

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

Teil 1

**Festigung und Erhaltung der polychromen Qi-  
Lackschichten der Terrakottakrieger des Qin Shihuangdi  
durch Behandlung mit Methacryl-Monomeren und  
Elektronenbestrahlung**

Teil 2

**Untersuchungen zur Synthese der  
6,6'-Bis(diorganylamino)-oxindigos**

von  
INGO ROGNER  
aus  
Ingolstadt

**2000**

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 15. September 2000

.....  
Ingo Rogner

Dissertation eingereicht am 25.09.2000

1. Gutachter	Prof. Dr. H. Langhals
2. Gutachter	Prof. Dr. R. Snethlage

Mündliche Prüfung am 17.10.2000

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Diplom-Chemiker am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege und als Doktorand und Volontär am Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität. Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals danke ich für seine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft, für seine Förderung und die vorbehaltlose Unterstützung meiner Ideen. Ich möchte die Zeit an seinem Lehrstuhl nicht missen. Ich danke allen Mitgliedern des Lehrstuhls und des Landesamtes für Denkmalpflege. Ich hoffe, auch in Zukunft eine Umgebung finden zu können, in der die Zusammenarbeit im gleichen Ausmaß konstruktiv, kooperativ und verlässlich ist und Freude bereitet.

Folgende Menschen haben zu dieser Arbeit beigetragen, indem sie entweder ihre Zeit, Wissen, Erfahrung, Energie, Vertrauen, Zuversicht, Weitblick, Freundschaft oder Unterstützung in einer wichtigen Art und Weise eingebracht haben. Dies weis ich zu würdigen, und ich möchte mich herzlich und aufrichtig dafür bedanken.

在我写作我的博士论文的过程中，以下人物曾积极相助，他们为此贡献了他们的时间和精力、他们的远见卓识、他们的经验、信任、友谊和信心，给予了重要的支持。我对他们深感敬意并想在此向他们表示由衷的谢意。

Prof. Dr. Heinz Langhals, Prof. Dr. Rolf Snethlage,  
Prof. Erwin Emmerling, Prof. Dr. Michael Petzet,

die Kollegen vom Museum der Terrakotta Krieger und Pferde: Wu Yongqi, Guo Baofa, Prof. Zhang Zhijun, Prof. Zhou Tie, Rong Bo, He Fan, Xia Yin, Lan Desheng, Xing Dong Jian,

die Kollegen der Ludwig-Maximilians-Universität: Christian Wagner, Alexander Merkel, Dr. Sigrid Saulich, Dr. Joseph Gold, Dr. Rami Ismael, Dr. Lutz Frischmann, Dr. Susanne Kirner, Patrik Blanke, Ursula Bitterer, Markus Speckbacher, Irene Siege, Dr. Oktay Yürük, Dr. Hans-Ulrich Wagner, Helmut Huber,

die Forschungspraktikanten: Céline Assmann, Anja Piller, Christian Motzer, Klaus Goerler,

die Kollegen des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege: Catharina Blänsdorf, Rupert Utz, Chen Ganglin, Cristina Thieme, Dr. Gerd Gülker, Dr. Herbert Juling, Dr. Thomas Warscheid, Arne Kraft, Akram El Jarad, Dr. Rudolf Ehrlich, Gerhard Heck, Martin Mach, Mathias Kocher, Andreas Krätschmer, Christian Gruber, Vojislav Tucic, Stephan Simon, Dr. Christoph Herm, Elke Assfalg, Ilse Sanya, Charlotte Hien

und Silke Zimmermann.

Vielen Dank an alle.



# Meinen Eltern

Nihil tam difficile est, quin quaerendo investigari possit.  
Terenz 190 -159 v. Chr.



## Teil 1

# Festigung und Erhaltung der polychromen Qi-Lackschichten der Terrakottakrieger des Qin Shihuangdi durch Behandlung mit Methacryl-Monomeren und Elektronenbestrahlung



Zeichnung einer Generalsfigur mit farbiger Fassung



## Inhaltsverzeichnis

<b>Teil 1.....</b>	<b>i</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>xii</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Geschichtlicher und geographischer Hintergrund.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Der Aufbau der Tonarmee .....</b>	<b>3</b>
2.2.1 Aufbau und Zusammensetzung der polychromen Tonkrieger .....	6
2.2.2 Eigenschaften der Terrakotta .....	9
2.2.3 Bindemittel für die Pigmente .....	11
2.2.4 Über die Farben und Pigmente der Polychromie .....	12
<b>2.3 Ostasiatischer Lack oder Qi-Lack.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4 Festigung der Qi-Lackschicht durch Polymerisation von Monomeren .....</b>	<b>19</b>
2.4.1 Polymerisation mit Initiator .....	19
2.4.2 Polymerisation durch "Tiefenstrahlung": Röntgen- und Elektronenstrahlen .....	22
2.4.2.1 Die Anwendung von Röntgenstrahlen auf Monomere und Kunstwerke .....	22
2.4.2.2 Verwendung von Elektronenstrahlen zur Festigung der Polychromie.....	24
<b>2.5 Polymerisation durch Elektronenstrahlung .....</b>	<b>26</b>
2.5.1 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie .....	26
2.5.2 Der Reaktionsmechanismus der Elektronenstrahlpolymerisation.....	29
<b>2.6 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Festigungsmittel .....</b>	<b>31</b>
2.6.1 Herstellung und Verwendung.....	31
2.6.2 Physikalische und weitere Eigenschaften .....	34
<b>2.7 Plex 6803-1 als Festigungsmittel .....</b>	<b>36</b>

2.7.1	Zusammensetzung von Plex .....	37
2.7.2	Quervernetzer .....	38
<b>2.8</b>	<b>Schlußfolgerungen / Zusammenfassung.....</b>	<b>40</b>
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Untersuchungen zum Qi -Lack .....</b>	<b>42</b>
3.1.1	Wasseraufnahme und Quellvermögen .....	42
3.1.2	Kryo-REM Untersuchungen des Qi-Lacks .....	43
3.1.3	Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LD-MS).....	46
3.1.3.1	Laser Desorption .....	47
3.1.3.2	Grundlagen der Matrix-unterstützten Laserdesorption und Ionisierung (MALDI) .....	48
3.1.3.3	Aufbau des Flugzeit - Massenspektrometers .....	49
3.1.3.4	Versuchsdurchführung .....	50
<b>3.2</b>	<b>Untersuchungen zur Polymerisation monomerer Festigungsmittel.....</b>	<b>54</b>
3.2.1	Polymerisation mit Initiator Teil I Wahl der Monomere .....	54
3.2.2	Polymerisation mit Initiator Teil II Versuche mit verschiedenen Photo - Initiatoren .....	57
3.2.3	Polymerisation durch Röntgenstrahlen .....	61
<b>3.3</b>	<b>Elektronenstrahlhärtung von monomergetränkten Originalfragmenten ...</b>	<b>62</b>
3.3.1	Grundlagen der Elektronenstrahlhärtung .....	62
3.3.1.1	Verwendung von Elektronenstrahlen .....	62
3.3.1.2	Einheiten und ihre Bedeutung .....	64
3.3.1.3	Erwärmung eines Probenkörpers in Abhängigkeit von der Dosis .....	65
3.3.1.4	Eindringtiefe der Elektronenstrahlen in Materie .....	68
3.3.2	Vorversuche in Dresden .....	71
3.3.3	Experimenteller Teil in Dresden (drei Fragmente) .....	76
3.3.4	Experimenteller Teil in Lintong (neun Fragmente) .....	79
3.3.4.1	Aufbau und Funktionsweise der Bestrahlungsapparatur in Lintong .....	79
3.3.4.2	Entwicklung einer Standardmethode zur Festigung.....	85
3.3.4.3	Festigung von polychromen Fragmenten in Lintong .....	86
3.3.4.4	Ausführliche Beschreibung der Fragmente und deren Behandlung.....	87
3.3.4.5	Elektronenstrahlfestigung in Lintong - ein Ausblick .....	99
<b>3.4</b>	<b>Untersuchungen zum Festigungsmittel Plex 6803-1 .....</b>	<b>100</b>
3.4.1	Untersuchungen zum Polymerisationsgrad des Festigungsmittels .....	100
3.4.1.1	Variation der Bestrahlungsbedingungen zur Erzielung einer optimalen Härtung.....	100
3.4.1.2	IR-Untersuchungen zum Polymerisationsgrad bei reinem Festigungsmittel .....	103
3.4.1.2.1	Variation des Strahlstroms .....	106
3.4.1.2.2	Variation der Energiedosis bei 4.2 mA .....	107
3.4.1.2.3	Variation der Energiedosis bei 2.0 mA .....	109
3.4.1.2.4	Variation der Anzahl der Bestrahlungsschritte bei gleicher Dosis .....	110

---

3.4.1.3	IR-Untersuchungen zum Polymerisationsgrad bei Zugabe von Weichmachern zur Vermeidung von Rissbildung .....	112
3.4.1.3.1	Wasser als Weichmacher (Reduzierung der Konzentration des Festigungsmittels) .....	113
3.4.1.3.2	PEG-200 als Weichmacher .....	115
3.4.2	Thermoanalytische Messungen .....	118
3.4.2.1	DTA / TGA Messungen einzelner Bestandteile von Plex (Quervernetzer) .....	119
3.4.2.2	DSC Messungen elektronenstrahlgehärteter Plex-Proben .....	121
3.4.3	LD-MS Untersuchungen zur Zusammensetzung und zum Polymerisationsgrad	127
3.4.4	Py-GC von unterschiedlich gefestigten Plex .....	128
3.4.5	Haltbarkeit des Festigungsmittels .....	131
3.4.5.1	Untersuchung zur Langzeitbeständigkeit des zur Festigung verwendeten Polymers .....	131
3.4.5.1.1	Thermo-oxidativer Abbau .....	132
3.4.5.1.2	Photo-oxidativer Abbau .....	133
3.4.5.2	Chemikalienbeständigkeit des Polymers .....	135
3.4.5.3	Abbau durch Mikroorganismen - biologischer Abbau .....	137
3.4.5.4	Umkehrung der Alterung, Antialtern .....	139
3.4.5.5	Richtige Erhaltung und Lagerung .....	140
<b>3.5</b>	<b>Untersuchungen zur Methode der Elektronenstrahlhärtung .....</b>	<b>141</b>
3.5.1	Mögliche Schäden durch die Bestrahlung mit Elektronen .....	141
3.5.1.1	Farbänderungen in der Terrakotta .....	141
3.5.1.2	Farbänderungen der Pigmente .....	141
3.5.1.3	Schädigung des Qi-Lacks .....	144
3.5.1.3.1	IR-Untersuchung .....	144
3.5.1.3.2	Untersuchung durch Laserdesorptions-Massenspektroskopie .....	145
3.5.1.4	Schädigung des polymeren Festigungsmittels Plex .....	146
3.5.2	Messung der Empfindlichkeit der gefestigten Proben gegenüber Feuchtigkeit (TV-Holographie) .....	147
3.5.2.1	Messung direkt nach der Festigung 1998 .....	149
3.5.2.2	Nachkontrolle der Ergebnisse nach einem Jahr Lagerung .....	151
3.5.2.3	Messung nach mehreren Feuchtigkeitszyklen .....	153
3.5.2.4	Fazit der Aussagen der TV-Holographie für Fragmente, die mit Plex gefestigt wurden .....	154
3.5.3	Nachweis der Elektronenstrahlfestigung durch mikroskopische Methoden .....	154
3.5.3.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen und Querschliffe .....	154
3.5.3.2	REM Untersuchungen .....	157
3.5.4	Verhinderung der Schimmelbildung .....	162
<b>4</b>	<b>Projektförderung, Projektteilnehmer, Projektveröffentlichungen .....</b>	<b>164</b>
<b>4.1</b>	<b>Projektförderung .....</b>	<b>164</b>
<b>4.2</b>	<b>Projektteilnehmer .....</b>	<b>164</b>
<b>4.3</b>	<b>Projektveröffentlichungen .....</b>	<b>165</b>

