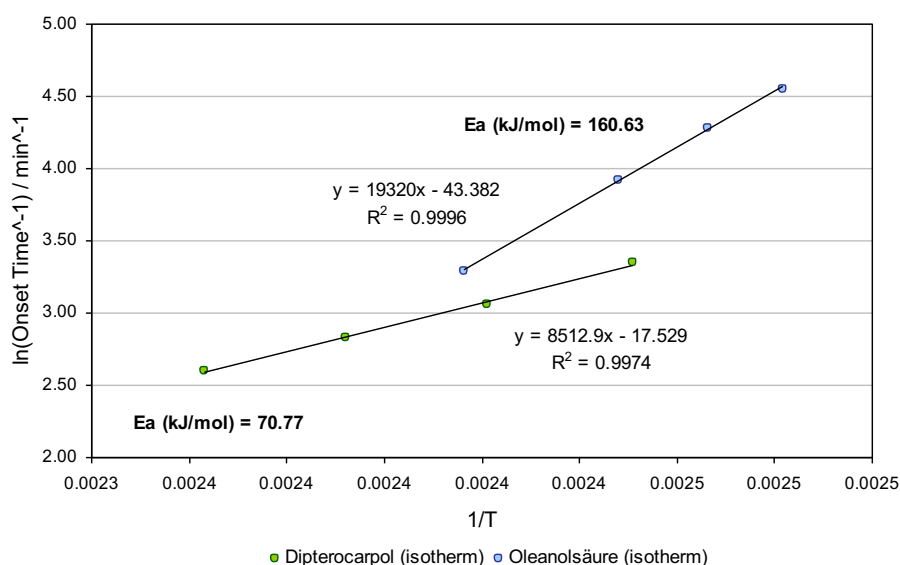


Abb. 58: Arrhenius-Graph mit Regressionsgeraden; die Datenpunkte repräsentieren die OT-Werte der jeweiligen Heizraten.

Beiden Regressionsgeraden ist gemein, dass die Punkte einem fast linearen Verlauf folgen und so die experimentellen Resultate ein Arrhenius-Verhalten zeigen.

Die Korrelationskoeffizienten sind für Oleanolsäure mit $R^2 = 0.9996$ und $R^2 = 0.9974$ für Dipterocarpol sehr gut, so dass sich aus den Steigungen der Geraden die Aktivierungsenergien mit 160.63 kJ/mol für Oleanolsäure und mit 70.77 kJ/mol für Dipterocarpol errechnen liessen. Die errechneten Aktivierungsenergien mit den $I_{\max}$ -Werten entsprechen und liegen für Oleanolsäure mit 164.13 kJ/mol und für Dipterocarpol mit 81.07 kJ/mol in vergleichbaren Bereichen. Die Werte bestätigen die Ergebnisse aus den CL-Messungen. Hier zeigt Oleanolsäure bei der thermisch induzierten Oxidation eine wesentlich höhere Stabilität als Dipterocarpol. Die Interpolation der Geraden im Arrhenius-Graph auf z.B. Raumtemperatur, ist aufgrund der geringen Heizraten-Abstände nicht zielführend.

Die Ergebnisse zeigen, dass die CL unterschiedliche Stabilitäten von Stoffen dokumentieren kann. Mit Hilfe der Onset-Zeiten können diese Ergebnisse über die Auftragung im Arrhenius-Graph belegt werden.

Allerdings ist zu beachten, dass der Vergleich von zwei unterschiedlichen Substanzen, mit u.U. unterschiedlichen Reaktionsmechanismen, problematisch ist.

5.4 Thermisch-oxidativer Zerfall von Dammar

5.4.1 Charakterisierung der CL-Emission

Eine der wichtigsten Erkenntnisse der letzten Jahre ist, dass das Ausgangsrohmaterial der Triterpennaturharze, wie z.B. Dammar, im Aussenbereich der Harzknolle schon stark oxidiert ist (Dietemann 2003). Abb. 59 zeigt die CL-Intensitäten von zwei Dammarharz-Proben aus dem Aussen- und Innenbereich im Vergleich. Das Maximum der CL-Emission I_{max} der Probe vom Aussenbereich ist ca. 1.5 mal höher als I_{max} vom Innenbereich der gleichen Harzknolle. Die OT- und OOT-Werte variieren dagegen nur geringfügig. Das heisst, die Temperaturstabilität ist vergleichbar und die Proben unterscheiden sich nur durch die Konzentration an Oxidationsprodukten, die zur CL-Emission fähig sind, wie z.B. Peroxide. Damit kann die CL die 'Vorgeschichte' eines Materials durch die CL-Intensitäten sichtbar machen.

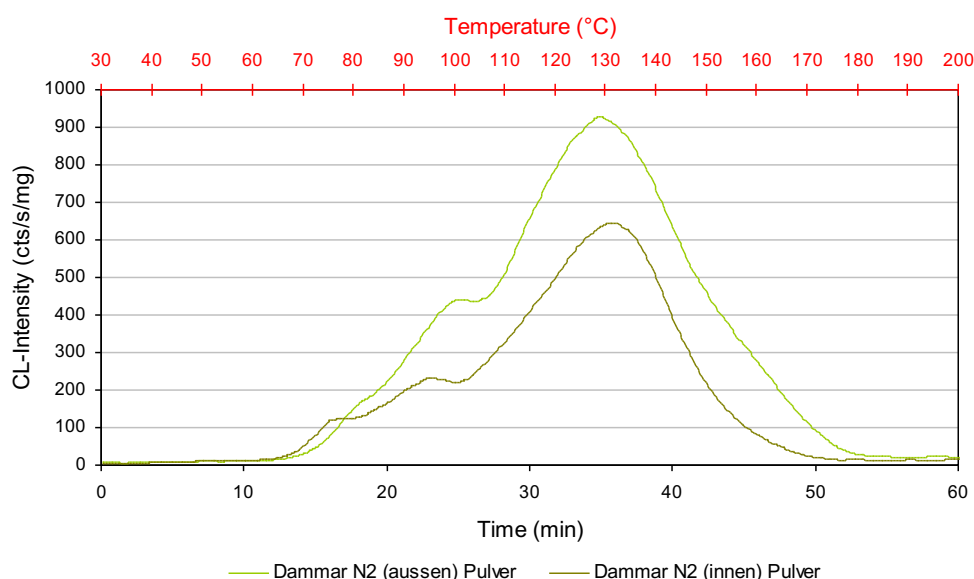


Abb. 59: CL-Intensitäten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknolle in N_2 -Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (aussen)	N_2	2.51	2.83	927	123.94	34.47	20.8	85.2
Dammar (innen)	N_2	2.512	2.83	645	126.59	35.4	21.0	85.74

Tab. 30: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Daten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich.

Zudem sind in den CL-Signalen der Abb. 59 jeweils zwei Schultern auf der linken Seite der glockenförmigen CL-Signale beider Messungen zu dokumentieren, die beim Vergleich in der Abb. 60 fehlen. Da es sich bei den Messungen um N_2 -Atmosphären handelt, können diffusionsbedingte Prozesse als Grund ausgeschlossen werden.

Eine mögliche Ursache wären unterschiedliche Spezies von Peroxiden, die unterschiedliche Temperaturstabilitäten aufweisen. Die Peak-Maxima zeigen sich bei der Dammar-Probe aus dem Innenbereich für die erste Schulter bei 58.4 °C, für die zweite bei 79.4 °C und für das Peak-Maximum bei 126.6 °C.

Die metastabilen Peroxide könnten so, wie Billingham und Grigg (2004) vermuten, unterschiedliche Temperatur-Sensibilitäten aufweisen und die Stufen im CL-Signal erklären. In Abb. 60 ist das identische Probenmaterial zuvor in THF gelöst und anschliessend mit dem gleichen dynamischen Temperaturprofil gemessen worden. Das Fehlen der Stufen bzw. Schultern im CL-Signal ist wahrscheinlich auf das 'Wegreagieren' unterschiedlicher Peroxidfraktionen im Lösungsmittel zurückzuführen (Johnson/Siddiqi 1970). Es könnte sein, dass bestimmte Peroxide im Festkörper stabiler erscheinen als in Lösung.

Beim Vergleich mit den Schmelzpeaks aus DSC-Messungen kann keine Übereinstimmung gefunden werden, da diese im Aussenbereich bei 66 °C und im Innenbereich bei 64 °C liegen. Zudem würde sich im CL-Signal dann auch nur eine Stufe finden lassen. Schubnell (2004) stellte zudem keinen Einfluss von Phasenübergängen auf das CL-Signal fest, so dass dies als Erklärung ausgeschlossen werden kann.

Grundsätzlich kann aber auch die spezielle Probengeometrie, die zum einen durch das Pulvermaterial und zum anderen durch den gegossenen Film entsteht, Folge für ein heterogenes CL-Signal sein. Eine Serie von fünf reproduzierbaren Messungen zeigte aber, dass dies als Grund eher unwahrscheinlich ist.

Beim direkten Vergleich der I_{max} -Werte ist das Verhältnis zwischen dem Aussen- und Innenbereich und zwischen Pulver und Film in etwa gleich; der Aussenbereich der Dammarharzknollen ist also im Vergleich zum Innenbereich stärker oxidiert. Die Emissionsmaxima der Dammarproben aus dem Aussenbereich liegen im Durchschnitt ca. 1.5 mal höher als die aus dem Innenbereich.

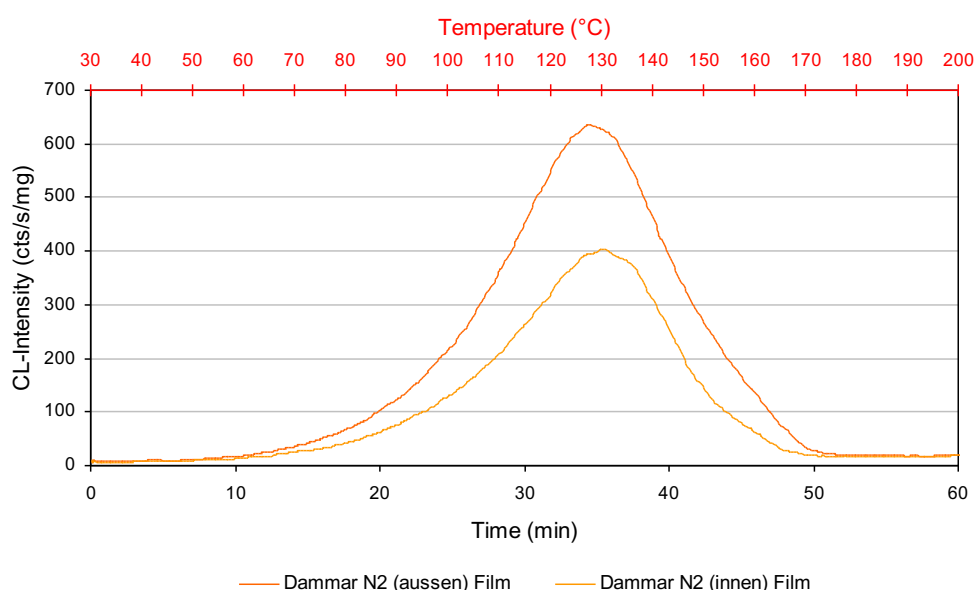


Abb. 60: CL-Intensitäten von Dammarharzfilmen aus dem Aussen- und Innenbereich in N₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (aussen)	N ₂	1.726	2.83	635	124.17	34.55	20.9	85.34
Dammar (innen)	N ₂	1.590	2.83	403	126.46	35.42	21.5	86.67

Tab. 31: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Daten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich.

Allerdings sind die I_{max} -Werte aus Tab. 31 im Vergleich zu den Werten aus Tab. 30 ebenfalls um den Faktor 1.5 kleiner. Grund dafür ist hier ebenfalls die unterschiedliche Probenvorbereitung der zwei Versuche. In Lösung werden dann ca. 1/3 der Peroxide schon in andere Spezies umgesetzt.

Im Vergleich dazu sind die T_{max} - und t_{max} -Werte praktisch identisch. Auch bei den OT- und OOT-Werten sind keine grösseren Differenzen zu dokumentieren.

In Abb. 61/62 und Abb. 63/64 sind die beiden Versuche wiederholt dargestellt mit dem Unterschied, dass die N₂-Atmosphäre durch eine O₂-Atmosphäre bei einer dynamischen Aufheizrate ausgetauscht wurde.

Der Verlauf des CL-Signals in O₂-Atmosphäre ist erwartungsgemäss und folgt der Kinetik I+II; es kommt also gleichzeitig zu Initiierungs- und Terminierungsreaktionen und die CL-Intensität ist direkt proportional zur Geschwindigkeit der im Probenmaterial fortschreitenden Oxidationsreaktion.

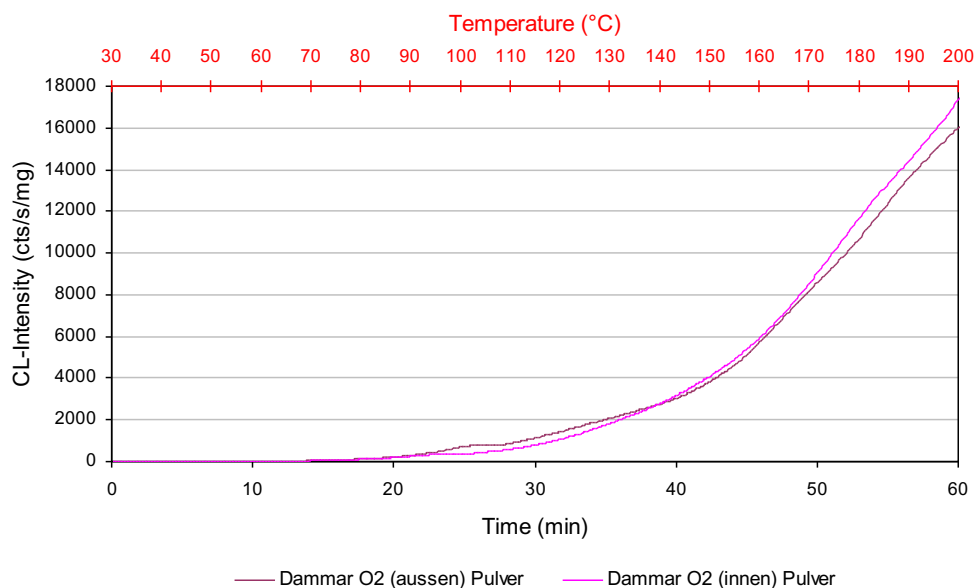


Abb. 61: CL-Intensitäten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknolle in O₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (aussen)	O ₂	2.51	2.83	16565	-	-	37.8	133.37
Dammar (innen)	O ₂	2.55	2.83	18303	-	-	38.7	135.78

Tab. 32: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Daten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich.

Die OT- und OOT-Werte sind bei den in Pulverform gemessenen Proben alle zu grösseren Werten hin verschoben. In Abb. 62 ist der Onset-Bereich aus Abb. 61 vergrössert dargestellt und es wird ein leichter Unterschied zwischen den Oxidationsstabilitäten aus Aussen- und Innenbereich deutlich. Erkennbar werden hier auch wieder die Stufen im Signalverlauf.

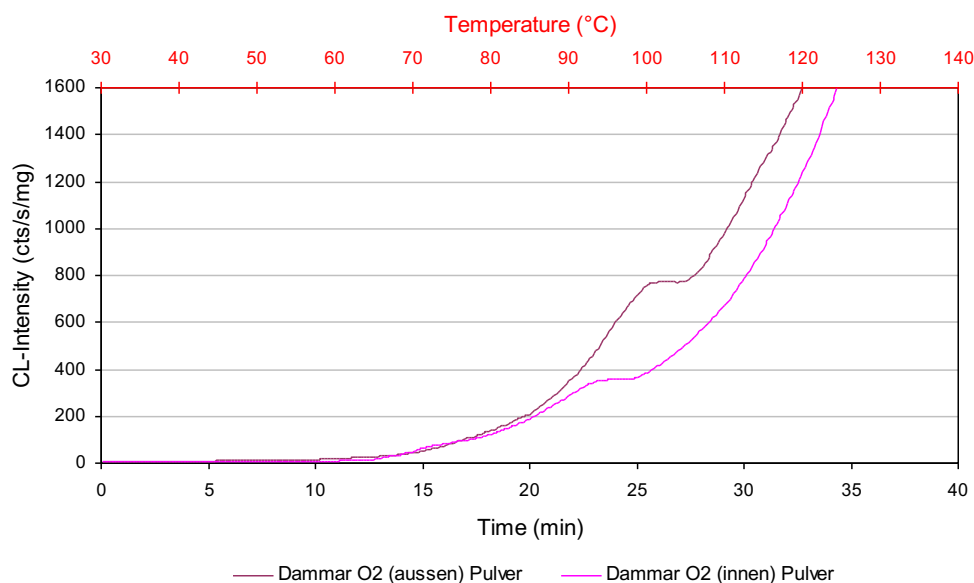


Abb. 62: Vergrösserter Bereich der CL-Intensitäten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknolle in O₂-Atmosphäre aus Abb. 61.

In O₂-Atmosphäre kann lediglich eine Stufe dokumentiert werden, die wie in inerte Atmosphäre wahrscheinlich auf unterschiedliche Peroxid-Fractionen zurückzuführen ist.

Der Versatz der Stufe auf der x-Achse kann mit den unterschiedlichen Konzentrationen der Peroxid-Spezies im Aussen- und Innenbereich zusammenhängen. In Abb. 63 sind die CL-Intensitäten der Dammarharz-Proben wieder als gelöster Film dargestellt.

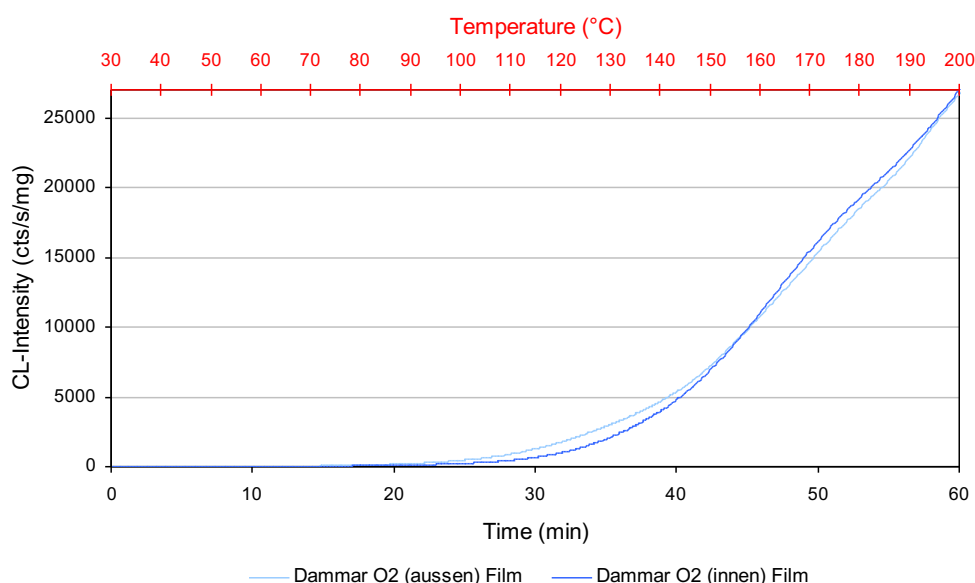


Abb. 63: CL-Intensitäten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich als Film in O₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (aussen)	O ₂	1.531	2.83	27894	-	-	36.0	128.18
Dammar (innen)	O ₂	1.548	2.83	28305	-	-	36.1	128.71

Tab. 33: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Daten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich.

Das gemessene CL-Signal erscheint ähnlich wie das in Pulverform. Allerdings fehlen hier wieder (vgl. Abb. 62) die Stufen im Signalverlauf.

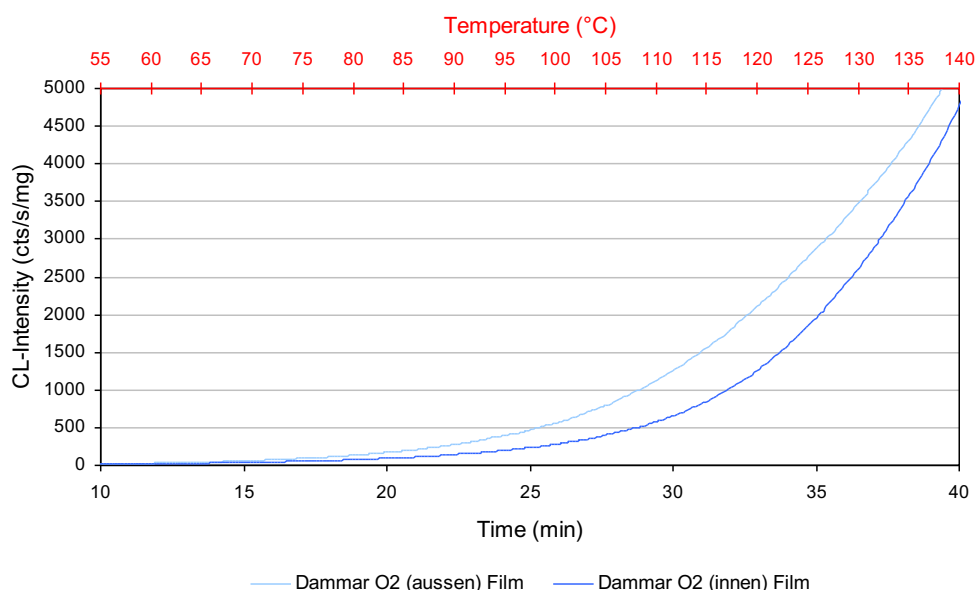


Abb. 64: Vergrößerter Bereich der CL-Intensitäten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknolle in O₂-Atmosphäre aus Abb. 63.

Die vergrößerte Ansicht in Abb. 64 aus dem Onset-Bereich der Abb. 63 zeigt die Unterschiede im Vergleich zur Messung der Pulverprobe sehr deutlich.

Der Aussenbereich ist auch in diesem Fall stärker oxidiert als der Innenbereich, was sich durch den schnelleren Anstieg des Kurvenverlaufs dokumentieren lässt. Allerdings ist dieser Verlauf der Reaktion nach ca. 45 min und bei einer Temperatur von ca. 150 °C umgekehrt (vgl. Abb. 63).

Abb. 65 zeigt alle gemessenen CL-Emissionen der Proben aus Aussen- und Innenbereich im direkten Vergleich. Auffallend ist vor allem der Unterschied des Kurvenverlaufs der Proben, gemessen in N₂- und O₂- Atmosphäre. Alle Messungen in N₂- Atmosphäre zeigen einen glockenförmigen Verlauf, die in O₂- Atmosphäre dagegen einen sigmoidalen Kurvenverlauf.

Die fast symmetrische Glockenform der CL-Signale in N₂-Atmosphäre der gelösten Proben in THF, ist auf die Reaktion von existierenden instabilen Oxidationsprodukten zurückzuführen und stützt die Hypothese, dass die Chemilumineszenz hauptsächlich durch Terminierungsreaktionen (sogenannter 'Russell-Mechanismus') hervorgerufen wird (Käser/Roduit 2008; Russell 1957). Das 'Wegreagieren' der Peroxide ist dann mit der Kinetik II in Verbindung zu bringen, die keine Neubildung von reaktiven Produkten mit sich bringt. Der Charakter der sigmoidal verlaufenden CL-Signale aus den Messungen in O₂-Atmosphäre wird vor allem durch das Vorhandensein der Schultern bei den Proben in Pulverform geprägt. Diese sind bei den in N₂-Atmosphäre gemessenen Proben ebenfalls vorhanden. Die hoch interessante Annahme, dass es sich um unterschiedliche Peroxid-Fractionen handelt, die im Lösungsmittel reagieren, könnte mit ESR-Messungen bestätigt werden.

Die schnelle Neubildung von Peroxiden und die damit verbundene CL-Emission wird in den Kurvenverläufen in O₂-Atmosphäre sehr deutlich und führt zur Kinetik I + II, die auf Initiierungs- und Terminierungsschritte schliessen lässt.

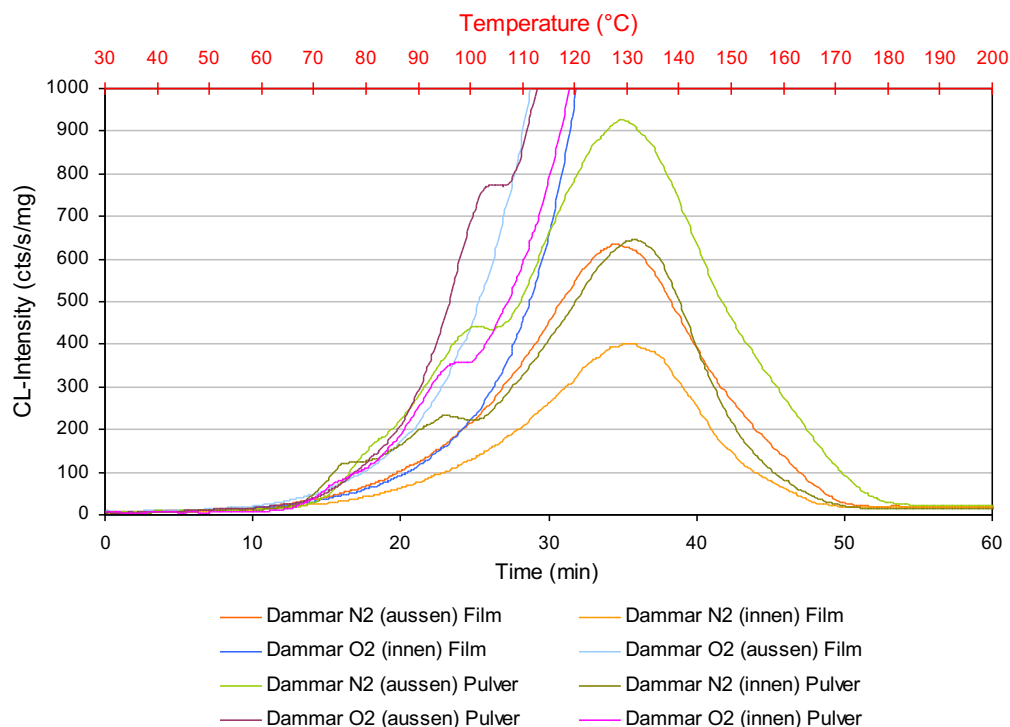


Abb. 65: CL-Intensitäten von Dammar aus dem Aussen- und Innenbereich als Film und in Pulverform präpariert in unterschiedlichen Gas-Atmosphären mit einer Heizrate von 2.83 K/min.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit genauer untersuchen zu können, wurde eine Dammarharz-Probe aus dem Innenbereich in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und 24 h stehen gelassen. Danach wurden Filme aus je 5 µl der Stammlösung in DSC-Aluminiumdeckel gegossen.

Abb. 66 zeigt die CL-Intensitäten in N₂-Atmosphäre. Bei keiner Probe sind die Stufen aus den CL-Signalen der Pulverproben zu erkennen.

Die Signale unterscheiden sich hauptsächlich in ihren I_{max} -Werten. Das einzige Lösungsmittel, das einen Einfluss auf die OT- und OOT-Werte hat, ist Trichlormethan (Chloroform).

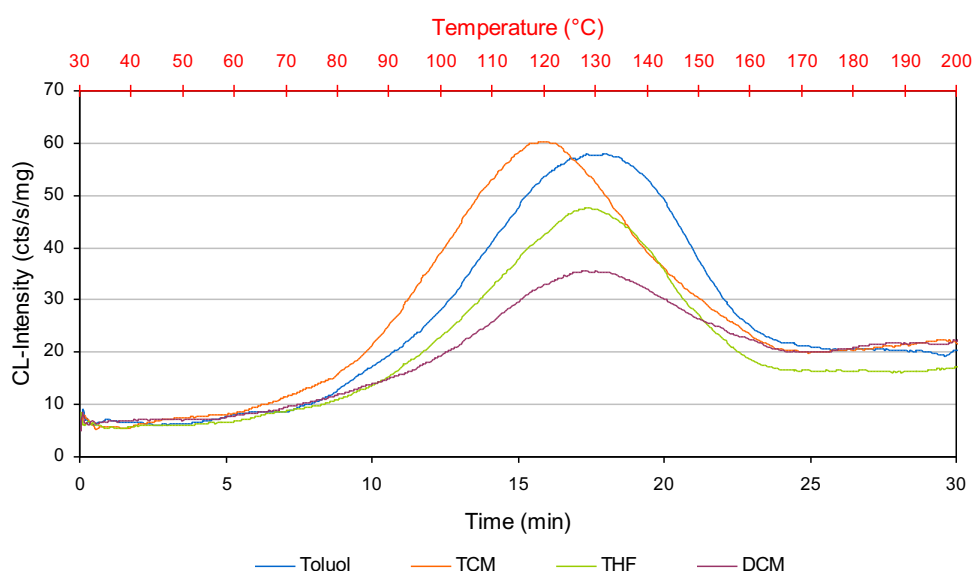


Abb. 66: CL-Intensitäten von Dammarharz-Proben (innen) in unterschiedlichen Lösungsmitteln in N₂-Atmosphäre.

Lösungsmittel	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
Toluol	N ₂	2.147	5.66	57.92	124.66	18.02	9.5	76.29
THF	N ₂	2.1	5.66	47.52	121.18	17.4	9.3	75.12
DCM	N ₂	2.861	5.66	35.52	121.34	17.43	9.1	74.07
TCM	N ₂	2.241	5.66	60.32	112.98	15.95	8.5	70.57

Tab. 34: Übersicht der auswertbaren Größen der Dammarharz-Probe (innen) in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

TCM verursacht auf der x-Achse gegenüber den anderen Lösungsmitteln eine Verschiebung des CL-Peaks zu niedrigerer Temperatur. So ist der T_{max} -Wert von Trichlormethan ca. 112 °C, derjenige aller anderen Lösungsmittel liegt zwischen 121 und 124 °C.

Warum es zu dieser Verschiebung kommt, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Für die weiteren Versuche wurde THF als Lösungsmittel gewählt.

Um den Effekt der Stufen bzw. Schultern im CL-Signal näher untersuchen zu können, wurden Vergleichsmessungen für zwei Proben aus dem Aussen- und Innenbereich in N₂-Atmosphäre wiederholt und bei einer Heizrate von 0.35 K/min über 8 Stunden in einem Langzeitversuch durchgeführt.

Die Unterschiede im Reaktionsverlauf werden jetzt sehr deutlich dokumentiert. In Abb. 67 sind die CL-Intensitäten der beiden Proben dargestellt.

Die OT- und OOT-Werte aus dem Aussen- bzw. Innenbereich differieren jetzt signifikant und zeigen im Innenbereich jeweils die erwarteten kleineren Werte und somit eine grössere Temperaturstabilität gegenüber dem Aussenbereich.

Interessant sind wiederum die auftretenden Stufen im CL-Signal. Sie sind durch die verbesserte Auflösung jetzt deutlicher zu erkennen.

Auffällig sind die Peaks bei $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wenn diese für jeweils eine Spezies von Peroxiden auftreten, dann sind sie im Aussen- und Innenbereich quantitativ unterschiedlich vertreten und zeigen die Komplexität der Kinetik.

Zudem unterstützen sie die Annahmen von Billingham und Grigg (2004), dass nämlich nicht alle Terminierungsreaktionen von Peroxiden zur Chemilumineszenz führen.

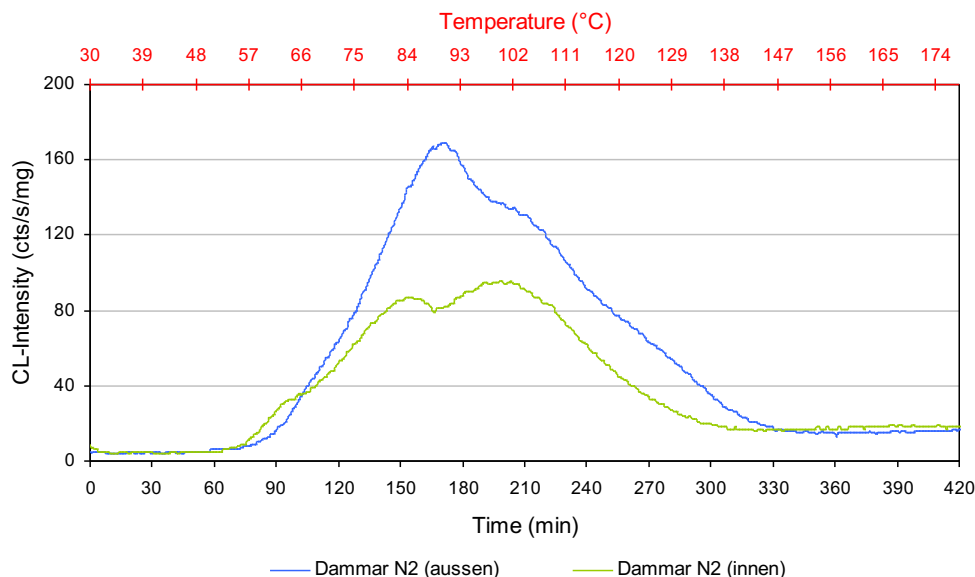


Abb. 67: CL-Intensitäten von Dammar-Proben (Pulver) aus dem Aussen- und Innenbereich bei dynamischer Messung ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) über 7 h in N_2 -Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	t_{max} (h)	OT (h)	OOT ($^{\circ}\text{C}$)
Dammar (aussen)	N_2	2.472	0.35	169	90.36	2.86	1.6	62.37
Dammar (innen)	N_2	2.528	0.35	96	99.75	3.3	1.1	55.167

Tab. 35: Übersicht der auswertbaren Grössen von Dammarproben aus dem Aussen- und Innenbereich.

Um das 'Wegreagieren' der im Rohprodukt gebildeten instabilen Oxidationsprodukte experimentell zu bestätigen, wurde eine Messung mit einer Dammarharz-Probe aus dem Aussenbereich mit verschiedenen Temperaturzyklen durchgeführt. Abb. 68 zeigt die CL-Intensitäten während der gesamten Messung von drei identischen Temperatursegmenten.

Im ersten Segment reagieren bis zu einer Zeit von 30 min in N_2 -Atmosphäre die instabilen Oxidationsprodukte bis zum vollständigen Verarmen bei ca. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wird der Zyklus nach einer Abkühlungsphase wiederholt, ist keine CL zu dokumentieren, da weiterhin der Probenraum mit Stickstoff gespült wird. Alle instabilen Oxidationsprodukte sind im ersten Zyklus zur Reaktion gekommen.

Wird nach einer weiteren Abkühlungsphase das Temperatursegment ein drittes Mal, jedoch in O_2 -Atmosphäre wiederholt, reagiert die Probe nach einer kurzen Induktionsphase mit der Neubildung von Oxidationsprodukten und somit auch mit Terminierungsreaktionen, die sich durch eine extreme CL-Intensität ausdrückt. Das CL-Signal folgt einer autokatalytischen Reaktion.

Somit kann nach Billingham und Grigg (2004) im ersten Segment auf der linken Seite unter N_2 -Atmosphäre (vgl. Abb. 68) der Kinetik II und im dritten Segment auf der rechten Seite unter O_2 -Atmosphäre der Kinetik I + II entsprochen werden, wo es gleichzeitig zu Initiierungs- und Terminierungsschritten kommt.

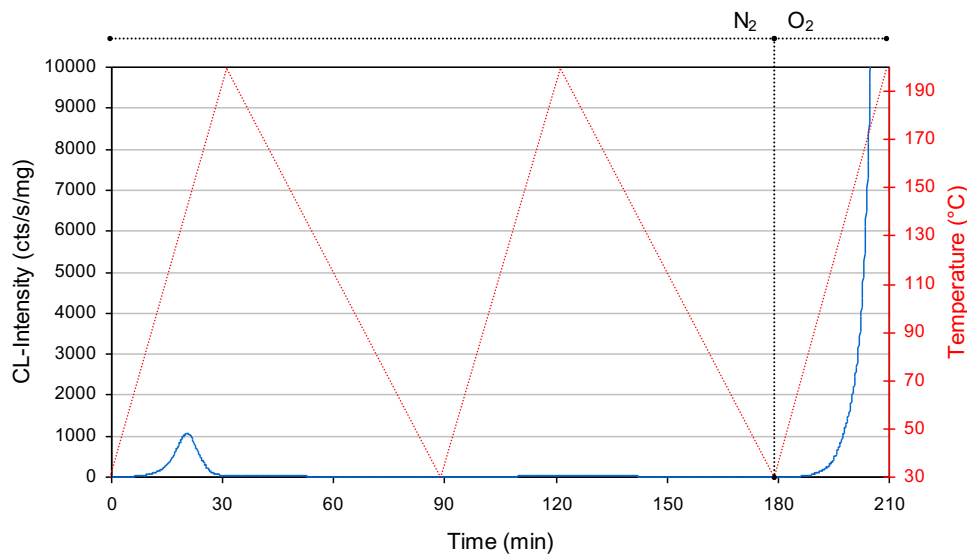


Abb. 68: CL-Intensitäten einer Dammarharzprobe (innen) bei drei Temperaturzyklen von jeweils 30-200 °C in unterschiedlichen Gas-Atmosphären.

5.4.2 Vergleich mit DSC-Messungen

Fearon et al. (2004) zeigen durch die Kombination von DSC- und CL- Messungen eine Beziehung zwischen den Signalen sowie auswertbaren Grössen, wie z.B. den OT-Werten und leiten eine Beziehung zwischen dem Wärmestrom und der CL-Emission ab.

Diese Proportionalität der CL-Intensität zum DSC-Signal zeigt auch Schubnell (2004) anhand seiner Messungen an Polypropylen. Die Konsistenz kann durch vergleichende Messungen an Triterpenharzen, wie z.B. Dammar bestätigt werden.

Abb. 69 zeigt die CL-Intensitäten im direkten Vergleich mit Wärmestrommessungen der DSC während dynamischer Aufheizraten von 5.66 K/min in N₂-Atmosphäre. Charakteristisch sind die glockenförmigen CL-Signale und die typischen endothermen Schmelzpeaks der DSC.

Gut zu erkennen sind die Phasenübergänge der DSC-Messungen, die sich bei 8.8 min und 9.63 min als scharfe Peaks kennzeichnen. Die CL-Kurven nehmen hier keinen direkten Einfluss und bestätigen die Unabhängigkeit des Signals gegenüber sekundären Phasenübergängen.

Ebenfalls zeigt das DSC-Signal den Unterschied der zwei Proben vom Aussenbereich- bzw. Innenbereich der Dammarharzknolle, der sich in der Peak-Intensität und einer Verschiebung des Signals auf der Zeitachse äussert. So ist eine erhöhte Peak-Temperatur im Aussenbereich mit 73.16 °C gegenüber dem Innenbereich mit 68.91 °C zu beobachten.

Eine Verringerung der T_g spricht bei Polymeren (DSC) in der Regel für eine chemische Alterung. Allerdings wurde bei Polypropylen-Proben auch eine Verringerung der T_g bei den ungealterten Proben festgestellt (Ehrenstein et al. 2003).