---

<b>Teil 2.....</b>	<b>167</b>
1 <b>Einleitung .....</b>	<b>168</b>
2 <b>Problemstellung.....</b>	<b>172</b>
<b>Theoretischer Teil.....</b>	<b>173</b>
3 <b>Darstellung indigoide</b> r Verbindungen.....	<b>173</b>
4 <b>Synthese des Oxindigo-Grundkörpers .....</b>	<b>175</b>
4.1 <b>Synthese von Oxindigo 3 als Nebenprodukt bei der Herstellung von Tetrathian 6 .....</b>	<b>175</b>
4.2 <b>Synthese von Oxindigo (3) durch Entschwefelung des Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3dihydrobenzofuran-3-on)] (6) mit Cu-Pulver .</b>	<b>178</b>
5 <b>Synthese der 6,6'-Bis(organylamino)-oxindigos (7).....</b>	<b>181</b>
5.1 <b>Synthese durch Umsetzung von 3-Organylaminophenolen mit Halogenessigsäurederivaten .....</b>	<b>182</b>
5.2 <b>Synthese von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (9).....</b>	<b>183</b>
5.3 <b>Synthese von 6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15) .....</b>	<b>184</b>
6 <b>Eduktsynthese für die Darstellung verschiedener Oxindigos .....</b>	<b>187</b>
6.1 <b>Synthese von 3-Cumaranon (4).....</b>	<b>187</b>
6.2 <b>Synthese von Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3dihydrobenzofuran-3-on)] (6) (Tetrathian) .....</b>	<b>188</b>
6.3 <b>Synthese von 3-Aminophenolderivaten.....</b>	<b>189</b>
6.4 <b>Synthese der 3-Dialkylaminophenole .....</b>	<b>189</b>
6.5 <b>Synthese des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12) .....</b>	<b>190</b>
6.6 <b>Synthese der 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11) .....</b>	<b>195</b>
7 <b>Reaktionsmechanismus der selbständigen Entstehung oxindigoide</b> r Verbindungen aus dem Edukt .....	<b>196</b>

---

<b>8</b>	<b>Untersuchung der Farbreaktion des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12).....</b>	<b>199</b>
<b>9</b>	<b>Zerfallsmechanismus der Oxindigos bei Normalbedingungen .....</b>	<b>200</b>
<b>9.1</b>	<b>Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie von 3-Diethylaminophenol (8) und 3-Dimethylaminophenol (19).....</b>	<b>201</b>
<b>9.2</b>	<b>Untersuchung der Zersetzungsprodukte von 6,6'-Bis(diethylamino)- oxindigo .....</b>	<b>204</b>
<b>9.3</b>	<b>Zersetzungsprodukte von 3-Dimethylaminophenol (19) .....</b>	<b>208</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>214</b>
	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>216</b>
<b>11</b>	<b>Analytik, Bezugsquellen der Chemikalien, Arbeits- und Reinigungsmethoden.....</b>	<b>216</b>
<b>11.1</b>	<b>Analytik .....</b>	<b>216</b>
<b>11.2</b>	<b>Reinigungsmethoden.....</b>	<b>217</b>
11.2.1	Dünnschicht-Chromatographie .....	217
11.2.2	Säulen-Chromatographie / Flash-Chromatographie.....	217
<b>11.3</b>	<b>Bezugsquellen der Chemikalien.....</b>	<b>217</b>
<b>11.4</b>	<b>Allgemeine experimentelle Hinweise .....</b>	<b>217</b>
<b>12</b>	<b>Synthese der Vorstufen.....</b>	<b>218</b>
<b>12.1</b>	<b>3(2H)-Benzofuranon (4) (3-Cumaranon) .....</b>	<b>218</b>
<b>12.2</b>	<b>Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3-dihydrobenzofuran-3-on)] (6) (Tetrathian).....</b>	<b>219</b>
<b>12.3</b>	<b>Synthese von 3-Dialkylaminophenolen.....</b>	<b>220</b>
12.3.1	3-Dimethylaminophenol (19).....	220
12.3.2	3-Diethylaminophenol (8).....	221
12.3.3	3-Pyrrolidin-1-yl-phenol .....	221
<b>12.4</b>	<b>3-(Diethylamino)phenylacetat (10) zur stabilisierten Aufbewahrung des Eduktes 3-Diethylaminophenol (8) .....</b>	<b>222</b>
<b>12.5</b>	<b>Synthese des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12) .....</b>	<b>223</b>

---

12.5.1	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Chloressigsäureethylester in NaOEt / Ethanol .....	223
12.5.2	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Chloressigsäureethylester in KOH / DMSO .....	224
12.5.3	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in KOH / DMSO .....	225
12.5.4	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in DBU / CH <sub>3</sub> CN .....	226
12.5.5	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in DBU / DMSO .....	226
12.5.6	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in DBU / Ethanol .....	227
12.5.7	Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in NaOEt / Ethanol .....	227
<b>12.6</b>	<b>Synthese von 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11).....</b>	<b>228</b>
12.6.1	3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11) aus 3-Diethylaminophenol (8) .....	228
12.6.2	3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11) durch Esterverseifung.....	228
<b>13</b>	<b>Synthese von <i>E</i>-[2,2']bibenzofuranyliden-3,3'-dion (3E) (<i>trans</i>-Oxindigo).....</b>	<b>230</b>
<b>14</b>	<b>Synthese der 6,6'-Bis(diorganylamino)-oxindigos.....</b>	<b>232</b>
<b>14.1</b>	<b>(E)- und (Z)-6-Diethylamino-2-(6-diethylamino-3-oxo-2(3H)-benzofuranyliden)-3(2H)-benzofuranon (9E), (9Z).....</b>	<b>232</b>
<b>14.2</b>	<b>6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15) .....</b>	<b>233</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>235</b>
	<b>Literatur .....</b>	<b>236</b>

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1. Der Erste Kaiser von China .....	2
Abbildung 2. Geographische Lage und Ausdehnung der Qin-Dynastie (grau) im Vergleich zum heutigen China .....	3
Abbildung 3. Die Grabanlage des Kaisers Qin Shihuangdi am Fuße des Berges Li, .....	4
Abbildung 4. Querschnitt durch vier Korridore der Grube 1 in einer Rekonstruktion des ursprünglichen Zustandes.....	5
Abbildung 5. Aufstellung der Tonkrieger in Grube 1 mit Ingo Rogner und dem Festigungsmittel Plex .....	5
Abbildung 6. Aufbau und Ablösen eines zweischichtigen polychromen Qi-Lacks.....	7
Abbildung 7. Qi-Lackschollen lösen sich von der Terrakotta.....	7
Abbildung 8. Bewegung einer Lackscholle bei Erniedrigung der Luftfeuchte.....	8
Abbildung 9. Schnitt durch einen Tonkrieger .....	8
Abbildung 10. Rekonstruktion der polychromen Fassung eines Bogenschützen .....	12
Abbildung 11. Fundsituation polychromer Bogenschützen in der Grube 2 .....	12
Abbildung 12. Lackgewinnung in China.....	13
Abbildung 13. Reaktionsmechanismus der Laccase-induzierten Polymerisation von Urushiol .....	16
Abbildung 14. REM SE-Aufnahme Querschnitt eines frisch polymerisierten Qi- Lacks bei 12000facher Vergrößerung .....	17
Abbildung 15. Qi-Lack vor (links) und nach (rechts) Bestrahlung mit UV-Licht.....	18
Abbildung 16. Interaktion verschiedener Strahlungsarten mit Materie .....	27
Abbildung 17. Umwandlung der Monomere in Abhängigkeit von der Energiedosis.....	30
Abbildung 18. Synthese von Methacrylsäure aus Cyanohydrin.....	32
Abbildung 19. Synthese von Methacrylsäure aus Isobuten.....	32
Abbildung 20. Synthese von Methacrylsäure aus Ethylen.....	32
Abbildung 21. Synthese von Methacrylsäure aus Isobuttersäure.....	33
Abbildung 22. Synthese von HEMA aus Methacrylsäure mit Ethylenoxid.....	33
Abbildung 23. Struktur von HEMA .....	35
Abbildung 24. Struktur von poly-HEMA.....	35
Abbildung 25. Strukturformel von 2-Hydroxyethylmethacrylat.....	37
Abbildung 26. Strukturformel von Poly (n) ethylenglykol-dimethacrylat.....	38

Abbildung 27. Aufnahme von Wasserdampf durch Qi-Lack der Grundierung der Terrakotta-Armee .....	43
Abbildung 28. Zweischichtiger Qi-Lack .....	45
Abbildung 29. Porenstruktur des Qi-Lacks .....	45
Abbildung 30. Schematischer Aufbau des Laser Desorptions Massenspektrometers.....	49
Abbildung 31. LD Massenspektrum und Strichcode-Darstellung einer Lackprobe aus der Tang Dynastie .....	51
Abbildung 32. Strichcodes der Laserdesorptions Massenspektren verschiedener Qi- Lacke .....	52
Abbildung 33. Dosisverteilung entlang des Eindringpfades des Elektronenstrahls .....	69
Abbildung 34. Darstellung der Tiefenverteilung der Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, Kurven für Energien von 0.6 - 1.5 MeV .....	70
Abbildung 35. Aufbau des Elektronenbeschleunigers ELV-2 in Dresden .....	71
Abbildung 36. Gefestigtes Fragment F006/98, rechts Detailansicht.....	77
Abbildung 37. Gefestigtes Fragment F009/98, rechts Detailansicht.....	77
Abbildung 38. Gefestigtes Fragment F011/98 .....	77
Abbildung 39. Detail von Fragment F009/98, a) Aufnahme nach der Festigung im Dezember 1998, b) Aufnahme vom März 2000, c) Detail von b) Glanzleck nach einjähriger Lagerung .....	78
Abbildung 40. Lineare Dichte des Elektronenstrahlstroms.....	80
Abbildung 41. Sektionale Dichte des Elektronenstrahlstroms .....	80
Abbildung 42. Doppelketten Transportmechanismus für die Elektronenbestrahlung in Lintong .....	82
Abbildung 43. Elektronenbeschleuniger ELV-8 in Lintong .....	83
Abbildung 44. Gefestigtes Fragment F001/99 .....	93
Abbildung 45. Gefestigtes Fragment F002/99 .....	93
Abbildung 46. Gefestigtes Fragment F003/99 .....	94
Abbildung 47. Gefestigtes Fragment F004/99 .....	94
Abbildung 48. Gefestigtes Fragment F005/99 .....	95
Abbildung 49. Gefestigtes Fragment F006/99 .....	95
Abbildung 50. Gefestigtes Fragment F007/99 .....	96
Abbildung 51. Gefestigtes Fragment F008/99 .....	96
Abbildung 52. Gefestigtes Fragment F005/98 von oben.....	97
Abbildung 53. Gefestigtes Fragment F005/98 von vorne .....	97

---

Abbildung 54. Elektronenstrahlhärtung von Plex, Vergleich des Polymerisationsgrades der zur Festigung der originalen Fragmente verwendeten Bedingungen .....	105
Abbildung 55. Elektronenstrahlhärtung von Plex bei 1 MeV mit unterschiedlichem Strahlstrom von 0.6 mA, 2.4 mA und 4.2 mA.....	106
Abbildung 56. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Dresden bei 1.0 MeV, 4.2 mA in einem Bestrahlungsschritt mit unterschiedlicher Energiedosis .....	107
Abbildung 57. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1 MeV, 4.2 mA in einem Bestrahlungsschritt mit unterschiedlicher Energiedosis .....	108
Abbildung 58. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA in einem Bestrahlungsschritt mit unterschiedlicher Energiedosis .....	109
Abbildung 59. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Dresden bei 1.0 MeV, 4.2 mA bei einer Gesamtdosis von 60 kGy .....	110
Abbildung 60. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 4.2 mA bei einer Gesamtdosis von 90 kGy .....	111
Abbildung 61. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA bei einer Gesamtdosis von 50 kGy .....	111
Abbildung 62. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA, 60 kGy mit unterschiedlichem Wassergehalt .....	115
Abbildung 63. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA, 60 kGy mit unterschiedlicher PEG-200 Konzentration.....	117
Abbildung 64. DTA / TGA Messung von PEG-MA.....	120
Abbildung 65. DTA / TGA Messung von PEG-DMA.....	120
Abbildung 66. Abhängigkeit des $T_g$ - Wertes von poly-HEMA vom Wassergehalt .....	122
Abbildung 67. DSC Messung von iro3x20 .....	124
Abbildung 68. DSC Messung von iro60 .....	124
Abbildung 69. DSC Messung: Vergleich der 1. Aufheizkurve der Proben iro3x20, iro60 und iro100 .....	126
Abbildung 70. Laserdesorptions-Massenspektren von 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) polymerisiert durch Elektronenstrahlhärtung.....	127
Abbildung 71. Pyrolyse-GC von verschieden polymerisiertem Plex 6803-1 .....	129
Abbildung 72. Spannungsrisse in Polymethylmethacrylat.....	136
Abbildung 73. Absorptionsspektrum von Bleiweiß nach Bestrahlung mit Elektronen.....	143

---

Abbildung 74. LD-MS Untersuchung von Qi-Lack auf Schäden durch Elektronenbestrahlung .....	146
Abbildung 75. Aufbau der TV-Holographie Meßapparatur .....	148
Abbildung 76. Fragment F011/98 mit eingezeichneten Meßbereichen und Messung im Bereich A .....	149
Abbildung 77. TV- Holographie Interferenzbilder des Fragments F011/98 während der dynamischen Feuchteänderung von 38 % r.F. bis 60 % r.F. ....	150
Abbildung 78. Fragment F011/98 Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 50 % r.F. mit 60 % r.F. ....	150
Abbildung 79. TV- Holographie Interferenzbilder des Fragments F011/98 während der dynamischen Feuchteänderung von 60 % r.F. bis 79 % r.F. ....	151
Abbildung 80. TV-Holographie, Darstellung der Feuchte-Zyklen für die Nachkontrolle .....	152
Abbildung 81. TV-Holographie, Darstellung der Feuchte-Zyklen über einen Zeitraum von 14 Tagen.....	153
Abbildung 82. Querschliff durch eine Qi-Lackscholle, die mit elektronenstrahlgehärtetem Plex auf Terrakotta gefestigt wurde .....	155
Abbildung 83. Mikroskopaufnahme eines Querschliffs des Fragments F011/99 .....	156
Abbildung 84. Die Oberfläche des gefestigten Fragments F011/98 ein Jahr nach der Elektronenstrahlhärtung.....	158
Abbildung 85. Querschnitt des gefestigten Fragments F011/98 .....	158
Abbildung 86. REM Aufnahme Risse parallel zur Oberfläche und Plex-Schicht über der Lackschicht.....	159
Abbildung 87. Poren der Terrakotta ausgekleidet mit polymerisiertem Plex .....	160
Abbildung 88. Härtung von Plex durch die Elektronenstrahlen des REM, 6000fache Vergrößerung.....	160
Abbildung 89. Gefestigtes Fragment F011/98, Pilzhyphen eingebettet in Plex.....	163
Abbildung 90. Struktur indigoide Verbindungen.....	169
Abbildung 91. Gekreuztes Donor-Akzeptor System.....	169
Abbildung 92. Strukturformeln von Indigo (1) und Thioindigo (2).....	170
Abbildung 93. Z-Oxindigo .....	171
Abbildung 94. E-Oxindigo .....	171
Abbildung 95. Synthese von Indigo nach Heumann / Pflieger .....	173
Abbildung 96. Darstellung von Oxindigo über das Oxisatin-2-anil (5).....	174

---

Abbildung 97. Darstellung von Oxindigo über Acinitro-3-cumaranon.....	174
Abbildung 98. Synthese von Tetrathian .....	175
Abbildung 99. Synthese von <i>trans</i> -Oxindigo.....	176
Abbildung 100. Darstellung von Oxindigo durch Entschwefelung von Tetrathian.....	178
Abbildung 101. Synthese von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo über die Zwischenstufe 13.....	182
Abbildung 102. Herstellung des Oxindoxyls 13 über eine Keten-Zwischenstufe 14 .....	183
Abbildung 103. Absorptions- und Emissionsspektren des <i>Z</i> - und <i>E</i> -6,6'- Bis(diethylamino)-oxindigos (9 <i>Z</i> ) und (9 <i>E</i> ).....	184
Abbildung 104. Absorptionsspektren des blauen <i>Z</i> -6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)- oxindigo (15). Zunahme der Extinktion durch mehrfache Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 275 nm .....	186
Abbildung 105. Struktur des blauen <i>Z</i> -6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15) .....	186
Abbildung 106. Darstellung von 3-Cumaranon .....	187
Abbildung 107. Darstellung von Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3 dihydrobenzofuran-3-on)] (6) (Tetrathian).....	188
Abbildung 108. Darstellung der Dialkylaminophenole.....	189
Abbildung 109. Synthese des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12).....	191
Abbildung 110. Nebenprodukt 3-Diethylamino-phenoxyessigsäure- ethoxycarbonylmethyl-ester (18).....	194
Abbildung 111. Reaktionsmechanismus der Entstehung oxindigoide r Verbindungen aus 3-Dialkylaminophenol.....	197
Abbildung 112. Chromatogramme von 3-Diethylaminophenol auf Kieselgel 60 mit CHCl <sub>3</sub> , Schritte 1-3.....	202
Abbildung 113. Chromatogramme von 3-Diethylaminophenol auf Kieselgel 60 mit CHCl <sub>3</sub> , Schritte 4-5.....	203
Abbildung 114. Chromatogramme von 3-Dimethylaminophenol auf Kieselgel 60 mit CHCl <sub>3</sub> , Schritte 4-5 .....	204
Abbildung 115. UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Oxindigos 9 <i>E</i> und der Zersetzungs-produkte Z1 und Z2 .....	205
Abbildung 116. Strukturformeln der Zersetzungsprodukte Z1 und Z2.....	207
Abbildung 117. Zersetzungsprodukte des 3-Dimethylaminophenol (19) .....	210
Abbildung 118. Strukturformeln der Zersetzungsprodukte F1, F2, F3 und F4.....	212

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Wasser und HEMA .....	34
Tabelle 2. Physikalisch-chemische Daten des Monomers und einiger Quervernetzer.....	39
Tabelle 3. Antike Lacke, welche mit LD-MS untersucht wurden.....	50
Tabelle 4. Auftragung von Prepolymeren auf trockene Terrakotta.....	55
Tabelle 5. Auftragung von Prepolymeren auf feuchte Terrakotta.....	56
Tabelle 6. Definition verwendeter physikalischer Größen.....	64
Tabelle 7. Abhängigkeit der Energiedosis von verschiedenen Parametern.....	65
Tabelle 8. Temperaturanstieg in Abhängigkeit von der Energiedosis für verschiedene Bestandteile der Originalfragmente.....	66
Tabelle 9. Bestrahlungsdauer der Fragmente bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen.....	67
Tabelle 10. Notwendige Dosis zur Härtung verschiedener Festigungsmittel durch Elektronenstrahlen.....	73
Tabelle 11. Festigung von Plex und HEMA durch Elektronenstrahlen.....	74
Tabelle 12. Übersicht der in Lintong gefestigten Originalfragmente.....	98
Tabelle 13. Festigungsexperimente mit Plex bei 1 MeV und 4.2 mA Strahlstrom.....	101
Tabelle 14. Festigungsexperimente mit Plex bei 1 MeV und 2.0 mA Strahlstrom.....	102
Tabelle 15. Eigenschaften von Plex / PEG-200 Mischungen, sechs Monate nach der Elektronenstrahlhärtung.....	116
Tabelle 16. Thermoanalytische Daten zweier polymerisierter PEG-methacrylate.....	119
Tabelle 17. Auswertung der Pyrolyse-GC Chromatogramme von polymerisiertem Plex.....	130
Tabelle 18. Einteilung der Indigo-Farbstoffe nach Elektronendonatoren.....	169
Tabelle 19. Substituenten ausgewählter Indigo-Farbstoffe.....	170
Tabelle 20. Spektroskopische Daten von Tetrathian 6Z und <i>trans</i> -Oxindigo (3E).....	177
Tabelle 21. Physikalische Daten von <i>cis</i> -Oxindigo (3Z) und <i>trans</i> -Oxindigo (3E).....	177
Tabelle 22. Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Halogenessigsäureester.....	192
Tabelle 23. Spektroskopische Daten verschiedener <i>E</i> -Oxindigos und der gefundenen Zerfallsprodukte.....	206
Tabelle 24. Eigenschaften der 6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigos (20) und der Zersetzungsprodukte von 3-Dimethylaminophenol (19).....	209

# 1 Einleitung

Die dauerhafte Konservierung von Qi-Lack Fassungen (ostasiatischer Lack, Japanlack, Urushi) war bisher ein ungelöstes Problem, das eine große Zahl wertvoller Kunstwerke betrifft. Während die Lackschicht selbst eine hohe chemische Beständigkeit und Langzeitstabilität aufweist, ist für viele Kunstwerke das Ablösen der Lackschicht vom Untergrund der limitierende Faktor für die Lebensdauer der farbigen Fassungen. Ein berühmtes Beispiel ist hierfür die Terrakotta-Armee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi in Lintong, China, die zu den bedeutendsten archäologischen Funden gehört [1]. Hier haben sich die in feuchter Tonerde eingebetteten Qi-Lackschichten der Tonkrieger im Laufe eines über 2200 Jahre andauernden Alterungsprozesses stark verändert [2]. Der Qi-Lack löst sich irreversibel vom Untergrund ab, wenn die Luftfeuchtigkeit unter 84 % sinkt. Eine so hohe Luftfeuchtigkeit muß sogar während der Ausgrabung gewährleistet sein, damit die Farbfassungen erhalten bleiben.