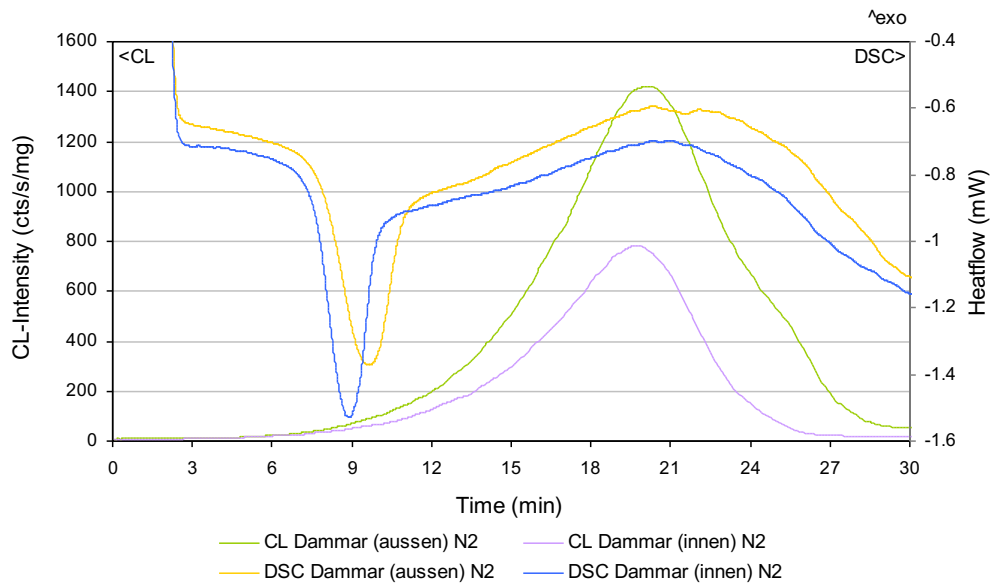


Abb. 69: Vergleichende Darstellung der CL-Intensität und der DSC-Messung als Funktion der Zeit in N₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	OT (min)	OOT (°C)	T_{pm} (°C)	t_{max} (min)	Glass Transition	
								Onset (°C)	Midpoint (°C)
Dammar (aussen)	N ₂	4.959	5.66	7.6	61.77	73.16	9.63	62.47	66.33
Dammar (innen)	N ₂	4.912	5.66	7.3	59.6	68.91	8.88	60.95	64.61

Tab. 36: Übersicht der auswertbaren Grössen der DSC-Messungen an Dammarharz-Proben.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (aussen)	N ₂	1.754	5.66	1419	136.47	20.1	12.6	93.81
Dammar (innen)	N ₂	1.648	5.66	783	134.87	19.82	11.8	89.6

Tab. 37: Übersicht der auswertbaren Grössen der CL-Messungen an Dammarharz-Proben.

Abb. 70 zeigt die vergleichende Darstellung zwischen den Signalen in O₂-Atmosphäre. Hier können ebenfalls die Unterschiede zwischen den Dammarharz-Proben in den Wärmestrom-Signalen, wie auch in den CL-Intensitäten ausgemacht werden.

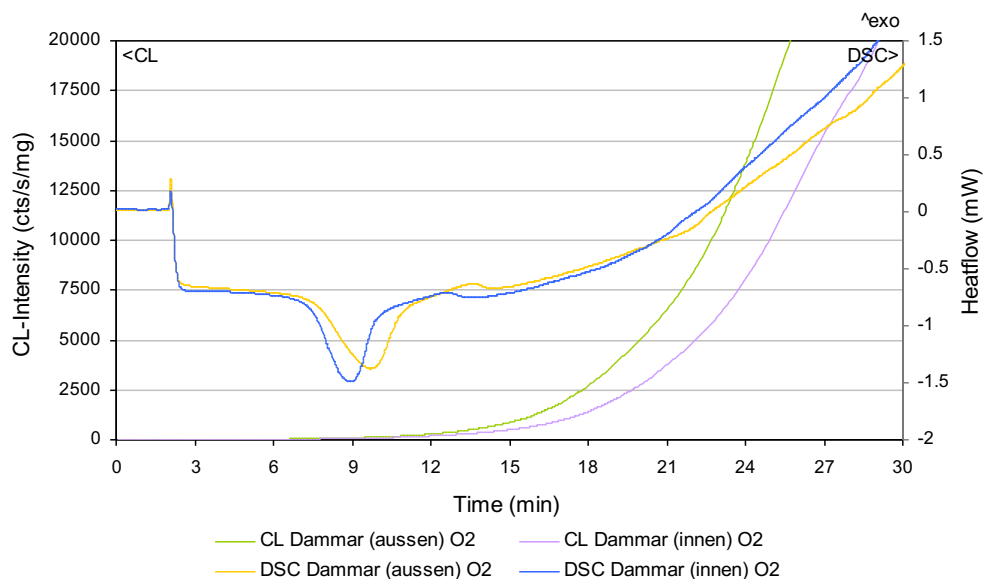


Abb. 70: Vergleichende Darstellung der CL-Intensität und der DSC-Messung als Funktion der Zeit in O₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	OT (min)	OOT (°C)	T_{pm} (°C)	t_{max} (min)	Glass Transition	
								Onset (°C)	Midpoint (°C)
Dammar (aussen)	O ₂	4.964	5.66	7.5	61.06	73.54	9.7	60.9	66.24
Dammar (innen)	O ₂	4.995	5.66	7.3	59.99	69.1	8.92	60.46	63.92

Tab. 38: Übersicht der auswertbaren Grössen der DSC-Messungen von Dammarharz-Proben in O₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (aussen)	O ₂	1.352	5.66	38178	-	-	20.4	138.18
Dammar (innen)	O ₂	2.683	5.66	25383	-	-	20.8	140.47

Tab. 39: Übersicht der auswertbaren Grössen von Dammarharz-Proben in O₂-Atmosphäre.

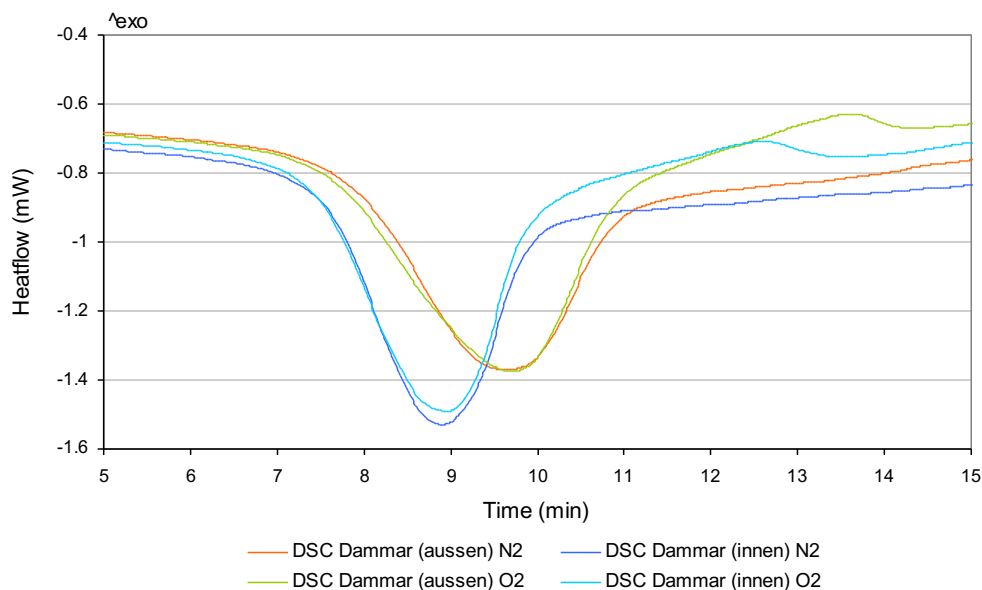


Abb. 71: DSC-Messungen von Dammarharz-Proben (aussen/innen) in N₂- und O₂-Atmosphäre.

In Abb. 71 sind die DSC-Messungen aus dem Aussen- und Innenbereich der Dammarharz-Proben in N₂- und O₂-Atmosphäre zusammengefasst. Die ganz ähnlichen Verhältnisse aus den vergleichbaren CL-Experimenten werden hier sehr gut verdeutlicht und bestätigen die Erkenntnisse von Fearon et al. (2004).

Sie dokumentieren ausserdem in ihren Untersuchungen, dass der Beginn der Oxidation - also der Onset der CL-Emission - um die jeweiligen Schmelzpunkte der von ihnen untersuchten Kunststoffe herum zu dokumentieren ist. Diese Feststellung kann bei den Dammarharz-Proben aus dem Aussen- und Innenbereich ebenfalls beobachtet werden und ist in Abb. 69 und 70 gut zu erkennen.

5.4.3 TGA-Messungen zur Sauerstoffaufnahme

Durch TGA-Messungen an Dammarharz-Proben wurde die Sauerstoffaufnahme während der thermischen Oxidation bestimmt. Hierzu wurden die Proben dynamisch mit einer Heizrate von 5.66 K/min in N₂- und O₂-Atmosphäre aufgeheizt.

In Abb. 72 sind die TGA-Messungen für zwei Dammarharz-Proben exemplarisch gezeigt. Die rote Kurve entspricht der Messung mit Inertgas. Die Probe verliert gleichförmig über den Temperaturbereich von 30 auf 200 °C insgesamt 0.338 mg ihrer Einwaagemenge.

Die blaue Kurve entspricht der Messung mit reinem Sauerstoff. Am Anfang ist zunächst eine geringe Gewichtsabnahme zu dokumentieren, die dann aber bei einer Onset-

Temperatur von 45.11 °C einen Wendepunkt zeigt. Insgesamt kann eine Gewichtszunahme von 1.056 mg bestimmt werden. Diese Gewichtszunahme kann der Sauerstoffaufnahme durch das Voranschreiten der Oxidation und der Lösung von Sauerstoff im Substrat zugeschrieben werden (Ehrenstein et al. 2003).

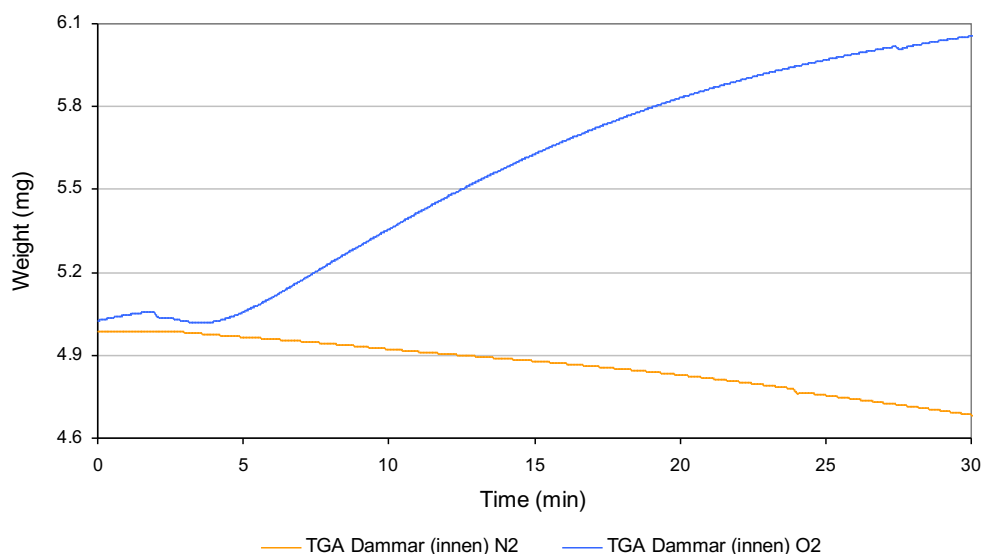


Abb. 72: TGA-Messung zur Gewichtsab- bzw. zunahme von Dammar (innen) in N₂- und O₂-Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$m_{\min}$ (mg)	$m_{\max}$ (mg)	$T_{\min}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)
Dammar (innen)	N ₂	4.988	5.66	4.65	4.99	198.58	30.49
Dammar (innen)	O ₂	5.024	5.66	5.02	6.08	42.25	198.71

Tab. 40: Übersicht der auswertbaren Größen der TGA-Messung in N₂- und O₂-Atmosphäre.

In Abb. 73 sind die TGA- und CL-Messungen bei gleicher Masse, Probengeometrie und Heizrate vergleichend dargestellt. Sehr deutlich wird hier der Zusammenhang zwischen der steigenden CL-Emission und der zunehmenden Sauerstoffaufnahme.

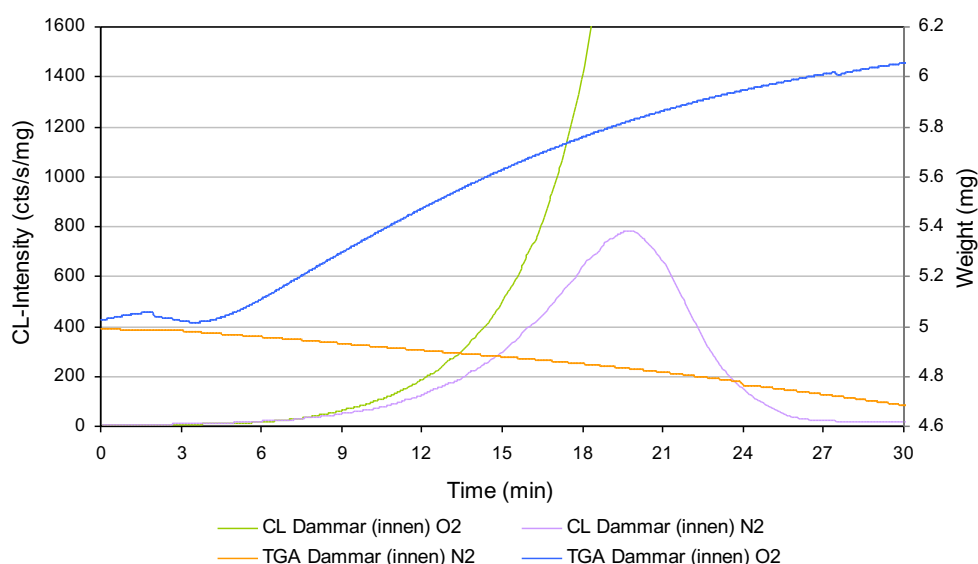


Abb. 73: Vergleichende Darstellung der CL-Intensität und der TGA-Messung zur Gewichtsab- bzw. zunahme als Funktion der Zeit.

5.4.4 Spektrometer mit Bandpassfilter

Um die Wellenlänge der CL-Emission zu bestimmen und damit einen Rückschluss auf unterschiedliche Zerfallsreaktionen zu bekommen, wird ein Spektrometer-Modul bei der Messung eingesetzt.

Beim CL-Messgerät von ACL Instruments steht ein Modul mit folgenden Filteranordnungen zur Verfügung:

Filterbezeichnung	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Max. Durchlässigkeitsbereich (nm)	offen	280	360	380	400	420	435	450	460	475
	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
	490	515	530	550	570	590	610	630	645	665

Tab. 41: Filterbezeichnungen und Wellenlängen des ACL-Spektrometermoduls.

Die Messung lässt sich ohne (Filter A), mit einzelnen Filtern oder in Kombination durchführen. Die Bandpassfilter sind so definiert, dass sie nur Signale des entsprechenden Frequenzbands passieren lassen. Unterhalb und oberhalb des Durchlassbereiches werden die Frequenzbereiche gesperrt.

Verschiedene Reaktionen emittieren Licht verschiedener Wellenlängen. Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Triplett-Carbonylen emittieren CL-Emission im Bereich von 400-450 nm (Santoso 2011).

Demnach müssten mit der Verwendung von Bandpassfiltern in diesem Bereich Oxidationsreaktionen detektiert werden können. Nebenreaktion, die ausserhalb der Durchlässigkeit der Bandpassfilter liegen, können dementsprechend nicht detektiert werden.

Abb. 74 zeigt beispielhaft die CL-Intensitäten unter Verwendung von drei Bandpassfiltern zwischen 380 und 450 nm.

Die rote Kurve zeigt die CL-Intensität ohne Filter. Alle anderen CL-Signale weisen im Vergleich dazu eine reduzierte CL-Intensität auf. Anscheinend sperren die Filter grundsätzlich auch einen bestimmten Anteil des zu transmittierenden Lichts.

Der Transmissionsgrad solcher Bandpassfilter wird u.a. auch durch den Einfallswinkel bestimmt. Durch diese Winkelabhängigkeit des einfallenden Lichts kommt es bei CL-Emissionen neben der Transmission auch zur Reflexion oder Absorption.

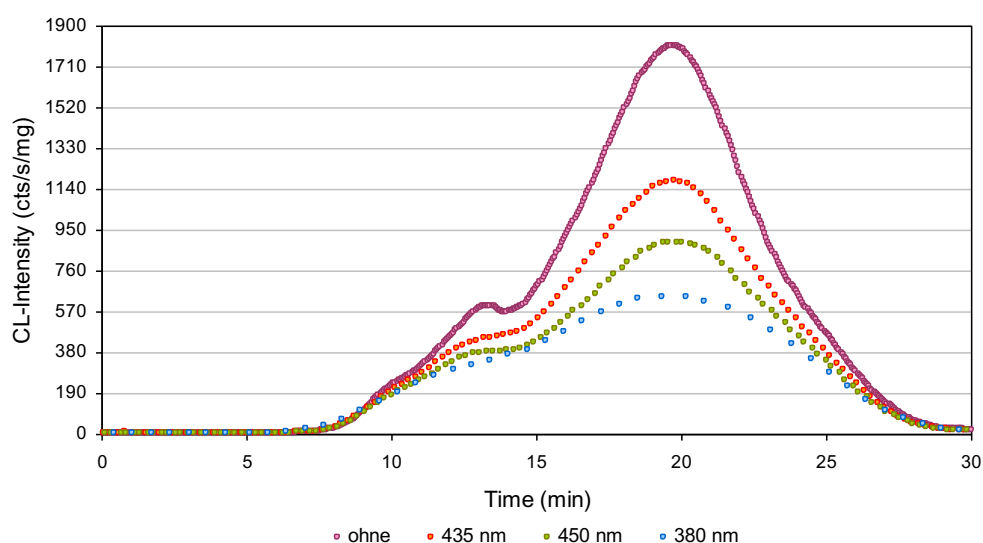


Abb. 74: CL-Intensitäten von Dammar (aussen) ohne/mit Bandpassfiltern in N₂-Atmosphäre.

Der Filter mit der maximalen Durchlässigkeit von 435 nm zeigt den kleinsten Intensitätsverlust. Alle anderen Filter mit höherer oder kleinerer Wellenlängendurchlässigkeit zeigen einen klaren Trend bis zur kompletten Auslöschung des CL-Signals. Dabei kommt es aber auch zu Intensitätsunterschieden, die darauf hinweisen, dass auch andere Reaktionen als der Triplett-Übergang des Sauerstoffs aus der Oxidationsreaktion beteiligt sind.

Der grösste Transmissionsgrad zeigt sich bei ca. 435 nm und deckt sich somit mit der emittierten Wellenlänge bei Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Triplett-Carbonylen (Santoso 2011).

5.4.5 CL-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten

Um Aktivierungsparameter bestimmen zu können, werden in der Regel Mehrfachmessungen der gleichen Substanz bei unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Durch die Verknüpfung der Messungen kann das Verhalten der Probe in einem globalen Bereich des Reaktionsfeldes betrachtet werden (Salinas 2001).

So benötigt z.B. die Berechnung von Arrhenius-Parametern mindestens drei unterschiedliche Heizraten. Je mehr Heizraten aber gewählt werden, desto genauer sind die späteren Berechnungen und Prognosen (Salinas 2001).

Da Phasenübergänge, anders als bei DSC-Messungen, keinen direkten Einfluss auf die CL-Emission haben, können die Temperaturbereiche unabhängig davon gewählt werden. Hier gibt es sehr unterschiedliche Angaben; es werden Variationen der Heizraten mit dem Faktor 2-5 empfohlen (Salinas 2001; Riesen 2006).

In Abb. 75 sind beispielhaft fünf unterschiedliche Heizraten und deren CL-Emissionen von Dammarharz-Proben (aussen) in N₂-Atmosphäre dokumentiert.

Zu erkennen ist, dass mit höherer Heizrate das Peak-Maximum zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Dagegen gibt es eine CL-Signal-Verbreiterung durch kleinere Heizraten. Die Proben aus dem Aussen- und Innenbereich unterscheiden sich erwartungsgemäss nur durch ihre unterschiedlichen Peak-Maxima.

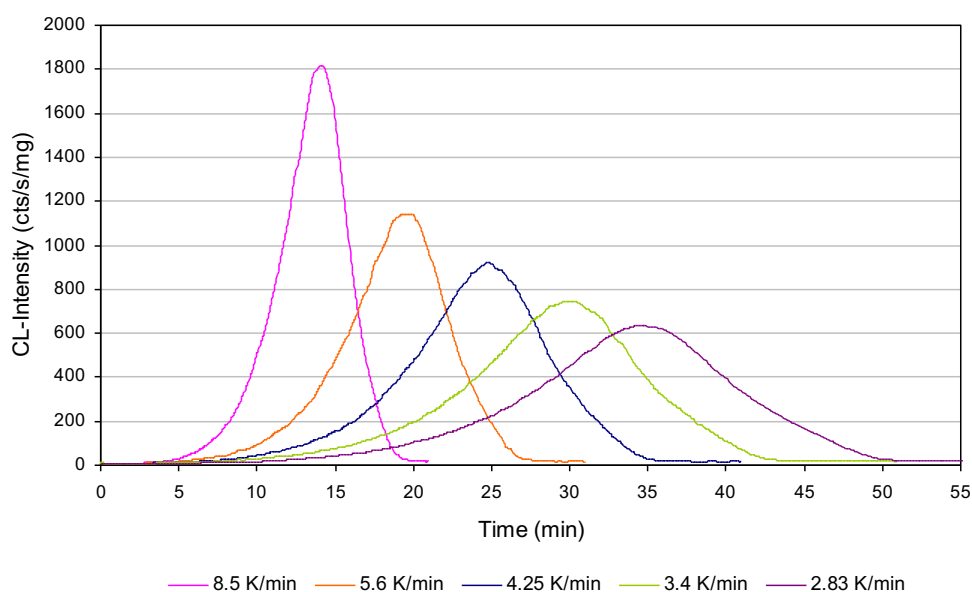


Abb. 75: CL-Intensitäten von Dammar (aussen) bei unterschiedlichen Heizraten in N₂-Atmosphäre.

Zeit (min)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
20	N ₂	1.673	8.5	1828	138.72	14.1	9.2	97.31
30	N ₂	1.786	5.6	1150	133.23	19.53	12.5	93.81
40	N ₂	1.846	4.25	910	130	24.84	15.7	91.38
50	N ₂	1.736	3.4	742	127.32	29.93	18.3	88.16
60	N ₂	1.726	2.83	635	124.46	34.64	21.6	87.72

Tab. 42: Übersicht der auswertbaren Größen von Dammarharz-Proben bei unterschiedlichen Heizraten.

Die Berechnung der Aktivierungsparameter über die Arrhenius-Gleichung wurden wieder durch die ermittelten I_{max} - und OT-Werte bestimmt. Abb. 76 zeigt die entsprechenden Regressionsgeraden der OT-Werte im Arrhenius-Graph.

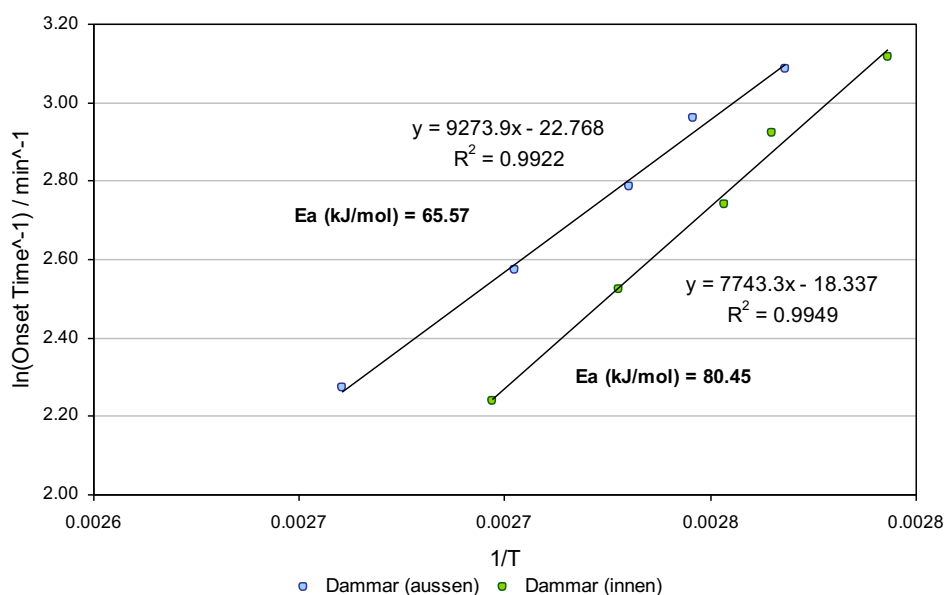


Abb. 76: Arrhenius-Graph mit Regressionsgeraden; die Datenpunkte repräsentieren die OT-Werte der jeweiligen Heizraten.

Der nahezu lineare Charakter zeigt ein Arrhenius-Verhalten und so sind die Korrelationskoeffizienten mit $R^2 = 0.9922$ für Dammar (aussen) und $R^2 = 0.9949$ für Dammar (innen) annehmbar.

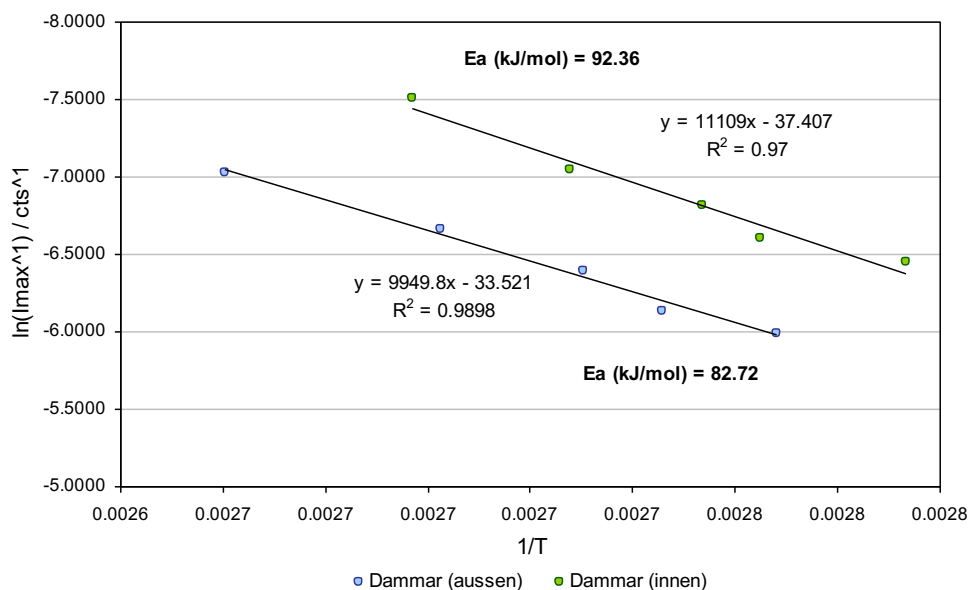


Abb. 77: Arrhenius-Graph mit Regressionsgeraden; die Datenpunkte repräsentieren die I_{max} -Werte der jeweiligen Heizraten.

Abb. 77 zeigt die Regressionsgeraden für die I_{max} -Werte mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.9898$ für Dammar (aussen) und $R^2 = 0.97$ für Dammar (innen). Die Werte sind im Vergleich zu Abb. 76 schlechter und zeigt sich in der Streuung der Datenpunkte.

Die Aktivierungsenergien ergeben sich wieder aus den Steigungen der Geraden mit 65.57 kJ/mol und 82.72 kJ/mol für Dammar aus dem Aussenbereich und 80.45 kJ/mol und 92.36 kJ/mol für Dammar aus dem Innenbereich.

Die Werte entsprechen wieder den Ergebnissen aus den CL-Messungen, so dass Dammarharz aus dem Innenbereich eine höhere Aktivierungsenergie besitzt als das vergleichbare Harz aus dem Aussenbereich.

Auch beim Vergleich der Dammarharz-Proben ist zu bedenken, dass aufgrund unterschiedlich auftretender Oxidationsprodukte es durchaus zu unterschiedlichen Folgereaktionen kommen kann, die einen direkten Vergleich erschweren.

Dennoch interpretieren die Ergebnisse die Befunde aus der Fachliteratur und zeigen das die CL einen analytischen Beitrag bei der Beurteilung von Materialstabilitäten geben kann (z.B. Salinas 2001; Forsström et al. 1993; Billingham et al. 1991).

5.4.6 Vergleich mit Elektronenspinresonanz (ESR)

Die ESR-Messungen erfolgten mit einem ESR-Gerät ELEXSYS der Firma Bruker bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.39 GHz und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz. Die Proben wurden in Pulverform zu je ca. 70 mg in einem ESR-Röhrchen präpariert und gemessen.

Um eine gute Auflösung des Signals zu erreichen, wurde eine Messreihe mit einem Stickstoffstrom gekühlt und bei 100, 200 und 300 K gemessen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Temperatur auf die Breite des Signals keinen Einfluss hat, deshalb wurden alle anschließenden Messungen bei 100 K durchgeführt.

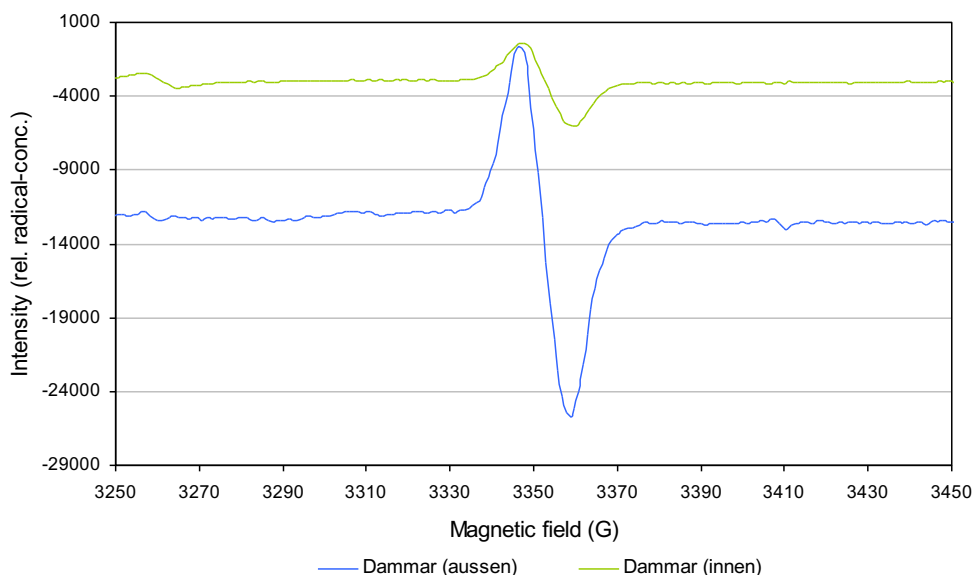


Abb. 78: ESR-Spektrum der Dammarharz-Proben aus dem Aussen- und Innenbereich.

Abb. 78 zeigt das ESR-Spektrum der Dammarharz-Proben aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknolle. Gut zu erkennen ist, dass die Signale für den reinen Spinmagnetismus vergleichbar sind. Für den Aussenbereich entspricht der g -Faktor $g_s = 2.0018$ und für den Innenbereich $g_s = 2.0021$. Im allgemeinen ist der g -Faktor abhängig von der Orientierung des Moleküls, an dem sich das ungepaarte Elektron befindet. Für freie Radikale wird der g -Faktor mit $g_s = 2.00232$ angegeben und die Werte der Dammarharz-Proben liegen somit innerhalb des Bereichs, so dass von der gleichen Spezies ausgegangen werden kann (Jeschke 2006).

Auffallend ist aber die sehr unterschiedliche Intensität des Signals. Sie ist ein Mass für die Konzentration an freien Radikalen in der Probe. Somit werden die Ergebnisse der Chemilumineszenz bestätigt, nämlich dass der Aussenbereich der Dammarharz-Proben zumindest quantitativ zu unterscheiden ist. Qualitativ kann an dieser Stelle mit der ESR keine Unterscheidung erfasst werden.

Abb. 79 zeigt die ESR-Spektren von zwei Dammarharz-Proben. Das blaue Signal entspricht der ungelösten Probe und das grüne Signal der in Toluol gelösten Probe. Gut zu erkennen ist der markante Unterschied in der Intensität, also der Konzentration an freien Radikalen. Die gelöste Probe zeigt eine signifikante Reduktion an Radikalen. Die mit den CL-Messungen verknüpfte Hypothese, dass in Lösung eine bestimmte Fraktion von Peroxiden 'wegreagiert', könnte so mit den Ergebnissen der ESR bestätigt werden.

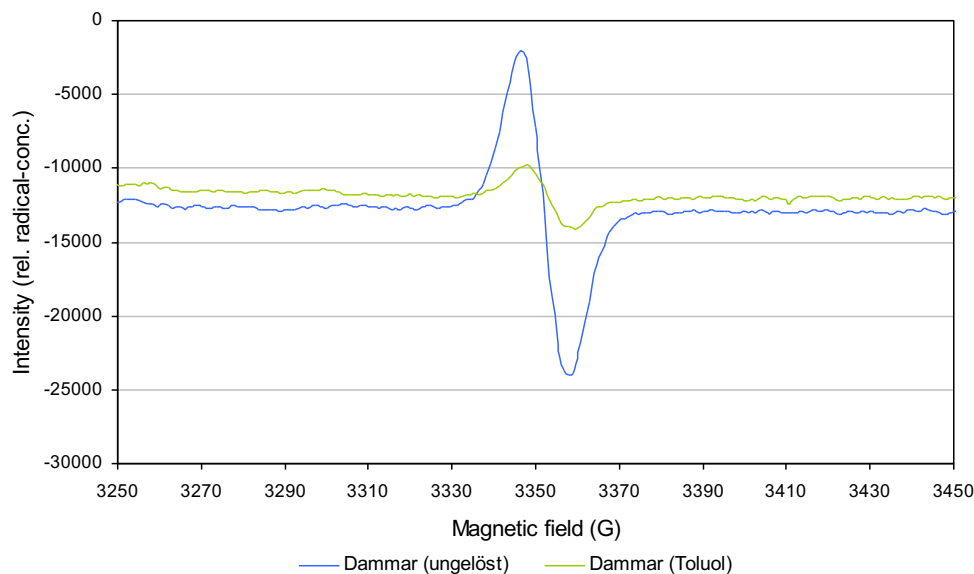


Abb. 79: ESR-Spektren der Dammarharz-Proben in ungelöstem und in Toluol gelöstem Zustand. Beide Proben wurden im Feststoff gemessen, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Abb. 80 zeigt das ESR-Spektrum einer Dammarharz-Probe, die zuvor in Toluol gelöst und anschliessend über 2 h bei einer Temperatur von 80 °C thermisch gealtert wurde. Insgesamt sind jetzt drei Signale zu erkennen, die auf unterschiedliche Radikalspezies hinweisen. Die g -Werte sind in Tab. 43 zusammengefasst.

Leider war es nicht möglich, für die unterschiedlichen g -Werte Zuordnungen zu analysieren, so dass an dieser Stelle nur eine Veränderung des ESR-Spektrum aus qualitativer Sicht dokumentiert werden kann.

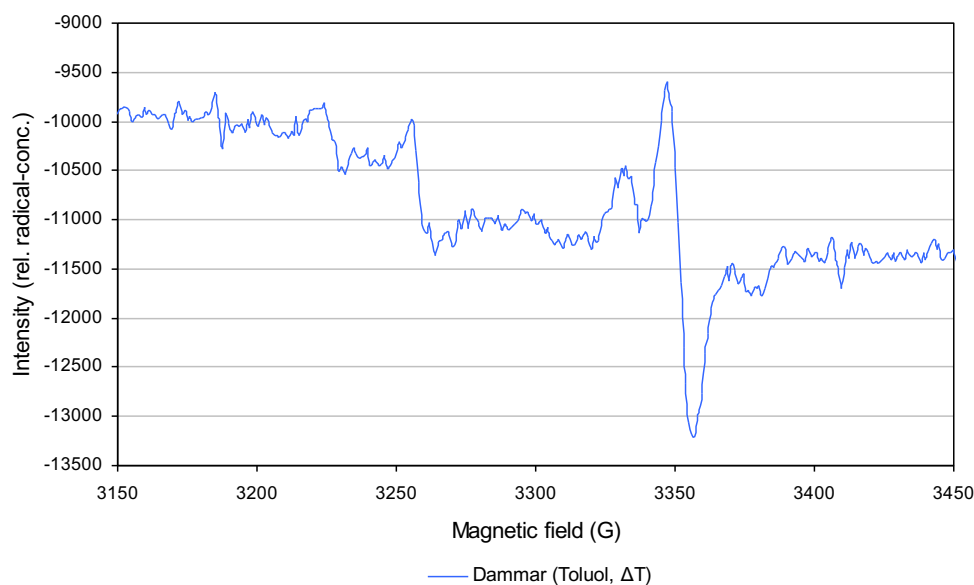


Abb. 80: ESR-Spektrum der Dammarharz-Probe, zuvor in Toluol gelöst und anschliessend thermisch über 2 h lang gealtert.

Die folgende Tab. 43 fasst die ausgewerteten ESR-Ergebnisse zusammen und zeigt einen Überblick der ermittelten g -Werte.

Probe	Temperatur (K)	g-Wert
Dammar (ausser)	100	2.0018
Dammar (innen)	100	2.0021
Dammar (ungelöst)	100	2.0021
Dammar (gelöst)	100	2.0017
Dammar (gelöst) ΔT	100	$g_1 = 2.079$
		$g_2 = 2.059$
		$g_3 = 2.0023$

Tab. 43: Übersicht der g-Werte und Konzentrationen aus den ESR-Messungen.

Die Abb. 81 zeigt im direkten Vergleich die CL-Messungen der Proben aus den ESR-Messungen.

Das blaue Signal entspricht der ungelösten Dammarharz-Probe, die den grössten I_{max} -Wert von 313 cts/s/mg markiert. Die schlechte Auflösung der Stufen im Signal ist auf die veränderte Heizrate zurückzuführen. Die in Toluol gelöste Probe, die im ESR-Spektrum eine geringere Konzentration aufweist, zeigt auch in der CL-Intensität ein reduziertes Signal. Die ebenfalls in Toluol gelöste und anschliessend thermisch gealterte Probe zeigt hier, wie im ESR-Spektrum die geringste Intensität.

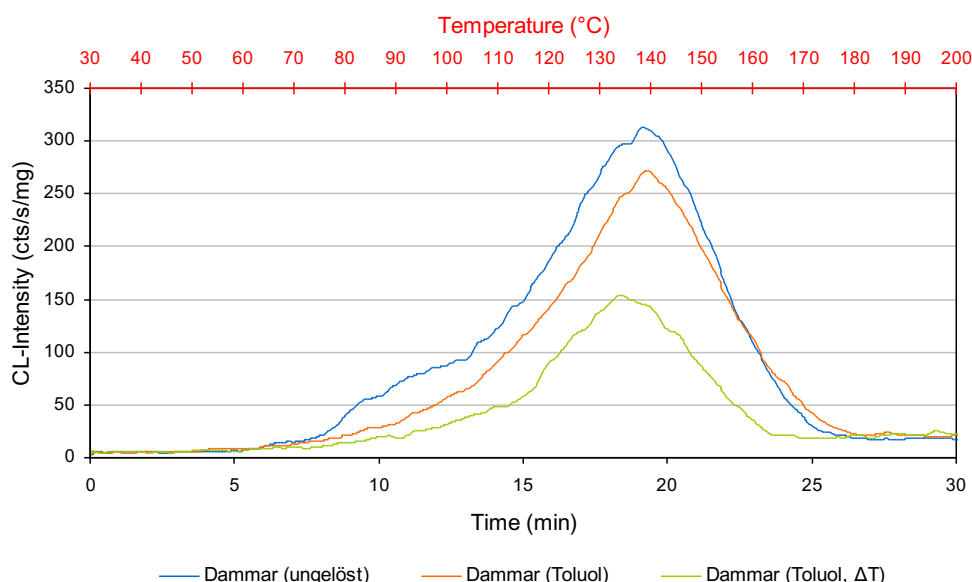


Abb. 81: CL-Intensitäten von Dammarharz-Proben in ungelöstem und in Toluol gelöstem Zustand und anschliessend thermisch gealtertem Zustand in N_2 -Atmosphäre.

Probe	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar (ungelöst)	N_2	2.462	5.66	313	131.16	19.16	11.5	87.38
Dammar (Toluol)	N_2	2.519	5.66	271	130.8	19.1	12.6	94.34
Dammar (Toluol, ΔT)	N_2	2.502	5.66	154	126.41	18.33	10.1	79.68

Tab. 44: Übersicht der auswertbaren Grössen von Dammarharz-Proben aus den ESR-Messungen.

Alle ESR-Spektren weisen Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der CL-Messungen auf. Die Beziehung besteht über die auftretenden freien Radikale, die bei der ESR über das ungepaarte Elektron und bei der CL über Terminierungsreaktionen detektiert werden.