## 1.1 Problemstellung

Bisher war die Erhaltung der Farbfassungen der Terrakotta-Armee eine ungelöste Aufgabe. Zur Behebung von Schäden an Lacken erfolgt heute vielfach eine Festigung durch Behandlung mit Kunstharzen, welche auf die Oberfläche aufgetragen werden. Hiermit kann zwar eine Festigung der Lackschicht erreicht werden, eine Verbindung der Lackschicht mit dem Untergrund erfolgt aber nicht, so daß sich der Vorgang des Ablösens langsam fortsetzt. Eine Verfestigung der Lackschicht mit dem Untergrund brächte einen erheblichen Fortschritt. Die Idee, Monomere von Kunststoffen zu verwenden, wurde von Prof. Zhou Tie vom Museum der Terrakotta-Armee vorgeschlagen. Monomere durchdringen als niedrigviskose Flüssigkeit die Farbschicht, die Qi-Lackschicht und die Terrakotta. Das bedeutendste Problem besteht darin, die Monomere zu polymerisieren, um eine Festigung der farbigen Fassung zu erzielen. Dadurch wäre es möglich, die Tonarmee des Ersten Kaisers von China und damit ein chinesisches Kulturgut ersten Ranges zu erhalten.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Geschichtlicher und geographischer Hintergrund



Abbildung 1. Der Erste Kaiser von China

Ying Zheng (259 - 210 v.Chr.) bestieg im Alter von 13 Jahren als Kronprinz den Thron des Fürstentums Qin. Er unterwarf in einem 15jährigen Krieg die anderen sechs eigenständigen Fürstentümer der Periode der *Streitenden Reiche* (475 - 221 v.Chr.) und gründete das erste vereinte, zentralistische Reich (Qin-Dynastie (221 - 206 v. Chr.)) der chinesischen Geschichte. Daraufhin ernannte er sich zum Ersten erhabenen Kaiser (Qin Shihuangdi), siehe Abbildung 1. In dem neu entstandenen Reich ließ er die Schrift, das Währungssystem sowie die Maße und Gewichte vereinheitlichen. Zudem ließ er die Mauern, die zur Zeit der *Streitenden Reiche* von den Fürstentümern gebaut wurden, miteinander

verbinden. Somit entstand die weltberühmte Große Mauer (Chinesische Mauer). Er ließ in großem Maßstab Festungen, Paläste und Straßen bauen sowie seine eigene Grabanlage.

Bisweilen wurden fast 10 % der Bevölkerung als Sträflinge zu den Baumaßnahmen gezwungen. Die gigantische Grabanlage selbst, wurde von rund 700 000 Zwangsarbeitern zwischen 247 und 210 v. Chr. am Fuß des Berges Li Shan im Kreis Lintong errichtet. Lintong liegt 35 km östlich von Xi'an, der Hauptstadt der heutigen Provinz Shaanxi, siehe Abbildung 2. Die Grabanlage erstreckt sich über eine Fläche von 56 km<sup>2</sup>. In ihrer Mitte befindet sich der eigentliche Grabhügel, das Mausoleum des Kaisers, welches von zwei Mauern umgeben ist. Der Grabhügel überdeckt den bisher nicht freigelegten unterirdischen Palast des Kaisers. Die Geschichtsbücher beschreiben das Innere des Palastes, in dem das Reich des Kaisers im Modell nachgebaut sein soll. Von Flüssen und Meeren aus Quecksilber, überragt von einem Sternenhimmel und von unvorstellbaren Schätzen und Reichtümern wird berichtet.

Probebohrungen in den Grabhügel haben eine bis zu 10fach erhöhte Quecksilberkonzentration nachgewiesen. Beschützt wurde der „schlafende“ Kaiser durch die Tonarmee.

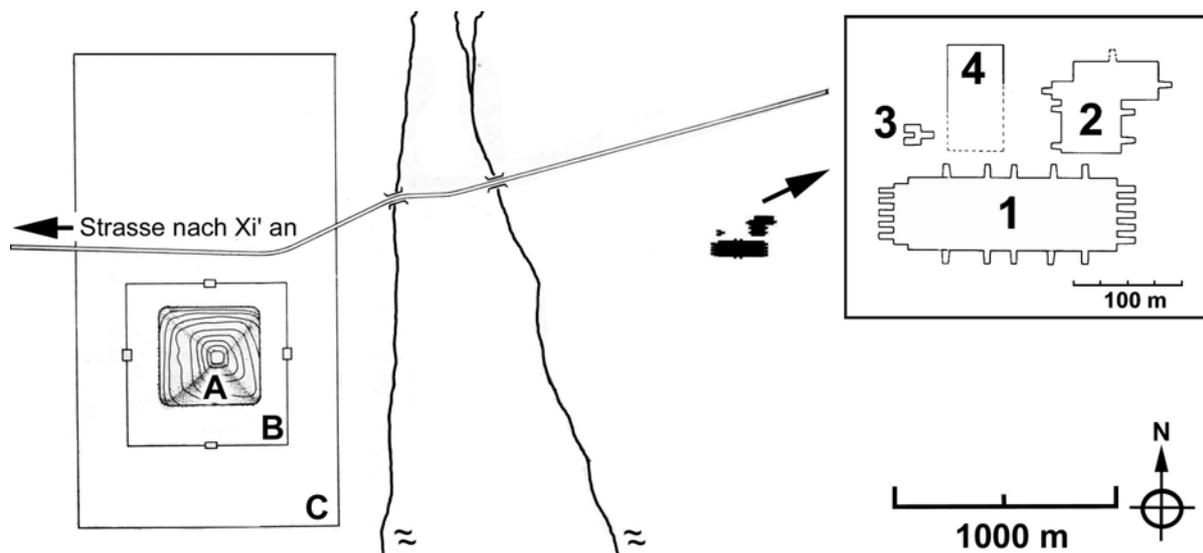


Die Provinz Shaanxi ist äußerst reich an Kulturgütern, vor allem an archäologischen Schätzen. Im Jahre 221 v. Chr. erhob der Erste Chinesische Kaiser Qin Shihuangdi die Stadt Xianyang, die Hauptstadt seines Heimatstaates Qin, zur Hauptstadt des chinesischen Reiches. Über 1000 Jahre waren Xianyang und später das 40 km südöstlich gelegene Chang'an (das heutige Xi'an) Zentrum der Macht und Kultur. In der Tang-Zeit war Chang'an die größte Stadt der Welt. Die Kaiser und ihre Familien wurden in der Umgebung von Xi'an bestattet. Ihre Gräber stellen riesige archäologische Schatzkammern dar, die ebenso wie die Überreste ihrer Paläste bislang weitgehend unerforscht und nicht ausgegraben sind. Weiterhin bildet Xi'an das östliche Ende der Seidenstraße, über die im 1. Jh. v. Chr. der Buddhismus nach China gelangte. Daher liegen einige der bedeutendsten buddhistischen Heiligtümer, wie Famense und Dafosi, in der Provinz Shaanxi.

## 2.2 Der Aufbau der Tonarmee

Die Terrakotta-Armee des Ersten chinesischen Kaisers wurde 1974 zufällig beim Brunnenbau durch Bauern entdeckt. Sie zählt zu den berühmtesten archäologischen Entdeckungen unseres

Jahrhunderts und wird bisweilen sogar als achtes Weltwunder bezeichnet. Durch Abbildungen der in langen Reihen aufgestellten Krieger und Pferde in den Gruben von Lintong und durch zahlreiche Ausstellungen einzelner Figuren ist sie auch in Europa mittlerweile gut bekannt. Die Gruben der Terrakotta-Armee sind Teil der Grabanlage des Qin Shihuangdi und befinden sich ca. 2 km östlich des Grabhügels an der zur Grabanlage führenden Prozessionsstraße. Die ca. 7000 bis 8000 lebensgroßen Figuren waren polychrom bemalt und bilden eine, in unterirdischen Gängen aufgestellte, Armee mit unterschiedlichen militärischen Einheiten. Neben den stehenden Kriegern gehören auch kniende Bogenschützen, Wagenfahrer und Terrakotta-Pferde zu der Armee. Auch wurden ca. 100 hölzerne Streitwagen und eine Reihe von Bronzeschwertern gefunden. Von besonderem Interesse ist die lebensnahe Darstellung der einzelnen Figuren. Dabei wurden Details wie Haartracht, Gesichtsausdruck, Gürtelschnallen und sogar Fußsohlen berücksichtigt. Unter den vielen Kriegern gibt es keine zwei, die gleich aussehen. Die Krieger sind für chinesische Verhältnisse überlebensgroß dargestellt. Gewöhnliche Soldaten sind mindestens 1.85 m groß, Generale sogar bis zu 2.00 m.



**Abbildung 3. Die Grabanlage des Kaisers Qin Shihuangdi am Fuße des Berges Li, rechts: Ausschnittsvergrößerung der Fundstellen der Tonarmee**

Seit Anfang 1998 wird verstärkt im Bereich um den von Mauern eingefassten Grabhügel ausgegraben. Dabei wurden Terrakottafiguren von Artisten und Tänzern geborgen. Die bisherigen Funde stellen nur einen Einblick in die überaus reichen Beigaben des Grabes des Qin Shihuangdi dar, das in die Liste des Weltkulturerbes eingetragen ist. Alle Funde sind künstlerisch und historisch von höchstem Wert.

In Abbildung 3 ist der heute noch 76 m hohe, pyramidenförmige Grabhügel (A), das eigentliche Mausoleum des Kaisers, zu sehen. Es ist umgeben von einer inneren (B) und einer äußeren (C) Einfriedung. Von den vier Gruben (1, 2, 3, 4), in denen die Reste der Tonarmee gefunden wurden, sind damals nur die Gruben 1 bis 3 fertiggestellt worden.