5.4.7 Einfluss von Stabilisatoren

Im Folgenden soll die Chemilumineszenz zur Überprüfung des Einflusses von Stabilisatoren in ungealterten und kontrolliert gealterten Dammarharzfilmen eingesetzt werden. Wenn die CL-Emission hauptsächlich durch Terminierungsreaktionen hervorgerufen wird, wäre eine Quantifizierung der Wirksamkeit mit dieser Methode möglich.

Interessant waren hierbei Vorversuche, bei denen der Einfluss der Stehzeiten der Harzlösungen mit entsprechenden Stabilisatoren auf die CL-Intensitäten geprüft wurde.

Abb. 82 und 83 zeigen beispielhaft die CL-Intensitäten der ungealterten Dammarharz-Formulierungen mit zugesetzten Stabilisatoren nach 5 Tagen bzw. 35 Tagen in Lösung. Auffällig ist, dass die I_{max} -Werte der unstabilisierten reinen Dammarharzprobe enorm ansteigen. Die Probe aus der Lösung nach 5 Tagen zeigt eine Intensität von 864 cts/s/mg und die Probe der Lösung nach 35 Tagen von 2601 cts/s/mg.

Der Anstieg der CL-Intensität scheint nicht verwunderlich, da Tetrahydrofuran THF als Lösungsmittel beim längeren Stehen unter Sauerstoff- und Lichteinwirkung durch Autoxidation Peroxide bilden kann. Diese führen wahrscheinlich zum Anstieg der CL-Intensität. Um diese Reaktion für die Folgeversuche ausschließen zu können, wurden nur neue Chargen des Lösungsmittels verwendet und mit einer einfachen Iod-Stärke-Reaktion vorab überprüft. Dennoch sind die Erkenntnisse aus den Standzeiten der Lösungen für die folgenden Überlegungen interessant und werden kurz erläutert.

Während nach 5 Tagen einige Formulierungen noch keine stabilisierende Wirkung zeigen, sind nach 35 Tagen alle Formulierungen mit einer Effektivität gegenüber der unstabilisierten Probe nachzuweisen. Die blaue Kurve zeigt jeweils das entsprechende CL-Signal der Dammarharzprobe ohne Stabilisator.

Gründe für diesen Effekt sind wahrscheinlich in der Translationsdynamik der Stabilisatoren zu suchen, die sich vor allem in der Mobilität der Einzelkomponenten äußert. Komplexe Abhängigkeiten der Morphologie und lokale Konzentrationen von Komponenten führen so zu einer divergierenden Reaktionskinetik (Emanuel und Buchachenko 1987).

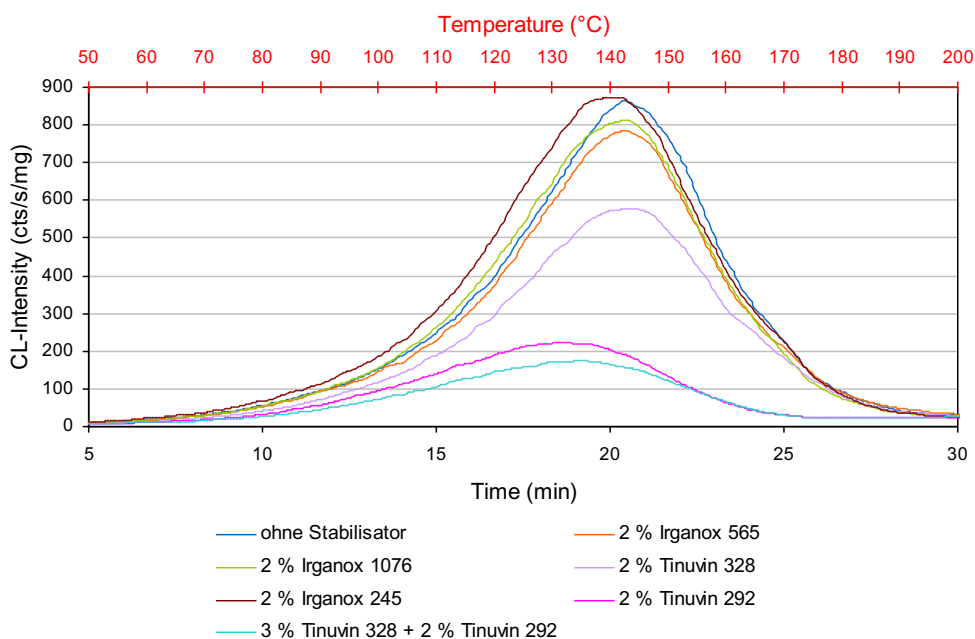


Abb. 82: CL-Intensitäten der stabilisierten Dammarharzformulierungen (innen) nach 5 Tagen in Lösung in N_2 -Atmosphäre.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	N ₂	2.648	5.66	864	138.29	20.42	13.3	98.06
2 % Irganox® 565	N ₂	2.623	5.66	784	139.75	20.68	13.7	99.86
2 % Irganox® 1076	N ₂	2.79	5.66	813	138.83	20.52	13.3	97.79
2 % Irganox® 245	N ₂	2.729	5.66	874	138.2	20.41	13.0	96.02
2 % Tinuvin® 328	N ₂	2.701	5.66	579	140.43	20.8	13.1	96.52
2 % Tinuvin® 292	N ₂	2.866	5.66	222	129.31	18.84	10.1	79.96
3 % Tinuvin® 328 + 2 % Tinuvin® 292	N ₂	2.867	5.66	175	133.08	19.5	10.3	81.13

Tab. 45: Übersicht der auswertbaren Grössen der Dammarharz-Proben (innen) in N₂-Atmosphäre.

Bezugnehmend auf die $I_{\max}$ -Werte ergibt sich in Abb. 82 für die Dammarharzformulierungen mit 5 Tagen in Lösung folgende Reihenfolge:

(Tinuvin® 328 + Tinuvin® 292) < (Tinuvin® 292) < (Tinuvin® 328) < (Irganox® 565) < (Irganox® 1076) < (ohne Stabilisator) < (Irganox® 245).

In Abb. 83 ergeben sich dagegen Unterschiede in der aufsteigenden Reihenfolge:

(Tinuvin® 328 + Tinuvin® 292) < (Tinuvin® 292) < (Irganox® 565) < (Irganox® 1076) < (Irganox® 245) < (Tinuvin® 328) < (ohne Stabilisator).

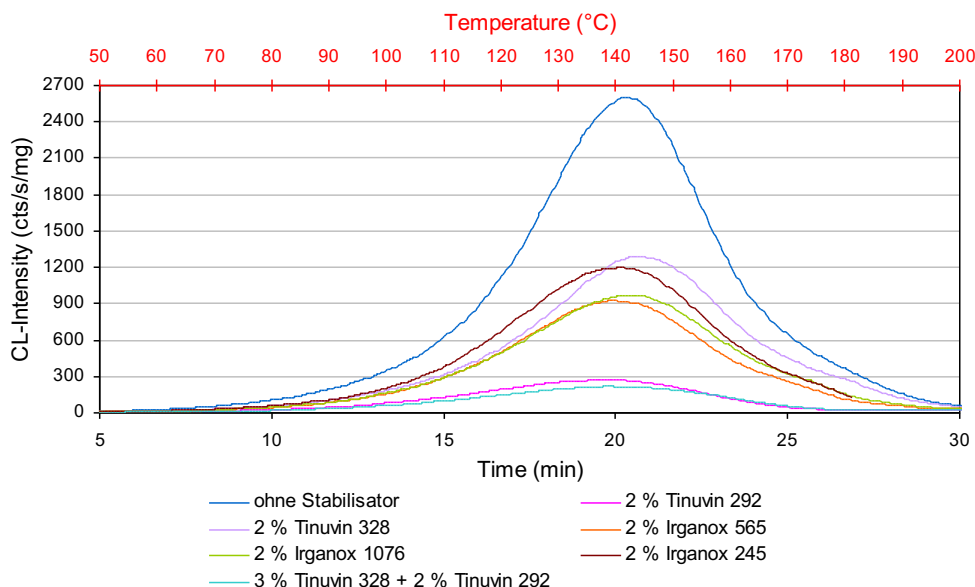


Abb. 83: CL-Intensitäten der stabilisierten Dammarharzformulierungen (innen) nach 35 Tagen in Lösung.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	N ₂	3.187	5.66	2601	139.26	20.59	14.6	105.1
2 % Irganox® 565	N ₂	2.903	5.66	923	136.54	20.11	13.2	97.41
2 % Irganox® 1076	N ₂	2.84	5.66	964	137.08	20.21	13.3	98.19
2 % Irganox® 245	N ₂	2.92	5.66	1196	136.54	20.11	13.3	97.64
2 % Tinuvin® 328	N ₂	2.964	5.66	1289	139.17	20.58	14.3	103.87
2 % Tinuvin® 292	N ₂	3.054	5.66	275	135.17	19.87	11.6	88.1
3 % Tinuvin® 328 + 2 % Tinuvin® 292	N ₂	3.118	5.66	217	134.65	19.78	11.5	87.77

Tab. 46: Übersicht der auswertbaren Grössen der Dammarharz-Proben (innen) in N₂-Atmosphäre.

Anscheinend haben die Stabilisatoren z.T. einen grundsätzlichen abschirmenden Effekt gegenüber der Neubildung von Peroxiden durch das Lösungsmittel THF. Den grössten Effekt zeigen bei CL-Messungen in N₂- und O₂-Atmosphäre das synergetische Gemisch aus Tinuvin® 328 und Tinuvin® 292 und das Tinuvin® 292 in getrennter Anwendung. Interessant ist, dass die primären Antioxidantien der Irganox®-Typen bei den Lösungen, die nur 5 Tage gestanden haben, am schlechtesten abschneiden, jedoch bei den Lösun-

gen, die 35 Tage gestanden haben sehr gute Effekte aufzeigen. Die Wirkungsverhältnisse zwischen den drei Stabilisatoren bleiben aber bestehen.

Die Konzentrationsabhängigkeit des CL-Signals ist in Abb. 84 für das Antioxidant Irganox® 565 beispielhaft dargestellt. Es wurden Konzentrationen von 1, 2 und 4 % auf ihre CL-Intensität hin geprüft. Die Unterschiede sind unwesentlich, so dass die empfohlene Konzentration von 2 % für die folgenden Untersuchungen angewendet wurde (Lafontaine 1979b).

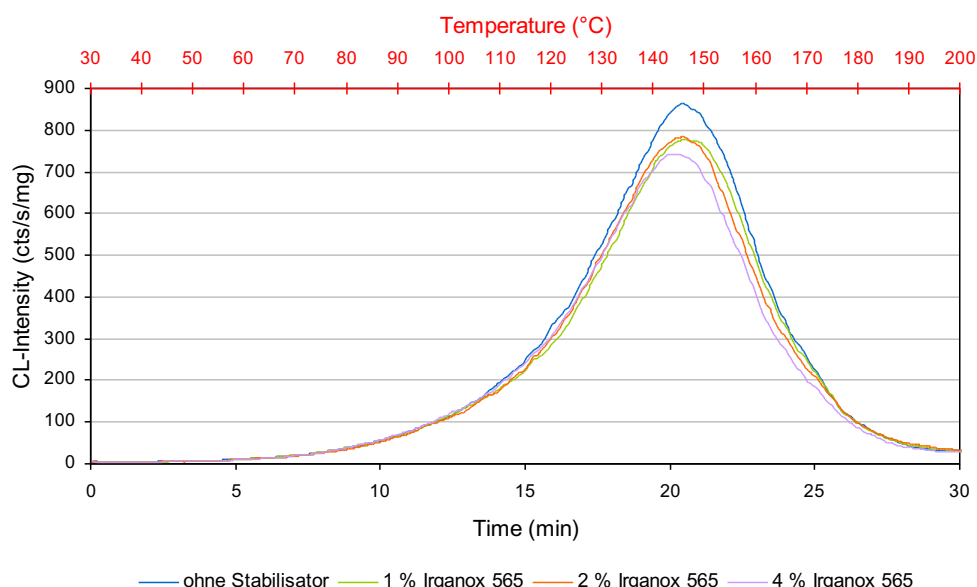


Abb. 84: CL-Intensitäten von stabilisierten Dammarharz-Proben (innen) mit Irganox® 565 in Abhängigkeit von der Konzentration in N₂-Atmosphäre.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	N ₂	2.648	5.66	864	138.29	20.42	13.3	98.06
1 % Irganox® 565	N ₂	2.687	5.66	777	138.66	20.49	13.9	101.25
2 % Irganox® 565	N ₂	2.623	5.66	784	139.75	20.68	13.7	99.86
4 % Irganox® 565	N ₂	2.675	5.66	743	138.07	20.38	13.7	100.45

Tab. 47: Übersicht der auswertbaren Größen der Dammarharz-Proben mit unterschiedlichen Stabilisator-Konzentrationen.

Die CL-Intensitäten der Konzentrationen von 2 und 4 % des UV-Absorbers Tinuvin® 328 wurden in Abb. 85 dargestellt. Sie zeigen ein ähnliches Verhältnis und stützen die Literaturwerte von Konzentrationen um 1-2 %, bezogen auf den Massenanteil der Mischungskomponenten (Cortolano 1993; De la Rie/McGlinchey 1989).

Dass Tinuvin® 328 als UV-Absorber überhaupt einen Effekt in der CL-Intensität zeigt, bestätigt die bei Scheirs (2000) diskutierten Phänomene, wonach Lichtstabilisatoren u.U. auch thermisch wirken können.

Grundsätzlich sind die Konzentrationsangaben Stabilisatoren-spezifisch und es gelten allgemein bei UV-Absorbern 1-3 %, bei HALS 0.5-2 % und bei Antioxidantien 0.5-1 % (Bieleman 1998).

Bei UV-Absorbern ist der Wirkungsgrad von der Schichtdicke und der Stabilisatorkonzentration (Lambert-Beer'sche Gesetz) abhängig; eine höhere Konzentration kann also auch eine grössere Schutzwirkung bedeuten.

In der Regel gilt aber auch hier, dass der Einsatz geringerer Konzentrationen in den meisten Fällen mit einer besseren Schutzwirkung einhergeht (Scheirs 2000).

Alle Vergleichsmessungen mit Dammarproben aus dem Aussenbereich brachten ähnliche Ergebnisse und wurden hier nicht weiter berücksichtigt.

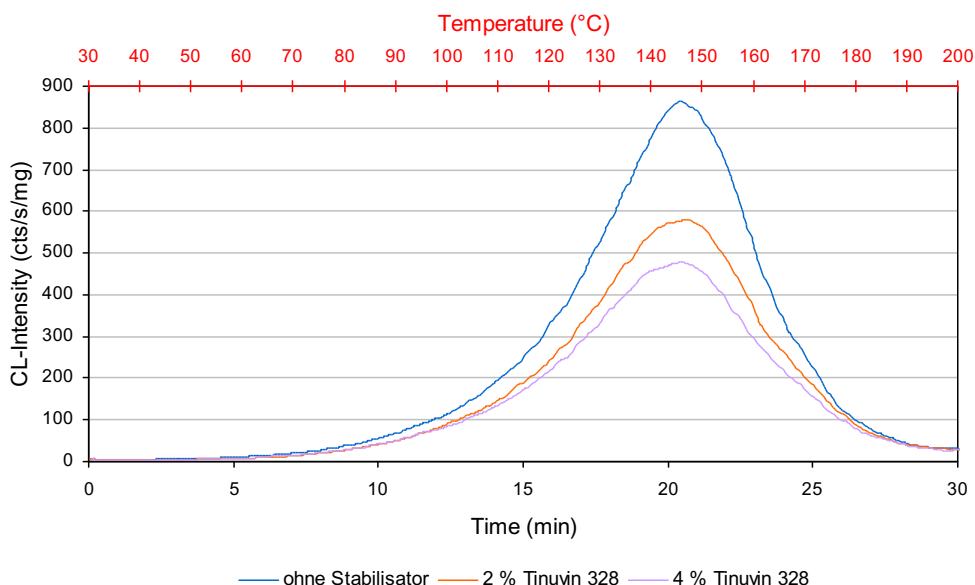


Abb. 85: CL-Intensitäten von stabilisierten Dammarharz-Proben (innen) mit Tinuvin® 328 in Abhängigkeit von der Konzentration in N₂-Atmosphäre.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	N ₂	2.648	5.66	864	138.29	20.42	13.3	98.06
2 % Tinuvin® 328	N ₂	2.701	5.66	579	140.43	20.8	13.1	96.52
4 % Tinuvin® 328	N ₂	2.827	5.66	479	140.33	20.78	13.1	96.8

Tab. 48: Übersicht der auswertbaren Grössen von Dammarharz-Proben mit unterschiedlichen Stabilisator-Konzentrationen.

Die CL-Messungen der stabilisierten ungealterten Dammarharz-Proben in O₂-Atmosphäre ergaben ebenfalls ähnliche Ergebnisse. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den CL-Messungen der Lösungen nach 5 Tagen bzw. 35 Tagen nicht signifikant und werden im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Der Unterschied zu den Messungen in N₂-Atmosphäre ist die Kombination aus Kinetik I und II; das heisst, das CL-Signal wird hauptsächlich durch Initiierungs- und Terminierungsreaktionen bestimmt.

Die aufsteigende Reihenfolge der $I_{\max}$ -Werte der stabilisierten Dammarharzformulierungen der Proben nach 5 Tagen ergibt:

(Tinuvin® 328 + Tinuvin® 292) < (Tinuvin® 292) < (Irganox® 245) < (Irganox® 565) < (Irganox® 1076) < (Tinuvin® 328) < (ohne Stabilisator).

Mit der grössten Wirkung sind wieder die Mischung aus Tinuvin® 328 und Tinuvin® 292 sowie das Tinuvin® 292 als Einzelantioxidant zu dokumentieren.

Auffallend ist das Auftreten von Schultern; besonders gut zu erkennen bei der Probe mit Irganox® 565.

Dies wird noch deutlicher, wenn man sich die CL-Intensitäten in Abhängigkeit der Konzentration von Irganox® 565 in Abb. 87 verdeutlicht. Alle drei Konzentrationen zeigen mindestens zwei Umkehrpunkte im CL-Signal und am Ende einen signifikanten Anstieg der CL-Emission.

Protonen-Donatoren werden bei ihrer Anwendung irreversibel verbraucht. Das bedeutet, dass die Stabilisatoren ab einen bestimmten Punkt auf der Zeitachse aufgebraucht sind und die Neubildung von z.B. Peroxiden ungehindert fortschreiten kann.

Als primäres Antioxidant bildet Irganox® 565 stabile Phenoxylradikale aus Hydroperoxiden. Dies führt zu einer anfänglichen Verarmung der chemilumineszenzfähigen Spezies (Cortolano 1993).

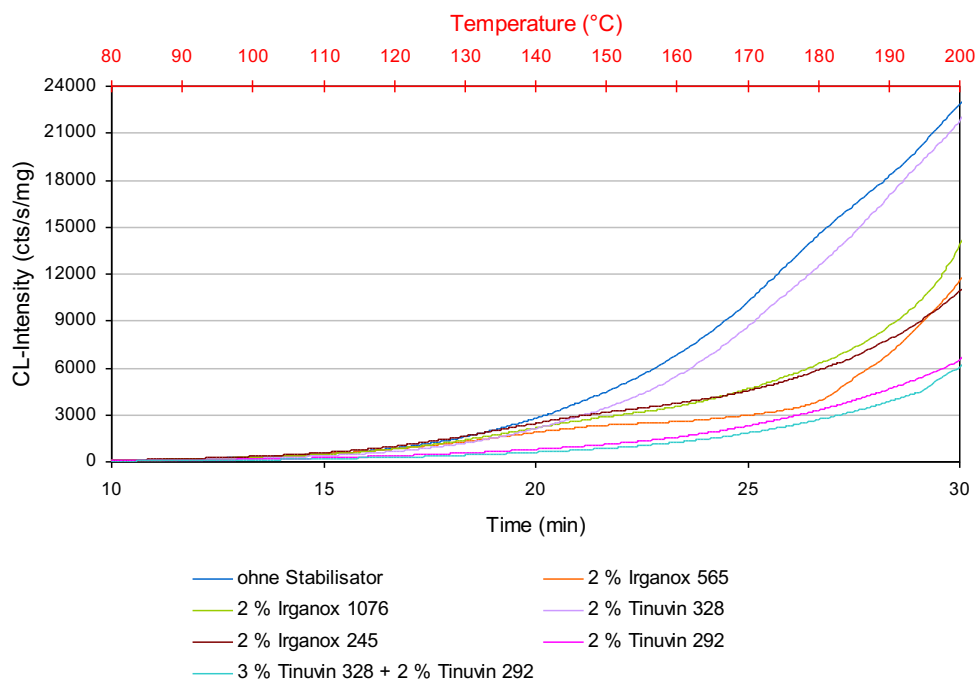


Abb. 86: CL-Intensitäten der stabilisierten Dammarharzformulierungen (innen) nach 5 Tagen in Lösung in O₂-Atmosphäre.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	O ₂	2.683	5.66	25383	-	-	-	-
2 % Irganox [®] 565	O ₂	2.617	5.66	13785	-	-	-	-
2 % Irganox [®] 1076	O ₂	2.718	5.66	18542	-	-	-	-
2 % Irganox [®] 245	O ₂	2.734	5.66	12756	-	-	-	-
2 % Tinuvin [®] 328	O ₂	2.695	5.66	24228	-	-	-	-
2 % Tinuvin [®] 292	O ₂	2.762	5.66	8503	-	-	-	-
3 % Tinuvin [®] 328 + 2 % Tinuvin [®] 292	O ₂	2.834	5.66	7273	-	-	-	-

Tab. 49: Übersicht der auswertbaren Größen von stabilisierten Dammarharz-Proben in O₂-Atmosphäre.

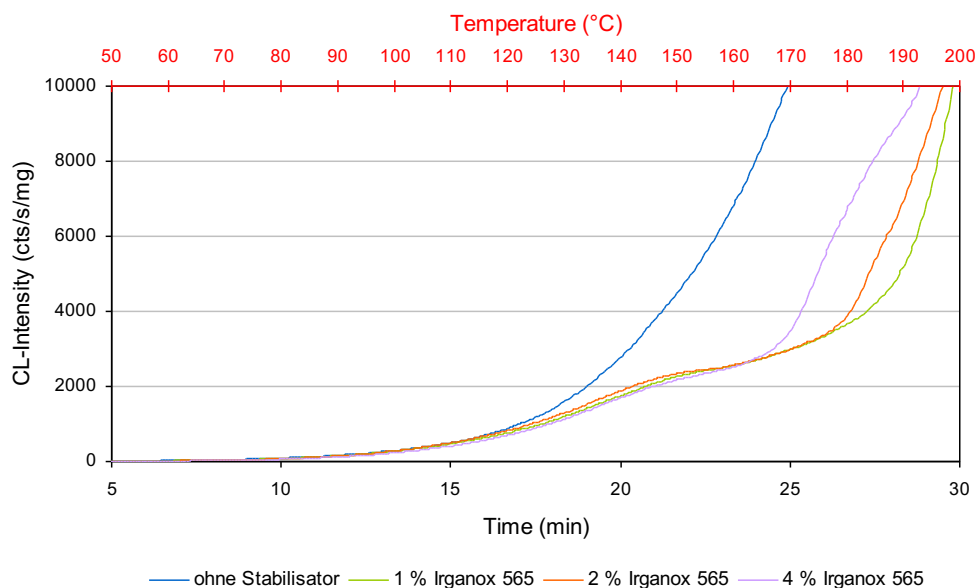


Abb. 87: CL-Intensitäten von stabilisierten Dammarharz-Proben (innen) mit Irganox[®] 565 in Abhängigkeit von der Konzentration in O₂-Atmosphäre.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	O ₂	2.683	5.66	25383	-	-	-	-
1 % Irganox® 565	O ₂	2.712	5.66	15841	-	-	-	-
2 % Irganox® 565	O ₂	2.617	5.66	13785	-	-	-	-
4 % Irganox® 565	O ₂	2.763	5.66	18186	-	-	-	-

Tab. 50: Übersicht der auswertbaren Größen von Dammarharz-Proben mit unterschiedlichen Stabilisator-Konzentrationen.

Der plötzliche Anstieg der CL-Emission vor allem im Signal der Konzentration von 1 % Irganox 565 ist in Abb. 87 deutlich ablesbar. Die zwei höheren Konzentrationen von 2 und 4 % zeigen CL-Signale mit kleineren Onset-Zeiten

Abb. 88 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von Tinuvin® 328, die vergleichbar ist, mit den Ergebnissen in N₂-Atmosphäre.

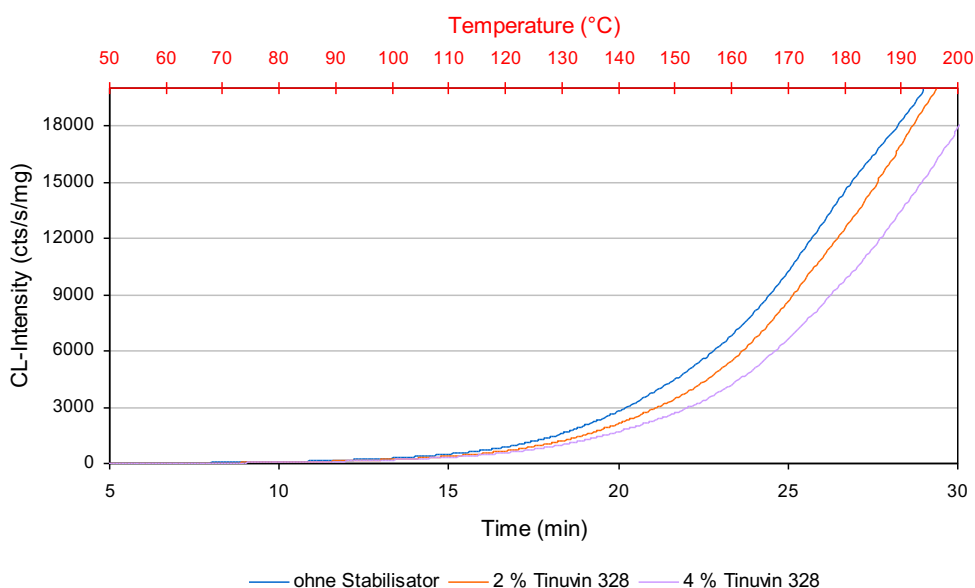


Abb. 88: CL-Intensitäten von stabilisierten Dammarharz-Proben (innen) mit Tinuvin® 328 in Abhängigkeit von der Konzentration in O₂-Atmosphäre.

Stabilisator	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
ohne	O ₂	2.683	5.66	25383	-	-	21.10	141.38
2 % Tinuvin® 328	O ₂	2.695	5.66	24228	-	-	22.2	148.08
4 % Tinuvin® 328	O ₂	2.768	5.66	20034	-	-	23.6	154.47

Tab. 51: Übersicht der auswertbaren Größen von Dammarharz-Proben mit unterschiedlichen Stabilisator-Konzentrationen.

Wiederum sind die CL-Messungen der stabilisierten ungealterten Dammarharz-Proben aus dem Innen- und Aussenbereich vergleichbar, so dass an dieser Stelle nur exemplarisch darauf eingegangen wurde.

Generell ist bei allen stabilisierten Proben ein Effekt gegenüber der unstabilisierten Probe zu dokumentieren. In N₂-Atmosphäre ist die Wirkung vor allem bei den primären Antioxidantien erst nach einer gewissen Verbleibzeit in Lösung (hier 35 Tage) zu erkennen. In O₂-Atmosphäre macht dies keinen entscheidenden Unterschied.

Die Messungen in N₂-Atmosphäre zeigen, dass durch die Stabilisatoren die Konzentration der chemilumineszenzfähigen Spezies, im Vergleich zu der unstabilisierten Probe in etwa gleich bleibt. Wohingegen man bei der unstabilisierten Probe durch die Oxidation des Lösungsmittels THF einen erheblichen Anstieg an Peroxiden nachweisen kann.

Die von de la Rie und McGlinchey (1989) empfohlene Mischung aus Tinuvin® 328 und Tinuvin® 292 zeigt in diesen Versuchen die beste stabilisierende Wirkung auf die Lösung in THF.

Die Messungen in O₂-Atmosphäre zeigen ebenfalls bei allen stabilisierten Dammarharz-Proben einen Effekt der Stabilisatoren. Die Oxidationsstabilität nimmt bei allen Proben leicht zu. Dies zeigt nicht nur der $I_{\max}$ -Wert, sondern auch die abnehmende Steigung der CL-Signale.

Gut zu erkennen ist bei den Proben in O₂-Atmosphäre der teilweise irreversible Verbrauch der Antioxidantien im Substrat. Die beiden OT-Werte aus Abb. 89 zeigen eine für die Stabilisierung charakteristische Induktionszeit. Der OT-Wert der unstabilisierten Probe beträgt OT = 36.5 min, hingegen ist der OT-Wert der stabilisierten Probe zu grösseren Zeiten hin verschoben und beträgt OT = 54.1 min.

Der Wendepunkt im Signal ist schliesslich mit dem Verbrauch des Stabilisators gleichzusetzen, wodurch die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion z.T. sprunghaft ansteigt und zu einer Erhöhung der Radikalkonzentration führt. Terminierungsreaktionen führen dann zu einem Anstieg der CL-Emission.

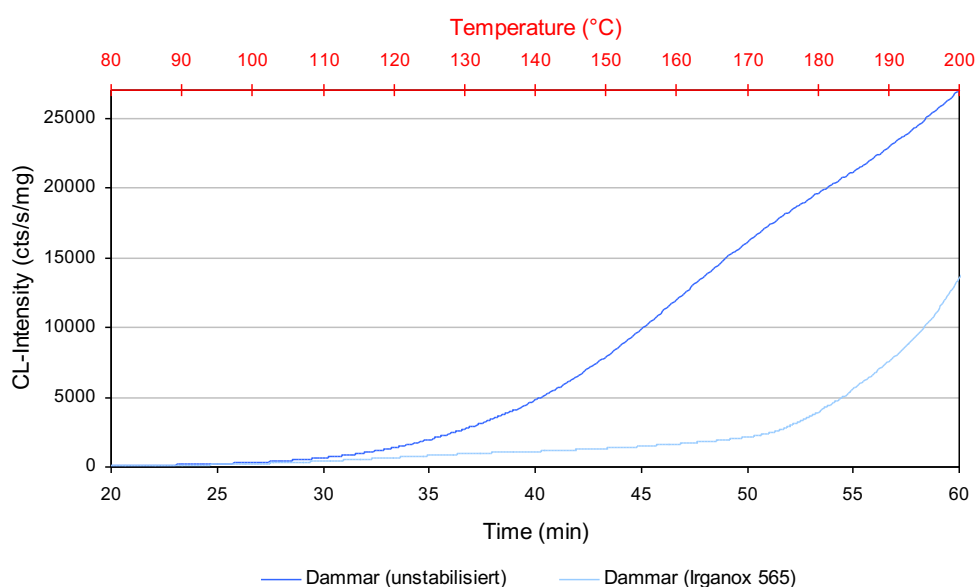


Abb. 89: CL-Intensitäten einer unstabilisierten Dammarharzprobe (innen) und einer mit Irganox[®] 565 stabilisierten Probe in O₂-Atmosphäre.

Es sind grundsätzlich drei Effekte zu erkennen:

1. Durch die Verwendung von Stabilisatoren wird die Peroxidkonzentration in der Lösung aus THF und Substrat bei Messungen in N₂-Atmosphäre konstant gehalten. Messungen in O₂-Atmosphäre zeigen bei den stabilisierten Proben eine höhere Oxidationsstabilität.
2. Der Verbrauch an Stabilisatoren wird in O₂-Atmosphäre durch Wendepunkte im CL-Signal dokumentiert.
3. Je nach verwendetem Stabilisator ist das Ausmass der Effekte 1. und 2. unterschiedlich.

Unter anderem lassen sich diese Effekte darauf zurückführen, dass z.B. HALS-Stabilisatoren angeregte Ketoverbindungen (Singulett- oder Triplettzustand) durch Bildung von Charge-Transfer-Komplexen deaktivieren bzw. quenchen können. Das elektrophile halbbesetzte Sauerstoff-n-Orbital der Ketoverbindung tritt dabei als Elektronenakzeptor auf. Das einsame Elektronenpaar des Amins (s. Abb. 90) dagegen wirkt als Elektronendonator (Ramamurthy/Schanze 2006).

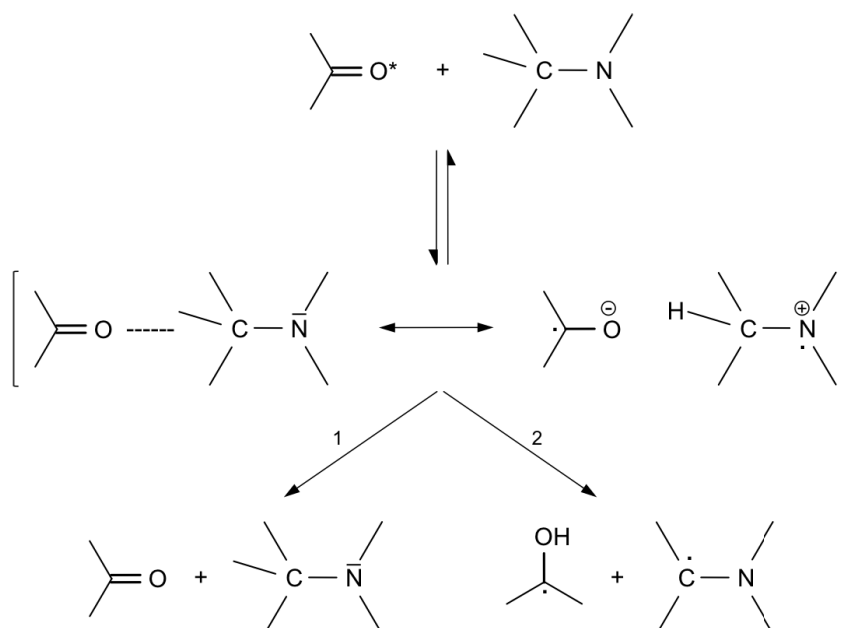


Abb. 90: Deaktivierungsmechanismus angeregter Ketoverbindungen durch HALS (Ramamurthy/Schanze 2006).

Danach erfolgt entweder die Relaxation in den Grundzustand (1) oder ein Wasserstofftransfer mit Bildung von Radikalen (2). Welche Anschlussreaktion bevorzugt abläuft, hängt entscheidend von der Struktur des Amins und der Carbonyl-Komponente ab (Ramamurthy/Schanze 2006).

Die Beobachtung von möglichen Farbveränderungen durch den Einsatz bzw. Gebrauch von Stabilisatoren wurde in der vorliegenden Arbeit nur am Rande betrachtet.

Auffallend waren dennoch die starken Vergilbungen der Dammarharz-Lösungen durch Irganox[®] 565. De la Rie (1988d) untersuchte in seiner Arbeit den Einsatz von Irganox[®] 565 bei der Stabilisierung von Dammarharz-Firnissen. Er stellte ebenfalls eine ausgeprägte Vergilbung seiner untersuchten Harzfilme fest und führte diese auf entstehende gefärbte Abbauprodukte zurück.

Bei allen anderen Formulierungen konnten keine Farbveränderungen festgestellt werden. Die Beobachtungen wurden rein visuell mit dem Auge durchgeführt.

Durch die CL konnte der Einfluss von Stabilisatoren in Dammarharz-Proben auch ohne simulierte künstliche Alterung nachgewiesen werden. Durch das Stehenlassen der Lösungen kommt es bei den CL-Emissionen zu unterschiedlichen Effekten und der Einfluss des Lösungsmittels wird deutlich.

Obwohl die Proben nicht lichtgealtert wurden, konnte die Mischung aus Tinuvin[®] 328 und Tinuvin[®] 292, die in der Literatur mit synergetischen Effekten in Verbindung gebracht wird, als sehr effiziente Stabilisator-Mischung herausgestellt werden.

5.4.8 Beschleunigte Licht-Alterung von Dammarharz-Proben

Um die Wirksamkeit der Stabilisatoren differenzierter abschätzen zu können, wurden un-stabilisierte und stabilisierte Dammarharz-Proben aus dem Innen- und Aussenbereich kontrolliert einer Lichtalterung ausgesetzt. Der lichtinduzierte Materialzerfall ist von mindestens drei Faktoren abhängig:

1. dem Emissionsspektrum der Strahlungsquelle,
2. dem Absorptionsspektrum des dem Licht ausgesetzten Materialgefüges und
3. der Quantenausbeute für den lichtinduzierten Primärprozess (Feller 1994).

Die Wahrscheinlichkeit, dass durch molekulare Anregungen verändernde Folgeprozesse in einer lichtempfindlichen Substanz ausgelöst werden, hängt somit u.a. vom Anteil an energiereicher Anregungsstrahlung und von der Dauer der Bestrahlung ab (van der Doelen 1999; Feller 1994).

Neben dem sichtbaren Wellenlängenbereich (VIS) von 380-780 nm, ist vor allem der nahe UV-Bereich um 280-380 nm von Bedeutung, da die chemischen Veränderungen organischer Materialien hier besonders ausgeprägt sind.

Aus diesem Grund wurde das Probenmaterial im Lichtkasten mit Tageslicht-Leuchtstoffröhren mit UV-B-Anteil (Philips TL-D 18W/865 1SL/25) über max. 20 Tage beleuchtet. Das Klima im Lichtkasten wurde mit einem Data-Logger aufgezeichnet und ergab eine relative Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 29 % (± 5) und eine Temperatur von 32 °C (± 4). Durch die geringe Luftfeuchtigkeit konnten feuchtigkeitsunterstützte Homolyseprozesse minimiert werden. Auf eine parallel oder anschliessend folgende thermische Alterung wurde bewusst verzichtet.

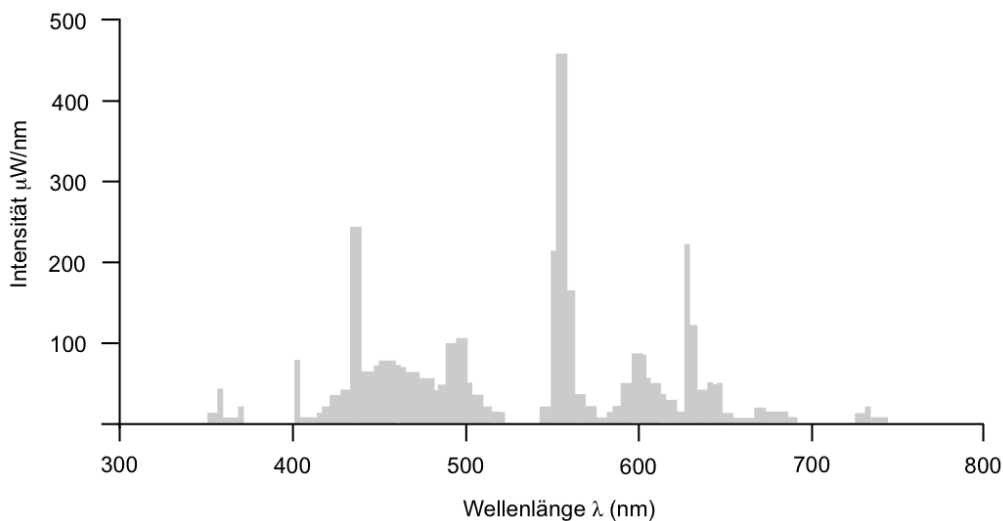


Abb. 91: Wellenlängen-Spektrum der Leuchtstoffröhre Philips TL-D 18W/865 1SL/25.

Abb. 91 zeigt die Strahlungsintensität der Leuchtstoffröhre als Funktion der Wellenlänge. Gut zu erkennen ist das breite Spektrum über den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Die Problematik solcher konventionell simulierten Photodegradationen und die getrennte Initiierung von Primär- und Sekundärprozessen wurde ausführlich bei Feller (1994) diskutiert und soll im Anschluss nur am Rande eine Rolle spielen.

Bei der Planung der simulierten Alterung wurde daher nur auf die Strahlungsintensität und auf die Bestrahlungsdauer Bezug genommen. Die Dammarharz-Formulierungen wurden zuvor in THF gelöst und in gleichen Konzentrationen nach 24 h und 35 Tagen wie bei den CL-Messungen auf DSC-Aluminiumdeckel aufgetragen.

Insgesamt wurden zu jeder Dammarharz-Formulierung vier Proben präpariert. Die erste Probe wurde im ungealterten Zustand, die zweite Probe nach 145 h, die dritte nach 310 h und die vierte Probe nach 480 h Bestrahlung im Lichtkasten vermessen.

Die Messungen erfolgten in synthetischer Luft O₂/N₂- und N₂-Atmosphäre mit einem dynamischen Temperaturprofil.

Exemplarisch werden im Anschluss die Ergebnisse der CL-Messungen der Lösungen nach 35 Tagen in N₂-Atmosphäre diskutiert. Der Einfluss des Lösungsmittel konnte nur bei den ungealterten Proben festgestellt werden; hier kam es zu der schon diskutierten Zunahme an Oxidationsprodukten.

Die grundsätzliche Frage war, ob sich während der Belichtungsphase durch die Kinetik I neue Radikale bzw. Peroxide im Dammarharz-Film bilden können und welchen Einfluss die Stabilisatoren hierbei haben. Um die Neubildung quantifizieren zu können, wurden die Proben in N₂-Atmosphäre gemessen (Kinetik II). Dabei werden nur die im Substrat vorliegenden Peroxide zur Terminierung angeregt und können über das CL-Signal einen Aufschluss über den Oxidationszustand geben.

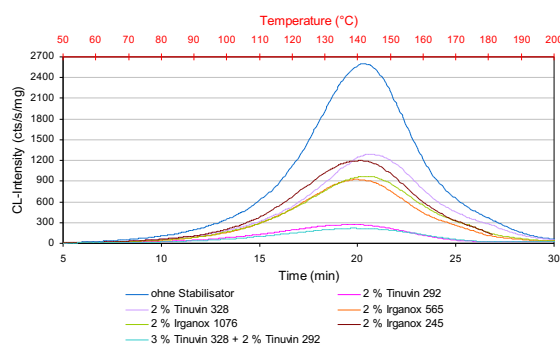


Abb. 92: CL-Emissionen der ungealterten Dammarharz-Proben (innen) in N₂-Atmosphäre.

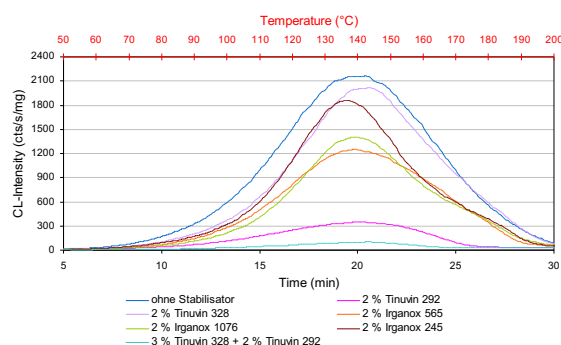


Abb. 93: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben (innen) in N₂-Atmosphäre nach 145 h Belichtung.

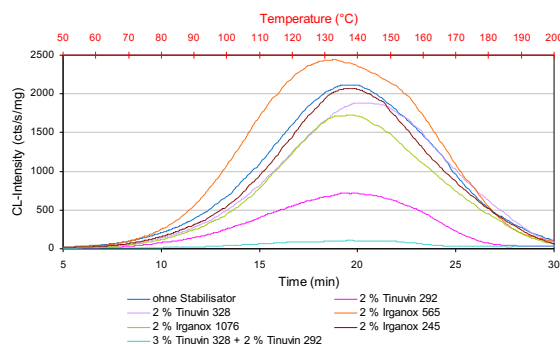


Abb. 94: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben (innen) in N₂-Atmosphäre nach 310 h Belichtung.

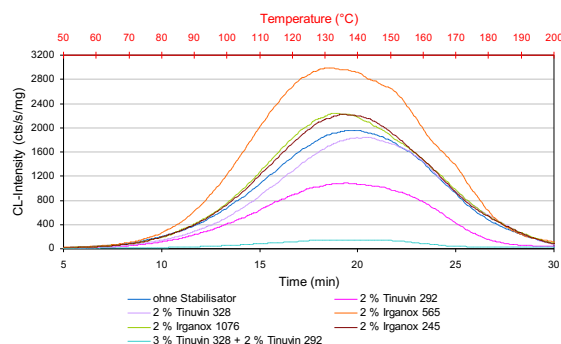


Abb. 95: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben (innen) in N₂-Atmosphäre nach 480 h Belichtung.

Abb. 92-95 zeigen jeweils eine Gesamtübersicht aller CL-Emissionen der insgesamt sieben Proben zu je vier Zeitzyklen der Belichtung. Dabei entspricht jeweils die blaue Kurve der nichtstabilisierten Dammarharzprobe aus dem Innenbereich der Harzknolle.

Gut zu erkennen ist, dass die unstabilisierte Dammarharzprobe im ungealterten Zustand und nach 145 h Belichtung die grösste CL-Intensität zeigt. Nach 310 bzw. 480 h wird das CL-Signal von Proben, die mit den Irganox-Typen stabilisiert wurden, vom I_{max} -Wert überschritten.

Gut zu erkennen ist in Abb. 96 bei den unstabilisierten Proben die Veränderung des glockenförmigen Kurvenverlaufs. Interessant ist, dass mit fortschreitender Alterung das CL-Signal pauschal an Breite zunimmt, die Intensität aber abnimmt. Dementsprechend verändern sich die OT- und OOT-Werte hin zu geringeren Zeiten bzw. Temperaturen und die Temperaturstabilität nimmt erwartungsgemäss deutlich ab. Die Verbreiterung des CL-Signals kann in unterschiedlicher Intensität bei allen Proben diagnostiziert werden. Über-

raschend nimmt bei den unstabilisierten Proben in Abb. 96 der I_{max} -Wert über die Belichtungszyklen ab. Bei allen anderen stabilisierten Proben nimmt die CL-Intensität dagegen zu.

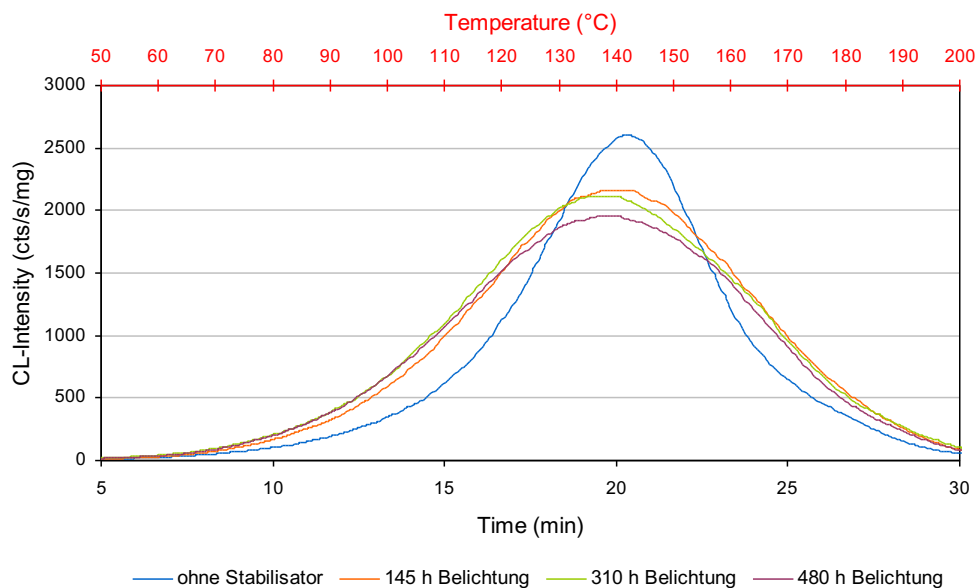


Abb. 96: CL-Emissionen der unstabilisierten Dammarharzprobe während der Belichtung in N_2 -Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N_2	3.187	5.66	2601	138.97	20.54	14.6	105.48
145	N_2	3.24	5.66	2162	138.26	20.42	11.9	90.19
310	N_2	3.193	5.66	2115	132.76	19.45	11.0	85.07
480	N_2	3.183	5.66	1957	135.43	19.92	10.9	84.27

Tab. 52: Übersicht der auswertbaren Größen der unstabilisierten Dammarharz-Proben während der Belichtung.

Den grössten I_{max} -Wert mit 2987 cts/s/mg zeigt die mit Irganox 565 stabilisierte Probe nach einer Belichtung von 480 h. Tendenziell nimmt die CL-Intensität dieser Proben über die unterschiedlichen Belichtungszyklen stetig zu (s. Abb. 97).

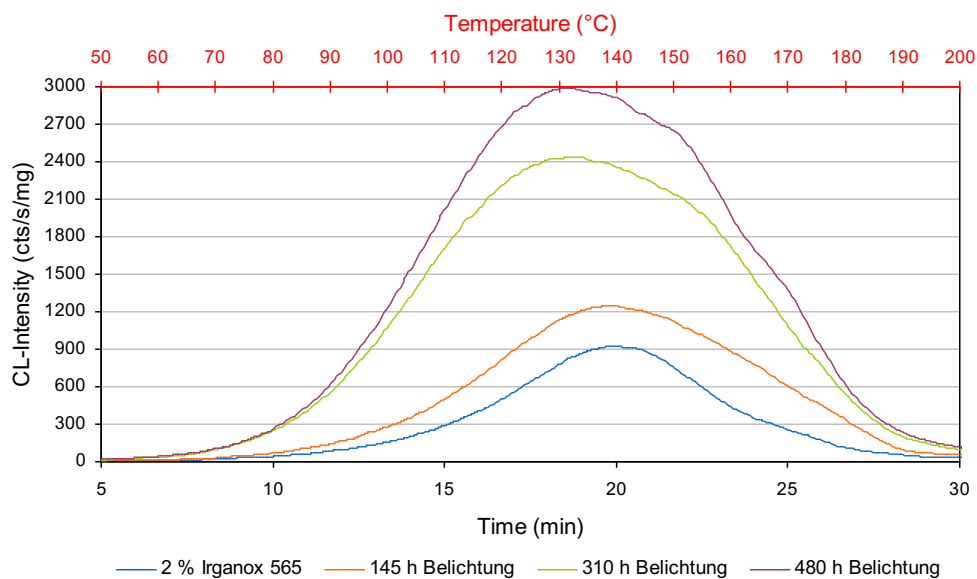


Abb. 97: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben stabilisiert mit 2 % Irganox 565 in N_2 -Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N ₂	2.903	5.66	923	136.27	20.06	13.8	100.21
145	N ₂	2.894	5.66	1249	134.88	19.82	12.7	94.61
310	N ₂	2.897	5.66	2441	130.99	19.13	10.7	83.01
480	N ₂	2.879	5.66	2987	128.02	18.61	10.5	82.51

Tab. 53: Übersicht der auswertbaren Grössen von Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Irganox 565 in N₂-Atmosphäre.

Die OT-Werte nehmen dagegen ab und zeigen anfänglich bei der ungealterten Probe einen Wert von 13.8 min, nach 480 h Belichtung 10.5 min, was einer Verschlechterung der Temperaturstabilität entspricht.

Auffällig ist, dass zwischen der Belichtungsdauer von 145 h auf 310 h ein Sprung in den $I_{\max}$ -Werten zu beobachten ist.

Eine mögliche Erklärung ist die von De la Rie (1988d) beobachtete rasche Zersetzung von Irganox 565 während der Lichtalterung seiner Proben.

Dabei hat er die Konzentrationen in den Dammarharzfilmen durch Extraktion mit n-Hexan und anschliessender Analyse mit Hilfe der HPLC bestimmt. Er stellte fest, dass bei der Belichtung der Proben ein extremer Rückgang der Konzentration an Irganox 565 festzustellen war. Nach 24 h Belichtung ist kein Nachweis mehr möglich gewesen.

Dagegen ist bei den Proben, die rein thermisch bei 100 °C oder mit UV-Filter gealtert wurden, eine langsamere Abnahme der Konzentration festzustellen.

Auch die stabilisierende Wirkung von Irganox 565, die De la Rie (1988d) durch die Veränderung der Löslichkeit dokumentiert hatte, war bei den ausschliesslich thermisch und mit UV-Filter gealterten Proben gegeben. Die grösste Veränderung konnte er bei den Proben feststellen, die ohne UV-Filter lichtgealtert wurden.

De la Rie (1988d) beobachtet ähnliche Effekte und weist darauf hin, dass Irganox 565 hauptsächlich ein Hitzestabilisator ist. De la Rie (1988d) und Lafontaine (1979a) bestätigen aber die Wirksamkeit des Stabilisators gegenüber Verfärbungen des Substrats.

Aus diesem Grund wurden alle Proben nach den CL-Messungen visuell auf Verfärbungen hin überprüft. Die meisten Proben zeigten z.T. eine extreme Vergilbung. Bei Irganox 565 konnte aber eine reduzierte Verfärbung festgestellt werden.

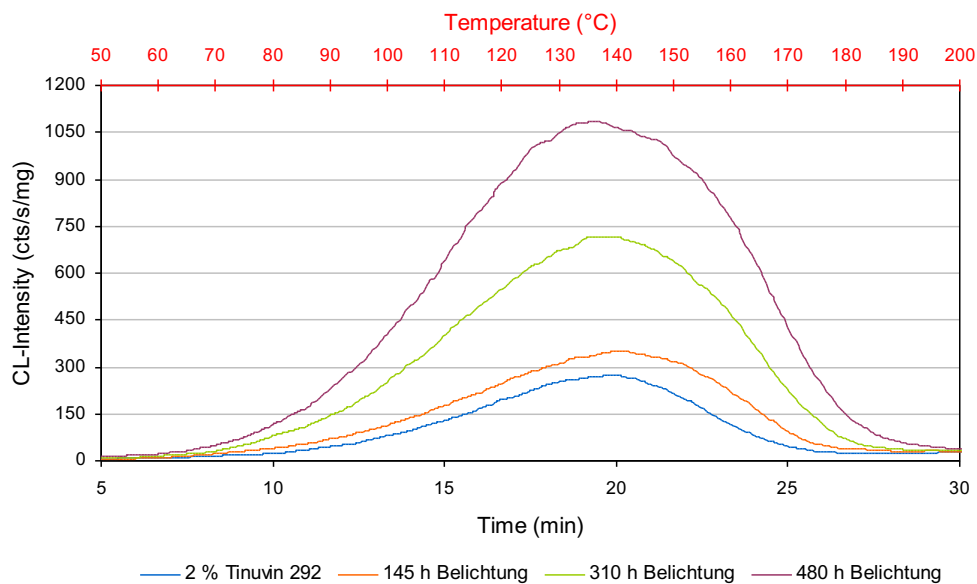


Abb. 98: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben stabilisiert mit 2 % Tinuvin 292 in N₂-Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N ₂	3.054	5.66	275	135.17	19.87	11.7	88.93
145	N ₂	2.948	5.66	352	137.61	20.3	11.1	85.2
310	N ₂	3.007	5.66	717	133.4	19.56	10.4	81.76
480	N ₂	2.991	5.66	1084	132.03	19.32	10.9	84.02

Tab. 54: Übersicht der auswertbaren Grössen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Tinuvin® 292 in N₂-Atmosphäre.

Interessant ist auch, dass Tinuvin® 292 und Tinuvin® 328 separat angewendet nach 145 h Belichtung die CL-Intensität (s. Abb. 98 und 99) verstärken, in Kombination (vgl. Abb. 102) aber entscheidend verringern. Hier kommt es anscheinend zu den beschriebenen synergetischen Effekten (Zweifel 2001).

Die beiden Lichtschutzmittel unterscheiden sich vor allem in den CL-Intensitäten. So zeigt Tinuvin® 292 über die Belichtungszyklen immer steigende $I_{\max}$ -Werte. Tinuvin® 328 ist zwar in seinen CL-Maxima höher aber dafür nach einer Belichtungszeit von 145 h nahezu konstant.

Die OT- und OOT-Werte sind bei Tinuvin® 292 ebenfalls fast konstant und zeigen so keine Verschlechterung in der Stabilität des Probenmaterials.

Dagegen zeigt das Tinuvin® 328 charakteristische Veränderungen in den OT- und OOT-Werten. Die OT-Zeiten verringern sich von anfänglich 14.3 min auf 11.4 min. Auch die OOT-Temperatur geht auf 87.11 °C zurück, was einer deutlichen Stabilitätsabnahme gleichbedeutend ist.

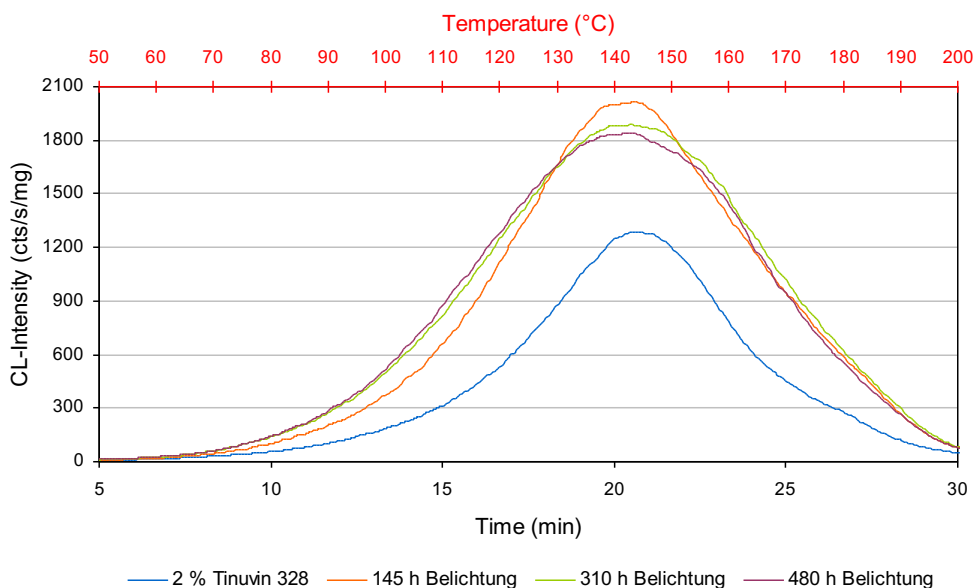


Abb. 99: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Tinuvin 328 in N₂-Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N ₂	2.964	5.66	1289	139.46	20.63	14.3	104.02
145	N ₂	2.92	5.66	2014	139.42	20.62	13.2	97.63
310	N ₂	2.927	5.66	1886	138.79	20.51	12.1	90.88
480	N ₂	3.045	5.66	1838	139.35	20.61	11.4	87.11

Tab. 55: Übersicht der auswertbaren Grössen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Tinuvin® 328 in N₂-Atmosphäre.

Der UV-Absorber Tinuvin® 328 hat als Lichtstabilisator seine grösste Absorption zwischen 300 und 400 nm, also in einem Bereich, indem die eingesetzten Leuchtstoffröhren ihre geringste Intensität zeigen. So ist dementsprechend nicht verwunderlich, dass sich die grösste CL-Intensität nach 145 h Belichtungsdauer zeigt und es zu keinem gewichtigen Substratschutz kommt (s. Abb. 99). Allerdings sind hier die $I_{\max}$ -Werte während der Belichtung am stabilsten.

Beim Vergleich der OT-Werte sind jeweils nur geringfügige Veränderungen zu höheren Werten zu beobachten. Vor allem bei den Irganox®-Typen weist dies darauf hin, dass von den tertiären und sekundären N-Atomen praktisch keine Alterungsschutzwirkung ausgeht (Santoso 2011).

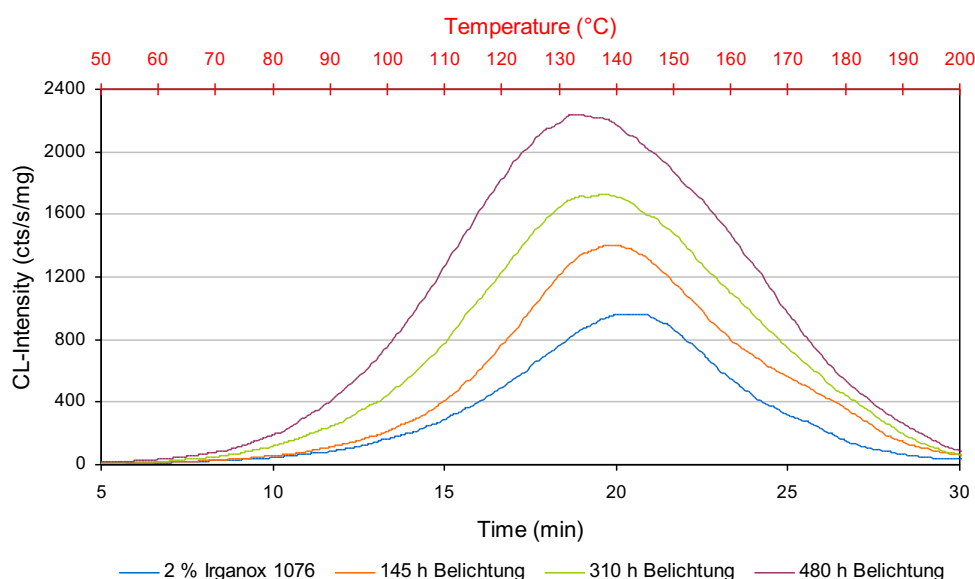


Abb. 100: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Irganox 1076 in N₂-Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N ₂	2.84	5.66	964	137.08	20.21	13.7	100.06
145	N ₂	2.675	5.66	1401	134.95	19.83	13.7	99.95
310	N ₂	2.817	5.66	1729	134.71	19.79	12.2	91.78
480	N ₂	2.804	5.66	2237	130.1	18.98	10.9	84.28

Tab. 56: Übersicht der auswertbaren Größen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Irganox® 1076 in N₂-Atmosphäre.

Abb. 100 zeigt die CL-Intensität der mit Irganox® 1076 stabilisierten Proben. Dabei zeigt sich, dass die Zunahme der I_{max} -Werte proportional zur Belichtungszeit erscheint und es kommt zu einer geringfügigen Erniedrigung der OT- und OOT-Werte.

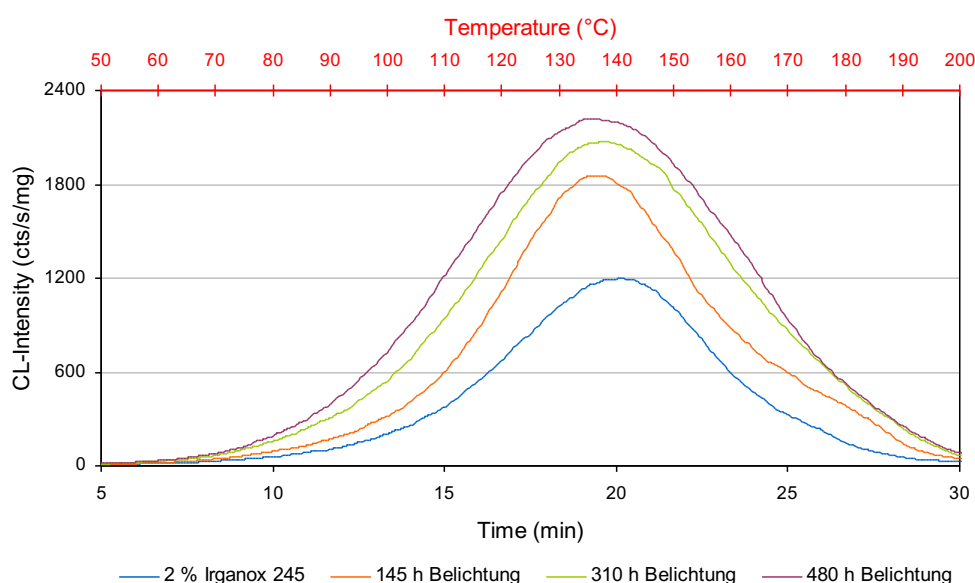


Abb. 101: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Irganox® 245 in N₂-Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	I_{max} (cts/s/mg)	T_{max} (°C)	t_{max} (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N ₂	2.92	5.66	1196	136.26	20.06	13.1	96.98
145	N ₂	2.727	5.66	1856	134.1	19.68	13.7	100.15
310	N ₂	2.866	5.66	2072	134.66	19.78	12.0	90.47
480	N ₂	2.886	5.66	2219	132.28	19.36	11.2	86.27

Tab. 57: Übersicht der auswertbaren Größen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 2 % Irganox® 245 in N₂-Atmosphäre.

In Abb. 101 wird der Trend der Irganox®-Stabilisatoren, welcher auf die Inertgas-Atmosphäre und eventuell auch auf deren Molekülgrößen zurückzuführen ist, fortgesetzt. Auch hier kann über die Belichtungszyklen eine Erhöhung der CL-Intensität beobachtet werden.

Betrachtet man die CL-Kurven mit ihren I_{max} -Werten und die entsprechenden OT-Werte, dann ergibt sich folgende Reihung in der Effektivität der Stabilisatoren bei jeweils gleicher Konzentration:

Belichtungszeit	Reihung aufsteigend nach Effektivität
keine Belichtung	Tinuvin® 328 < Irganox® 245 < Irganox® 1076 < Irganox® 565 < Tinuvin® 292
nach 145 h	Tinuvin® 328 < Irganox® 245 < Irganox® 1076 < Irganox® 565 < Tinuvin® 292
nach 310 h	Irganox® 565 < Irganox® 245 < Tinuvin® 328 < Irganox® 1076 < Tinuvin® 292
nach 480 h	Irganox® 565 < Irganox® 1076 < Irganox® 245 < Tinuvin® 328 < Tinuvin® 292

Tab. 58: Reihung der unterschiedlichen Stabilisatoren nach Effektivität und Belichtungszeit.

Auffallend in Tab. 58 ist die konstante Effektivität von Tinuvin® 292. Das HALS kann als Lichtschutzmittel allein anscheinend die Neubildung von Radikalen wirksam verhindern. Ein zusätzliches Abstraktionsvermögen liegt hier nicht vor. Allerdings stellen De la Rie und McGlinchey (1989) fest, dass in Anwesenheit von UV-Licht (300 nm) der Stabilisator wirkungslos erscheint.

Die in Tab. 58 nicht erfasste Kombination aus Tinuvin® 328 und Tinuvin® 292, die von De la Rie und McGlinchey (1989) empfohlen wurde, zeigt bei den zugesetzten Stabilisatoren den grössten Wirkungseffekt.

Abb. 102 zeigt die im Vergleich geringen CL-Emissionen über alle Belichtungszyklen. Zudem kann hier als einziges eine aktive stabilisierende Wirkung gegenüber der unbelichteten Probe festgestellt werden. Nach einer Belichtung von 145 h und 310 h können hier die kleinsten I_{max} -Werte dokumentiert werden. Der grösste I_{max} -Wert ist bei der ungealterten stabilisierten Probe zu erkennen.

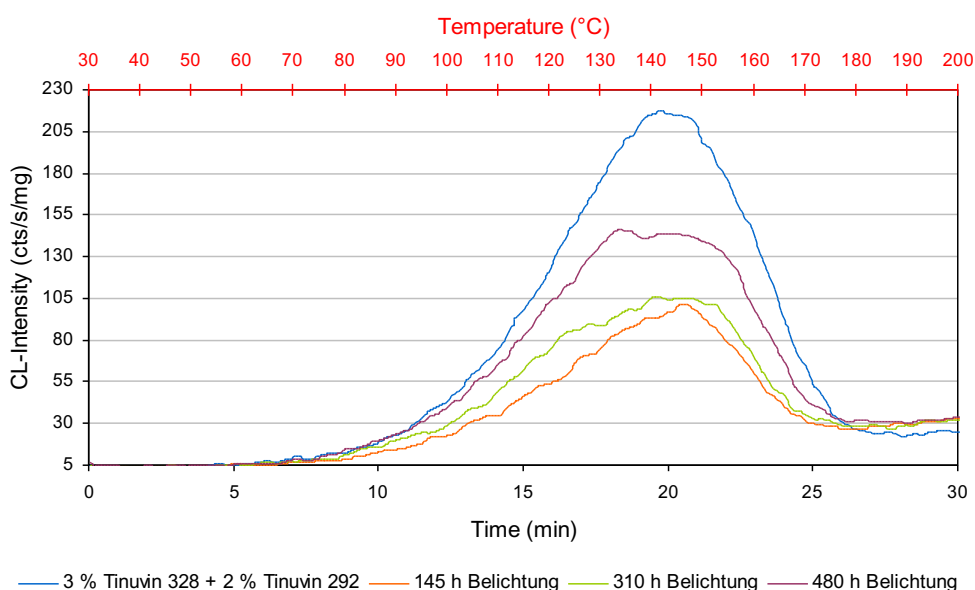


Abb. 102: CL-Emissionen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 3 % Tinuvin® 328 und 2 % Tinuvin® 292 in N₂-Atmosphäre.

Belichtungsdauer (h)	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
-	N ₂	3.118	5.66	217	134.65	19.78	11.2	88.57
145	N ₂	2.962	5.66	101	140.0	20.72	11.5	87.58
310	N ₂	2.968	5.66	106	132.95	19.48	11.8	85.26
480	N ₂	2.93	5.66	146	126.67	18.37	12.7	87.55

Tab. 59: Übersicht der auswertbaren Grössen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit 3 % Tinuvin® 328 und 2 % Tinuvin 292 in N₂-Atmosphäre.

Tab. 60 zeigt die OT-, OOT- und $I_{\max}$ -Werte der unbelichteten und bei maximal 480 h belichteten Dammarharz-Proben im Vergleich.

Ausgangspunkt des Vergleichs sind immer die unbelichteten bzw. ungealterten Proben. Bei den OT-Werten bleibt die Zeit fast konstant bei der mit Tinuvin® 292 stabilisierten Probe. Die einzige Formulierung mit einer messbaren Erhöhung des Wertes und somit mit einer Verbesserung der Stabilität zeigt die mit der Kombination aus Tinuvin® 328 und Tinuvin® 292 stabilisierten Probe. Bei den OOT-Werten kann bei allen Proben eine Reduzierung der Temperatur verzeichnet werden.

Einzig die $I_{\max}$ -Werte zeigen eine signifikante Veränderung unter den einzelnen Stabilisatoren und den gealterten und ungealterten Dammarharz-Proben.

Stabilisator	OT _{ungealtert} (min)	OT _{480 h} (min)	OOT _{ungealtert} (°C)	OOT _{480 h} (°C)	$I_{\max}$ _{ungealtert} (cts/s/mg)	$I_{\max}$ _{480h} (cts/s/mg)
unstabilisiert	14.6	10.9	105.48	84.27	2601	1957
2 % Tinuvin® 292	11.7	10.9	88.93	84.02	275	1084
2 % Tinuvin® 328	14.3	11.4	104.02	87.11	1289	1838
2 % Irganox® 565	13.8	10.5	100.21	82.51	923	2987
2 % Irganox® 1076	13.7	10.9	100.06	84.28	964	2237
2 % Irganox® 245	13.1	11.2	96.98	86.27	1196	2219
3 % Tinuvin® 328 + 2 % Tinuvin® 292	11.2	12.7	88.57	87.55	217	146

Tab. 60: Übersicht der OT-, OOT- und $I_{\max}$ -Werte der unbelichteten und bei maximal 480 h belichteten Dammarharz-Proben.

Ausser der unstabilisierten und der mit Stabilisator-Kombination behandelten Probe zeigen alle Werte einen mehr oder weniger grossen Anstieg der CL-Emission, was auf einen quantitativen Zuwachs an chemilumineszenzfähiger Spezies hindeutet.

Die empfohlene Kombination aus UV-Absorber und HALS zeigt hier einen charakteristischen Rückgang und somit einen Nachweis über die Reduzierung von Peroxiden.

De la Rie und McGlinchey (1989) beschreiben in ihren Beobachtungen den starken synergetischen Effekt, vor allem der Benzotriazol-Klasse auf HALS-Stabilisatoren, auch wenn diese in ein und der selben Schicht angewendet werden. In Anwesenheit von UV-Licht wird die Schutzwirkung, ähnlich wie beim Tinuvin® 292, aber reduziert.

Neben GPC und GC-MS untersuchten sie die Proben auch mit IR-Spektroskopie. Demnach wiesen die stabilisierten Proben nach der Lichtalterung von 900 h kaum Veränderungen auf. Die unstabilisierten Proben dagegen zeigten die zu erwartenden erhöhten Absorptionen, v.a. der Hydroxy-, Carbonsäure- und Carbonyl-Gruppen, die charakteristisch für den Bereich der Hydroperoxide sind und mit sekundären Zerfallsprodukten im Zusammenhang stehen.

Ilie und Senetscu (2009) untersuchten die synergetische Wirkung von Stabilisatormischungen in Polyethylen mit CL und charakterisierten mit Hilfe von θ (Kooperative Faktor) die Intensität des synergetischen Effekts in folgender Gleichung:

$$\theta = \frac{OIT_{(mixture)}}{OIT_{(1)} + OIT_{(2)}} \quad \text{Gl. 36}$$

Dietemann (1999) hat bei seinen lichtgealterten Harzfilmen bei den Oxidationsgraden und Polymerisationsanteilen kaum Veränderungen im Unterschied zu Zumbühl (1996), Doelen (1999) und De la Rie (1988a) feststellen können. Er führt dies auf den Umstand zurück, dass er mit gealterten Probenaufstrichen, die sich im 'Quasi'-Gleichgewicht befanden, gearbeitet hat. Trotzdem beobachtet er Reaktionen, die das 'Wegreagieren' vorhandener Substanzen und die Neubildung in der Veränderung der Massenanteile dokumentieren (Dietemann 1999).

Einen quantitativen Vergleich über das Maximum der CL-Emission untereinander zu führen ist schwierig. Jansen (2003) weist darauf hin, dass bei unterschiedlichen Stabilisatoren auch mit unterschiedlichen Quantenausbeuten zu rechnen ist.

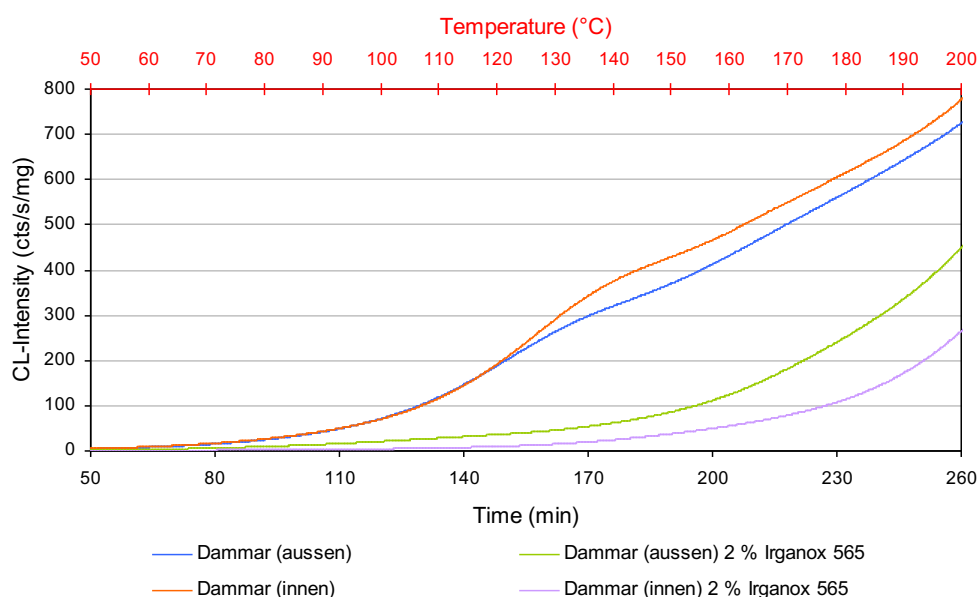


Abb. 103: CL-Emissionen von Dammarharz-Proben (aussen/innen) unstabilisiert und stabilisiert mit Irganox® 565 in synthetischer Luft (O₂/N₂).

Proben	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar aussen	O ₂ /N ₂	3.182	0.46	-	-	-	121.9	99.41
Dammar aussen (Irganox® 565)	O ₂ /N ₂	2.987	0.46	-	-	-	207.6	159.39
Dammar innen	O ₂ /N ₂	3.072	0.46	-	-	-	113.1	124.22
Dammar innen (Irganox® 565)	O ₂ /N ₂	3.144	0.46	-	-	-	224.9	163.77

Tab. 61: Übersicht der auswertbaren Größen der Dammarharz-Proben, stabilisiert mit Irganox® 565 in synthetischer Luft (O₂/N₂).

In Abb. 103 sind beispielhaft die CL-Intensitäten von ungealterten Dammarharz-Proben (aussen/innen) unstabilisiert und mit Irganox® 565 stabilisiert, gemessen in synthetischer Luft (O₂/N₂) gegenübergestellt.

Die CL-Signale zeigen einen deutlichen Unterschied einmal zwischen Innen- und Aussenbereich, aber auch zwischen den stabilisierten und unstabilisierten Proben.

Die Messung wurde bei einer Heizrate von 0.46 K/min und einer Endtemperatur von 150 °C durchgeführt. Die OT-Werte steigen im Aussenbereich von 121.9 min der unstabilisierten auf 207.6 min der stabilisierten Probe. Im Innenbereich liegen die Werte bei der stabilisierten Probe sogar über 100 min über der unstabilisierten Probe.

Die OOT-Werte zeigen einen ähnlichen Effekt: Hier steigen die Temperaturen beim Aussenbereich von 85.53 °C auf 125.13 °C bei der stabilisierten Probe und im Innenbereich von 81.61 °C auf 133.22 °C ebenfalls bei der stabilisierten Probe.

Die höheren OT- und OOT-Werte der stabilisierten Proben zeigen eine höhere Oxidationsstabilität gegenüber den unstabilisierten Proben.

Der doch deutlichere Unterschied zu den Messungen in N₂-Atmosphäre (vgl. Abb. 97), könnte damit zu erklären sein, dass der Wirkmechanismus des Stabilisators zum einen auf das Abfangen bereits gebildeter Radikale und zum anderen die Neubildung durch die Reaktion mit Sauerstoff unterbinden kann.

Abb. 104 zeigt abschliessend die CL-Intensitäten einer unstabilisierten Probe aus dem Innenbereich der Dammarharz-Knolle und zwei stabilisierte Proben in O₂-Atmosphäre. Die stabilisierende Wirkung von Irganox® 565 ist vergleichbar mit Abb. 103. Bemerkenswert ist der Effekt von Irganox® 245. Nach 260 min und 200 °C ist gegenüber den anderen Dammarharz-Proben kaum eine CL-Emission messbar. Hier kommt es anscheinend ebenfalls zu ausgeprägten kettenabbrechenden Reaktionen.

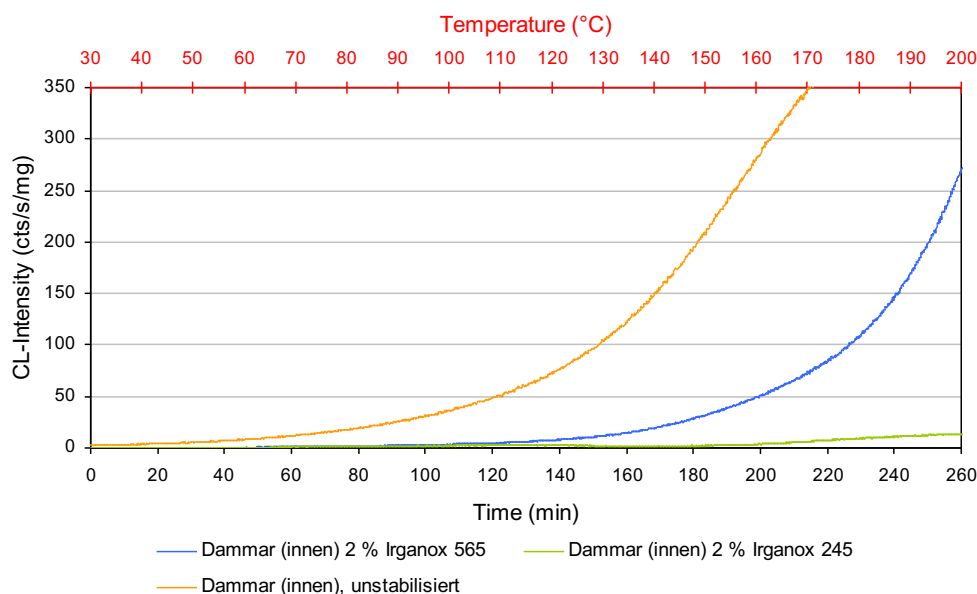


Abb. 104: CL-Emissionen von Dammarharz-Proben aus dem Innenbereich, unstabilisiert und stabilisiert mit Irganox® 565 und Irganox® 245 in O₂-Atmosphäre.