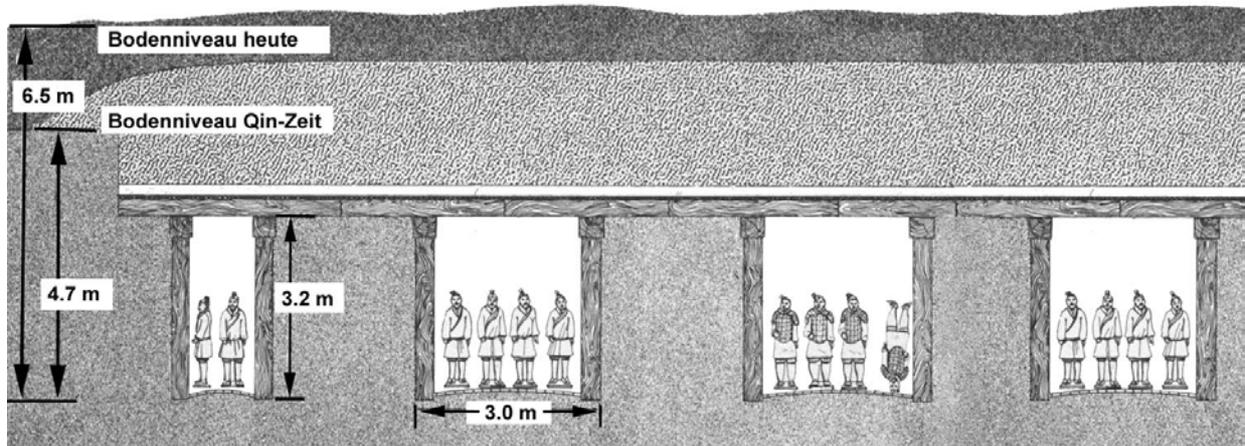


Abbildung 4. Querschnitt durch vier Korridore der Grube 1 in einer Rekonstruktion des ursprünglichen Zustandes

Die Abbildung 4 zeigt einen Querschnitt durch einen Teil der langen unterirdischen Gänge, in denen die Tonkrieger aufgestellt waren. Die Tonkrieger und -pferde standen auf einem Ziegelpflaster. Die Stege zwischen den Korridoren waren aus Stampflehm gefertigt und mit einer Konstruktion aus Holzbohlen abgestützt und überdacht. Auf die Holzstämme wurden Flechtmatten gelegt. Anschließend wurden die einzelnen Gruben mit einem Erdhügel abgedeckt.

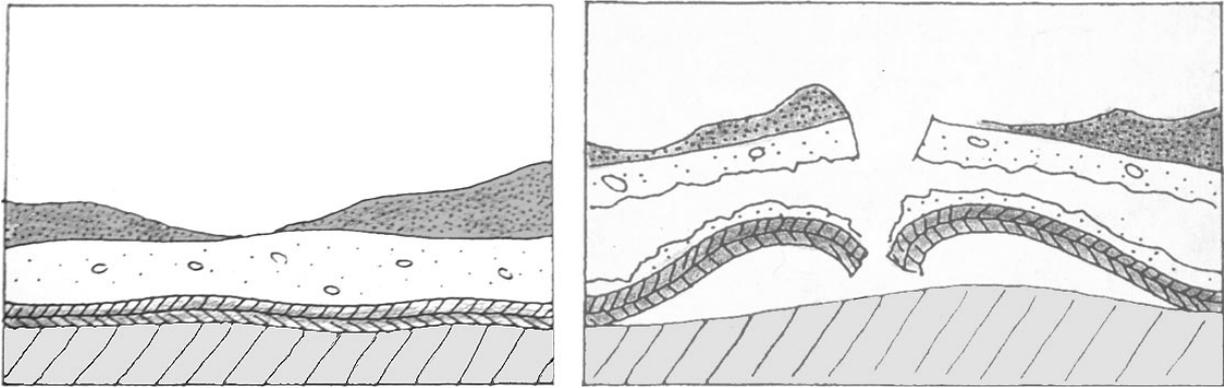


Abbildung 5. Aufstellung der Tonkrieger in Grube 1 mit Ingo Rogner und dem Festigungsmittel Plex

Grube 1 ist die größte Fundstelle, in der etwa 6000 Krieger und Pferdewagen vermutet werden. Davon ist bereits rund ein Drittel ausgegraben. Bei diesen Kriegern ist jedoch die Polychromie nicht mehr erhalten. Abbildung 5 zeigt die Aufstellung der Tonarmee in der Grube 1. In der Grube 2 sind bisher nur Probegrabungen durchgeführt worden, bei denen Bogenschützen und Pferdewagen gefunden wurden. Die polychrome Fassung ist hier z. T. noch vollständig erhalten. Für das Jahr 2000 ist geplant, einen größeren Bereich vollständig freizulegen. In der kleinsten der drei Gruben, der Grube 3, wurde der Kommandostand der Tonarmee mit den Generalsfiguren gefunden. Hier ist die Ausgrabung bereits abgeschlossen. Die Tonkrieger werden heute nur noch in Bruchstücken, Fragmenten, aufgefunden und müssen wieder zusammengefügt werden. Dieser Umstand ist bedingt durch das Einstürzen der unterirdischen Gänge und durch Plünderungen und Verwüstungen einiger Grabräuber, die auch die meisten der voll funktionstüchtigen Waffen der Tonkrieger mitnahmen.

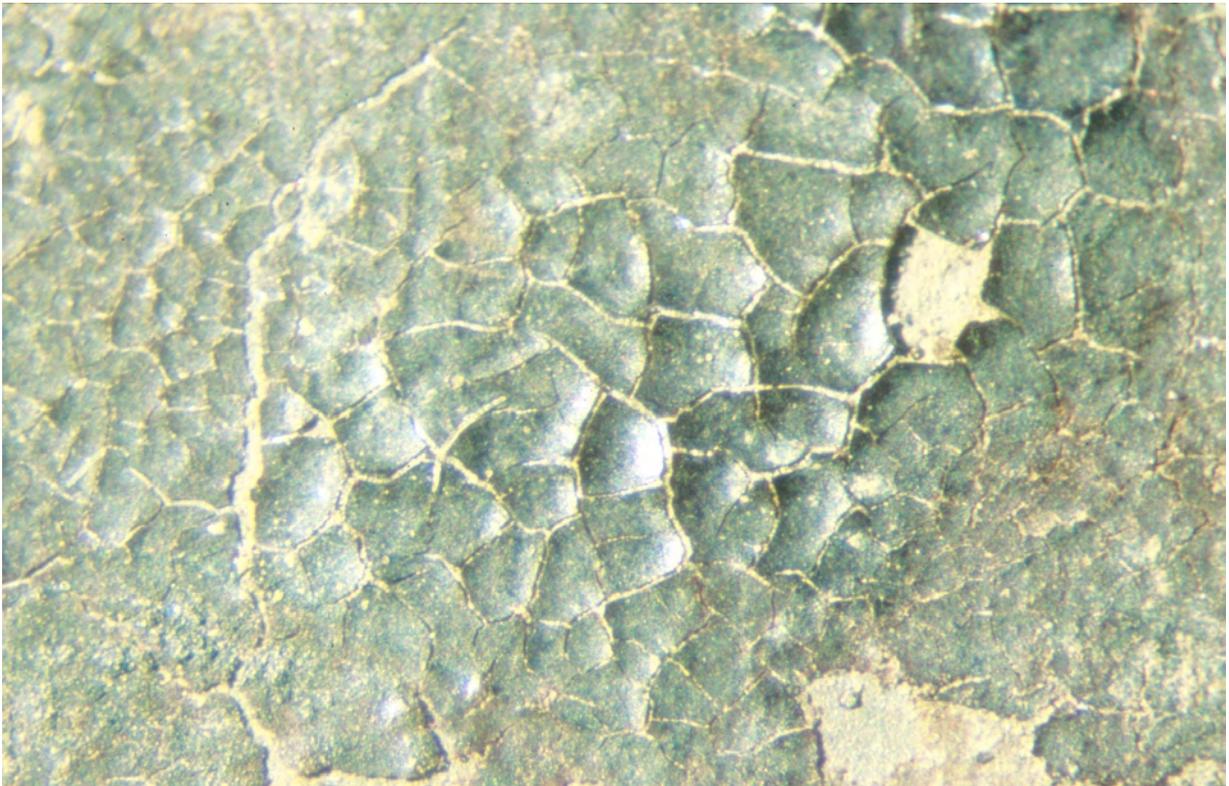
### **2.2.1      **Aufbau und Zusammensetzung der polychromen Tonkrieger****

Die Tonkrieger sind ca. 1.85 m groß und bestehen aus gebranntem Ton. Die Figuren sind innen hohl und haben eine Wandstärke von 2.5 - 3.5 cm, siehe Abbildung 9. Der Kopf und die Hände wurden einzeln hergestellt, der Krieger wurde erst später vollständig zusammengefügt. Die Terrakotta wurde ein- oder zweimal mit einer Schicht aus braunem Qi-Lack grundiert. Zwischen zwei Lackschichten konnten Spuren an Staub und Schmutz elektronenmikroskopisch (Abbildung 28 links) gefunden werden, woraus sich schließen läßt, daß zwischen dem Auftragen der einzelnen Schichten einige Zeit für den Trockenvorgang verging. Es ist bekannt, daß bisweilen der Milchsaft des Lackbaums oder ein niederwertiger Astlack mit bis zu 45 % Wassergehalt als eine Art Grundierung aufgetragen wurde, bevor eine zweite Schicht aus Rohlack aufgebracht wird [3]. Auf die Figuren mit ein- und zweischichtigem Lackaufbau wurden die verschiedenen, in einem Bindemittel dispergierten, Pigmente aufgebracht.