Proben	Gas	Masse (mg)	Heizrate (K/min)	$I_{\max}$ (cts/s/mg)	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min)	OT (min)	OOT (°C)
Dammar innen (unstabilisiert)	O ₂	3.631	0.46	-	-	-	131.2	127.64
Dammar innen 2 % Irganox® 565	O ₂	3.4	0.46				219.2	173.18
Dammar innen 2 % Irganox® 245	O ₂	3.233	0.46	-	-	-	-	-

Tab. 62: Übersicht der auswertbaren Grössen der Dammarharz-Proben, unstabilisiert und stabilisiert mit Irganox® 565 und Irganox® 245 in O₂-Atmosphäre.

Alle CL-Experimente der unstabilisierten und stabilisierten künstlich gealterten Dammarharz-Proben konnten anhand der charakteristischen CL-Signale wesentliche Informationen zum thermischen Verhalten liefern. Der Vergleich der Versuche in unterschiedlichen Gas-Atmosphären kann die Materialproben zusätzlich quantifizieren. In N₂-Atmosphäre ist der Oxidationsgrad vor und nach der photo-oxidativen Alterung bestimmbar und es kann der Einfluss von z.B. Lichtstabilisatoren dokumentiert werden.

Hier zeigte die von De la Rie und McGlinchey (1989) vorgeschlagene Mischung aus 3 % Tinuvin® 328 und 2 % Tinuvin® 292 wie auch bei den ungealterten Proben die grösste Wirkung.

In O₂-Atmosphäre können Oxidationsstabilitäten während thermisch initiierten Reaktionen von unstabilisierten und stabilisierten Proben verglichen und die Wirkung einzelner Stabilisatoren oder Mischungen bewertet werden. Die primären Antioxidantien Irganox 565® und Irganox® 245 zeigen hier den grössten Effekt in oxidativer Atmosphäre.

5.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Chemilumineszenz wurde die Zerfallskinetik von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan, den Referenzsubstanzen Dipterocarpol und Oleanolsäure und von natürlichen Dammarharz-Proben aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknollen untersucht. Bei den Dammarharz-Proben wurden zudem Vergleiche zu DSC- und ESR-Messungen geprüft und der Einfluss von Stabilisatoren vor und nach künstlicher Photodegradation gegenübergestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass der thermische Zerfall der organischen Substanzen anhand von CL-Messungen und deren Charakteristika quantifiziert werden kann.

Jede CL-Messung hat dabei ein dem Reaktionsverlauf folgend, typisches und reproduzierbares Signal, welches von unterschiedlichen Faktoren, wie etwa den Reaktionsgas-Atmosphären abhängig ist.

Wurden die Messungen in N_2 -Atmosphäre durchgeführt, dann entstand die CL-Emission sehr spezifisch. Es konnte gezeigt werden, dass massgeblich Terminierungsreaktionen (Kinetik II) und die dadurch bedingte Relaxation von angeregten Triplett-Carbonylen als Ursache in Frage kommen.

In O_2 -Atmosphäre kam es neben Terminierungsreaktionen auch zur Neubildung von Oxidationsprodukten (Kinetik I+II) und es zeigte sich ein typischer sigmoidaler Verlauf der Autoxidation.

Die thermisch induzierte Zersetzung von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan lässt sich durch CL gut messen. Für die Emission ist weder Sauerstoff noch eine Sauerstoffanlagerung notwendig und der thermische Zerfall lässt sich durch eine hohe CL-Intensität dokumentieren. Dabei trat das CL-Maximum bei ca. 140 °C auf. Die daraus resultierende Kinetik II beruht ausschliesslich auf Terminierungsreaktionen.

Die Zerfallsreaktion zeigt eine Induktionszeit und durch die Kinetik bedingt, einen abklingenden Charakter der CL-Emission. Somit kann eine Reaktion 1. Ordnung als wahrscheinlich angenommen werden.

Bei dem thermisch-oxidativen Zerfall der Referenzsubstanzen Dipterocarpol und Oleanolsäure wurde mit CL-Messungen das enorme Oxidationspotential von Dipterocarpol beschrieben. So konnten die Ergebnisse von Dietemann (1999) bestätigt werden. Die Substanzen zeigen als Inhaltsstoffe des Dammars ähnliche CL-Eigenschaften wie das natürliche Dammarharz selbst. Beispielsweise ist das CL-Maximum in N_2 -Atmosphäre der Oleanolsäure identisch mit dem Maximum des Dammarharzes und liegt bei ca. 130 °C.

Auch die Möglichkeit der Bildung von Oxidationsprodukten und die damit verbundene 'Vorschädigung' der Ausgangsmaterialien ist v.a. bei der Oleanolsäure gegeben. Sie zeigt in N_2 -Atmosphäre eine 2.5-fach höhere CL-Intensität gegenüber Dipterocarpol.

Bei der Untersuchung des natürlichen Dammarharzes ist nach wie vor die wichtigste Erkenntnis, dass der Aussenbereich der Harzknollen stark voroxidiert ist, begründbar durch die Erntebedingungen in den Ursprungsländern.

Die CL-Intensitäten der separierten Proben aus dem Aussen- und Innenbereich der Harzknollen in N_2 -Atmosphäre, bestätigen diese Ergebnisse. Es wurde gezeigt, dass in inerter Atmosphäre ausschliesslich Terminierungsreaktionen das CL-Signal hervorrufen und der Aussenbereich eine höhere Konzentration an Oxidationsprodukten beinhaltet.

Die Ergebnisse wurden durch Vergleichsmessungen der DSC und ESR bestätigt und belegen so eine Konsistenz der Signale gegenüber der Chemilumineszenz.

In reiner O_2 -Atmosphäre sind die Unterschiede zwischen Aussen- und Innenbereich nicht so signifikant. Das parallele Auftreten von Initiierungs- und Terminierungsreaktionen und die damit verbundene Kinetik sind hier als Ursache möglich.

Interessante Beobachtungen konnten beim Vergleich der CL-Signale einer ungelösten und einer gelösten Dammarharz-Probe gemacht werden. Zum einen reduziert sich die CL-Intensität der gelösten Proben und zum anderen werden bestimmte Signalcharakteristika gelöscht.

Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in Lösung, bedingt durch die bessere Mobilität der Moleküle, bestimmte Peroxid-Fractionen 'wegreagieren' können. Vergleichende ESR-Untersuchungen unterstützen diese Erklärung. Durch die Messungen konnte gezeigt werden, dass die gelöste Probe im Vergleich zur ungelösten Pulverprobe eine wesentlich geringere Konzentration an Radikalen aufweist.

So konnte mit CL-Messungen die empirische Erfahrung, wonach Harzlösungen nach längerem Stehenlassen eine bessere Oxidationsstabilität zeigen, interpretiert werden.

CL-Untersuchungen können also wichtige Informationen zum Oxidationsverhalten, aber auch zur 'Vorgeschichte' eines Materials geben. Dabei funktioniert die Methode sowohl bei einfachen Modellsubstanzen wie auch bei nicht normierten Systemen aus der Konservierungsforschung.

Durch die Vergleiche mit DSC- und ESR-Messungen wurde ferner die Konsistenz zu diesen Methoden nachgewiesen.

Bei der Untersuchung von Dammarharz-Formulierungen mit und ohne ausgewählte Stabilisatoren, kann die CL wichtige Informationen zur Zerfallskinetik liefern. So kann die von De la Rie und McGlinchey (1989) empfohlene Stabilisierung von Dammarharz durch eine Mischung aus 2% Tinuvin® 292 und 3 % Tinuvin® 328 aufgrund der CL-Ergebnisse als sehr effizient betrachtet werden.

Experimentell wurde ferner gezeigt, dass der beschriebene synergetische Charakter der Stabilisator-Mischung durch CL-Messungen in verschiedenen Reaktionsgasen nachgewiesen werden kann.

Hier zeigt die Methode ihre Stärke, denn die Effizienz von z.B. Stabilisatoren kann, bedingt durch das Wirkprinzip und dessen Einfluss auf die CL-Emission, quantifiziert werden.

Die zusätzliche photo-oxidative Alterung der Dammarharz-Proben hat dieses Ergebnis bestätigt. Die gealterten stabilisierten und unstabilisierten Proben konnten bei unterschiedlichen Gas-Atmosphären durch die CL-Signale beschrieben werden.

So konnte beispielsweise die durch De la Rie (1988d) dokumentierte Konzentrationsänderung an Irganox® 565 bei mit UV-Licht bestrahlten Dammarharz-Proben, mit den Veränderungen der CL-Intensitäten experimentell gestützt werden.

Ein 'Ranking' der Stabilisatoren nach ihrer Effektivität war hingegen nicht möglich, da durchaus mit unterschiedlichen Quantenausbeuten zu rechnen ist. Zudem ist der Vergleich unterschiedlicher Dammarharz-Formulierungen aufgrund der Möglichkeit unterschiedlicher Reaktionsmechanismen mit verschiedenen Aktivierungsenergien nicht zielführend. Dennoch sind die Ergebnisse der CL bemerkenswert, da es bislang keine Methode mit vergleichbaren Resultaten gibt.

Grundsätzlich folgen die CL-Messungen in N₂-Atmosphäre der in Kap. 2.2.4 beschriebenen Kinetik II. Messungen in O₂-Atmosphäre kombinieren die Kinetik I + II. Tab. 63 gibt einen Überblick der Zusammenhänge bei natürlichem Dammarharz.

So konnte mit den Messungen in inerter Atmosphäre die sogenannte 'Vorgeschichte' des Substrats charakterisiert werden. Das bedeutet, hier reagieren nur bereits bestehende Oxidationsprodukte, wie z.B. Peroxide und die Messung beschreibt den Oxidationsgrad bzw. -zustand einer Probe.

In oxidierender Atmosphäre verlaufen Initiierungs- und Terminierungsreaktionen parallel und es wurde z.B. über den OT-Wert der Beginn der CL-Reaktion bestimmt und über den Arrhenius-Ansatz Aktivierungsparameter ermittelt. Die berechneten Aktivierungsparameter, wie z.B. die Aktivierungsenergie über Arrhenius sind plausibel und zeigen teilweise lineares Verhalten.

	Kinetik I	Kinetik II
Mechanismus	Initiierungsreaktionen, wie z.B. die homolytische Spaltung nach einer Norrish-Typ-I Reaktion	Terminierungsreaktionen, wie z.B. nach dem 'Russell-Mechanismus'
N₂-Atmosphäre	Kinetik II	
		• Terminierungsreaktionen von vorhandenen Oxidationsprodukten • keine Neubildung von Oxidationsprodukten
CL-Signal		• Typischer glockenförmiger Verlauf mit mindestens zwei oder mehr Wendepunkten • Intensität des Signals ist proportional zur Konzentration an Peroxiden
Interpretation		• Oxidationsgrad bzw. -zustand
O₂-Atmosphäre	Kinetik I und II	
	• Neubildung von Oxidationsprodukten • Terminierungsreaktionen von vorhandenen und neu gebildeten Oxidationsprodukten	
CL-Signal	• Sigmoidaler Kurvenverlauf mit mindestens einem Wendepunkt • Intensität des Signals ist direkt proportional zur Geschwindigkeit der im Probenmaterial fortschreitenden Oxidationsreaktion	
Interpretation	• Kinetik der Oxidationsreaktionen	• Oxidationsgrad bzw. -zustand

Tab. 63: Übersicht der vorliegenden Kinetik mit ausgewählten Parametern der Reaktionen.

Der **Arrhenius-Ansatz** ist und bleibt von wesentlicher Bedeutung für die Interpretation von Simulationen thermischer Alterungsphänomene. Trotzdem sollten die Bedingungen, unter denen dieser Ansatz gilt, nicht vernachlässigt werden. Die I_{max} - und OT-Werte zeigen in diesem Zusammenhang Materialeigenschaften, die anscheinend direkt mit einer an der Reaktion beteiligten Konzentration zusammenhängt.

Die Regressionsgeraden im Arrhenius-Graph zeigen bei beiden Werten sehr gute Korrelationen, die in den numerischen Werten der Korrelationskoeffizienten abzulesen sind. So sind die errechneten Aktivierungsenergien realistisch einzustufen; ob diese jedoch über den gesamten Reaktionsfortschritt als konstant gelten, wäre zu belegen.

Soll eine Reaktion durch erhöhte Temperaturen beschleunigt simuliert werden, so ist sicherzustellen, dass bei der Simulationstemperatur im Vergleich zur interessierenden Temperatur immer noch die gleiche Reaktion abläuft und nicht zusätzliche Reaktionen, z.B. durch Phasenübergänge, zur Verfügung stehen. Diese Einschränkung ist bei thermanalytischen Verfahren massgeblich und auch bei der CL, trotz der Unabhängigkeit des Messsignals entscheidend.

Eine erfolgversprechende Alternative zum Ansatz nach Arrhenius ist hier die Einführung sogenannter isokonversioneller Methoden der modellfreien Kinetik.

Grundsätzlich konnte mit den experimentellen Versuchen gezeigt werden, dass die Chemilumineszenz eine ernstzunehmende analytische Methode ist. Speziell für die untersuchten Dammarharz-Proben wurde gezeigt, dass:

1. die Chemilumineszenz sehr spezifisch auftritt und bei Experimenten in N₂-Atmosphäre nur während Terminierungsreaktionen zu beobachten ist. Sie ist somit ein Mass für die Temperaturstabilität und wesentlich spezifischer als bspw. DSC-Messungen, bei denen verschiedene Prozesse gleichzeitig ablaufen können.
2. die Ergebnisse der Chemilumineszenz mit anderen analytischen Methoden einen Vergleich zulassen. So ist durch den Vergleich mit ESR-Messungen eine Quantifizierung der Hydroperoxid-Konzentration über CL möglich.
3. die Chemilumineszenz mit der heute zur Verfügung stehenden Technik sehr effizient nachgewiesen werden kann und kleinste Probenmengen ausreichen.
4. die Chemilumineszenz zum Nachweis von Oxidations-Stabilitäten und somit zur Beurteilung von Stabilisierungsmassnahmen von z.B. Naturharz-Formulierungen nach photo-oxidativer Alterung angewendet werden kann.

Trotzdem wirft die Anwendung der Methode auch viele Fragen auf. So ist die Frage nach den Reaktionsmechanismen der Chemilumineszenz bis heute nicht eindeutig geklärt. Die Charakterisierung von Zerfallsreaktionen über die gewonnenen CL-Signale zeigt hohes Potential, wohingegen die kinetischen Berechnungen über OT- und OOT-Werte oft nicht deutlich genug sind. Hier muss die Limitation dieser Parameter beachtet werden. Bei der Ermittlung der Werte werden in der Literatur hauptsächlich isotherme Messungen durchgeführt. Bei den Reaktionen in dieser Arbeit, war dies meist nicht möglich; so ist der Einfluss auf die Ergebnisse durch die dynamischen Messungen nicht eindeutig geklärt.

Der Vorteil der Chemilumineszenz - nämlich die Anwendbarkeit in sehr spezifischen und empfindlichen Bereichen - lässt bei den Experimenten auch höhere Temperaturen und somit geringe Messzeiten zu. Allerdings wird dadurch der Vorteil preisgegeben, dass Versuche bei Temperaturprofilen möglich sind, die sich an Realbedingungen orientieren. Einschränkend sei bemerkt, dass die Spezifität des CL-Signals durchaus auch ein Nachteil sein kann, denn Nebenreaktionen, die keine CL-Emission provozieren, bleiben u.U. unerkannt.

Da die mechanistischen Ursachen der CL-Reaktionen bis heute nicht zweifelsfrei geklärt sind, betrachtet der Autor die Haupt-Stossrichtung in der Klärung grundlegender Mechanismen. Anhand einfacher, aber wohldefinierter Molekülmodelle könnten in der Gas- und Flüssigphase (*g*, *l*) die Chemilumineszenz erfasst und mittels modellierender Kalkulation Rückschlüsse auf die angeregten Zustände und die Art der Lichtemission gemacht werden. Von Interesse sind insbesondere folgende Reaktionen:

- Oxidation einfacher C-C und C=C-Moleküle (*g*)
- Thermischer Zerfall von z.B. tert-Butylhydroperoxid und/oder Cumolhydroperoxid (*g* oder *l*)
- Maillard-Reaktion zwischen Proteinen und reduzierenden Zuckern (*l*)

Entsprechende Modellberechnungen könnten den Vergleich zwischen (S₀, S₁, T₀)-, (S₁, T₀)- und (T₁, S₁)- Zuständen bzw. Übergängen klären. Zudem sollten Korrelationen zwischen der Wellenlänge der entsprechenden CL-Emissionen zu einzelnen Peroxid-Spezies gezogen werden. Die in der Arbeit durchgeführten ESR-Messungen haben hier leider keine zusätzlichen Erkenntnisse gebracht.

5.6. Zusammenfassung der Experimente

Die Tabelle 61 fasst die einzelnen Fragestellungen, die durchgeführten Experimente und deren Ergebnissen im Überblick zusammen:

Experiment (Kap. 4 + 5)	Fragestellung bzw. Ziel	Erwartungswert bzw. Literatur	Ergebnis bzw. Erkenntnis
Abb. 37	Haben unterschiedliche Tiegelmaterialien Einfluss auf das CL-Signal von 1.2-Dioxetan in N ₂ -Atmosphäre?	Schubnell 2004	Ja, mit folgender Reihung: Cu < Au < Glas < Al < Al ₂ O ₃
Abb. 38	Haben unterschiedliche Tiegelmaterialien Einfluss auf das CL-Signal von Dammar in O ₂ -Atmosphäre?	Schubnell 2004	Ja, mit folgender Reihung: Cu < Au < Al ₂ O ₃ < Al < Glas
Abb. 39	Ab welcher Temperatur hat Cu einen katalytischen Einfluss auf das DSC-Signal?	Schubnell 2004	Die katalytische Wirkung von Cu tritt erst bei Temperaturen > 200 °C auf.
Abb. 42	Bestimmung der Wiederholpräzision mit 1.2-Dioxetan.	Krystek 2015	Die relative Standardabweichung bei n=10 Messungen beträgt für OT=1.19 % und für OOT=1.39 %.
Abb. 43	Bestimmung der Wiederholpräzision mit Dammar.	Krystek 2015	Die relative Standardabweichung bei n=10 Messungen beträgt für OT=1.26 % und für OOT=0.36 %.
Abb. 45	Gegenüberstellung von CL-Rohsignal, massennormiertem CL-Signal und geglättetem CL-Signal aus einer Messung von Dammar in N ₂ -Atmosphäre.		Eine Massennormierung der CL-Signale ist möglich sowie ein Glätten durch z.B. einer Gauss-Funktion.
Abb. 46	Ermittlung der Blindwerte durch 5-fach CL-Messung für die Berechnung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze.	Molt/Telgheder 2010	Die experimentell durch Blindwerte ermittelte Nachweisgrenze beträgt $x_{NG} = 26.89$ und die Bestimmungsgrenze $x_{BG} = 97.99$.
Abb. 49	Haben unterschiedliche Reaktionsgase einen Einfluss auf das CL-Signal von 1.2-Dioxetan?	Billingham/Grigg 2004	Ja, durch den Einfluss synthetischer Luft werden anscheinend zusätzliche Reaktionskanäle geöffnet, die zu Produkten führen, die keine CL provozieren.
Abb. 50	Sind CL-Emissionen bei zwei aufeinanderfolgenden identischen Temperatursegmenten nachweisbar?	Stauff et al. 1978	Nein, der vollständige Zerfall von 1.2-Dioxetan nach einem Temperaturzyklus wurde nachgewiesen.
Abb. 51	Haben unterschiedliche Probenmengen von 1.2-Dioxetan einen Einfluss auf das CL-Signal?	Ehrenstein et al. 2003	Ja, das CL-Signal erscheint innerhalb eines bestimmten Bereichs proportional zur eingewogenen Probenmenge.
Abb. 52	Messung der CL-Emissionen von 1.2-Dioxetan bei unterschiedlichen Heizraten.		Mit ansteigenden Heizraten erhöhen sich die I_{max} - sowie die OOT-Werte, die OT-Werte sinken.
Abb. 53/54	Kann über die Arrhenius-Gleichung mit den ermittelten I_{max} - und OT-Werten von 1.2-Dioxetan die Aktivierungsenergie errechnet werden?	$E_a = 147.3$ kJ/mol Hummelen et al. 1987	Ja, wenn die I_{max} - und OT-Werten direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k erscheinen: $E_a = 65.96$ und 58.77 kJ/mol.
Abb. 55	Kann eine CL von Diptercarpol und Oleanolsäure in N ₂ -Atmosphäre ermittelt werden?		Ja, die Referenzsubstanzen zeigen in N ₂ -Atmosphäre CL. Die CL-Intensität von Oleanolsäure ist ca. 2.5 mal so hoch wie die von Diptercarpol.
Abb. 56	Kann eine CL von Diptercarpol und Oleanolsäure in O ₂ -Atmosphäre ermittelt werden?	Dietemann 2003	Ja, hier kann die hohe Oxidierbarkeit von Diptercarpol mit $T_{max} = 164.18$ °C nachgewiesen werden.
Abb. 57	Messung der CL-Emissionen von Diptercarpol bei unterschiedlichen Heizraten in O ₂ -Atmosphäre.		Mit ansteigenden Heizraten erhöhen sich die I_{max} - sowie die OOT-Werte, die OT-Werte sinken.
Abb. 58	Können über die Arrhenius-Gleichung mit den ermittelten I_{max} - und OT-Werten von Diptercarpol und Oleanolsäure die Aktivierungsenergien errechnet werden?		Ja, wenn die I_{max} - und OT-Werten direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k erscheinen: Diptercarpol $E_a = 70.77$ kJ/mol und Oleanolsäure $E_a = 160.63$ kJ/mol (für die OT-Werte).
Abb. 59	Können Unterschiede in den CL-Emissionen von Dammarproben aus dem Aussen- und Innenbereich (Pulverprobe) in N ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	Dietemann 2003	Ja, es wurde nachgewiesen, dass der Aussenbereich eine höhere CL-Intensität als der Innenbereich zeigt. Zudem wurden bei den ungelösten Proben Stufen im CL-Signal festgestellt, die auf unterschiedliche Peroxid-Fractionen hinweisen.
Abb. 60	Können Unterschiede in den CL-Emissionen von Dammarproben aus dem Aussen- und Innenbereich bei zuvor gelösten Proben in N ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	Dietemann 2003	Ja, die zuvor gelösten Proben zeigen gleiche Verhältnisse der CL-Intensitäten, allerdings sind die Stufen im Signal nicht mehr zu dokumentieren.

Experiment	Fragestellung bzw. Ziel	Erwartungswert bzw. Literatur	Ergebnis bzw. Erkenntnis
Abb. 61/62	Können Unterschiede in den CL-Emissionen von Dammarproben aus dem Aussen- und Innenbereich (Pulverprobe) in O ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	Dietemann 2003	Ja, allerdings sind die Unterschiede nicht signifikant. Die Stufen im CL-Signal sind hier aber ebenfalls zu dokumentieren.
Abb. 63/64	Können Unterschiede in den CL-Emissionen von Dammarproben aus dem Aussen- und Innenbereich bei zuvor gelösten Proben in O ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	Dietemann 2003	Ja, allerdings sind die Unterschiede ebenfalls nicht signifikant. Die Stufen im CL-Signal sind ebenfalls nicht mehr zu dokumentieren.
Abb. 65	Darstellung aller CL-Emissionen aus dem Aussen- und Innenbereich ungelöster und gelöster Dammarharz-Proben in N ₂ - und O ₂ -Atmosphäre	Dietemann 2003	Die Unterschiede in den CL-Intensitäten zwischen Aussen- und Innenbereich sind teilw. signifikant. Zudem sind Unterschiede in den CL-Signalen bei ungelösten und gelösten Proben feststellbar.
Abb. 66	Hat das Lösungsmittel einen Einfluss auf das CL-Signal bei Dammarharz-Proben aus dem Innenbereich in N ₂ -Atmosphäre?	Dietemann 2003	Ja, es gibt Unterschiede in den CL-Signalen und teilweise eine Verschiebung der Peaks auf der x-Achse.
Abb. 67	Können bei einer Langzeitmessung über 8 h die Stufen in den CL-Signalen der Pulverproben in N ₂ -Atmosphäre besser aufgelöst werden?	Dietemann 2003	Ja, die Messungen zeigen ein verbreitertes Signal und unterschiedliche Verhältnisse der Stufen im CL-Signal zwischen dem Aussen- und Innenbereich der Dammarharz-Proben.
Abb. 68	Wie verhält sich das CL-Signal bei unterschiedlichen Temperaturzyklen und verschiedenen Gasatmosphären bei Dammarharz-Proben?	Dietemann 2003	Im ersten Temperaturzyklus reagieren die bestehenden Oxidationsprodukte in N ₂ -Atmosphäre. Im identischen zweiten Zyklus ist keine CL feststellbar. Im dritten Zyklus in O ₂ -Atmosphäre kommt es zu Initiierungs- und somit auch zu Terminierungsreaktionen.
Abb. 69	Können DSC- und CL-Signale in N ₂ -Atmosphäre miteinander verglichen werden?	Fearon et al. 2004	Ja, die Signale korrespondieren im Verlauf zwischen Aussen- und Innenbereich miteinander. Einen Zusammenhang zwischen den Peaks gibt es allerdings nicht.
Abb. 70	Können DSC- und CL-Signale in O ₂ -Atmosphäre miteinander verglichen werden?	Fearon et al. 2004	Ja, die Signale korrespondieren im Verlauf zwischen Aussen- und Innenbereich ebenfalls miteinander. Einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Peaks gibt es hier allerdings ebenfalls nicht.
Abb. 71	Kann der Unterschied zwischen Aussen- und Innenbereich der Dammarharz-Proben mittels DSC dokumentiert werden?	Ehrenstein et al. 2003	Ja, der Schmelzpunkt-Peak der Proben verschiebt sich von T_{pm} (aussen) ≈ 73 °C auf T_{pm} (innen) ≈ 70 °C.
Abb. 72	Kann die Sauerstoffaufnahme bei der Oxidation von Dammarharz mittels TGA erfasst werden?	Ehrenstein et al. 2003	Ja, die TGA-Messungen zeigen eine Gewichtszunahme in O ₂ -Atmosphäre von 1.056 mg.
Abb. 73	Können TGA- und CL-Signale in N ₂ - und O ₂ -Atmosphäre miteinander verglichen werden?		Nein, lediglich in O ₂ -Atmosphäre kann ein Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaufnahme im TGA-Signal und der CL-Emission hergestellt werden.
Abb. 74	Können die CL-Emissionen mit Bandpassfiltern aufgelöst werden?		Ja, es konnte gezeigt werden, dass die Emission im Bereich von 380-450 nm liegt.
Abb. 75	Messung der CL-Emissionen von Dammarharz bei unterschiedlichen Heizraten in N ₂ -Atmosphäre.		Mit ansteigenden Heizraten erhöhen sich die I_{max} - sowie die OOT-Werte, die OT-Werte sinken.
Abb. 76/77	Können über die Arrhenius-Gleichung mit den ermittelten I_{max} - und OT-Werten von Dammarharz-Proben aus dem Aussen- und Innenbereich die Aktivierungsenergien errechnet werden?		Ja, wenn die I_{max} - und OT-Werten direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k erscheinen: Aussen $E_a = 82.72$ und 65.57 kJ/mol und Innen $E_a = 92.36$ und 80.45 kJ/mol.
Abb. 78	Kann der Unterschied zwischen Aussen- und Innenbereich der Dammarharz-Proben mittels ESR dokumentiert werden?	Ottaviani et al. 2002	Ja, die ESR-Spektren zeigen im Aussenbereich eine deutlich höhere Radikalkonzentration.
Abb. 79	Kann mittels ESR die Radikalkonzentration zwischen ungelösten und in Toluol gelösten Proben quantifiziert werden.		Ja, die gelöste Dammarharz-Probe zeigt eine deutlich geringere Konzentration an Radikalen als die ungelöste Probe.
Abb. 80	ESR-Messung einer gelösten Dammarharz-Probe nach thermischer Alterung.		Das ESR-Spektrum zeigt unterschiedliche g-Werte, die auf das Auftreten unterschiedlicher Radikalspezies hindeuten.
Abb. 81	Können die ESR-Messungen mit CL-Messungen von identischem Probenmaterial verglichen werden?		Ja, die CL-Signale zeigen ebenfalls unterschiedliche Intensitäten, die auf eine unterschiedliche Konzentration von Peroxiden hindeuten.
Abb. 82	Messung der CL-Emissionen stabilisierter Dammarharz-Proben nach 5 Tagen in Lösung in N ₂ -Atmosphäre.		Die CL-Intensitäten zeigen z.T. deutliche Unterschiede zwischen den stabilisierten Dammarharz-Proben.

Experiment	Fragestellung bzw. Ziel	Erwartungswert bzw. Literatur	Ergebnis bzw. Erkenntnis
Abb. 83	Messung der CL-Emissionen stabilisierter Dammarharz-Proben nach 35 Tagen in Lösung. Können Unterschiede in den CL-Signalen in N ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?		Ja, gegenüber der unstabilisierten Probe zeigen alle Formulierungen einen stabilisierenden Effekt. Allerdings wurde auch der Einfluss von THF, v.a. bei der unstabilisierten Probe dokumentiert.
Abb. 84	Können bei unterschiedlichen Konzentrationen von Irganox® 565 Veränderungen bei den CL-Intensitäten in N ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	De la Rie 1988d	Nein, es konnte kein Einfluss der Konzentration auf die CL-Intensität festgestellt werden.
Abb. 85	Können bei unterschiedlichen Konzentrationen von Tinuvin® 328 Veränderungen bei den CL-Intensitäten in N ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?		Nein, die Konzentration hat keinen signifikanten Einfluss auf die CL-Intensität.
Abb. 86	Messung der CL-Emissionen stabilisierter Dammarharz-Proben nach 5 Tagen in Lösung in O ₂ -Atmosphäre.		Alle Formulierungen zeigen einen stabilisierenden Effekt, gegenüber der unstabilisierten Probe.
Abb. 87	Können bei unterschiedlichen Konzentrationen von Irganox® 565 Veränderungen bei den CL-Intensitäten in O ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	De la Rie 1988d; Lafontaine 1979b	Nein, der Einfluss der Konzentration auf die CL-Intensität ist gering. Dokumentiert werden kann aber der irreversible Verbrauch der Stabilisatoren.
Abb. 88	Können bei unterschiedlichen Konzentrationen von Tinuvin® 328 Veränderungen bei den CL-Intensitäten in O ₂ -Atmosphäre dokumentiert werden?	De la Rie/ McGlinchey 1990; Cortolano 1993	Nein, die Konzentration hat keinen signifikanten Einfluss auf die CL-Intensität.
Abb. 89	Kann der irreversible Verbrauch an Irganox® 565 im CL-Signal dokumentiert werden?	Lafontaine 1979b	Ja, das CL-Signal zeigt den typischen Verlauf der Induktionsperiode, die durch Stabilisatoren hervorgerufen wird.
Abb. 92-95	Messung der CL-Emission stabilisierter Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung.		Die Dammarharz-Formulierungen zeigen unterschiedliche CL-Emissionen während der Belichtung.
Abb. 96	Können Veränderungen in der CL-Emission unstabilisierter Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?		Ja, das CL-Signal nimmt an Breite zu und die Intensität verringert sich leicht.
Abb. 97	Können Veränderungen in der CL-Emission mit 2 % Irganox® 565 stab. Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?	De la Rie 1988d; Lafontaine 1979b	Ja, im Vergleich zur ungealterten Probe, nimmt die CL-Intensität mit der Belichtungszeit zu.
Abb. 98	Können Veränderungen in der CL-Emission mit 2 % Tinuvin® 292 stab. Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?	De la Rie/ McGlinchey 1989	Ja, im Vergleich zur ungealterten Probe nimmt die CL-Intensität mit der Belichtungszeit ebenfalls zu.
Abb. 99	Können Veränderungen in der CL-Emission mit 2 % Tinuvin® 328 stab. Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?	De la Rie/ McGlinchey 1990; Cortolano 1993	Ja, im Vergleich zur ungealterten Probe nimmt die CL-Intensität zu.
Abb. 100	Können Veränderungen in der CL-Emission mit 2 % Irganox® 1076 stab. Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?	Cortolano 1993	Ja, im Vergleich zur ungealterten Probe nimmt die CL-Intensität mit der Belichtungszeit proportional zu.
Abb. 101	Können Veränderungen in der CL-Emission mit 2 % Irganox® 245 stab. Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?	Cortolano 1993	Ja, im Vergleich zur ungealterten Probe nimmt die CL-Intensität mit der Belichtungszeit ebenfalls proportional zu.
Abb. 102	Können Veränderungen in der CL-Emission mit 3 % Tinuvin® 328 + 2 % Tinuvin® 292 stab. Dammarharz-Proben in N ₂ -Atmosphäre nach 0, 145, 310 und 480 h Belichtung festgestellt werden?	De la Rie/ McGlinchey 1990	Ja, im Vergleich zur ungealterten Probe nimmt die CL-Intensität ab. Es ist die einzige Formulierung, die einen reduzierenden Einfluss auf die CL-Emission dokumentiert.
Abb. 103	Können in N ₂ /O ₂ -Atmosphäre unterschiedliche CL-Emissionen mit 2 % Irganox® 565 stabil. und unstabil. Dammarharz-Proben dokumentiert werden?		Ja, in N ₂ /O ₂ -Atmosphäre zeigen sich die Veränderungen der OT-Werte und es kommt zu grösseren Induktionsphasen.
Abb. 104	Können in O ₂ -Atmosphäre unterschiedliche CL-Emissionen mit 2 % Irganox® 565 und 2 % Irganox® 245 stabil. und unstabil. Dammarharz-Proben dokumentiert werden?		Ja, in O ₂ -Atmosphäre zeigen sich die Veränderungen der OT-Werte und es kommt zu grösseren Induktionsphasen. Die Probe mit Irganox® 245 zeigt über 260 min kaum eine CL-Emission.

Tab. 64: Tabellarische Übersicht der Experimente mit Fragestellung und Ergebnis.

6 Zusätzliche Experimente und Ausblick

6.1 Methodenentwicklung und Normung

Für etablierte Untersuchungsverfahren oder Analysemethoden, wie z.B. die Infrarotspektroskopie, existieren nicht nur Handbücher oder Betriebsanleitungen der Herstellerfirmen, sondern auch Fallstudien im Bereich der Konservierungsforschung. Beispiele sind hier vor allem die 'Scientific Tools' des Getty Conservation Institute aber auch zahlreiche Publikationen in diversen Fachzeitschriften.

All dies sucht man zur Anwendung der Chemilumineszenz in der Konservierungsforschung vergebens.

Auf dem Markt befindliche Geräte zur Chemilumineszenz Detektion beziehen sich hauptsächlich auf die klinische Diagnostik und sind für andere Anwendungen meist unbrauchbar. Der Hersteller von Geräten zur thermischen Analyse Mettler Toledo bringt die Chemilumineszenz in Verbindung mit der DSC und bietet hier seit ein paar Jahren ein DSC-Chemilumineszenz Zusatzmodul an. Mit diesem Modul können simultane Messungen der Lichtemission und des Wärmestroms durchgeführt werden. Aus der Kombination der Geräte ergeben sich allerdings Einschränkungen bei der Anwendung, die sich vor allem auf die Ausbeute der CL-Emission und somit auf die Empfindlichkeit des Gerätes beziehen.

Die einzige Publikation zu diesem Verfahren von Mettler Toledo selbst, ist von Schubnell (2004), der den Einfluss von Kupfer auf Polypropylen-Proben mittels CL untersucht hat.

Aus diesem Defizit heraus wurde in den letzten Jahren an der Berner Fachhochschule BFH ein neues CL-Analysegerät konstruiert, gebaut und optimiert.

Erfahrungen zur Anwendung der CL an diesem Gerät ergaben sich zunächst lediglich aus den Arbeiten und Optimierungen am Gerät selbst. Eine Methodenentwicklung stand aus.

Die Arbeit konnte deshalb eine systematische Anwendung auf der Grundlage von benachbarten thermoanalytischen Verfahren ableiten und speziell für die entwickelte Gerätengeneration Empfehlungen z.B. zur Proben-Präparierung und Durchführung von CL-Experimenten geben.

Grundsätzlich kann die Methode aufgrund ihrer breiten Einsatzmöglichkeit wie folgt angewendet werden:

- zur Charakterisierung des Oxidationszustandes organischer Substanzen
- zur Charakterisierung des Oxidationsverhalten organischer Substanzen
- zur Ermittlung von Daten für die reaktionskinetische Analyse.

In der Arbeit konnte weiter gezeigt werden, dass die Reproduzierbarkeit der Daten gegeben ist und die Methode mit hoher Empfindlichkeit eine sehr spezifische Aussage über Oxidationsreaktionen geben kann.

Messungen in situ sind mit dieser Methode nicht möglich, es wird mit Probenmaterial aus dem betreffenden Objekt oder mit Referenzmaterial gearbeitet. Für Letzteres ist die Methode ausgelegt und entwickelt. Das heisst für die Forschung an organischen Konservierungsmitteln und Hilfsstoffen ideal geeignet.

So können beispielsweise Konsolidierungsmittel und Firnismaterialien auf deren Oxidationsstabilität hin geprüft und Formulierungen z.B. mit Stabilisatoren auf ihre Wirksamkeit hin optimiert werden.

Schweizweit wie auch international fehlt es derzeit an vereinheitlichten Messmethoden, Prüfnormen sowie Terminologie-Normen (für Begriffsdefinitionen). Die einzige Ausnahme sind zwei Prüfnormen der DIN (2013a/b) zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Mi-

neralölprodukten. Normen können v.a. dazu beitragen, Schnittstellen und Kompatibilitätsanforderungen definieren zu können und damit Nachvollziehbarkeit, Transparenz und Vertrauen zu schaffen.

Um die gewonnenen Erkenntnisse systematisch umzusetzen und ein methodisches Vorgehen bei der Chemilumineszenz zu sichern, ist die Berner Fachhochschule BFH über die Schweizerische Normen-Vereinigung SNV Mitglied beim Europäischen Komitee für Normung CEN. Der Autor selbst hat beim SNV hierzu einen Normungsantrag gestellt und ist Redaktionsmitglied im entsprechenden Normungsprojekt.

6.2 Ermittlung reaktionskinetischer Daten mit modellfreier Kinetik

6.2.1 Aktivierungsparameter

Ziel der zusätzlichen Experimente ist es, zu ermitteln, ob sich Daten aus CL-Versuchen für Modellierungen in thermoanalytischer Software eignen.

Mit den gewonnenen Daten der CL könnten so reaktionskinetische Modelle erstellt und simuliert werden, um z.B. den wahrscheinlichsten thermischen Alterungsmechanismus eines Materials abzuleiten.

Die AKTS-Thermokinetic Software ermöglicht dazu kinetische Parameter, wie die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor, in der Arrhenius-Gleichung bei komplexen und mehrstufigen Reaktionen auf der Basis einer Serie von Experimenten bei unterschiedlichen Heizraten zu bestimmen.

Um eine vollständige kinetische Analyse einer Festkörperreaktion mit dieser Software durchführen zu können, benötigt es mindestens drei Verarbeitungsschritte:

1. Sammlung von Daten aus Experimenten mit mindestens 4 unterschiedlichen Heizraten;
2. Berechnung der kinetischen Parameter mit den entsprechenden Daten aus 1.;
3. Durchführung von Simulationen mit unterschiedlichen Temperaturprofilen zur Vorhersage des Reaktionsverlaufs.