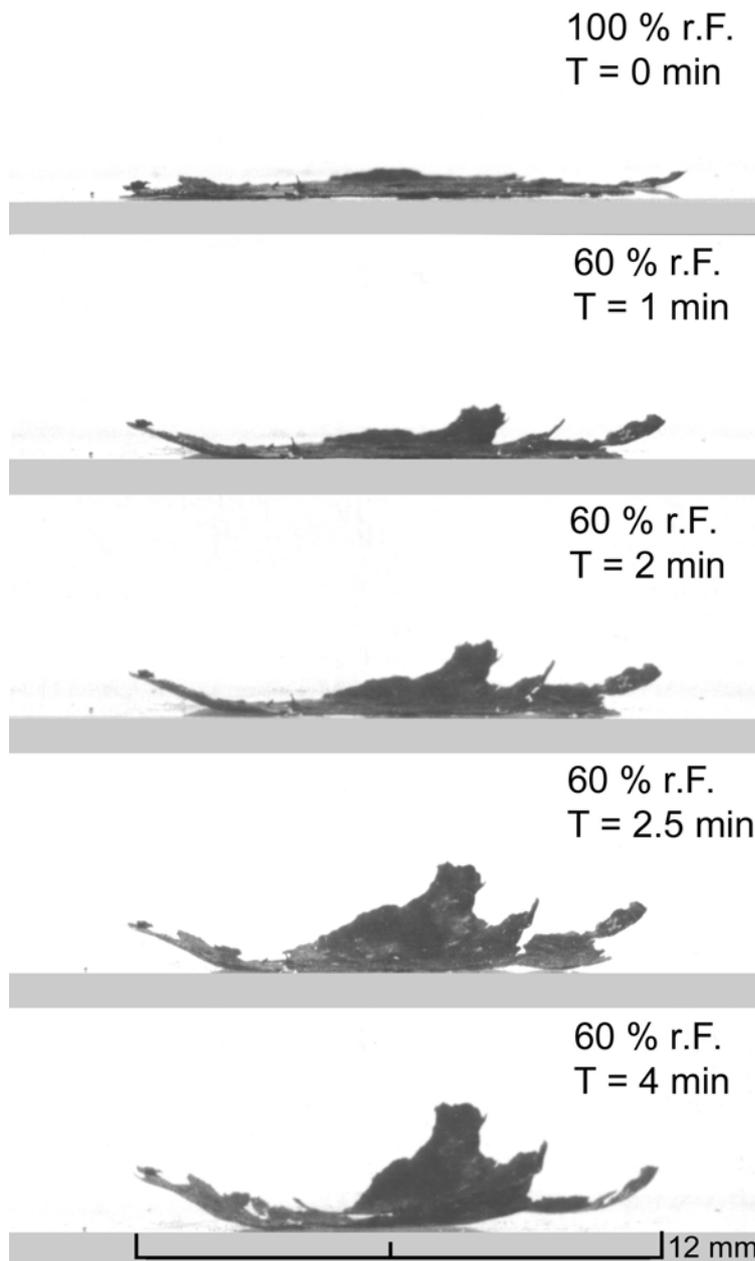
**Abbildung 6. Aufbau und Ablösen eines zweischichtigen polychromen Qi-Lacks**

Die Abbildung 6 zeigt den Aufbau der farbig gefaßten Qi-Lackschicht. Im unteren Teil der Skizze erscheint der Terrakotta-Träger (hell schraffiert), darüber ist eine 30 - 100 µm dicke zweilagige Qi-Lackschicht (dunkel schraffiert) zu sehen. Auf dieser liegt die bis zu 500 µm starke Pigmentschicht (hell gepunktet) und darüber befinden sich eventuell anhaftende Erd- und Lehmreste (dunkel gepunktet). Der rechte Teil der Abbildung 6 stellt den Vorgang des Ablösens der Qi-Lackschicht von der Terrakotta dar. Die zweischichtige Grundierung zeigt bei Feuchtigkeitsabgabe einen starken Volumenschwund, sichtbar durch ein drastisches frühschwundrißartiges Craquelé und eine starke Verwölbung der entstandenen Schollen. Die sich in der Pigmentschicht ausbildenden Risse führen zusammen mit der Ablösung der Schollen zu einem Verlust der Farbfassung.

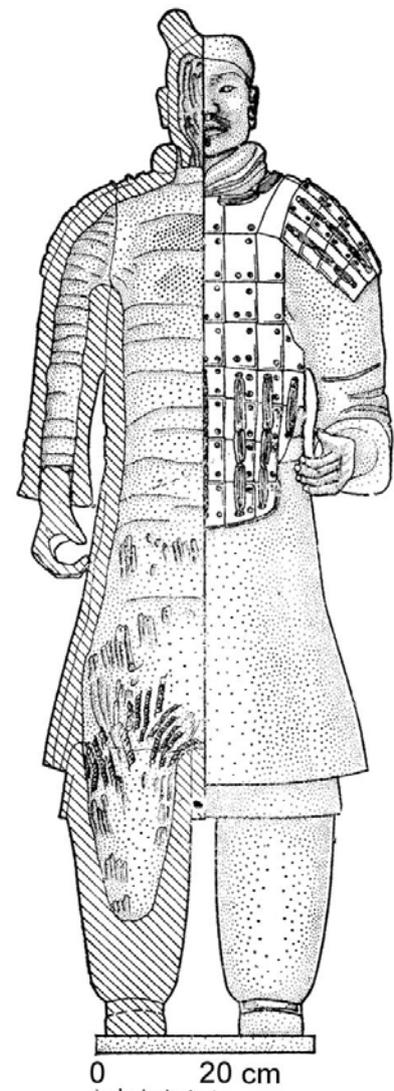


**Abbildung 7. Qi-Lackschollen lösen sich von der Terrakotta**

Zur Verdeutlichung zeigt die Abbildung 7 eine ausgetrocknete Stelle eines unpigmentierten Fragments, bei dem sich der Qi-Lack schollenförmig ablöst. Das Reißbild des Qi-Lacks ist ähnlich zu dem Reißbild am Boden einer austrocknenden Wasserpfütze. Durch die Verringerung der Luftfeuchte lösen sich die Qi-Lackschollen nicht nur von der Terrakotta ab, sondern sie neigen darüber hinaus auch dazu, sich stark zu bewegen. Dies kann sogar zum vollständigen Zusammenrollen der Lackschollen führen.



**Abbildung 8. Bewegung einer Lackscholle bei Erniedrigung der Luftfeuchte**



**Abbildung 9. Schnitt durch einen Tonkrieger**

Die Abbildung 8 zeigt die Bewegung einer 12 mm lange Qi-Lackscholle innerhalb von vier Minuten, nachdem die Luftfeuchte von 100 % auf 60 % reduziert wurde [4]. Aufgerollte, getrocknete Qi-Lackschollen werden durch die Aufnahme von Feuchtigkeit zwar wieder

flexibel (weich-elastisch, gummiartig), doch erst durch Benetzen mit Wasser begradigen sie sich wieder. Die Aufnahme und Abgabe von Wasser erfolgt über Poren auf der Oberfläche des Lacks (siehe Abbildung 29).

### 2.2.2 Eigenschaften der Terrakotta

Keramik ist der älteste, vom Menschen künstlich hergestellte, Werkstoff der Menschheitsgeschichte. Der Name Terrakotta stammt aus dem italienischen: terra = Erde und cotta = gekocht, gebrannt. Die Anfänge lassen sich bis in das 7. Jahrhundert v. Chr. verfolgen. Die ältesten Funde sind die der neolithischen Siedler im Zagrosgebirge, welches das Zweistromland begrenzt. Die Keramikfunde tragen eine rote bis dunkelbraune Bemalung. Die Krieger der Tonarmee wurden aus dem in der Provinz vorhandenen Ton mit mehreren Modellen für einzelne Körperteile (Arme, Beine, Kopf, Hände, ...) vorgeformt und dann vor dem Brennen zusammengesetzt. Jeder Krieger wurde individuell mit feingeschlämmten Ton nachgearbeitet, wobei besonderer Wert auf Details wie Gesichtszüge, Haartracht oder Gürtelschnallen gelegt wurde.

Die chemische Zusammensetzung der Terrakotta hängt ab von den Anteilen der verschiedenen Mineralien vor dem Brennen und von der Dauer und Art des Brennvorgangs. Terrakotta besteht aus den Tonmineralen Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Montmorillonit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) und Illit ( $\text{K}_{0.7} \text{M}^{+}_{0.1} (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{1.7} (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{0.3} [\text{Si}_{3.5} \text{Al}_{0.5} \text{O}_{10} (\text{OH})_2]$ ), zum Teil sind diese vergesellschaftet mit Feldspat, Quarz, Glimmer oder Kalk. Der Gehalt an Salzen in der Terrakotta der Tonkrieger ist mit 4 - 5 mg /g Terrakotta gering und führt beim Austrocknen nicht zu Ausblühungen und Schäden. Die Tonkrieger bestehen aus einer vorwiegend grauen, selten okker orangen, nicht besonders festen Terrakotta. Auffallend sind braune bis schwarze oberflächenparallele Verfärbungen mit ein bis zwei Millimeter Profiltiefe im äußeren oberflächennahen Bereich. Sie sind vermutlich auf die Behandlung mit Qi Lack zurückzuführen. Aufgrund der Phasenanalyse einzelner Tonscherben werden für die Tonkrieger Brenntemperaturen um etwa 950 °C vermutet. Da ein Teil der Gruben durch Brandschatzungen zerstört wurde, sind einige Tonkrieger erneut erhitzt worden. Diese nachgebrannte Terrakotta zeichnet sich durch eine ziegelrote Farbe und größere Härte aus.

Die Porosität im Scherbengefüge entsteht beim Trocknen des Tones durch den Austritt von Wasser, beim Brennen durch den Verlust des Kristallwassers, durch Volumenänderung bei der Versinterung und durch Gasbildung. Als Porosität wird das prozentuale Porenvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen eines Scherbens angegeben. Die größte Porosität wird in Keramik bei Brenntemperaturen von etwa 700 - 900 °C erreicht. Die höchsten Porositäten liegen bei ca. 35 Vol.%. Porositäten werden bestimmt durch Wägung nach Quecksilber- oder Wasseraufnahme. Eine genauere Typisierung ist durch die Bestimmung der Porenradienverteilung möglich. Bei niedriggebrannter Grobkeramik wird eine breite Radienverteilung festgestellt. Durch eine lange Bodenlagerung kann die Porosität durch Kalkablagerungen verändert werden. [5]. Die Eigenschaften der Terrakotta der Tonarmee wurde vom Dipl. Geologen Rupert Utz am Bayerischen Landesamt an mehreren unterschiedlichen Originalfragmenten bestimmt. Alle Originalfragmente waren Fundstücke aus der Grube 1. Sie stammten von verschiedenen Kriegern und waren an unterschiedlichen Stellen im Erdreich gelagert. Durch eine gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck und Vakuum wurde die Reindichte ( $2.68 - 2.71 \text{ kg / dm}^3$ ) und die Rohdichte ( $1.84 - 1.97 \text{ kg / dm}^3$ ) sowie die Porosität (26 - 32 %) bestimmt. Die Wasseraufnahme über die Bruchkanten erfolgt bis zu viermal schneller als die Wasseraufnahme über die Oberfläche der Terrakotta.

Des Weiteren wurden Querschnittsdünnschliffe angefertigt und polarisationsmikroskopisch untersucht. Diese Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf den Anteil und die Eigenschaften (z. B. Zugänglichkeit) des Porenraumes zu. Die Terrakotta der Tonkrieger besitzt 0.1 µm bis 100 µm große Kapillarporen. Etwa 5 - 7 % des Porenraums der Terrakotta besteht aus sphärischen oder elliptisch-elongierten, oberflächenparallel ausgerichteten Schrumpfporen mit Durchmessern zwischen 80 µm bis 1600 µm. Der Hauptanteil des Porenraums wird jedoch durch die Mikroporosität der Terrakotta bedingt. Dieser intergranulare Mikroporenraum ergibt sich aus den Zwickelräumen zwischen dem Netzwerk der Matrixminerale und weist Durchmesser von weniger als 5 µm auf.

Die Poren besitzen die für niedriggebrannte Terrakotta typische, breite Porenradienverteilung und sind durch Kapillarporen miteinander verbunden. Neben Wasser können somit auch niedrig viskose Festigungsmittel durch die Terrakotta aufgenommen werden.

### 2.2.3 Bindemittel für die Pigmente

Der Nachweis und die Identifizierung von Bindemitteln bei antiken Kunstwerken ist besonders schwierig. Bindemittel werden nur zu einem geringen Prozentsatz der Malmasse zugesetzt. Sie sind Komponenten eines komplexen, mehrphasigen Systems und sind bei der oft geringen Dicke der Pigmentschichten in sehr geringen Mengen vorhanden. Organische Bindemittel können bei Bodenlagerung im Laufe der Jahrhunderte chemisch oder biologisch verändert und abgebaut werden. [6]

Die alten Ägypter kannten Leime, Albumin, pflanzliche Gummiarten, Harze und Wachse. Tierische Leime gehören zu den ältesten bekannten Bindemitteln. Als Bindemittel wurden aminosäurehaltige Bindemittel (Leime) nachgewiesen in einem bemalten Scherben aus dem 14. Jahrhundert v. Chr. in Otzaki, Mittelgriechenland [6]. In China wurden von 460 - 1644 A. D. bei den Wandmalereien in den berühmten Dunhuang Grotten die Pigmente mit Pflanzen- oder Tierproteinen (Rinderleim) gebunden [7].

Um Pigmente erfolgreich auf den Qi-Lack aufzubringen, muß ein in einem Lösungsmittel gelöstes Bindemittel die Eigenschaft besitzen, den Lack zu benetzen. Dabei ist die Oberflächenspannung von Bedeutung. Je kleiner die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, desto besser benetzt sie den Qi-Lack. Wasser besitzt eine Oberflächenspannung von 72.75 dynes/cm (20 °C), wird aber vom gealterten Qi-Lack aufgenommen. Leinöl, welches bisweilen als Deckschicht auf den Qi-Lack aufgebracht wurde und wird, hat eine Oberflächenspannung von nur 37.5 dynes/cm (20 °C). Oberflächenaktive Substanzen wie Ochsen-galle, Lecithin oder Eigelb sind seit langem bekannt, sie erleichtern die Aufnahme der Pigmente in das Lösungsmittel. Die in einem Bindemittel eingebetteten Pigmente haben einen Brechungsindex von ~1.5 - 2.0 , wobei der Farbton der Pigmente besonders gut sichtbar ist, wenn das Bindemittel einen gleichen Brechungsindex aufweist. Die Oberflächenspannung eines Festigungsmittels muß so gewählt werden, daß der Qi-Lack gut benetzt wird. Die Adhäsion kommt zustande, indem das flüssige Festigungsmittel durch Risse, Poren und Unregelmäßigkeiten der Oberfläche in den Qi-Lack eindringt und nach der Festigung dort verbleibt. Die Festigung sollte nicht mit einer Schrumpfung oder einer Volumenänderung des Festigungsmittels einhergehen [8].

Durch Dr. Christoph Herm vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege wurde die braune Grundierungsschicht im Jahre 1991 durch mikrochemische Bindemittelanalyse und durch IR-

Spektroskopie als Qi-Lack identifiziert [1]. Die Identifizierung von im Lack enthaltenen, wasserlöslichen Proteinen wies die Beimischung von Schweineblut zum Qi-Lack nach. Weitere Bindemittel konnten weder in der Terrakotta, dem Qi-Lack, der Pigmentschicht, noch im aufliegenden Erdreich nachgewiesen werden.

## 2.2.4 Über die Farben und Pigmente der Polychromie

Zur Zeit der Qin Dynastie gab es keine einheitliche Uniform für die Soldaten. Die Krieger schneiderten sich ihre Kleidung aus billigen Stoffen in leuchtenden Farben, die ihnen gefielen. So lassen sich einzelne Waffengattungen und Rangordnungen der Tonarmee nicht durch spezielle Farbgebung der Kleidung ermitteln [9]. Hauptsächlich wurde grün, rot, violett und blau verwendet, mit weißen und schwarzen Stellen als Kontrast. Oft wurden einfarbige, häufig rote Bänder und Knöpfe verwendet.



Abbildung 10. Rekonstruktion der polychromen Fassung eines Bogenschützen



Abbildung 11. Fundsituation polychromer Bogenschützen in der Grube 2

Die Abbildung 10 zeigt die farbige Rekonstruktion und Abbildung 11 zeigt Originale kniender Bogenschützen aus der Ausgrabungsgrube Nr. 2. Um Lücken in der Pigmentpalette zu schließen oder qualitativ hochwertigere Pigmente zu erhalten, wurden vollsynthetische Pigmente geschaffen. Die wichtigsten Pigmente sind Farbkörper von grüner oder blauer Farbe. Synthetische Blaupigmente sind ein Kupfer /Calcium Silikat  $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , das sog. Ägyptischblau und Kobaltaluminat. Natürliche Blaupigmente sind z. B. Azurit, Lapislazuli, Ultramarin und Lazulith [6]. Violett wurde in der Farbfassung der Tonarmee nachgewiesen, dies ist der älteste datierte Fund dieses synthetischen Pigments. Han Violett ist ein Barium-

Kupfer-Silikat. Das ebenfalls bekannte Han Blau unterscheidet sich davon durch einen niedrigeren Silikatanteil und ist dem ebenfalls synthetischen Ägyptischblau sehr ähnlich.

Pigmente lassen sich in der Farbfassung der Tonarmee nachweisen in Form von: Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ), Zinnober ( $\text{HgS}$ ), Azurit ( $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), Han Violett ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ), Hydroxyl-Apatit / Knochenweiß ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ), Umbra (Eisen- und Mangan-haltiger Ton), Magnesiumcarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Ultramarin (Schwefelhaltiges Natrium- Aluminium-Silikat) und Pflanzenschwarz (C).

### 2.3 Ostasiatischer Lack oder Qi-Lack



**Abbildung 12. Lackgewinnung in China**

Aufgrund von archäologischen Funden unseres Jahrhunderts läßt sich feststellen, daß roter und schwarzer Qi-Lack in China schon seit der Steinzeit bekannt war. Der älteste Fund einer mit Qi-Lack bemalten Holzschale aus der Ausgrabungsstätte Hemudu [10] wird auf 5000 - 6000 v. Chr. datiert. Der Rohlack ist eine dünnflüssige, hellbraune Flüssigkeit, die ähnlich wie Kautschuk durch das Einschneiden der Rinde des Lackbaumes aus dem Baum austritt (siehe Abbildung 12). Dabei verfärbt sich der Lack dunkelbraun und verschließt die Einschnittstelle. Gesammelt wird der Lack im Zeitraum zwischen April und August in kleinen Schälchen, in die er hineingekratzt wird. Der Lacksaft tritt auch aus den Stengeln oder Ästen aus und haftet persistent auf der Haut des Menschen. Bei rund 60 % aller Menschen treten nach Kontakt mit

dem Rohlack oder durch Einatmen des Lackgeruches mehr oder weniger starke Hautirritationen wie Rötungen oder andere allergische Reaktionen auf. Der Hauptbestandteil des Lackes wirkt als starkes Allergen. Der Baum schützt sich durch den Saft vor Insekten jeglicher Art [11]. Er gehört zur Familie der Anacardiaceae, der auch der Giftefeu, der Mango- und der Cashewbaum angehört. Die Allergie wird ausgelöst, indem sich das im

Lacksaft enthaltene Urushiol an ein Transportprotein bindet und in die Haut aufgenommen wird. Durch den Schutzmechanismus der Haut werden Fremdsubstanzen oxidativ zerstört. In diesem Fall wird das Urushiol zu einem hochreaktiven und schädlichen ortho-Chinon Derivat aufoxidiert, welches schließlich bei Kontakt mit den Langerhans'schen Zellen die Immunreaktion und damit die allergischen Reaktionen auslöst [12].

Zu Zeiten des Qin Shihuangdi bis etwa 1000 A. D. gab es in China bis in die südliche Provinz Guanxi nur eine einzige verbreitete Wildform des Lackbaums: *Rhus vernicifera* Stokes. Der für die Tonarmee als Grundierung verwendete Qi-Lack stammt also von diesem speziellen Lackbaum, der jetzt wissenschaftlich korrekt: *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkl bezeichnet wird [13]. Obwohl der Lackbaum auch heute noch in 21 chinesischen Provinzen zur Lackgewinnung angebaut wird, ist die Provinz Shaanxi, in der auch der Fundort der Tonarmee liegt, der größte Exporteur von Rohlack. In der Qin-Dynastie waren die Verfügbarkeit und die Verwendung von Qi-Lack selbstverständlich. So wollte der Sohn des Ersten Kaisers von China, Er Shi Huangdi (zweiter Kaiser), seine komplette Stadtmauer mit Qi-Lack streichen lassen. Dies scheiterte nicht an der Menge des dazu notwendigen Qi-Lacks, sondern daran, daß die Atmosphäre nicht ausreichend feucht war. Zur Lackgewinnung wurden auch damals schon Schonpflanzungen und Lackgärten angelegt [14].

Der Milchsaft des Lackbaumes ist eine Emulsion aus 20 - 25 % Wasser, 65 - 70 % Brenzcatechin-Derivaten (Urushiol, hydrophob), 3 - 8 % Polysacchariden (Gummen, hydrophil) und Glycoproteinen (Stickstoffverbindungen, amphoter) darunter die kupferhaltigen Enzyme Laccase und Stellacyanin (je unter 1 %). Der Qi-Lack wird aus dem Milchsaft des Lackbaumes durch Erwärmen auf 30 - 45 °C und mehrstündiges Rühren an der Luft hergestellt. Der Rohlack wird filtriert und in nichtmetallische Behälter verfüllt. Die Behälter werden gegen Feuchtigkeit und Licht abgedichtet und für drei oder vier Jahre gelagert, bevor der Rohlack vorsichtig abdekantiert wird. Die oberste Lackfraktion ist die wertvollste.

Der Rohlack besteht aus einem inhomogenen Gemisch verschiedener Komponenten. Der Hauptbestandteil ist das Urushiol, ein in 3-Position substituiertes Brenzcatechin. Als Substituenten treten hier aliphatische, unverzweigte C15- und C17-Seitenketten mit bis zu drei Doppelbindungen auf, so daß Urushiol letztendlich selbst aus einem Gemisch gleichartiger Verbindungen besteht. Die Doppelbindungen der C15-Seitenkette befinden sich,

soweit vorhanden, bei C8, C11 und C13 oder C14. Bei der C17-Seitenkette finden sich die ungesättigten Bindungen bei C10, C13 und C15 oder C16.