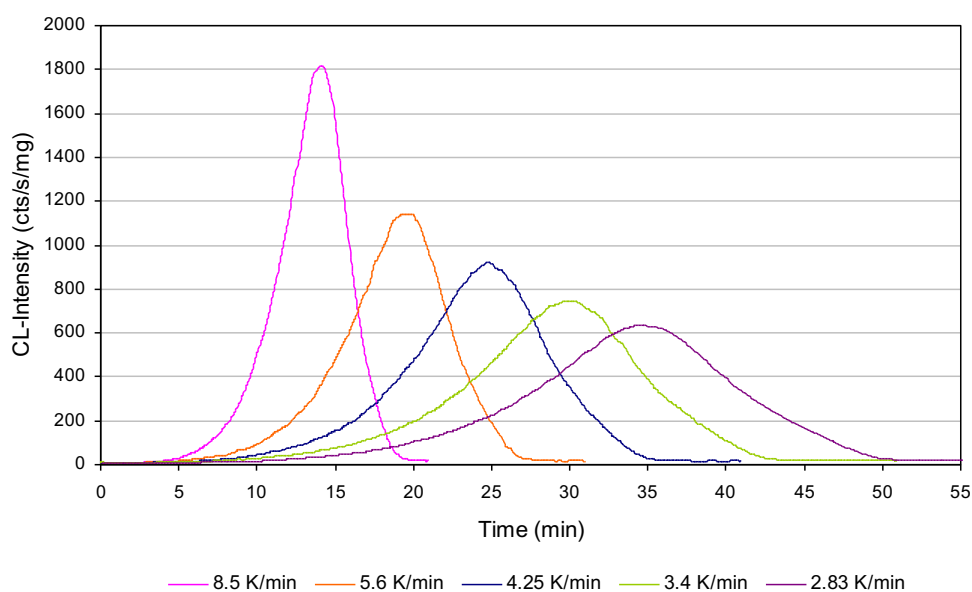


Abb. 105: CL-Emissionen von Dammar (aussen) bei unterschiedlichen Heizraten in N₂-Atmosphäre.

Grundsätzlich verbessert eine steigende Anzahl von Versuchen bzw. Heizraten, die entsprechend die zeitliche Ableitung der CL-Experimente darstellen, die Qualität der anschließenden Berechnungen und Simulationen. Das heisst, je mehr Experimente durchgeführt werden, desto präziser ist anschliessend die Prognose.

Für die folgenden Versuche wurden fünf Heizraten aus dem Aussen- und Innenbereich der Dammarharz-Proben gemessen.

Abb. 105 zeigt die CL-Signale von Dammarharz (aussen) bei unterschiedlichen Heizraten von 2.83, 3.4, 4.25, 5.6 und 8.5 K/min. Gemessen wurde nichtisotherm bei Temperaturen bis 200 °C und über jeweils 20, 30, 40, 50 und 60 min in N₂-Atmosphäre. Das bedeutet für anschliessende Simulationen und Prognosen, dass sich diese auch auf Inert-Atmosphäre beziehen.

Für die modellfreie kinetische Berechnung spielt es keine Rolle, ob die Daten über dynamische oder isotherme Messungen erhoben werden. Die gemessenen Daten wurden anschliessend im ASCII-Format zur weiteren Interpretation exportiert.

Die Datenverarbeitung der Software kann grundsätzlich in sechs Stufen bis zur Vorhersage von Reaktionsverläufen unterteilt werden (s. Abb. 106).

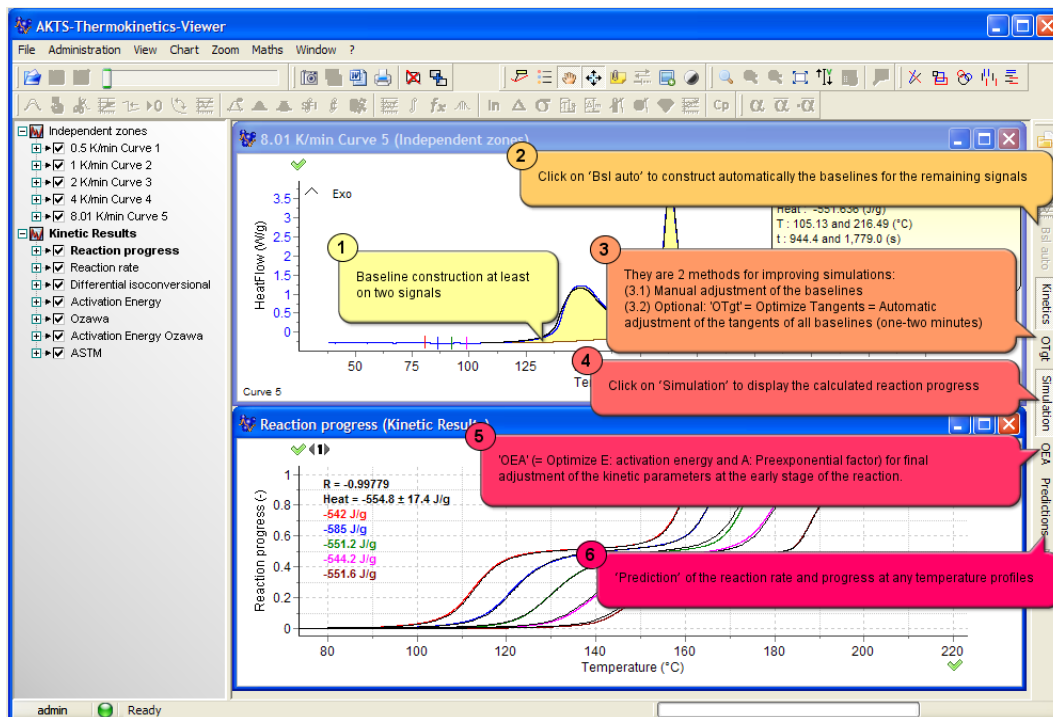


Abb. 106: Beschreibung der sechs Schritte für die Berechnung der kinetischen Parameter und der Vorhersage von Reaktionsverläufen mit der AKTS-Software (AKTS-Webinar 2012).

Nach dem Import der Daten werden die Basislinien konstruiert. Dies kann an den CL-Kurven mit der höchsten und kleinsten Heizrate manuell und dann automatisiert erfolgen. Dieser erste Schritt hat für die Folgeprozesse massgeblichen Einfluss und ist der wichtigste Teil der Datenanalyse.

Für die kinetischen Untersuchungen mit der AKTS-Software müssen die CL-Signale durch folgende Transformation in die allgemeine Variable des Reaktionsumsatzes umgewandelt werden:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t (CL(t) - B(t))dt}{\int_{t_0}^{t_{end}} (CL(t) - B(t))dt} \quad \text{Gl. 37}$$

Dabei entspricht t der momentanen Zeit, t_0 der Startzeit, t_{end} der Endzeit, CL dem CL-Signal und $B(t)$ der Basislinie.

Die Bestimmung der Basislinie beeinflusst signifikant die kinetischen Parameter und sollte deshalb anschliessend manuell oder durch die Software optimiert werden. Die Software bietet dabei sehr präzise erweiterte mathematische Verfahren. Die optimale Anpassung der einzelnen Messkurven erfolgt durch Regressionsanalyse auf der Basis aller vorliegenden CL-Kurven.

An dieser Stelle zeigt sich erneut ein Vorteil der Chemilumineszenz. Da das Signal nicht durch z.B. sekundäre Phasenübergänge beeinflusst wird, ist die Konstruktion der Basislinien sehr genau. Bei DSC-Kurven ist diese Konstruktion oft erschwert, da diese selten horizontal verläuft und dadurch angeglichen werden muss (Schubnell 2004).

Abb. 107 zeigt beispielhaft das CL-Signal einer Dammarharz-Probe (innen) mit entsprechender Basislinienkonstruktion, der Reaktionsgeschwindigkeit und -fortschritt (von oben nach unten). Die AKTS-Software bietet bei der Konstruktion verschiedene Basislinientypen je nach Signalverlauf an. Bei den CL-Kurven in N_2 -Atmosphäre erwies sich die Berechnung mit einer horizontal verlaufenden Basislinie als numerisch optimal. Aber auch bei Reaktionen, die nicht vollständig verlaufen, wie dies z.B. bei Reaktionen in O_2 -Atmosphären oft der Regelfall ist, ist die Konstruktion unproblematisch.

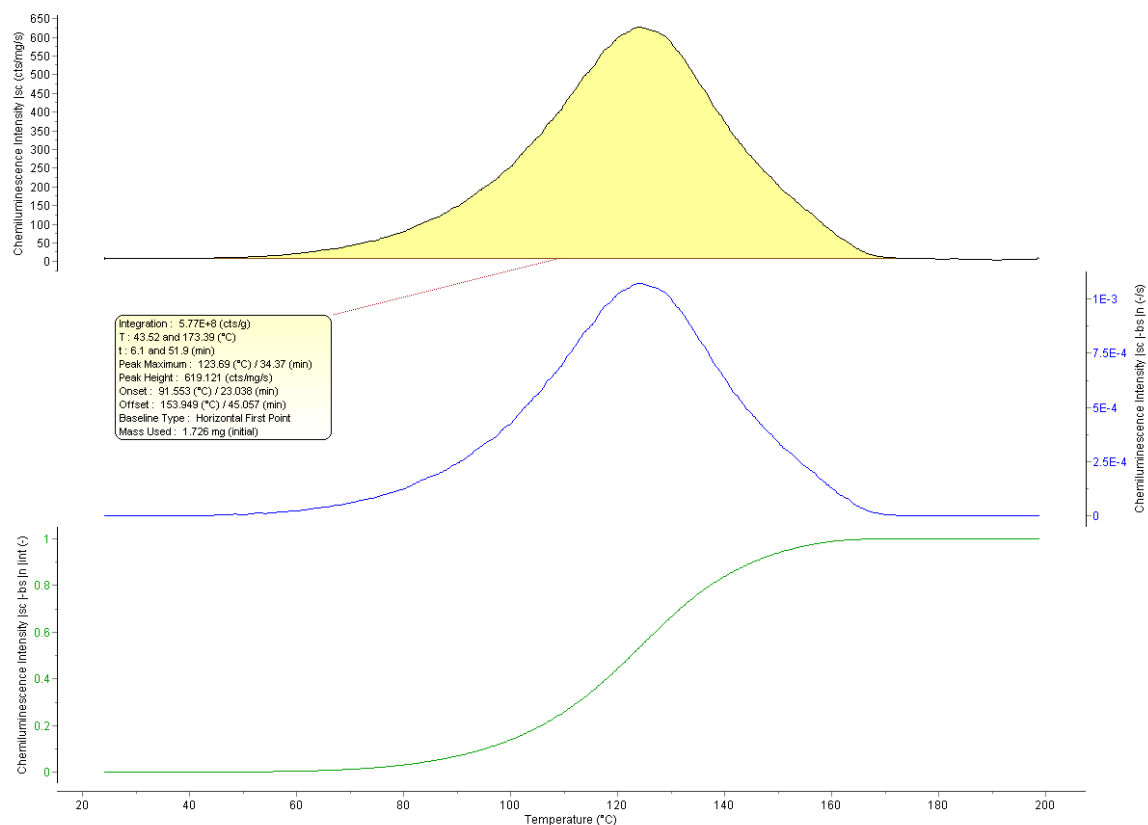


Abb. 107: CL-Signal mit Konstruktion der Basislinie (oben), der Reaktionsgeschwindigkeit (blaue Kurve) und des Reaktionsfortschritts (grüne Kurve) bei einer Heizrate von 2.83 K/min.

Nach der Optimierung der Basislinien bietet die AKTS-Software für die Berechnung der kinetischen Parameter drei unterschiedliche isokonversionelle Verfahren an. Dabei werden die reaktionskinetischen Modelle von den ermittelten CL-Daten und den reaktionskinetischen Geschwindigkeitsgesetzen abgeleitet und geben eine Simulation der thermischen Zersetzung der Proben wieder. Folgende Isoumsatzmethoden bietet die Software an (Roduit et al. 2008):

- modellfreie Analyse nach Friedman
- modellfreie Analyse nach Ozawa-Flynn-Wall
- modellfreie Analyse nach ASTM E698

Für eine anschließende Prognose von Reaktionsverläufen unter unterschiedlichen Temperaturbedingungen wird ausschliesslich die Friedman-Analyse eingesetzt.

Nach der Berechnung der kinetischen Parameter ist der Reaktionsumsatz in x Teile aufgeteilt. Bei jedem Umsatzgrad wird eine Gerade nach Arrhenius gelegt, so dass sich für jeden Umsatz aus der Steigung der Gerade, eine Aktivierungsschwelle ergibt. Wenn der isokonversionelle Ansatz stimmt und die Messdaten guter Qualität sind, dann sollte die Summe der Korrelationskoeffizienten aller Geraden in der Näherung von 10'000 liegen.

Über den Korrelationskoeffizienten aller Arrhenius-Geraden R lässt sich eine Art Qualitätskontrolle über die Basislinien durchführen ($R < 0.99$).

Unter Verwendung der berechneten Parameter können dann bei jedem Temperaturprofil $T(t)$ der Reaktionsfortschritt und die Reaktionsrate zu den experimentellen Signalen aus den Werten von E_α und $A_\alpha f(\alpha)$ durch folgende numerische Integration berechnet werden (Roduit et al. 2002):

$$t_\alpha = \int_0^{t_\alpha} dt = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{\{A_\alpha f(\alpha)\} e^{-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}}} \quad \text{Gl. 38}$$

Dabei entspricht t_α der Zeit, A_α dem präexponentiellen Faktor, T_α der Temperatur, E_α der Aktivierungsenergie, R der allgemeinen Gaskonstante und $f(\alpha)$ der differentiellen Umwandlungsfunktion.

Die Ergebnisse werden beim Reaktionsfortschritt und der Reaktionsrate durch schwarze Linien sichtbar gemacht und können für die Optimierung des präexponentiellen Faktors, vor allem bei autokatalytischen Reaktionen, herangezogen werden.

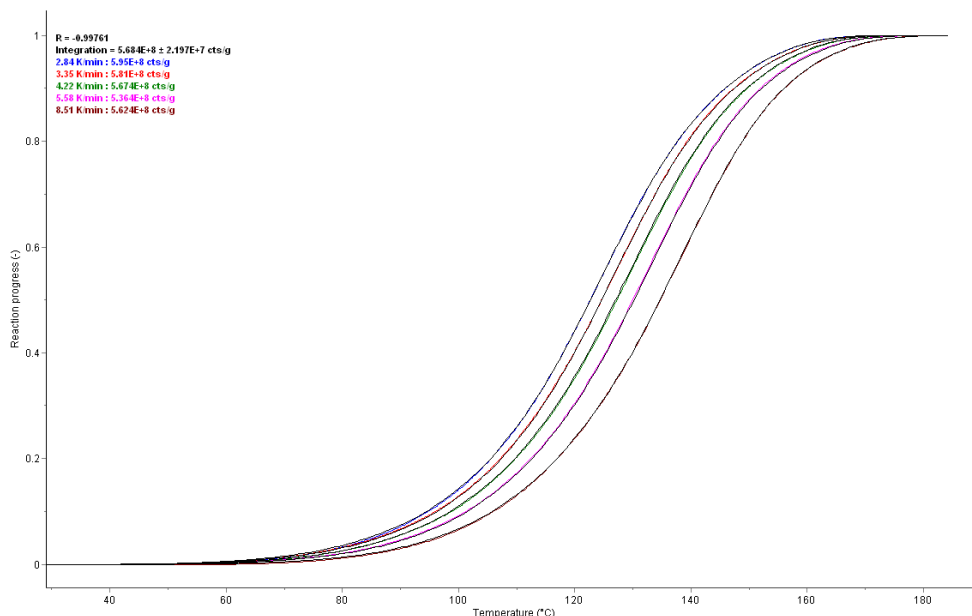


Abb. 108: Darstellung des Reaktionsfortschritts als Funktion der Temperatur.

Abb. 108 stellt beispielhaft den Reaktionsfortschritt nach der Basislinienkonstruktion und der kinetischen Berechnung von 0 bis 1 als Funktion der Temperatur für eine Dammarharz-Probe (aussen) in N_2 -Atmosphäre dar. Durch die simulierten Daten (schwarze Li-

nien) ist die Genauigkeit des angenommenen Modells und die Qualität der experimentellen Daten visuell abschätzbar. Der Korrelationskoeffizient liegt mit $R = 0.99888$ im entsprechenden empfohlenen Normbereich.

Abb. 109 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit der gleichen Probe ebenfalls als Funktion der Temperatur.

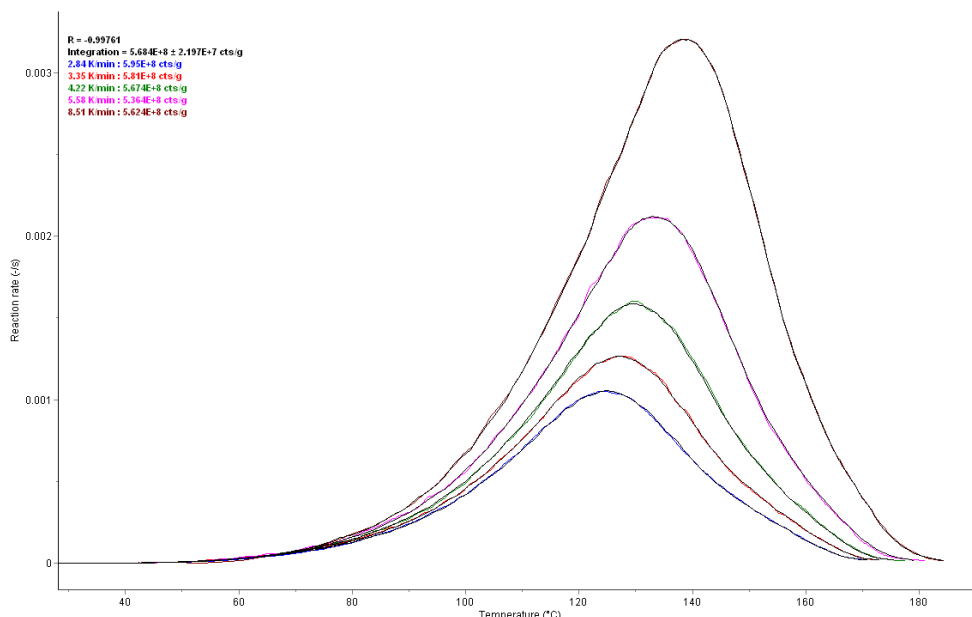


Abb. 109: Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur.

Die differenzielle isokonversionelle Analyse erfolgt über die Isoumsatzgeraden, die durch Verbindung der Punkte gleichen Umsatzes entstehen. Der sogenannte Friedman-Plot ist in Abb. 110 dargestellt und zeigt den Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur. Über die Steigung der Geraden können die Aktivierungsenergien und der präexponentielle Faktor berechnet werden.

Die Isoumsatzgeraden sind proportional zur Aktivierungsenergie des ablaufenden Mechanismus. Mit zunehmendem Umsatzgrad verändert sich die Geradensteigung was auf einen mehrstufigen Mechanismus hindeuten könnte. Dabei gilt die Annahme, dass jede individuelle Geradensteigung für eine individuelle Reaktion steht.

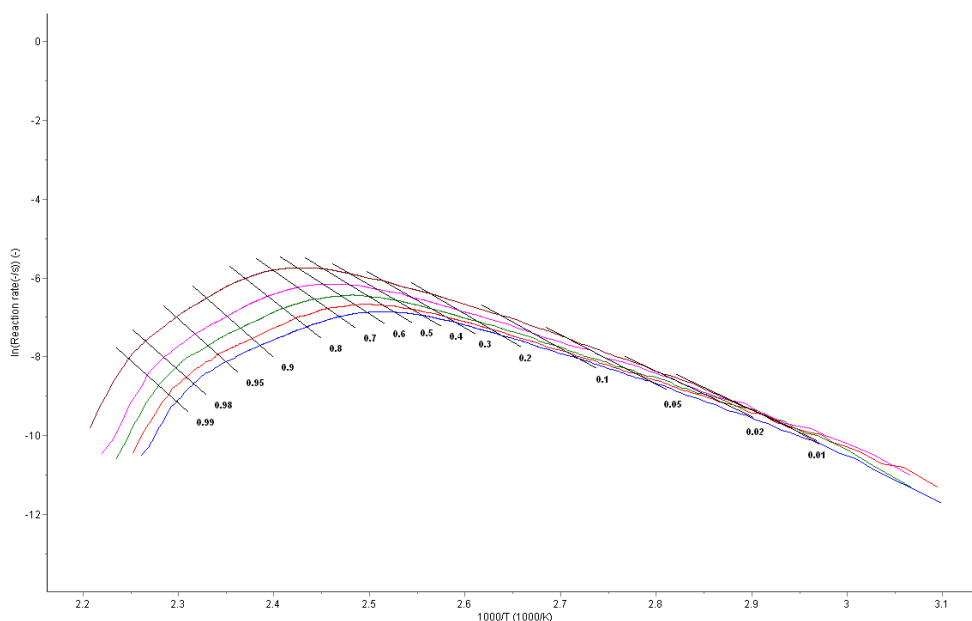


Abb. 110: Friedman-Analyse der Dammarharz-Proben aus dem Innenbereich in N_2 -Atmosphäre.

Aus den Analysen können so Informationen für die untersuchten Oxidationsreaktionen gewonnen werden.

Die durch die Umsatzgeraden berechneten Werte können als Aktivierungsenergien und Präexponentialfaktor visuell wiedergegeben werden. Abb. 111 zeigt beispielhaft die berechnete Aktivierungsenergie aus der Friedman-Analyse für eine Dammarharz-Probe aus dem Innenbereich in N_2 -Atmosphäre.

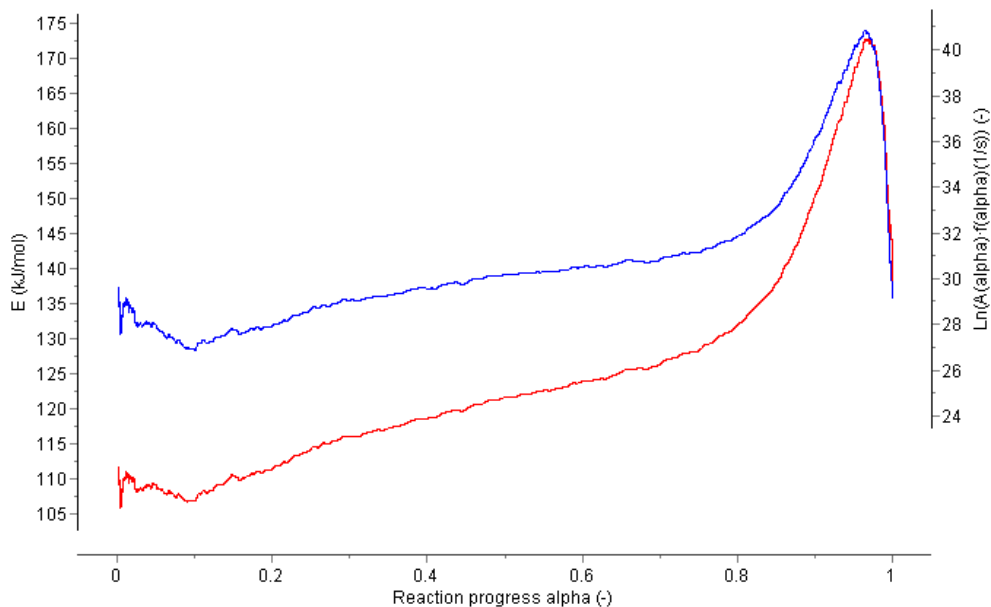


Abb. 111: Aktivierungsenergie (rot) und Präexponentialfaktor (blau) als Funktion des Reaktionsfortschritts als Friedman-Plot einer Dammarharz-Probe aus dem Innenbereich in N_2 -Atmosphäre.

Ein wichtiges Resultat solcher Untersuchungen zeigt sich im Verlauf der Aktivierungsenergie während des Reaktionsfortschritts. In diesem Fall markiert die rote Linie in Abb. 111 eine steigende Aktivierungsenergie über den Verlauf des Reaktionsfortschritts von 0 bis 1.

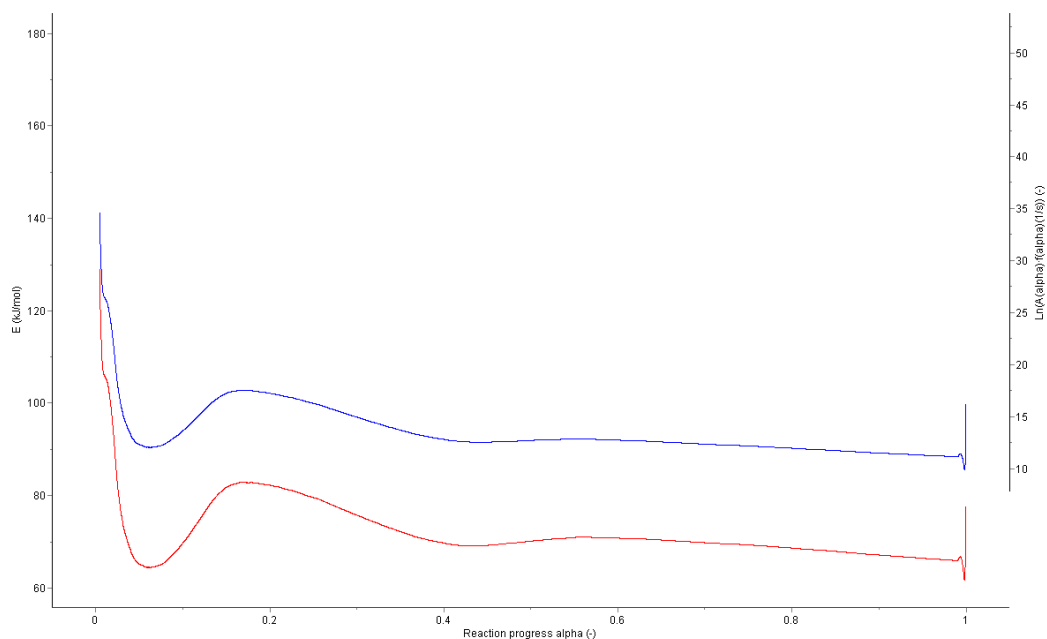


Abb. 112: Aktivierungsenergie (rot) und Präexponentialfaktor (blau) als Funktion des Reaktionsfortschritts als Friedman-Plot einer Dammarharz-Probe aus dem Innenbereich in N_2/O_2 -Atmosphäre.

Die geringe Aktivierungsenergie am Beginn der Reaktion von ca. 108 kJ/mol weist auf die Zersetzung bereits vorhandener Oxidationsprodukte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Zersetzungskinetik hin. Über den Reaktionsverlauf nimmt die Aktivierungsenergie stetig zu und nach ca. 80 % Umsatz erfolgt ein Sprung auf über 170 kJ/mol.

Die Ergebnisse zeigen Parallelen zu Resultaten von Peterson et al. (2001), die durch Untersuchungen an Polypropylen festgestellt haben, dass bei Reaktionsbeginn eine geringere Aktivierungsenergie vorliegt, als am Ende der Reaktion und diese über den Reaktionsverlauf stetig zunimmt.

Abb. 112 zeigt die berechnete Aktivierungsenergie einer Dammarharzprobe in N_2/O_2 -Atmosphäre. Hier zeigt der Energieverlauf am Anfang einen erhöhten Wert, der nach einem Umsatz von ca. 20 % langsam bis zum Ende abfällt.

Peterson et al. (2001) konnten dies ebenfalls bei der thermischen Zersetzung von Polystyrol in Sauerstoff-Atmosphäre beobachten.

Aus der modellfreien Analyse nach ASTM E698 ergeben sich in Abb. 113 insgesamt jeweils fünf Punkte, die durch eine Gerade verbunden sind. Im Unterschied zu den Analysen nach Friedman wird mit der Methode nach ASTM E698 nur eine einzige Aktivierungsenergie, die für den gesamten Zerfallsprozess angenommen wird, berechnet (ASTM E698 2011). Unter Umständen kommt es dann v.a. bei mehrstufigen Mechanismen zu falschen Annahmen für die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses.

Genau wie beim Arrhenius-Plot ist es bei komplex ablaufenden Reaktionsmechanismen oft nicht möglich eine Gerade zu konstruieren.

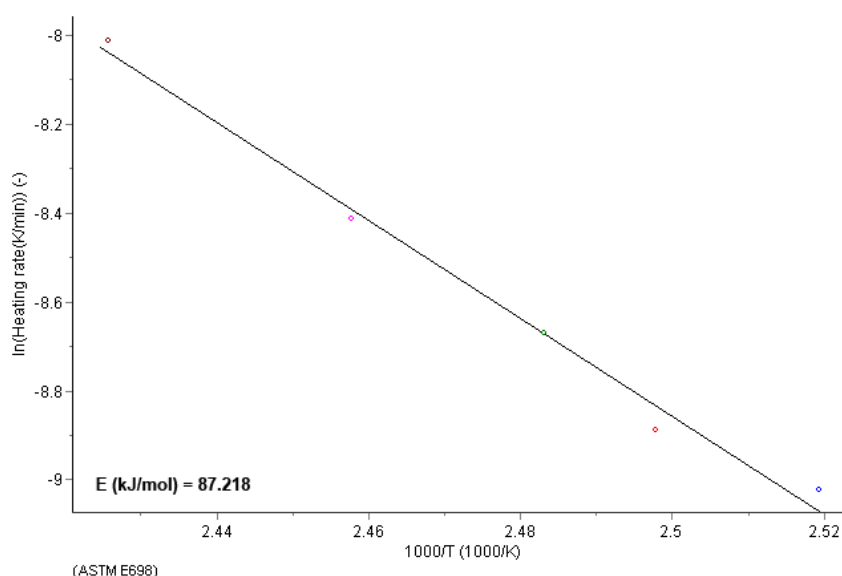


Abb. 113: ASTM E698-Plot der Dammarharz-Probe aus dem Aussenbereich in N_2/O_2 -Atmosphäre.

Dennoch erscheinen die Aktivierungsenergien nach ASTM E698 von 87.218 kJ/mol für den Aussenbereich und 108.228 kJ/mol für den Innenbereich unter den gegebenen Rahmenbedingungen plausibel und zeigen die Unterschiede in den Oxidationsgraden.

Obwohl ein Vergleich von Aktivierungsenergien nicht möglich ist, wurden u.a. über die I_{max} -Werte der Dammarharz-Proben die Aktivierungsparameter über den Arrhenius-Ansatz berechnet. Aus der Steigung der Geraden ergaben sich zwei Aktivierungsenergien von 92.36 kJ/mol für die Dammarharzprobe (innen) und 82.72 kJ/mol für die Dammarharzprobe (aussen). Die Ergebnisse entsprechen zwar den berechneten Verhältnissen der modellfreien Kinetik zwischen Aussen- und Innenbereich, vor allem aber die Friedman-Analyse zeigt, dass es bei dieser Zerfallsreaktion keine konstante Aktivierungsenergie gibt.

6.2.2 Lebensdauerprognostik

Mit den gewonnenen kinetischen Daten aus der Friedman-Analyse, können über die AKTS-Software verschiedene Voraussagen zum thermischen Verhalten des entsprechenden Materials gemacht werden (s. Abb. 114).

Zur Auswahl stehen isotherme und nichtisotherme Profile, die einzeln oder in modularer Kombination verknüpft und den realen Bedingungen angepasst werden können. Bei den nichtisothermen Simulationen können die Starttemperatur und die Heizrate frei gewählt werden. So ist es möglich, die Daten der experimentellen Heizraten durch simulierte Daten zu ergänzen. Folgende Temperaturprofile stehen bei der Simulation zur Verfügung:

- isotherm
- nicht-isotherm
- schrittweise Temperaturschwankungen
- periodische Temperaturschwankungen
- schnelle Temperaturerhöhung
- atmosphärische Temperaturbedingungen (Klimazonen)
- angepasste Temperaturverläufe etc.

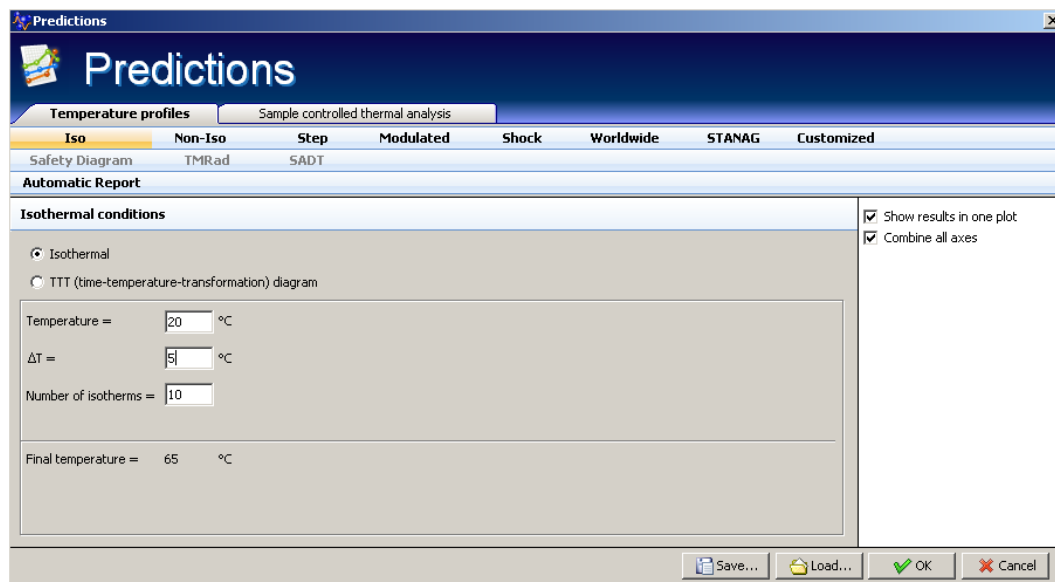


Abb. 114: Screenshot des 'Predictions' Tab mit Ansicht der Einstellungen für isotherme Prognosen.

Abb. 115 zeigt beispielhaft den simulierten Reaktionsfortschritt und die Reaktionsgeschwindigkeit einer nichtisothermen Vorhersage.

Die Simulation zeigt den typischen Reaktionsverlauf einer Dammarharzprobe aus dem Aussenbereich bei einer Starttemperatur von 30 °C und einer simulierten Aufheizrate von 0.5 K/min in N₂-Atmosphäre.

Der Reaktionsfortschritt bezieht sich hier wieder auf die Terminierungsreaktionen, die nach ca. 250 min abgeschlossen sind.

Bei isothermen Profilen lassen sich neben der Starttemperatur die Anzahl der Isothermen und die Temperaturänderungen vorgeben. Die Resultate zeigen den Reaktionsfortschritt der einzelnen isothermen Temperaturen. Abb. 116 zeigt zehn simulierte Isothermen einer Dammarharzprobe aus dem Innenbereich in N₂-Atmosphäre bei Temperaturen von 30 - 75 °C.

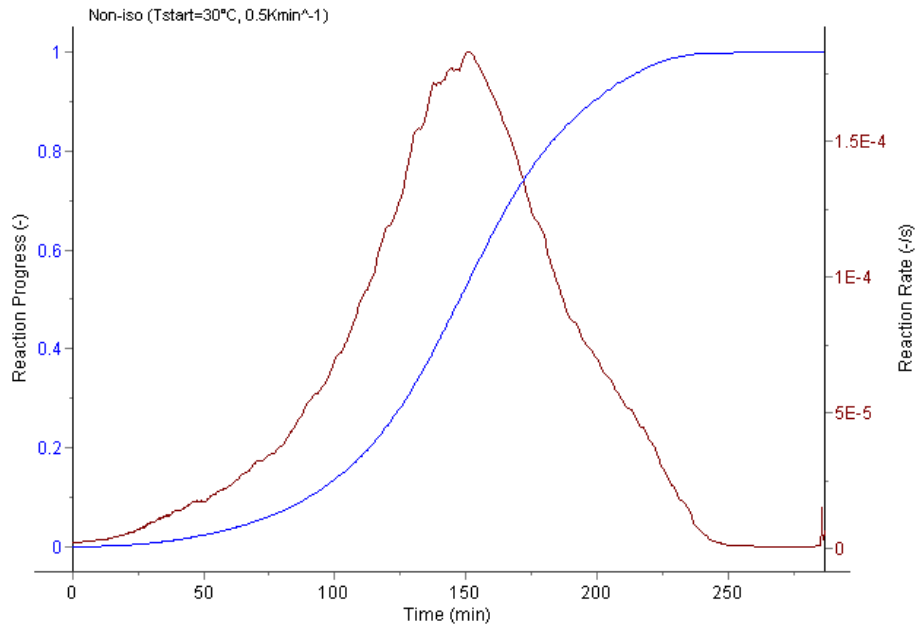


Abb. 115: Berechneter Reaktionsfortschritt und -geschwindigkeit als Funktion der Zeit unter nicht-Isothermen Bedingungen für Dammar (aussen) bei N_2 -Atmosphäre.

Wenn die Prognosen korrekt sind, ist nach 15 Tagen und einer isothermen Temperatur von $50^\circ C$ der Umsatz von ca. 70 % erreicht.

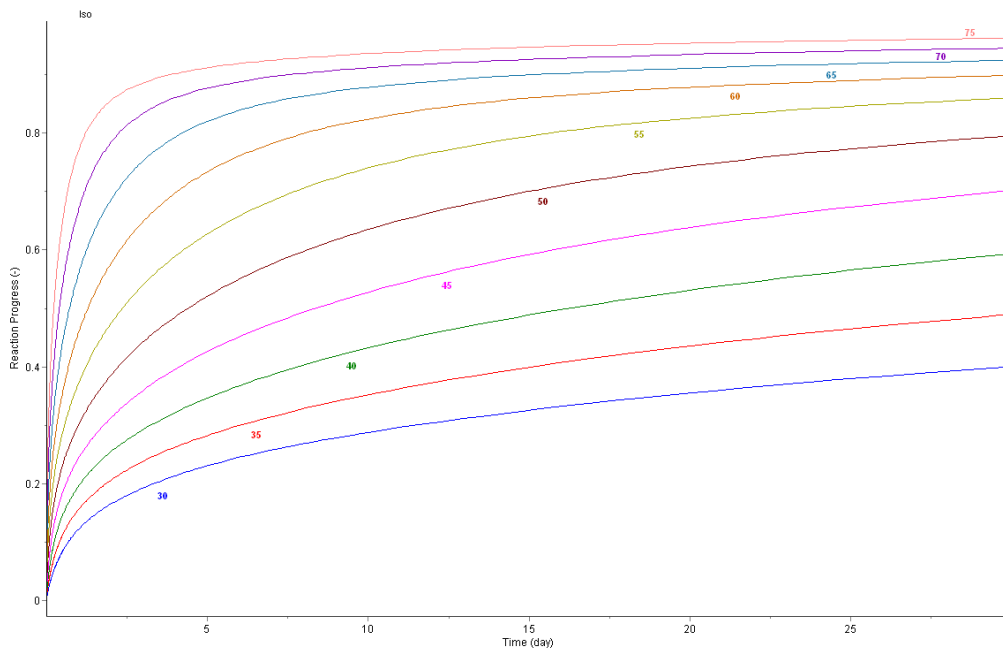


Abb. 116: Simulierte Isothermen einer Dammarharzprobe aus dem Innenbereich bei N_2 -Atmosphäre.

Im Vergleich dazu, sind in Abb. 117 die Isothermen der gleichen Probe bei O_2 -Atmosphäre dargestellt. Wie zu erwarten, reichen hier tiefere Temperaturen aus, um z.B. vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. -umsätze zu simulieren.

Hier ist der gleiche Umsatz bei gleicher Temperatur schon nach ca. 8 Tagen erreicht. Ein direkter Vergleich ist aber nicht möglich, da die Kinetik der Reaktion Initiierungs- und Terminierungsschritte mit einbezieht.

Gut zu erkennen ist jedoch der Unterschied beim Start der Reaktion. Während in N_2 -Atmosphäre die Reaktion direkt startet, ist bei O_2 -Atmosphäre eine Art Induktionsperiode zu beobachten.

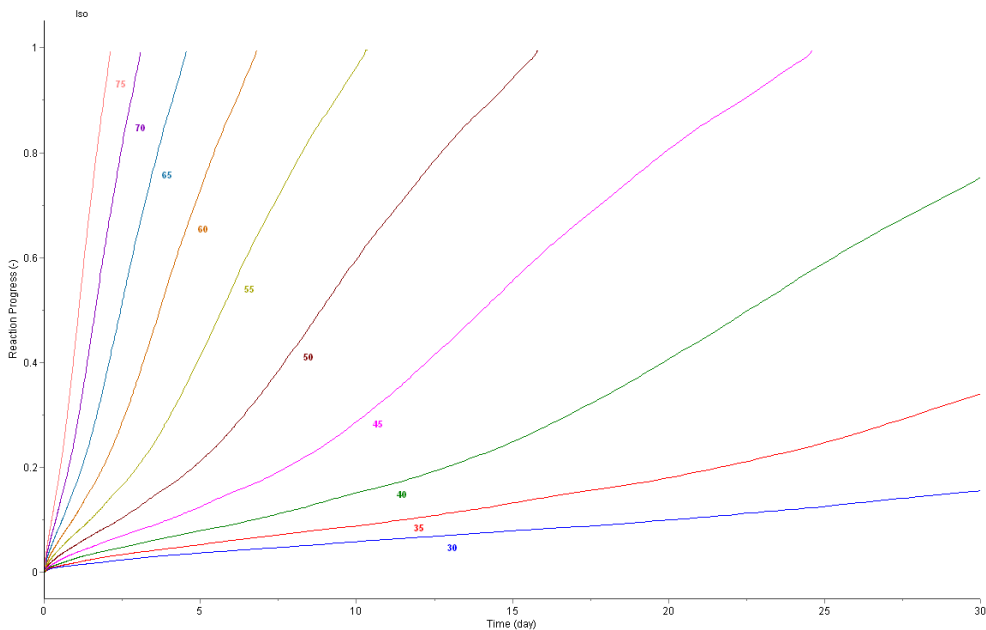


Abb. 117: Simulierte Isothermen einer Dammarharzprobe aus dem Innenbereich in O₂-Atmosphäre.

Um eine Prognose für Realbedingungen zu erstellen, wurden Dammarharz-Proben aus dem Innenbereich der Harzknolle mit insgesamt acht Heizraten von 0.47-8.47 K/min in N₂/O₂-Atmosphäre gemessen. Um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, muss sichergestellt werden, dass die Basislinie immer im Bereich der gleichen Umsätze gelegt wird. Dieser Wert wird in der Software als 'Integration' angezeigt und sollte $\pm 10\%$ nicht überschreiten.

Bei CL-Messungen wird hierzu das CL-Maximum bei der höchsten Heizrate als Referenzwert genommen und entsprechend bei kleineren Heizraten angepasst.

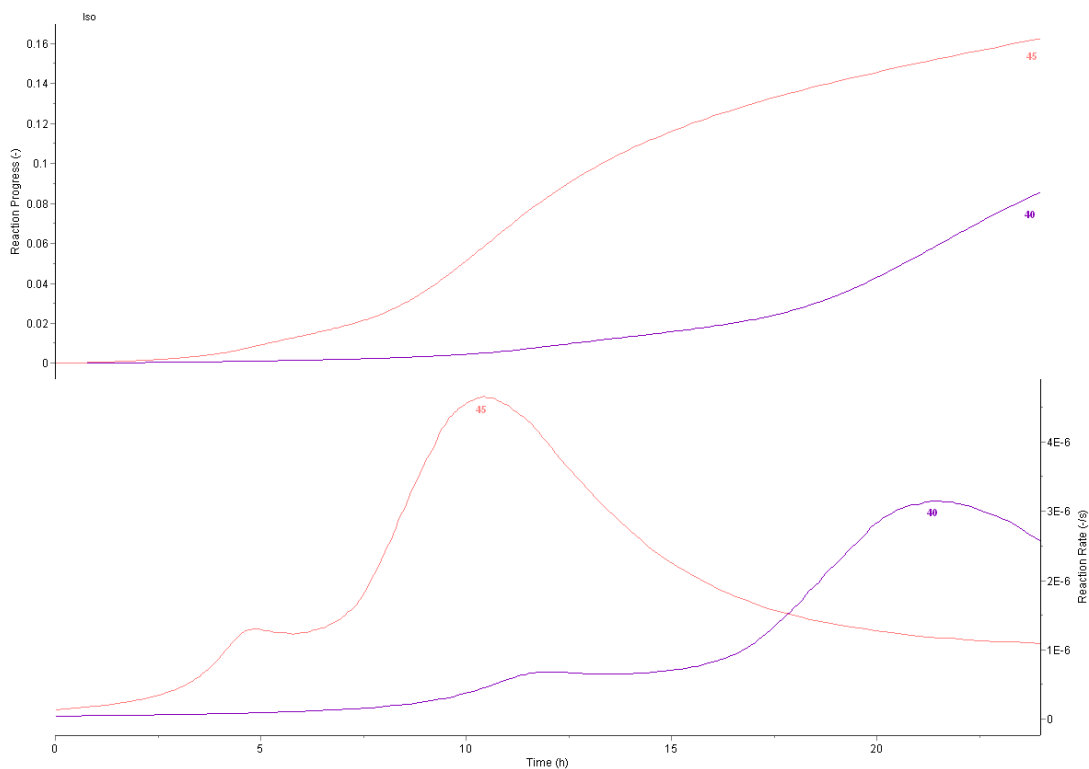


Abb. 118: Berechnete Reaktionsgeschwindigkeit (unten) und Reaktionsfortschritt (oben) einer Dammarharz-Probe in O₂/N₂-Atmosphäre bei isothermen Temperaturbedingungen (40 und 45 °C) als Funktion der Zeit.

Abb. 118 zeigt eine Prognose bei isothermen Bedingungen bei 40 bzw. 45 °C. Da die Probe als Pulverprobe gemessen wurde, zeigen sich im unteren Bild der Reaktionsgeschwindigkeit die typischen Stufen im CL-Signal.

Erstaunlich ist der Drift der prognostizierten Maxima der CL-Emissionen, der über 10 h liegt. Im oberen Bereich der Abb. 118 ist der Reaktionsfortschritt dargestellt. Hier ist nach 25 h bei 40 °C ca. 8 % und bei 45 °C ca. 16% der Reaktion umgesetzt.

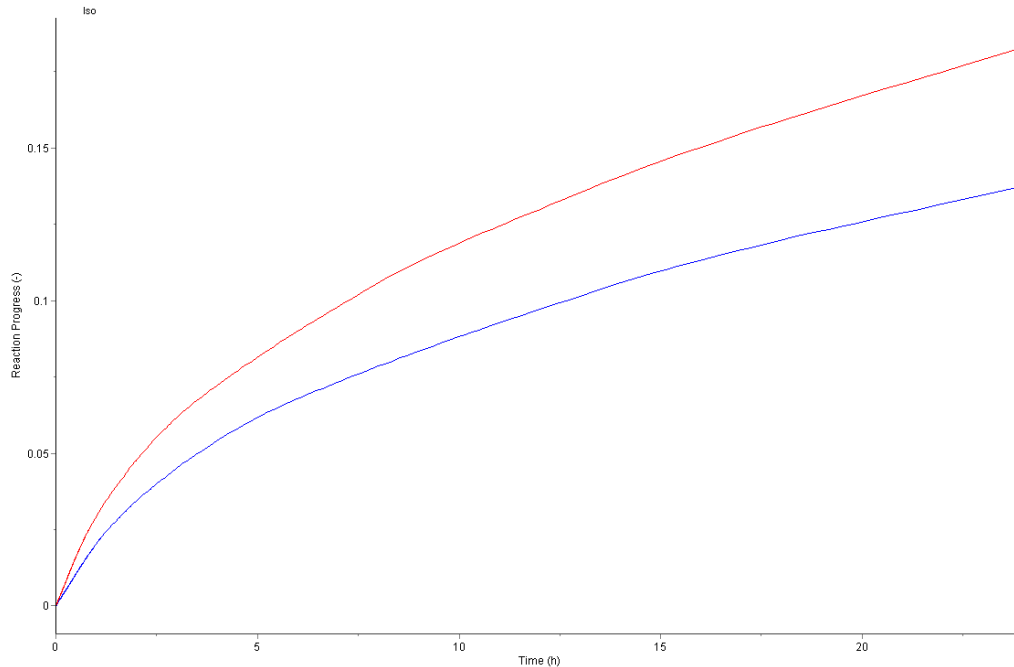


Abb. 119: Simulierte Isothermen bei 40 und 45 °C einer Dammarharz-Probe (aussen) in N₂-Atmosphäre.

Im Vergleich dazu sind in Abb. 119 zwei Isothermen bei 40 und 45 °C einer Dammarharz-Probe aus dem Aussenbereich in N₂-Atmosphäre dargestellt. Der Umsatzgrad bei 45 °C nach 25 h beträgt hier fast 20 % und ist damit sehr ähnlich. Allerdings bezieht er sich hier ausschliesslich auf Terminierungsreaktionen.

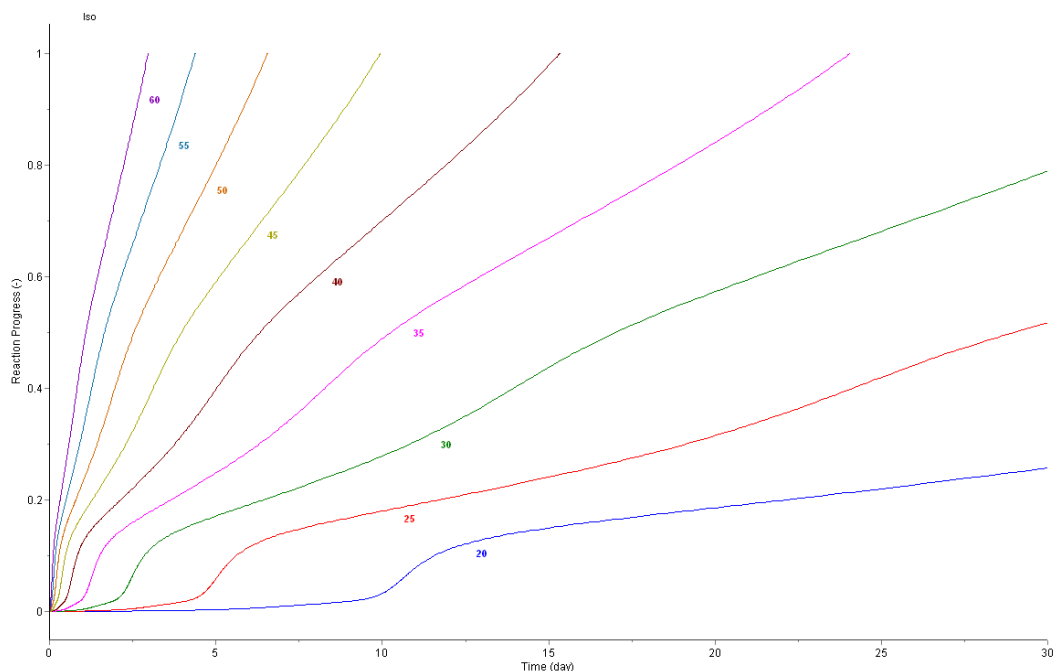


Abb. 120: Simulierte Isothermen in 5 °C Schritten einer Dammarharz-Probe (innen) in N₂/O₂-Atmosphäre.

Erhöht man das Zeitintervall auf 30 Tage, so zeigt sich in Abb. 120, dass bei 40 °C und einer Zeit von 15 Tagen der Umsatz der Reaktion 100 % beträgt. Gut zu erkennen, sind bei niedrigen Temperaturen die Induktionsperioden, die die Startreaktion zeitlich hinauszögern.

Bei der Prognose 'Worldwide' können bei der AKTS-Software reale Temperaturzyklen in unterschiedlichen Klimazonen simuliert werden. So kann beispielsweise der Reaktionsfortschritt bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit für ein Material in Zürich und Miami verglichen werden.

Abb. 121 zeigt die Prognose für diese beiden klimatischen Bedingungen. Dabei sind im unteren Bereich der Abbildung die täglichen minimalen und maximalen Temperaturwerte für Miami und Zürich dargestellt.

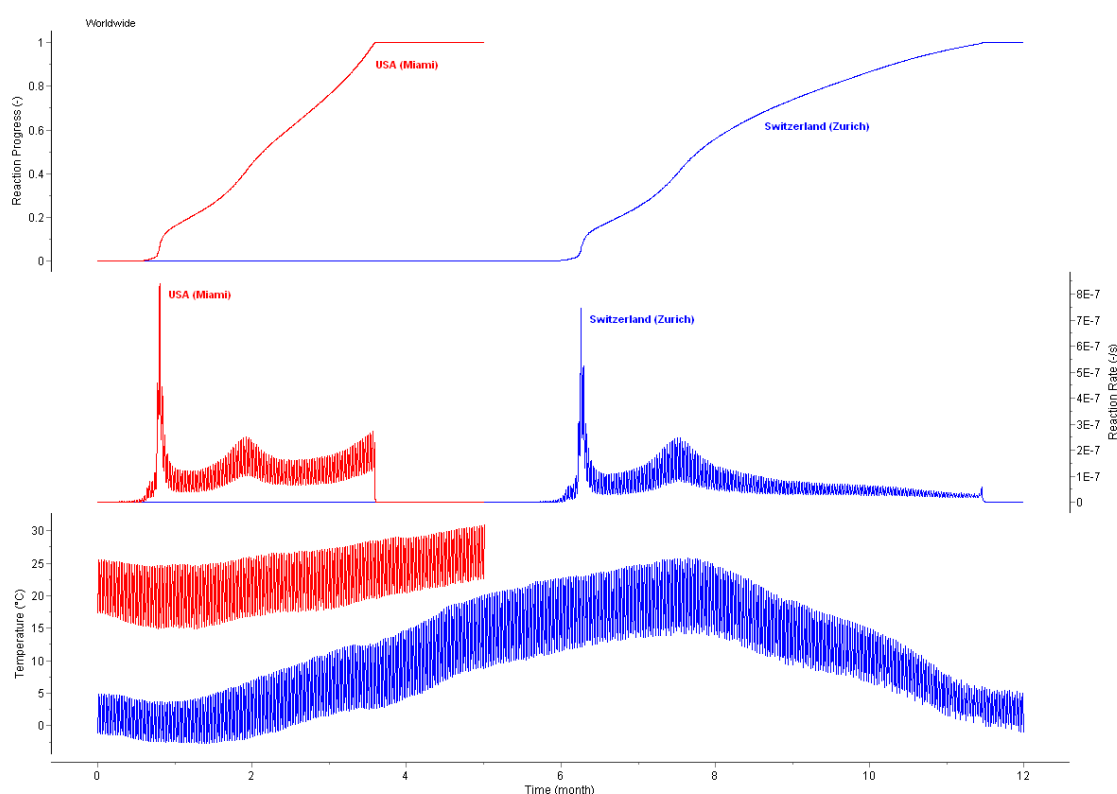


Abb. 121: Prognose der Reaktionsgeschwindigkeit und -fortschritt bei realen atmosphärischen Temperaturbedingungen im Vergleich zwischen den USA (Miami) und der Schweiz (Zürich) für eine Dammarharz-Probe bei O_2/N_2 -Atmosphäre.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsfortschritt sind im mittleren und oberen Bereich dargestellt. Die Temperaturbedingungen in Miami führen bei dieser Prognose dazu, dass etwa nach 6 Monaten die Materialprobe zu 100 % umgesetzt ist, in Zürich dagegen erst nach 12 Monaten.

Gerade bei diesen Prognosen, werden die Einschränkungen solcher Simulationen recht deutlich. Zum einen werden hier lediglich Temperatureinflüsse berücksichtigt, das heisst Licht, natürliche Medien, wie Luft und Feuchtigkeit, Umwelteinflüsse, biologische Medien oder auch mechanische Belastungen werden nicht in Bezug gesetzt.

Zum anderen sind Prognosen von Reaktionsverläufen bei realen Umgebungstemperaturen sehr schwierig, da die Reaktionsraten in diesem Bereich meist sehr niedrig sind und die Menge an experimentellen Daten limitiert ist. Zudem basiert die kinetische Analyse auf der Interpretation von Daten, die bei erhöhten Temperaturen gewonnen wurden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Verhältnis zwischen der experimentellen Zeit und der prognostizierten Zeit. Um diese Simulationen realistisch und verlässlich einschätzen zu können, sollte dieses Verhältnis ausgeglichen sein.

Aus diesem Grund geben solche Abschätzungen nur eine grundsätzliche Tendenz wieder, die natürlich nur so gut ist, wie die zuvor experimentell ermittelten Daten.

Auf der anderen Seite, wird das grosse Potential der erhobenen Daten sowie die Anwendung reaktionskinetischer Modelle zur Simulation deutlich.

6.3 Bedeutung für die Konservierungsforschung

Ziel dieser Arbeit war - neben der Validierung des CL-Messgeräts mit einfachen Modellsystemen und dem Vergleich der Methode mit weiteren analytischen Verfahren - vor allem die Übertragung auf komplexe und nicht normierte Systeme aus der Konservierungsforschung.

Häufig adaptiert die Konservierungsforschung etablierte Methoden aus anderen wissenschaftlichen Disziplinen. Dies hat sich vielfach bewährt und ist zielführend, solange es sich um vergleichbare Bedürfnisse handelt, wie z.B. im Forschungsbereich der Materialanalytik.

Allerdings tun sich Unterschiede zu anderen Wissenschaften auf, wenn es beispielsweise um die Charakterisierung von Materialien in situ, also am Kunstwerk selbst geht und um dort einzusetzende Konservierungsmaterialien. Denn je fachspezifischer die Fragestellungen werden, um so klarer treten auch fachspezifische Defizite oder Desiderate zutage.

Die komplexe Frage nach dem ursprünglichen Zustand und nach dem Erhaltungszustand eines Materials nach einer bestimmten Degradationszeit ist hier nicht leicht zu beantworten. Dabei handelt es sich meist um sehr komplexe Zerfallsreaktionen von Materialien, die zudem in aller Regel keine normierte Zusammensetzung aufweisen.

Die Durchführung von simulierten Alterungsversuchen ist sicherlich eine zweckmässige Methode, um zentrale Erkenntnisse über das Alterungsverhalten von Materialien zu erhalten.

Der Bereich der Thermoanalytik bietet nun Adaptionmöglichkeiten für ganz spezifische Fragestellungen der Konservierungswissenschaft.

Dort gibt es Verfahren, um Materialien nach ihrem sogenannten 'Current State' zu positionieren oder in Hinsicht auf ihre Lebensdauer einzuordnen. Die Verfahren, die hier heute zur Anwendung kommen, sind erprobt und in wissenschaftlichem Sinne zuverlässig. Allerdings ist häufig die Aussage zur Materialeigenschaft, die mit dem thermo-oxidativen Reaktionsprozess zusammenhängt, nicht aussagekräftig genug.

Hier setzt die Chemilumineszenz an, die direkt mit dem Oxidationsverhalten organischer Substanzen zusammenhängt. In inerter Atmosphäre können so Oxidationsgrad bzw. -zustand quantifiziert werden.

In oxidativer Atmosphäre kann hingegen das Oxidationsverhalten bzw. die Oxidationsstabilität gegenüber thermisch initiierten Reaktionen charakterisiert werden.

Die Kombination erlaubt beispielsweise die quantitative Bewertung von durchgeführten Stabilisierungsmassnahmen nach simulierten Alterungskampagnen.

Diese Möglichkeiten der systematischeren Charakterisierung entsprechen in idealer Weise einigen spezifischen Anforderungen der Konservierungsforschung und dürften bisherige Lücken hinsichtlich Untersuchungen und Messroutine schliessen.

Zusammenfassend ergeben sich daraus folgende Erkenntnisse zur Anwendung und Weiterentwicklung der Methode wie auch der erforderlichen Geräte:

CL-Analysegerät

Das CL-Messgerät steht seit 2009 im Kunsttechnologischen Labor des Fachbereichs und wird zur Untersuchung organischer Materialien eingesetzt. Das Gerät wurde im Laufe der Zeit um mehrere Baukomponenten weiterentwickelt und verbessert. Auch im Dauereinsatz haben sich die Hardware-Komponenten bestens bewährt.

Bei den Untersuchungen kann die CL-Intensität bei variablen Temperaturprofilen dokumentiert und in ihre Lichtbestandteile mit einem Spektrometer-Modul aufgelöst werden. Die eingesetzten Filter allerdings haben sich als nicht optimal herausgestellt. Hier sollten erneut Versuche mit verschiedenen Band- und Langpass-Filtern unternommen werden.

Um den Einfluss atmosphärischer Feuchtigkeit auf Zerfallsreaktionen untersuchen zu können, ist eine Konditionierung der Reaktionsgase mit Hilfe eines Befeuchtungs-Moduls notwendig. Aus diesen Modifikationen ergibt sich die Möglichkeit, ein Analysegerät entsprechend den Bedürfnissen der Konservierungsforschung, die vor allem realitätsbezogene experimentelle Bedingungen beansprucht, weiterzuentwickeln.

Die Arbeit konnte hier in Bezug auf ein methodisches Vorgehen, vor allem bei der Optimierung der Proben-Applikation einen entscheidenden Beitrag leisten, um die Etablierung des Verfahrens in der Konservierungsforschung auszubauen.

Einsatzmöglichkeiten

Da das CL-Analysegerät der Charakterisierung des Oxidationsverhaltens organischer Substanzen dient, kann es in vielen Bereichen der Konservierungsforschung gleichermaßen eingesetzt werden.

Bei der Untersuchung cellulotischer Materialien wie Papier, Holz oder auch Bastfasern, konnte die CL Informationen zum Oxidationsgrad der Materialien liefern. So wurden z.B. mittels CL verfestigte Papierproben vor und nach einem Massenentsäuerungsverfahren untersucht (Forschungsprojekt: Buder/Wuelfert 2009).

Im Bereich der Konservierungshilfsstoffe liegt der Nutzen in der quantitativen Bewertung von Stabilität und Lebensdauer der unterschiedlichsten Materialien, wie Kunststoffe, Harze oder auch Wachse. Hier zeigt sich ein entscheidender Einsatzbereich in Bezug auf Stabilisierungsmassnahmen.

Die Arbeit hat gezeigt, dass die CL die Wirkungsweise von Stabilisator-Formulierungen effizient prüfen kann, bevor beispielsweise aufwendige Feldversuche durchgeführt werden. Diese können in idealer Weise mit Hilfe der CL begleitet und quantifiziert werden.

Innerhalb der Arbeit konnten Naturharzformulierungen von Dammarharz auf die Möglichkeit einer Stabilisierung hin geprüft werden. Dabei konnten Ergebnisse und Empfehlungen aus der Fachliteratur mit Hilfe der CL analytisch bestätigt werden. Somit eröffnet die CL eine ganze Reihe von Möglichkeiten, die es erlauben, kurative Massnahmen an Kunst und Kulturgut in Hinsicht auf ihre Wirksamkeit zu optimieren.

Die Methode eignet sich aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit insbesondere zur Charakterisierung von Kleinstmengen bis hinunter auf > 0.1 mg.

Mit der AKTS-Software sind Berechnungen von Aktivierungsparametern der untersuchten Materialien möglich. Diese können Hinweise auf Reaktionsmechanismen und auf die Kinetik der Oxidationsreaktionen liefern. Zudem sind über modellfreie kinetische Berechnungen Prognosen zu Lebensdauererwartungen möglich.

Einschränkungen ergeben sich aber aus der Komplexität selbst. Die bekannten Zweipunkt-Messungen, das heisst die Messung einer Eigenschaft vor und nach der simulierten Alterung, ist höchstens dann sinnvoll, wenn gleichartige Materialien mit simultan ablaufenden Degradationsphasen verglichen werden sollen.

Gleiche Simulationszeit bedeutet bei unterschiedlichen Proben und unterschiedlichen Reaktionen unterschiedliche Aktivierungsparameter, also auch einen unterschiedlich simulierten Zeitraum.

In diesem Zusammenhang müssen auch künftige Untersuchungen zeigen, welchen Einfluss beispielsweise unterschiedliche Formulierungen eines Materials auf z.B. die Quantenausbeute der CL haben.

Aktivierungsparameter und Lebensdauerprognosen

Mit den ermittelten Daten aus den CL-Messungen konnten neben der Interpretation der Signal-Charakteristika, noch weitere reaktionskinetische Aussagen getroffen werden.

Werden die einzelnen CL-Messungen für beispielsweise ein und das selbe Material bei unterschiedlichen Heizraten wiederholt, können Reaktionsraten, Reaktionsgeschwindigkeiten oder auch Aktivierungsenergien modellhaft oder modellfrei berechnet werden.

Die Arbeit konnte zeigen, dass die Daten aus den CL-Messungen qualifiziert für isokonversionelle Analysen eingesetzt werden können, um zum einen Aktivierungsparameter berechnen und zum anderen Prognosen bei unterschiedlichen Temperaturprofilen abgeben zu können.

Die berechneten Aktivierungsenergien durch die isokonversionelle Analyse sind vom Reaktionsfortschritt abhängig; so zeigt sich bei den Dammarharz-Proben über den Reaktionsverlauf eine sich ändernde Aktivierungsenergie. Durch den Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung und den geltenden Annahmen, wird die Sinnhaftigkeit modellfreier Kinetik bei komplexen Zerfallsreaktionen deutlich.

Die chemische Plausibilität basiert dann auf der Grundlage, dass die ermittelten Werte für z.B. Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen in Größenordnungen liegen, die tatsächlich auftreten können und damit realistisch erscheinen.

Die Ergebnisse solcher Simulationen können wichtige Hinweise geben, sind aber auf ihre Wahrscheinlichkeit hin immer abzusichern.

Bei den erstellten Prognosen muss immer die Frage nach der Verhältnismässigkeit zwischen experimentellem Versuch und Extrapolation, also der Bestimmung eines Verhaltens über den gesicherten Bereich hinaus, kritisch hinterfragt werden.

Dennoch sind solche Simulationen wichtig und können das Verständnis zwischen Material und Umgebung ergänzen und so Konservierungs- und Restaurierungsmassnahmen optimal unterstützen.

Grundsätzlich konnte in der Arbeit gezeigt werden, dass die Methode der Chemilumineszenz enormes Potential innerhalb der Konservierungsforschung hat. Bei der Frage nach der richtigen Anwendung bzw. dem Einsatz der Methode konnte die Arbeit einige Vorschläge machen, die einen schärferen Blick auf die Oxidationsstabilität von z.B. Dammarharz erlauben.

Besonders bei der Forderung nach zeitlich simulierten Alterungstests, kann die Chemilumineszenz bei thermisch-oxidativen Reaktionen organischer Substanzen eine effiziente Alternative zu anderen Methoden bieten.

Bibliografie

Literatur

Abrusci, C., Marquina, D., Santos, A., Del Amo, A., Corrales, T., Catalina, F. (2007). *A Chemiluminescence Study on Degradation of Gelatine. Biodegradation by Bacteria and Fungi isolated from Cinematographic Films*. In: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 185, Issue 2-3, S. 188-197.

Adam, W., Baader, W. J. (1984). *1,2-Dioxetan: Synthese, Charakterisierung, Stabilität und Chemilumineszenz*. In: Angewandte Chemie, Vol. 96, Issue 2, S. 156-157.

Affolter, S. (2000). *Langzeitverhalten von Thermoplasten*. NTB Interstaatliche Hochschule für Technik, Buchs.

Onlinefassung: [02.02.2016]

URL: http://www.ntb.ch/fileadmin/Institute/MNT/pdf/NTB_MNT_Polymerics_Alterung_SA.pdf

AKTS-Webinar (2012). *Advanced Kinetics-Based Simulation Method Thermokinetic, Thermal Aging and Safety*. AKTS AG, Siders.

Onlinefassung: [02.02.2016]

URL: <http://www.akts.com/>

Albrecht, S., Brandl, H., Adam, W. (1990). *Chemilumineszenz-Reaktionen*. In: Chemie in unserer Zeit, Vol. 24, Issue 5, S. 227-238.

Ashby, G.E. (1961). *Oxyluminescence from Polypropylene*. In: Journal of Polymer Science, Vol. 50, S. 99-106.

ASTM-E698-11 (2011). *Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method*. ASTM Standards and Test Methods, ASTM International, West Conshohocken.

Bansa, H., Hofer, H. H. (1984). *Die Aussagekraft einer künstlichen Alterung von Papier für Prognosen über seine zukünftige Benutzbarkeit*. In: Restaurator, International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, Vol. 6, Issue 1-2, S. 21-60.

Belyakov, V. A., Vasil'ev, R. F., Fedorova, G. F. (2004). *Kinetics of Oxyluminescence and its use in the Analysis of Antioxidants*. In: Kinetics and Catalysis, Vol. 45, Issue 3, S. 329-336.

Bennett, J. E., Summers, R. (1973). *Electron Spin Resonance Spectra of Secondary Alkylperoxy Radicals*. In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, Vol. 69, S. 1043-1049.

Berger, G., (1994). *Neue Malmittel und Firnisse*. In: Restauero, Zeitschrift für Konservierung und Restaurierung, Georg D. W. Callwey GmbH & Co., München, Vol. 4, S. 248-254.

Besse, J., Zongo, M. (2010). *Stabilitätsuntersuchung von Fischölen mittels HP-DSC*. In: UserCom, Informationen für Anwender von Mettler Toledo Thermoanalysen, Vol. 32, Issue 2, Mettler Toledo Schwerzenbach.

Bieleman, J. (1998). *Lackadditive*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Billingham, N. C., Grigg, M. N. (2004). *The Kinetic Order of Decomposition of Polymer Hydroperoxides assessed by Chemiluminescence*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, Issue 3, S. 441-451.

Billingham, N. C., Then, E. T. H., Kron, A. (1997). *Chemiluminescence from Peroxides in Polypropylene. Part II: Luminescence and Kinetics of Peroxide Decomposition*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 55, Issue 3, S. 339-346.

Billingham, N. C., Then, E. T. H., Gijsman P. (1991). *Chemiluminescence from Peroxides in Polypropylene. Part I: Relation of Luminescence to Peroxide Content*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 42, Issue 3, S. 263-277.

Billingham, N. C., George, G. A. (1990). *Chemiluminescence from Oxidation of Polypropylene: Some Comments on a Kinetic Approach*. In: Journal of Polymer Science, Vol. 28, Issue 3, S. 257-265.

Billingham, N. C., O'Keefe, E. S., Eion, S. Then, E. T. H. (1988). *Chemiluminescence from Oxidation of Polypropylene*. In: Polymeric Materials Science and Engineering., Vol. 58, S. 431-435.

Bohn, M. A., Käser, F. (2008a). *Decomposition in HTPB Bonded HMX Followed by Heat Generation Rate and Chemiluminescence*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 96, Issue 3, S. 687-695.

Bohn, M. A., Käser, F. (2008b). *Correlation of Characteristic Data between Heat Generation Rate Curves and Chemiluminescence Curves of a High Explosive Charge*. Proceedings of the 6th International Heat Flow Calorimetry Symposium on Energetic Materials, Fraunhofer ICT, Pfinztal-Berghausen.

Boon, J. J., Rainford, D. (1994). *The Mass Spectrometric Identification of Natural Resins and Their Degradation Products In and On Paintings*. In: Varnishes - Authenticity and Permanence. Canadian Conservation Institute, Ottawa.

Bourdeau, J. (1994). *Using UV Absorbers in Acrylic Top Coats as a Remedial Treatment for Dammar Varnishes Containing Irganox 565*. In: Varnishes - Authenticity and Permanence. Canadian Conservation Institute, Ottawa.

Breitmaier, E. (2007). *Chemilumineszenz*. Eröffnungsvortrag am Chemie-Symposium zu Ehren von Ernst Bayer, Tübingen.

Breitmaier, E. (1999). *Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*. Teubner-Studienbücher: Chemie, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig.

Brown, M. E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A. A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H. L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H. O., Li, C.-R., Tang, T. B., Roduit, B., Malek, J., Mitsuhashi, T. (2000). *Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-data, Methods and Results*. In: Thermochimica Acta, Vol. 355, Issues 1-2, S. 125-143.

Buder, A. (2015). *Fisch, Fliege und Skorpion oder der Traum von künstlicher Alterung*. In: Restauero, Zeitschrift für Konservierung und Restaurierung, Georg D. W. Callwey GmbH & Co., München, Vol. 4, S. 34-37.

Buder, A. (2010). *Was kommt nach Arrhenius? Kinetische Simulation von Degradationsreaktionen bei Standardbedingungen*. In: Researchgate.net
DOI: 10.13140/RG.2.1.2553.7366

Buder, A. (2008). *Dammar Resin Degradation Revisited*. In: *Chimia*, International Journal for Chemistry, Volume 62, Issue 11, S. 913-917.

Budrugaec, P., Cucos, A., Miu, L. (2011). *The Use of Thermal Analysis Methods for Authentication and Conservation State Determination of Historical and/or Cultural Objects Manufactured from Leather*. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 104, Issue 2, S. 439-450.

Burmester, A. (1992). *Investigation of Paint Media by Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 37, Issue 2, S. 73-81.

Burnham, A. K. (2000). *Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project - Multi-thermal-history Model-fitting Methods and their Relation to Isoconversional Methods*. In: *Thermochimica Acta*, Vol. 355, Issues 1-2, S. 165-170.

Celina, M. C. (2013). *A Review of Polymer Oxidation and its Relationship with Materials Performance and Lifetime Prediction*. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, Issue 12, S. 2419-2429.

Celina, M. C., Trujillo, A. B., Gillen, K. T., Minier, L. M. (2006). *Chemiluminescence as a Condition Monitoring Method for thermal Aging and Lifetime Prediction of an HTPB Elastomer*. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, Issue 10, S. 2365-2374.

Celina, M. C., George, G. A. (1993). *A heterogeneous Model for the Thermal Oxidation of Solid Polypropylene from Chemiluminescence Analysis*. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 40, Issue 1, S. 323-335.

Ciabach, J. (1998). *Modern Varnishes - Aging and Possibility of Stabilization*. In: *Firnis: Material - Ästhetik - Geschichte*, Internationales Kolloquium 15.-17. Juni 1998, AdR Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren, S. 105-108.

Cortolano, F. P. (1993). *Antioxidants and UV Stabilizers: A Summary of their Utilization in PVC*. In: *Journal of Vinyl Technology*, Vol. 15, Issue 2, S. 69-75.

Daniels, V. (1984). *The Russel Effect: A Review of its Possible Uses in Conservation and the Scientific Examination of Materials*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 29, Issue 2, S. 57-62.

De la Rie, E. R. (2011). *The Properties of Resins Used for Varnishing and Retouching of Paintings*.

Onlinefassung: [15.04.2014]

URL: http://ge-iic.com/files/Cursos/R_de_la_Rie_The_Properties_of_Resins_Used_forVarnishing_and_Retouching_of_Paintings_Parte1.pdf

De la Rie, E. R. (1998). *Polymer Additives for Synthetic Low-Molecular-Weight Varnishes*. *Firnis: Material - Ästhetik - Geschichte*, Internationales Kolloquium 15.-17. Juni 1998, AdR Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren, S. 142-151.

De la Rie, E. R. (1988a). *Stable Varnishes for old Master Paintings*. Dissertationsschrift, Universität Amsterdam.

De la Rie, E. R. (1988b). *Photochemical and Thermal Degradation of Films of Dammar Resin*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 33, Issue 2, S. 53-70.

De la Rie, E. R. (1988c). *Polymer Stabilizers. A Survey with Reference to Possible Applications in the Conservation Field*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 33, Issue 1, S. 9-22.

De la Rie, E. R. (1988d). *An Evaluation of Irganox 565 AS as a Stabilizer for Dammar Picture Varnishes*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 33, Issue 3, S. 109-114.

De la Rie, E. R. (1987). *The Influence of Varnishes on the Appearance of Paintings*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 32, Issue 1, S. 1-13.

De la Rie, E. R., Quillen Lomax, S., Palmer, M., Maines, C. A. (2002). *An Investigation of the Photochemical Stability of Films of the Urea-Aldehyde Resins Laropal® A81 and Laropal® A101*. Preprints of the 13rd Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22-27 September 2002, ICOM Committee for Conservation London, Vol. II, S. 881-887.

De la Rie, E. R., McGlinchey, C. W. (1990). *The Effect of a Hindered Amine Light Stabilizer on the Aging of Dammar and Mastic Varnish in an Environment free of Ultraviolet Light*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 35, Issue 1, S. 160-164.

De la Rie, E. R., McGlinchey, C. W. (1989). *Stabilized Dammar Picture Varnish*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 34, Issue 3, S. 137-146.

Denisov, E. T. (1990). *A Theoretical Approach to the Optimisation of Antioxidant Action*. In: Scott, G. (Ed.), *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation*, Springer Verlag Berlin, S. 1-22.

Denk, O., Schnabel, W. (1982). *Über die oxidative Hauptkettenspaltung einiger Nukleinsäuren - Pulsradiolytische Untersuchungen*. In: *Zeitschrift für Naturforschung*, Vol. 37, S. 405-412.

Derrick, M. R., Doehne, E. F., Parker, A. E., Stulik, D. (1994). *Some New Analytical Techniques for Use in Conservation*. In: *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 33, Issue 2, S. 171-184.

Dietemann, P. (2004). *Studying the Aging of Natural Resin Varnishes - Application of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) and Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (GALDI-MS) to the Problem*.

Onlinefassung: [15.04.2014]

URL: <http://www.eu-artech.org/>

Dietemann, P. (2003). *Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Paintings. The Aging of Triterpenoid Resins and Varnishes*. Dissertationsschrift ETH Nr. 15224, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.

Onlinefassung: [12.06.2017]

URL: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:26807/eth-26807-02.pdf>

Dietemann, P. (1999). *Untersuchungen zur Alterung und Vergilbung von Dammar- und Mastixfirnissen*. Diplomarbeit, Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.

Dietemann, P., Higgitt, C., Kälin, M., Edelmann, M. J., Knochenmuss, R., Zenobi, R. (2009). *Aging and Yellowing of Triterpenoid Resin Varnishes - Influence of Aging Conditions and Resin Composition*. In: Journal of Cultural Heritage, Vol. 10, S. 30-40.

Dietemann, P., Edelmann, M. J., Meisterhaus, C., Pfeiffer, C., Zumbühl, S., Knochenmuss, R., Zenobi, R. (2000). *Artificial Photoaging of Triterpenes Studied by Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. In: Helvetica Chimica Acta, Vol. 83, S. 1766-1777.

DIN 51835-1:2013-09 (2013a). *Mineralölerzeugnisse - Teil 1: Bestimmung der Oxidationsstabilität von Ölen durch Messung der Chemilumineszenz*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 51835-2:2013-09 (2013b). *Mineralölerzeugnisse - Teil 2: Bestimmung der Oxidationsstabilität von Schmierfetten durch Messung der Chemilumineszenz*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN ISO 11357-6:2013-04 (2013). *Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT)*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 50035:2012-09 (2012). *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN EN ISO 9706:2010-02 (2010). *Information und Dokumentation - Papier für Schriftgut und Druckerzeugnisse - Voraussetzungen für die Alterungsbeständigkeit*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 32645:2008-11 (2008). *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

DIN 6738:2007-03 (2007). *Papier und Karton - Lebensdauer-Klassen*. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

Doerner, M. (2009). *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde*. 24. Auflage: Hrsg. Hoppe, T., Christophorus Verlag, Freiburg.

Dudler, V., Bolle, Th., Rytz, G. (1998). *Use of Chemiluminescence to the Study of Photostability of Automotive Coatings*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 60, Issue 2-3, S. 351-365.

Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München.

Emanuel, N. M., Buchachenko, A. L. (1987). *New Concepts in Polymer Science. Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization*. VNU Science Press BV Utrecht.

Fearon, P. K., Bigger, S. W., Billingham, N. C. (2004). *DSC combined with Chemiluminescence for Studying Polymer Oxidation*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 76, Issue 2, S. 75-83.

Fedorova, G. F., Trofimov, A. V., Vasil'ev, R. F., Veprintsev, T. L. (2007). *Peroxy-radical-mediated Chemiluminescence: Mechanistic Diversity and fundamentals for Antioxidant Assay*. In: Archive for Organic Chemistry ARKIVOC, Vol. 2007, Issue 8, S. 163-215.

Feller, R. L. (1994). *Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects*. Research in Conservation 4, The Getty Conservation Institute.
Onlinefassung: [02.02.2016]
http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/accelerated_aging.html

Flammersheim, H.-J., Weiss, D., Opfermann, J. R. (2004). *Investigation on the Thermal Decomposition of 1,2-Dioxetanes via DSC. Some Peculiarities Concerning the Sample Preparation*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 77, S. 883-892.

Fleming, I. (2012). *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Flynn, J. H., Wall, L. A. (1966). *A quick, direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data*. In: Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters, Vol. 4, Issue 5, S. 323-328.

Forsström, D., Kron, A., Mattson, B., Reitberger, T., Stenberg, B., Terselius, B. (1993). *Anwendung der Chemilumineszenz in der Kautschukforschung*. In: Gummi, Fasern, Kunststoffe (GAK), Vol. 46, Issue 9, S. 448-451.

Förster, T. (1982). *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Vandenhoeck und Ruprecht Göttingen.

Frick, A., Stern, C. (2013). *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München.

Friedman, H. L. (1964). *Kinetics of thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic*. In: Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia, Vol. 6, Issue 1, S. 183-195.

Gakkaishi, S. (1987). *Study of Autooxidation by Chemiluminescence*. In: Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 27, Issue 1, S. 15-20.

Garcia-Campana, A. M., Baeyens, W. R. G., Cuadros-Rodriguez, L., Ales Barrero, F., Bosque-Sendra, J. M., Gamiz-Gracia, L. (2002). *Potential of Chemiluminescence and Bioluminescence in Organic Analysis*. In: Current Organic Chemistry, Vol. 6, Issue 1, S. 1-20.

Geiger, H., Scheel, K. (1926). *Handbuch der Physik. Geschichte der Physik Vorlesungstechnik*. Band 1, Springer Verlag Berlin.

George, G. A. (1979). *An Oxyluminescence Investigation of the Auto-Oxidation of Nylon 66*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 1, Issue 3, S. 217-236.

Gerlach, D. (2009). *Geschichte der Mikroskopie*. Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main.

Gerson, F., Huber, W. (2003). *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Gerthsen, C. (2002). *Physik*. 21. Auflage, Springer Verlag, Berlin.

Ghaemy, M., George, G. A. (1993). *Hydroperoxide Formation and the Effect of Stabilisers on Integrated Chemiluminescence in the Early Stage of Polypropylene Photo-oxidation*. In: Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 2, Issue 1, S. 44-56.

Grattan, D. W., Bilz, M. (1991). *The Thermal Aging of Parylene and the Effect of Antioxidant*. In: Studies in Conservation, Vol. 36, Issue 1, S. 44-52.

Gromek, J. M., Derrick, M. R. (1993). *Photo-induced Chemiluminescence: A sensitive probe of oxidative Changes in organic Materials*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 39, Issue 2, S. 261-268.

Gundermann, K.- D. (1968). *Chemilumineszenz organischer Verbindungen*. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 11, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Gundermann, K.- D., McCapra, F. (1987). *Chemiluminescence in Organic Chemistry*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Habermehl, G., Hammann, P. E., Krebs, H. C. (2002). *Naturstoffchemie: Eine Einführung*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Höhne, G., Hemminger, W. F., Flammersheim, H.-J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Verlag Berlin.

Hummelen, J. C., Luider, T. M., Oudman, D., Koek, J. N., Wynberg, H. (1991). *1,2-Dioxetanes: Luminescent and Nonluminescent Decomposition, Chemistry and Potential Applications*. In: EPRINTS-BOOK-TITLE. University of Groningen, Stratingh Institute for Chemistry, S. 567-598.

Hummelen, J. C., Luider, T. M., Wynberg, H. (1987). *Functionalized Adamantylideneadamantane 1,2-Dioxetanes: Investigations on stable and inherently Chemiluminescent Compounds as a Tool for Clinical Analysis*. In: Pure and Applied Chemistry, Vol. 59, Issue 5, S. 639-650.

Ilie, S., Senetscu, R. (2009). *Polymeric Materials Review on Oxidation, Stabilization and Evaluation using CL and DSC Methods*. CERN-Technical-Note.

Onlinefassung: [13.04.2015]

URL: http://cds.cern.ch/record/1201650/files/Ilie_TE_Technical_Notes.pdf?version=1

IUPAC Recommendations (1996). *Definitions of Terms Relating to Degradation, Aging and Related Chemical Transformations of Polymers*. In: Pure and Applied Chemistry, Vol. 68, Issue 12, S. 2313-2323.

Jacobson, K. (1999). *Oxidation of Stressed Polymers as Studied by Chemiluminescence*. Department of Polymer Technology, Royal Institut of Technology Stockholm.

Jacobson, K., Eriksson, P., Reitberger, T., Stenberg, B. (2004). *Chemiluminescence as a Tool for Polyolefin Oxidation Studies*. In: *Advances in Polymer Sciences*, Vol. 169, S. 151-176.

Jansen, K. (2003). *Influence of Acid on the photochemical Ageing of UV-stabilized Polyethylene Films*. Dissertation an der Freien Universität Berlin.

Onlinefassung: [14.05.2015]

URL: <http://www.diss.fu-berlin.de/2003/161/index.html>

Jeschke, G. (2006). Einführung in die ESR-Spektroskopie. Vorlesungsskript, Universität Konstanz, Fachbereich Chemie.

Onlinefassung: [12.03.2015]

URL: http://www.epr.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/physical-chemistry/epr-dam/documents/basicEducation/skripts/epr_skript_mainz_1998.pdf

Johnson, R. M., Siddiqi, I. W. (1970). *The Determination of Organic Peroxides*. Pergamon Press Ltd., London.

Jonathan, W. M., Rose, A. R., Joannie, C., Ray, A. D. (2009). *Service Life Prediction of Polymeric Materials – Global Perspectives*. Springer Science und Business Media.

Kann, Y., Billingham, N. C. (2004). *Chemiluminescence is shedding Light on Degradation and Stabilisation of plasticised Poly(vinyl chloride)*. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 85, Issue 3, S. 957-966.

Käser, F. (2009). *Chemilumineszenz-Analyse: Neue Massstäbe*. In: *Swiss Engineering STZ*, Issue Mai, S. 38-39.

Onlinefassung: [12.04.2014]

URL: <http://www.swissengineering-stz.ch/>

Käser, F., Roduit, B. (2008). *Prediction of the Ageing of Rubber using the Chemiluminescence Approach and Isoconversional Kinetics*. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93, Issue 1, S. 231-237.

Kellogg, R. E. (1969). *Mechanism of Chemiluminescence from Peroxy Radicals*. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 91, Issue 20, S. 5433-5436.

Kelly, G. B., Mendenhall, G. D., Williams, J. C., Ogle, C. A. (1979). *The use of Chemiluminescence in the Study of Paper Permanence*. In: *Advances in Chemistry*, Vol. 95, S. 117-125.

Kihara, H., Hosoda, S. (1990). *Chemiluminescence Parameter for the Degradation of Polyolefins*. In: *Polymer Journal*, Vol. 22, Issue 9, S. 763-770.

Kocar, D., Strlic, M., Kolar, J., Rychlý, J., Matisova-Rychla, L., Pihlar, B. (2005). *Chemiluminescence from Paper III: The Effect of Superoxide Anion and Water*. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, Issue 3, S. 407-414.

Kocar, D., Pedersoli, J. L., Strlic, M., Kolar, J., Rychlý, J., Matisova-Rychla, L. (2004). *Chemiluminescence from Paper II. The Effect of Sample Crystallinity, Morphology and Size*. In: *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 86, Issue 2, S. 269-274.

Kohler, D. R., Kröhnke, C. (1999). *Chemiluminescence as an industrial Test Method for Antioxidant Effectiveness in Polyolefins: II. Versatile Application Aspects*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, Issue 1, S. 165-173.

Kohler, D. R., Kröhnke, C. (1998). *Chemiluminescence as an industrial Test Method for Antioxidant Effectiveness in Polyolefins: 1. Fundamental Considerations*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 62, Issue 2, S. 385-393.

Krasnov, A. N. (2003). Electroluminescent displays: History and Lessons Learned. In: Displays, Vol. 24, Issue 2, S. 73-79.

Kron, A., Stenberg, B., Reitberger, T., Billingham, N. C. (1996). *Chemiluminescence from Oxidation of Polypropylene: Correlation with Peroxide Concentration*. Polymer Degradation and Stability 53, S.119-127.

Krystek, M. (2015). *Berechnung der Messunsicherheit. Grundlagen und Anleitung für die praktische Anwendung*. Beuth Verlag GmbH Berlin.

Kurr, F. (2014). *Praxishandbuch der Qualitäts- und Schadensanalyse für Kunststoffe*. Carl-Hanser Verlag, München.

Lacey, D. J., Dudler, V. (1996). *Chemiluminescence from Polypropylene. Part 1: Imaging thermal Oxidation of unstabilised Film*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 51, Issue 2, S. 101-108.

Lafontaine, R. H. (1979a). *Decreasing the Yellowing Rate of Dammar Varnish Using Antioxidants*. In: Studies in Conservation, Vol. 24, Issue 1, S. 14-22.

Lafontaine, R. H. (1979b). *Effect of Irganox 565 on the Removability of Dammar Films*. In: Studies in Conservation, Vol. 24, Issue 4, S. 179-181.

Lafontaine, R. H. (1976). *Comparison of the Efficiency of Ultraviolet Absorbing Compounds*. In: Bulletin of the American Institute for Conservation, Vol. 16, Issue 1, S. 74-94.

Larson, L. J., Kim Shin, K.-S., Zink, J. I. (1991). *Photoluminescence Spectroscopy of Natural Resins and Organic Binding Media of Paintings*. In: Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 30, Issue 1, S. 89-104.

Laue, T., Plagens, A. (1998). *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*. Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Stuttgart.

Lehmann, H. (1913). *Das Lumineszenz-Mikroskop, seine Grundlage und seine Anwendungen*. In: Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie 30, Dresden, S. 417-470.

Maciejewski, M. (2000). *Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project - The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or some Tips on Survival in the Kinetic Minefield*. In: Thermochimica Acta, Vol. 355, S. 145-154.

Maier, R. D., Schiller, M. (2016). *Handbuch Kunststoff-Additive*. Carl Hanser Verlag München.

Marcus, S. M., Blaine, R. L. (1997). *Estimation of Bias in the Oxidative Induction Time Measurement by Pressure DSC*. ASTM Technical Papers, ASTM International, West Conshohocken.

Marinescu, M., Emandi, A., Dului, O. G., Stanculescu, I., Bercu, V., Emandi, I. (2014). *FT-IR, EPR and SEM-EDAX Investigation of some Accelerated Aged Painting Binders*. In: *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 73, Issue 2, S. 37-44.

Mayer, L., Myers, G. (2002). *A Note on the Early Use of Dammar Varnish*. In: *Studies in Conservation*, Vol. 47, Issue 2, S. 134-138.

McKeever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press.

Mendenhall, G. D. (1990). *Charakterisierung von Materialien durch Chemilumineszenz-Messungen*. In: *Angewandte Chemie*, Volume 102, Issue 4, S. 380-391.

Mendenhall, G. D. (1977). *Analytische Anwendungen der Chemilumineszenz*. In: *Angewandte Chemie*, Volume 89, Issue 4, S. 220-228.

Mendenhall, G. D., Nathan, R. A., Golub, M. A. (1978). *Chemiluminescence Study of the Autoxidation of cis-1,4-Polyisoprene*. In: *American Chemical Society*, Vol. 2, S. 101-119.

Merényi, G., Lind, J., Eriksen, T.E. (1990). *Luminol Chemiluminescence: Chemistry, Excitation, Emitter*. In: *Luminescence*, Vol. 5, Issue 1.

Mettler-Toledo (2000). *Tiegel in der Thermischen Analyse*. Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Schwerzenbach.

Mills, J. S. (1956). *The Constitution of the natural, Tetracyclic Triterpenes of Dammar Resin*. In: *Journal of the Chemical Society*, S. 2196-2202.

Mills, J. S., Werner, A. E. A. (1955). *The Chemistry of Dammar Resin*. In: *Journal of the Chemical Society*, S. 3132-3140.

Molt, K., Telgheder, U. (2010). *Berechnung der Verfahrensstandardabweichung und Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus einer Kalibrierung gemäss DIN 32645*.

Onlinefassung: [25.02.2016]

URL: https://www.uni-due.de/imperia/md/content/iac/git_erw_1.pdf

Newton Harvey, E. (1957). *A History of Luminescence from the Earliest Times until 1900*. The American Philosophical Society, Philadelphia.

Onlinefassung: [22.09.2015]

URL: <https://archive.org/details/historyoflumines00harv>

Niu, Q. J., Mendenhall, G. D. (1992). *Yields of Singlet Molecular Oxygen from Peroxyl Radical Termination*. In: *American Chemical Society*, Vol. 114, S. 165-172.

Ottaviani, M. F., Geniali, A., Cangiotti, M., Mangani, F. (2002). *EPR Analysis of the Interacting Properties and the Degradation over Time and Irradiation of Mastic Resin used for Painting Protection*. In: *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 28, Issue 2, S. 117-130.

Ozawa, T. (1965). *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. In: Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 38, Issue 11, S. 1881-1886.

Pauquet, J.- R. (1999). *Antioxydantien*. In: KU Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München, Vol. 89, Issue 7, S. 80-84.

Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A. (2001). *Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)*. In: Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 202, Issue 6, S. 775-784.

Pielichowski, K., Njuguna, J. (2005). *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology Limited.

Pires, J., Cruz, A. J. (2007). *Techniques of Thermal Analysis Applied to the Study of Cultural Heritage*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 87, Issue 2, S. 411-415.

Podemska, K., Orzel, A., Podsiadly, R., Sokolowska, J. (2013). *Chemiluminescence - Mystery of cold Light*. In: Chemik, Vol. 67, Issue 11, S. 1085-1096.

Pringle, M. J. (1993). *Analytical Applications of Chemiluminescence*. In: Advances in Clinical Chemistry, Vol. 30, S. 89-183.

Pongratz, S. (2000). *Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch*. Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Erlangen.

Preusser, F. (1979). *Untersuchung von Werken der Kunst- und Kulturgeschichte mit Hilfe der Differentialthermoanalyse*. In: Journal of Thermal Analysis, Vol. 16, Issue 1979, S. 277-283.

Pryor, W. A. (1974). *Einführung in die Radikalchemie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

Radziszewski, B. (1877). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 10. Jahrgang, F. Dümmers Verlagsbuchhandlung Berlin, S. 70f.

Ramamurthy, V., Schanze, K. S. (2006). *Organic Photochemistry and Photophysics*. CRC Press, Taylor & Francis Group.

Reich, L., Stivala, S. S. (1967). *Some Remarks on the Origin of Weak Chemiluminescence during Polymer Oxidation*. In: Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 103, Issue 1, S. 74-82.

Reilly, J. M., Adelstein, P. Z., Nishimura, D. W. (1991) *Preservation of Safety Film: Final Report to the Office of Preservation*. National Endowment for the Humanities, Rochester Institute of Technology, Image Permanence Institute.

Richaud, E., Fayolle, B., Verdu, J. (2011). *Polypropylene Stabilization by hindered Phenols - Kinetic Aspects*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, Issue 1, S. 1-11.

Riesen, R. (2006). *Einfluss der Heizrate: Schmelzen und chemische Reaktion*. In: User-Com, Informationen für Anwender von Mettler Toledo Thermoanalysen, Vol. 23, Issue 1, Mettler Toledo Schwerzenbach.

Riesen, R. (2000). *Einfluss der Probenmasse auf das TG-Resultat*. In: UserCom, Informationen für Anwender von Mettler Toledo Thermoanalysen, Vol. 12, Issue 2, Mettler Toledo Schwerzenbach.

Roduit, B. (2000). *Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project - Numerical Techniques and Kinetics of solid State Processes*. In: Thermochemica Acta, Volume 355, Issues 1-2, S. 171-180.

Roduit, B., Xia, L., Folly, P., Berger, B., Mathieu, J., Sarbach, A., Andres, H., Ramin, M., Vogelsanger, B., Spitzer, D., Moulard, H., Dilhan, D. (2008). *The Simulation of the Thermal Behavior of Energetic Materials based on DSC and HFC Signals*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 93, Issue 1, S. 143-152.

Roduit, B., Odlyha, M. (2006). *Prediction of Thermal Stability of fresh and aged Parchment*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 85, Issue 1, S. 157-164.

Roduit, B., Folly, P., Sarbach, A., Berger, B., Ramin, M., Vogelsanger, B. (2002). *Prediction of the Thermal Behaviour of Energetic Materials by Advanced Kinetic Modelling of HFC and DSC Signals*.

Onlinefassung: [21.02.2014]

URL: <http://www.akts.ch/dwlds/prediction-of-the-thermal-behaviour-of-energetic-materials-by-advanced-kinetic-modelling-of-hfc-and-dsc-signals.pdf>

Russell, G. A. (1957). *Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals*. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 79, Issue 14, S. 3871-3877.

Rychlý, J., Matisova-Rychl, L., Csomarov, K. (2014a). *Reprint of Degradation of Plastics from the ResinKit as a Model for the Selection of Polymers for Artworks. Assessment by Nonisothermal Thermogravimetric Analysis and Chemiluminometry*. In: Journal for Polymer Degradation and Stability, Vol. 107, S. 191-197.

Rychlý, J., Rychl, L., Fiedlerová, A., Chmela, S., Hronec, M. (2014b). *Thermally and UV initiated Degradation of Polypropylene in the Presence of 2,5 bis(2-furylmethylene) Cyclopentanone and Heterogeneous Distribution of Hydroxides assessed by non-isothermal Chemiluminescence in Nitrogen*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 108, S. 41-47.

Rychlý, J., Strlic, M., Matisova-Rychla, L., Kolar, J. (2002). *Chemiluminescence from Paper I. Kinetic Analysis of thermal Oxidation of Cellulose*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 78, Issue 2, S. 357-367.

Saha, B. (2006). *Model-free Method for Isothermal and non-Isothermal Decomposition Kinetics Analysis of PET Sample*. In: Thermochemica Acta, Volume 444, Issue 1, S. 46-52.

Salinas, M. H. (2001). *Untersuchung flüchtiger Verbindungen bei der thermischen Zersetzung von stickstoffhaltigen Polymerwerkstoffen*. Dissertationsschrift an der Technischen Universität München.

Santoso, M. A. (2011). *Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz*. Berichte aus der Chemie, Shaker Verlag Aachen.

Schard, M. P. (1965). *The Oxyluminescence of Polymers. III. Effects of Oxidation and Structure*. In: Polymer Engineering and Science, Vol. 5, Issue 4, S. 246-253.

Schard, M. P., Russel, C. A. (1964a). *Oxyluminescence of Polymers. II. Effect of Temperature and Antioxidants*. In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 8, Issue 2, S. 997-1006.

Schard, M. P., Russel, C. A. (1964b). *Oxyluminescence of Polymers. I. General Behavior of Polymers*. In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 8, Issue 2, S. 985-995.

Scheirs, J. (2000). *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*. John Wiley & Sons.

Schnabel, W. (1992). *Polymer Degradation - Principles and Practical Applications*. Carl Hanser Verlag, München.

Schrijver-Rzymelka, P. (1999). *Lichtschutzmittel*. In: KU Kunststoffe, Carl Hanser Verlag München, Vol. 89, Issue 7, S. 87-90.

Schubnell, M. (2004). *Chemilumineszenz von Polypropylen*. In: UserCom, Informationen für Anwender von Mettler Toledo Thermoanalysen, Vol. 2, Mettler Toledo Schwerzenbach.

Scott, G. (1990). *Mechanism of Polymer Degradation and Stabilisation*. Elsevier Applied Science, London-New York.

Sebestyén, Z., Czégény, Z., Badea, E., Carsote, C., Sendrea, C., Barta-Rajnai, E., Bozi, J., Miu, L., Jakab, E. (2015). *Thermal Characterization of New, Artificially Aged and Historical Leather and Parchment*. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 115, Issue 9, S. 419-427.

Sewry, J. D., Brown, M. E. (2002). „Model-free“ kinetic analysis? In: Thermochimica Acta, Vol. 390, Issue 1, S. 217-225.

Stauff, J., Simo, I., Tsai, W. L. (1978). *Chemilumineszenz von Epoxiden*. In: Zeitschrift für Naturforschung, Vol. 33c, S. 769-770.

Steinmetzer, H.-C., Lechtin, P., Turro, N. J. (1973). *Aktivierte Chemilumineszenz von Tetramethyl-1.2-dioxetan; Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten und ein neuer Weg zur Bestimmung von Triplett/Singulett-Anregungsausbeuten bei der Thermolyse von 1.2-Dioxetanen*. In: Justus Liebigs Annalen der Chemie, Volume 1973, Issue 11, S. 1984-2000.

Strlic, M., Kolar, J. (2005). *Ageing and Stabilisation of Paper*. National and University Library Ljubljana.

Sutherland, K. (2012). *Solvent Leaching Effects on Aged Oil Paints*. Smithsonian Libraries, Smithsonian Research Online.
Onlinefassung: [12.03.2015]
URL: <https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/20488/10.Sutherland.SCMC3.Mecklenburg.Web.pdf?sequence=1>

Sutherland, K. (2003). *Solvent-extractable Components of Linseed Oil Paint Films*. In: Studies in Conservation, Vol. 48, Issue 2, S.111-135.

Suzuki, T., Sunose, T., Amasaki, I., Ozawa, T. (2002). *Chemiluminescence of Epoxy Resin*. In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 77, Issue 1, S. 87-91.

Takahashi, S., Tsukagoshi, M., Sato, T., Kitahara, Y., Fujii, T. (2013). *Thermogravimetry of the Thermal Degradation of Japanese Lacquer (Urushi) Films*. In: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 111, Issue 1, S. 685-688.

Thomas, J., Townsend, J. H., Hackney, S., Strlic, M. (2010). *A Chemiluminescence Study of Madder Lakes on Paper*. In: Journal for Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, Issue 12, S. 2343-2349.

Trautz, M. (1910). *Bericht über die Tribuluminiszenz*. In: Zeitschrift für Elektronik, Atomistik, Ionologie, Radioaktivität etc.

Onlinefassung: [22.09.2015]

URL: <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/Hilfsdateien/trautz.pdf>

UserCom (1997). *Calibration*. In: UserCom, Vol. 6, Issue 2, S. 1-5.

Van der Doelen, G. A. (1999). *Molecular Studies of fresh and aged Triterpenoid Varnishes*. Dissertationsschrift an der Universität Amsterdam, FOM-Institute für Atomic and Molecular Physics.

Van der Doelen, G. A., Boon, J. J. (2000). *Artificial Ageing of Varnish Triterpenoids in Solution*. In: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 134, S. 45-57.

Van der Doelen, G. A., van den Berg, K. J., Boon, J. J., Shibayama, N., De la Rie, E. R., Genuit, W. J. L. (1998). *Analysis of fresh Triterpenoid Resins and aged Triterpenoid Varnishes by High-Performance Liquid Chromatography - Atmospheric Pressure chemical Ionisation (tandem) Mass Spectrometry*. In: Journal of Chromatography A, Vol. 809, S. 21-37.

Vyazovkin, S. (2015). *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing, Switzerland.

Vyazovkin, S. (2000a). *Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy*. In: Journal of Computational Chemistry, Vol. 22, S. 178-183.

Vyazovkin, S. (2000b). *Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project - The Light at the End of the Tunnel?* In: Thermochimica Acta, Vol. 355, S. 155-163.

Vyazovkin, S. (1999). *What can Model Free Kinetics tell us about Reaction Mechanisms?* In: UserCom, Vol. 10, Issue 2, S. 9-10.

Vyazovkin, S., Wight, C. A. (1997). *Kinetic in Solids*. In: Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 48, Issue 2, S. 125-149.

Wachtendorf, V., Geburtig, A. (2012). *Alterungseffekte bei Polymerwerkstoffen messen*. In: Nachrichten aus der Chemie, Vol. 60, S. 1018-1022.

Wachtendorf, V., Geburtig, A., Trubiroha, P. (2009). *Chemiluminescence Detection: Principles, Chances and Limitations for the Shortening of Weathering Tests*. In: Jonathan, W. M. et al. (2009). *Service Life Prediction of Polymeric Materials - Global Perspectives*. Springer Science und Business Media.

Watts, S., De la Rie, E. R. (2002). *GCMS Analysis of Triterpenoid Resins: In situ Derivatization Procedures using Quaternary Ammonium Hydroxides*. In: *Studies in Conservation*. Vol. 47, Issue 4, S. 257-272.

Wedler, G. (1997). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Weilhammer, U. (2001). *Der Einfluss von Kunstharzüberzügen auf das Alterungsverhalten von Naturharzfirnissen*. Diplomarbeit an der Berner Fachhochschule, Studiengang Konservierung und Restaurierung.

Wöhrle, D., Tausch, M.W., Stohrer, W.-D. (1998). *Photochemie - Konzepte, Methoden, Experimente*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Zumbühl, S. (2011). *Lösemittlempfindlichkeit von modernen Farbsystemen. Parametrisierung der Lösemittelsensitivität von Öl-, Alkyd- und Acryl-Künstlerfarben*. Dissertationschrift an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart.

Zumbühl, S. (1996). *Einfluss der Oxidationsprodukte auf das mechanische Filmverhalten von Naturharzfirnissen*. Diplomarbeit, Schule für Gestaltung Bern.

Zumbühl, S., Knochenmuss, R. D., Wuelfert, S., Dubois, F., Dale, M. J., Zenobi, R. (1998a). *A Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionisation Study of Light-Induced Aging in Triterpene Dammar and Mastic Varnishes*. In: *Analytical Chemistry*, Vol. 70, S. 707-715.

Zumbühl, S., Knochenmuss, R. D., Wuelfert, S. (1998b). *'Rissig und blind werden in relativ kurzer Zeit alle Harzessenzfirnisse'*. In: *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung ZKK*, Vol. 12, S. 205-219.

Zweifel, H. (2001). *Plastics Additives Handbook*. Carl Hanser Verlag, München.

Zweifel, H. (1998). *Stabilization of Polymeric Materials*. Springer Verlag Berlin.

Internetseiten

Die Internetseiten geben den letzten Stand vom 24.04.2016 wieder.

www.akts.com
Advanced Kinetics and Technology Solutions

www.archive.org
Internet Archive

www.astm.org
ASTM International Standards Worldwide

www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/start.html
Lumineszenz (Dr. Dieter Weiss)
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie

www.din.de
Deutsches Institut für Normung e. V.

www.gefta.org
Gesellschaft für Thermische Analyse e. V.

www.ictac.org
International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)

www.iso.org
International Organization for Standardization

www.jstor.org
Akademische Datenbank JSTOR

www.researchgate.net
'Cloud' wissenschaftlicher Erkenntnisse

www.sciencedirect.com
Sciencedirect Ressource von Elsevier

www.stk-online.ch
Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalyse und Kalorimetrie

www.tandfonline.com
Online-Plattform (Taylor & Francis)

Forschungsprojekte

Baumberger, F., Käser, F. (2008). *Chemilumineszenz - Vom Photon zur Prognose. Eine Erfolgsgeschichte an der Berner Fachhochschule*. Unpublizierter Schlussbericht des Forschungsprojekts der Berner Fachhochschule BFH (2007-2008).

Buder, A., Wuelfert, S. (2014). *Stabilisierung der Triterpen-Naturharze. Optimierte Naturharzformulierungen in einem anwendungsbezogenen Folgeprojekt*. Unpublizierter Schlussbericht des Forschungsprojekts des Schweizerischen Nationalfonds (2009-2010).

Buder, A., Wuelfert, S. (2009). *Papierverfestigung - Analytische Charakterisierung eines erweiterten Massenverfahrens zur Verfestigung von Papieren*. Unpublizierter Schlussbericht des Forschungsprojekts der Berner Fachhochschule BFH (2007-2009).

Buder, A., Wuelfert, S. (2008). *Degradationskinetik - Kinetische Simulation von Degradationsreaktionen der Triterpen-Naturharze*. Unpublizierter Schlussbericht des Forschungsprojekts der Berner Fachhochschule BFH (2007-2008).

Käser, F., Baumberger, F. (2009). *CL-Differential Heatflow. Sensorikerweiterung der Chemilumineszenz-Instrumentierung mit einem Differenz-Wärmefluss-Detektor*. Unpublizierter Schlussbericht des Forschungsprojekts der Berner Fachhochschule BFH (2008-2009).

Wuelfert, S. (2006). *Stabilisierungskinetik. Kinetics of interventive Stabilisation of Degradation States in Polymeric Materials using Stabilisers*. Unpublizierter Schlussbericht des Forschungsprojekts der Berner Fachhochschule BFH (2006).

Abbildungsnachweise

Alle Abbildungen und Grafiken im Text, die nicht in der Folge aufgeführt sind, stammen vom Autor selbst und unterliegen dem Urheberrecht.

Abb. 1: Oxidation und Chemilumineszenz von Lophin. Nach: Gundermann, K.- D. (1968). Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 11, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Abb. 2: Chemilumineszenz-Reaktion von Luminol zum angeregten 3-Aminophthal-säure-Dianion.

Abb. 3: Jablonski-Thermchema mit Anregungszuständen und Desaktivierungsmög-lichkeiten der Valenzelektronen. Nach: Wöhrle, D., Tausch, M.W., Stohrer, W.-D. (1998). *Photochemie - Konzepte, Methoden, Experimente*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Abb. 4: Bereich der Chemilumineszenz im elektromagnetischen Spektrum. Nach: Santoso, M. A. (2011). *Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur thermisch-oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz*. Berichte aus der Chemie, Shaker Verlag Aachen.

Abb. 5: Bildung (I) und Rekombination zweier Peroxide über die Zwischenstufe eines instabilen Tetroxids zu einer angeregten Carbonyl-Gruppe (II) mit der wahrscheinlichen Geometrie der Übergangszustände. Nach: Kellogg, R. E. (1969). *Mechanism of Chemiluminescence from Peroxy Radicals*. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 91, Issue 20, S. 5433-5436.

Abb. 6: Cage-Reaktion bei der Homolyse von Hydroperoxiden.

Abb. 7: Metathese von Alkoxy oder Peroxyradikalen. Nach: Ilie, S., Senetscu, R. (2009). Polymeric Materials Review on Oxidation, Stabilization and Evaluation using CL and DSC Methods. CERN-Technical-Note.

Abb. 8: Veränderung von Eigenschaften nach der Induktionsperiode.

Abb. 13: Stabilisierungsmöglichkeiten innerhalb des Autoxidationsprozesses. Nach: Affolter, S. (2000). *Langzeitverhalten von Thermoplasten*. NTB Interstaatliche Hochschule für Technik, Buchs.

Abb. 9: Reaktive Stellen bzw. Gruppen an einem Dammaran-Gerüstmolekül. Nach: De la Rie, E. R. (2011). *The Properties of Resins used for Varnishing and Retouching of Paintings*.

Abb. 10: Photoinduzierte homolytische Spaltung durch Anregung einer Carbonyl-Gruppe an terpentypischen Strukturelementen.

Abb. 11: Bildung von neuen Gerüstradikalen und Reaktion mit Sauerstoff. Nach: Dietemann, P. (2003). *Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Paintings. The Aging of Triterpenoid Resins and Varnishes*. Dissertationsschrift ETH Nr. 15224, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.

Abb. 12: Homolyse und anschliessende Ringöffnung. Nach: Dietemann, P. (1999). Untersuchungen zur Alterung und Vergilbung von Dammar- und Mastixfirnissen. Diplomarbeit, Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.

- Abb. 14:** Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel von o-Benzoyl-phenol.
- Abb. 17:** Ausschnitt aus dem Wirkprinzip sterisch gehinderter Phenole und Folgereaktionen.
- Abb. 18:** Wirkprinzip aromatischer Amine. Nach: De la Rie, E. R. (1988c). Polymer Stabilizers. A Survey with Reference to Possible Applications in the Conservation Field. In: Studies in Conservation, Vol. 33, Issue 1, S. 9-22.
- Abb. 15:** Abfangen von Radikalen, sogenannter Denisov-Zyklus, durch Nitroxyle. Nach: Maier, R. D., Schiller, M. (2016). Handbuch Kunststoff-Additive. Carl Hanser Verlag München.
- Abb. 16:** Bildung von Hydroperoxiden. Nach: Zweifel, H. (1998). Stabilization of Polymeric Materials. Springer Verlag Berlin.
- Abb. 22:** Vergleich zweier Materialien mit simulierter Eigenschaft und einer Prüfzeit t_{end} . Nach: Feller, R. L. (1994). Accelerated Aging - Photochemical and Thermal Aspects. Research in Conservation 4, The Getty Conservation Institute.
- Abb. 25:** Chemilumineszenz-Reaktion von 1.2-Dioxetanon. Nach: Hummelen, J. C., Luider, T. M., Oudman, D., Koek, J. N., Wynberg, H. (1991). 1,2-Dioxetanes: Luminescent and Nonluminescent Decomposition, Chemistry and Potential Applications. In: EPRINTS-BOOK-TITLE. University of Groningen, Stratingh Institute for Chemistry, S. 567-598.
- Abb. 26:** Thermische Zersetzung von Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan. Nach: Hummelen, J. C., Luider, T. M., Wynberg, H. (1987). Functionalized Adamantylideneadamantane 1.2-Dioxetanes: Investigations on stable and inherently Chemiluminescent Compounds as a Tool for Clinical Analysis. In: Pure and Applied Chemistry, Vol. 59, Issue 5, S. 639-650.
- Abb. 27:** Mögliche Produkte einer hypothetischen thermisch induzierten Retro-Diels-Alder-Reaktion von Oleanolsäure. Nach: Van der Doelen, G. A., van den Berg, K. J., Boon, J. J., Shibayama, N., De la Rie, E. R., Genuit, W. J. L. (1998). Analysis of fresh Triterpenoid Resins and Aged Triterpenoid Varnishes by High-Performance Liquid Chromatography - Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (tandem) Mass Spectrometry. In: Journal of Chromatography A, Vol. 809, S. 21-37.
- Abb. 48:** Ablaufschema bei CL-Messungen mit entsprechenden Vorüberlegungen. Nach: UserCom (1997). Calibration. In: UserCom, Vol. 6, Issue 2, S. 1-5.
- Abb. 90:** Deaktivierungsmechanismus angeregter Ketoverbindungen durch HALS. Nach: Ramamurthy, V., Schanze, K. S. (2006). Organic Photochemistry and Photophysics. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Abb. 106:** Beschreibung der sechs Schritte für die Berechnung der kinetischen Parameter und der Vorhersage von Reaktionsverläufen mit der AKTS-Software. AKTS-Webinar (2012). Advanced Kinetics-Based Simulation Method Thermokinetic, Thermal Aging and Safety. AKTS AG, Siders.

Anhang

Geräte-, Software- und Materialliste

Geräte		
Bezeichnung	Name	Hersteller/Lieferant
CL-Messgerät	ACL-Instruments 5.0 Software Version V2.2.2	ACL-Instruments AG Industriestrasse 11 CH - 3210 Kerzers Schweiz
DSC-Messgerät	DSC 822e	Mettler-Toledo GmbH Analytical Sonnenbergstrasse 74 CH - 8603 Schwerzenbach Schweiz
TGA-Messgerät	TGA/SDTA 851 st Modul	
ESR-Messgerät	ELEXSYS-System	Bruker BioSpin GmbH EPR Silberstreifen D - 76287 Rheinstetten
Umwälzthermostat	Julabo F12-ED Kälte-Umwälzthermostat	Julabo GmbH Gerhard-Juchheim-Strasse 1 D - 77960 Seelbach Deutschland
Umwälzthermostat	Julabo F32-HE Kälte-Umwälzthermostat	
Thermostat	Haake EK90 / MT Immersion Cooler	Thermo Electron Corp. Sigma-Aldrich Chemie GmbH Industriestrasse 25 CH - 9470 Buchs Schweiz
Waage	Mettler MT 5	Mettler-Toledo GmbH Analytical Sonnenbergstrasse 74 CH - 8603 Schwerzenbach Schweiz
Einkanalphipette	Pipet-Lite XLS+™ 100 µl -1 ml	Mettler-Toledo AG Im Hackacker 15 CH - 8902 Urdorf Schweiz
	Pipet-Lite XLS+™ 2-20 µl	
Kolbenhubpipette	Transferpettor 5 µl	BRAND GmbH + CO KG Otto-Schott-Strasse 25 D - 97877 Wertheim Deutschland
Leuchtstoffröhre	Philips TL-D 18W/865 1SL/25	Brabazon GmbH Hardstrasse 50 CH - 4132 Muttenz Schweiz
Data Logger	EL-USB-2-LCD Data Logger	Lascar electronics Ltd. Module House Whiteparish UK - SP5 2SJ Salisbury England

Software		
Bezeichnung	Name	Hersteller/Lieferant
Thermal Analysis Software	STARe Software Version 12.10	Mettler-Toledo GmbH Analytical Sonnenbergstrasse 74 CH - 8603 Schwerzenbach Schweiz
AKTS-Software	Advanced-Thermokinetics Software Version 4.15	AKTS AG Techno Ark CH - 3960 Siders Schweiz
Control Software	EL-WIN-USB Software	Lascar electronics Ltd. Module House Whiteparish UK - SP5 2SJ Salisbury England
Tabellenkalkulations-Software	Microsoft Office Excel Version 2003	Microsoft Corporation

Materialien		
Bezeichnung	Name	Hersteller/Lieferant
Tiegel	Aluminiumtiegel Standard 40 µl	Mettler-Toledo GmbH Analytical Sonnenbergstrasse 74 CH - 8603 Schwerzenbach Schweiz
	Aluminiumdeckel Standard 10 µl	
	Kupfertiegel 40 µl	
	Goldtiegel 40 µl	
	Aluminiumoxidthiegel klein 30 µl	
	Aluminiumtiegel 200 µl	ACL-Instruments AG Industriestrasse 11 CH - 3210 Kerzers Schweiz
Deckgläser	Deckgläser mikroskopisch 15 mm Ø	Novoglas Labortechnik Langenbrinck Stöckackerstrasse 103 CH - 3018 Bern Schweiz

Bezeichnung/Name	Summenformel	CAS-Nr.	Hersteller/Lieferant
Feststoffe			
Adamantylidenadamantan-1.2-dioxetan	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	35544-39-9	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Industriestrasse 25 CH - 9470 Buchs Schweiz
Oleanolsäure	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	508-02-1	
Dipterocarpol	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	471-69-2	
Dammar beste Qualität (Herkunft: Indonesien)		9000-16-2	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG Hauptstrasse 41 - 47 D - 88317 Aichstetten Deutschland
Tinuvin® 328	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	25973-55-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Industriestrasse 25 CH - 9470 Buchs Schweiz
Tinuvin® 292	C ₃₀ H ₅₄ N ₂ O ₄	41556-26-7 82919-37-7	
Irganox® 565	C ₃₃ H ₅₆ N ₄ OS ₂	991-84-4	BASF Schweiz AG Klybeckstrasse 141 CH - 4057 Basel Schweiz
Irganox® 245	C ₃₄ H ₅₀ O ₈	36443-68-2	
Irganox® 1076	C ₃₅ H ₆₂ O ₃	2082-79-3	
Lösungsmittel			
Aceton	CH ₃ COCH ₃	67-64-1	Sigma-Aldrich Chemie GmbH Industriestrasse 25 CH - 9470 Buchs Schweiz
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	108-88-3	
Tetrahydrofuran THF	C ₄ H ₈ O	109-99-9	
Trichlormethan	CHCl ₃	67-66-3	
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	75-09-2	

Lebenslauf

Persönliche Daten

Familienname	Buder
Vorname	Andreas
Wohnort	Monbijoustrasse 121 CH - 3007 Bern
Geburtsdatum /-ort	21.11.1970 in Cottbus
Staatsangehörigkeit	deutsch
Konfession	evangelisch
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder

Bildungsweg

Promotion

2009-2016	Promotion an der Hochschule der Bildenden Künste Dresden HFBK unter der Betreuung von Prof. Dr. Christoph Herm
-----------	--

Studium

2000 - 2004	Aufbaustudium an der Georg-August-Universität in Göttingen, Fakultät für Chemie Abschluss: Diplomäquivalenz
-------------	--

1994 - 2000	Studium an der Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst HAWK in Hildesheim Abschluss: Dipl. Restaurator
-------------	--

Schule

1990 - 1992	Besuch des Volksgymnasiums in Cottbus Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
-------------	---

1977 - 1987	Besuch der Allgemeinbildenden Polytechnischen Oberschule in Cottbus
-------------	---

Versicherung

(gemäss § 5 Abs. 1 der Promotionsordnung)

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltenden gesetzlichen Bestimmungen und die Ordnung der Hochschule für Bildende Künste Dresden zur Sicherung guter künstlerischer und wissenschaftlicher Praxis in der geltenden Fassung erkenne ich an und verpflichte mich zu deren Einhaltung.

Bern, 08. Mai 2016
Ort, Datum

Unterschrift