Als Hauptverbindungen wurden das:

3-Pentadecyl-brenzcatechin,

3-[8'-Pentadecenyl]-brenzcatechin,

3-[8',11'-Pentadecadienyl]-brenzcatechin und

3-[8',11',14'-Pentadecatrienyl]-brenzcatechin isoliert.

Zahlreiche weitere Urushiole wurden von Kumanotani et al. [15] nachgewiesen. Des weiteren sind im Qi-Lack ebenso wie im Milchsaft wasserlösliche Polysaccharide, unlösliche stickstoffhaltige Substanzen sowie in Spuren die kupferhaltigen Enzyme Laccase und Stellacyanin enthalten. Unterschiede in der Zusammensetzung ergeben sich aufgrund der Varietät des Lackbaums, dessen geographischer und mikroklimatischer Lage, des Alters des Baumes, der Erntezeit und davon, ob günstiger Astlack oder hochwertiger Stammlack geerntet wurde.

Der Qi-Lack härtet bei einer Temperatur von 15 - 20 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 75 - 90 % r.F. innerhalb von fünf bis acht Stunden aus. Dabei ist die Feuchtigkeit entscheidend für die Aushärtung. Eine Aushärtung des Qi-Lack durch Elektronenstrahlen ist nicht möglich [16]. Die Aufbringung des Lacks ist sehr aufwendig, da jedes Lackobjekt (z. B. Essenschale, Lackbox) mit einer großen Anzahl an Lackschichten überzogen wird. Für eine normale Arbeit sind rund 60 Schichten, für sehr feine Arbeiten sind 200 Schichten nötig. Die Arbeit an einem Objekt kann so bis zu zwei Jahre dauern. Da die Härtung an der Oberfläche beginnend durch die Einwirkung der Luftfeuchte erfolgt, muß der Lack in dünnen Schichten aufgetragen werden, um ein Durchhärten der einzelnen Schichten zu gewährleisten. Nach dem Trocknen einer Schicht wird nachpoliert, oder es werden Dekorelemente aus Metallblatt, -pulver oder -folie eingebracht. Der Lack wird zum Teil auch geschnitzt und es werden verschieden farbige Lacke eingesetzt. Um eine besonders glatte Oberfläche zu erzielen, kann eine Decklackschicht aus Leinölfirnis aufgetragen werden.

Die Härtung der Lackschicht geschieht hauptsächlich aufgrund einer, durch das Enzym Laccase katalysierten, Polymerisationsreaktion und nur zu einem geringen Teil durch Autoxidation der ungesättigten Seitenkette des Urushiols. Der Reaktionsmechanismus der Laccase-induzierten Polymerisation des Urushiol ist in Abbildung 13 dargestellt, wobei der Rest R den oben genannten C15- und C17-Seitenketten entspricht. Im Frühstadium der Lufttrocknung wird Urushiol **A** in Gegenwart von Laccase und Wasser zu einem Semichinon-Radikal **B** oxidiert, daß zum korrespondierenden ortho-Chinon **C** und **A** disproportionieren

kann. Die Semichinon-Radikale können zu Biphenyl-Derivaten **D** dimerisieren, die sich durch Laccase induzierte Oxidation in Dibenzofuran-Derivate **E** umwandeln können. Die ortho-Chinone **C** können sich durch Reaktion mit einer Urushiol-Seitenkette ausschließlich in C-C (nicht in C-O) verknüpfte Verbindungen wie **F** und **G** umwandeln. Die in den Verbindungen **D**, **E**, **F**, **G** enthaltenen Catechole können sich durch die Einwirkung der Laccase noch weiter vernetzen. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht abschließend geklärt, jedoch konnten die Verbindungen **A** - **G** analytisch nachgewiesen werden (Zusammengefasst in [17]). Die Polysaccharide aus den gummiartigen Bestandteilen des Lacksaftes können als Verzweigungskomponenten im polymeren Gerüst fungieren und damit die vorzügliche Beständigkeit des ausgehärteten Lackfilms erhöhen. Aufgrund der großen Zahl verschiedener Urushiol-Monomere und Verzweigungskomponenten, läßt sich keine einheitliche chemische Zusammensetzung ausgehärteter Lackfilme finden.

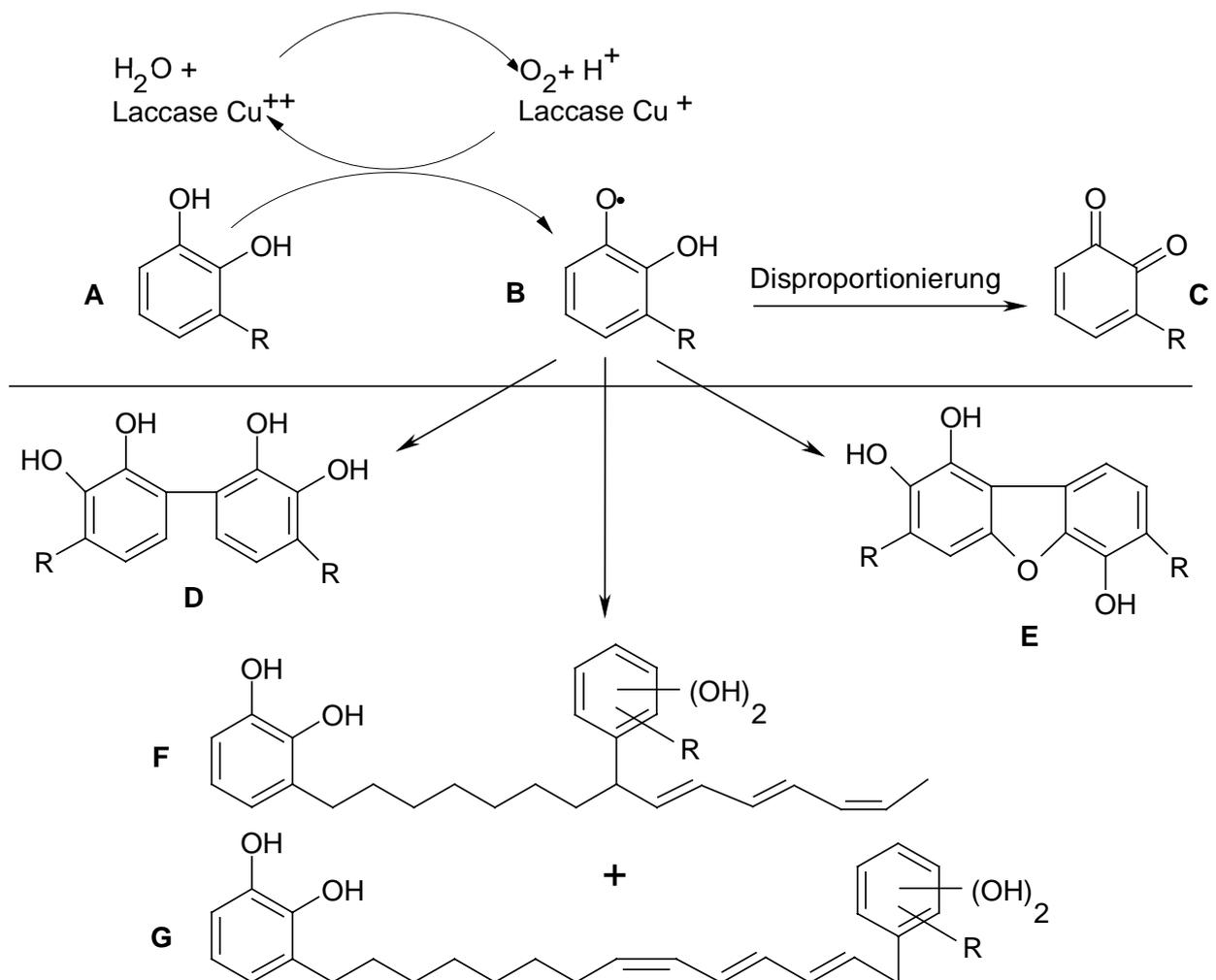
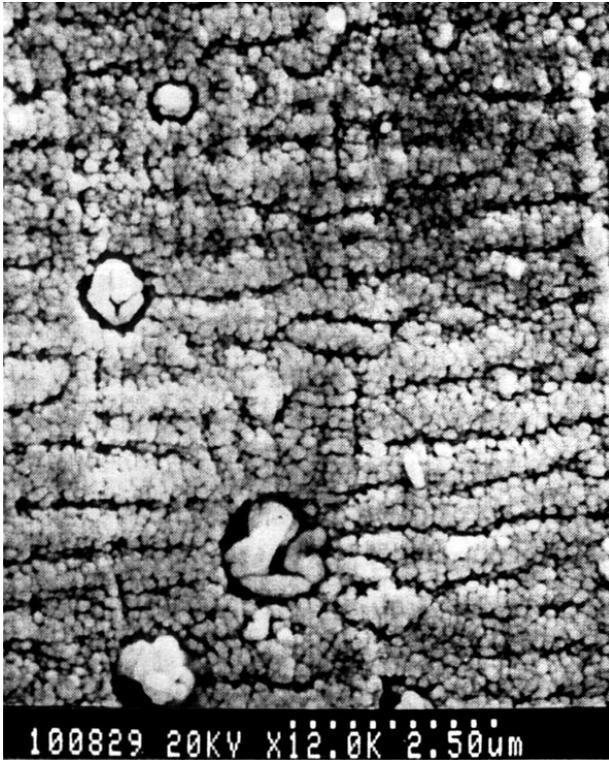


Abbildung 13. Reaktionsmechanismus der Laccase-induzierten Polymerisation von Urushiol

Der auspolymerisierte Qi-Lack besitzt einen strukturierten Aufbau, der in einem Querschnitt auf einer Raster-Elektronenmikroskop Aufnahme, Abbildung 14 (aus [17], S. 182), zu sehen ist.



**Abbildung 14. REM SE-Aufnahme Querschnitt eines frisch polymerisierten Qi-Lacks bei 12000facher Vergrößerung**

Die Grundstruktur entsteht durch dicht gepackte Urushiol-Partikel, die einen Durchmesser von weniger als  $0.1 \mu\text{m}$  besitzen. In diese sind  $1-2 \mu\text{m}$  große Polysaccharidkugeln eingelagert. J. Kumanotani [17] geht davon aus, daß die kleineren Partikel einen Kern aus Urushiol haben, der außen von einer Polysaccharid-Schicht umgeben ist. Dabei werden die Partikel von polymerisiertem Urushiol und Glycoproteinen zusammengehalten.

Die natürliche Alterung von Qi-Lack hängt von den Lagerungsbedingungen der lackierten Objekte ab. Bei atmosphärischer Lagerung geschieht der Zerfall von Qi-

Lack durch Oxidation, Kettenabbau oder Quervernetzung. Dabei zerbricht das Lackgerüst in einzelne Körnchen, die an den äußeren Schichten die Haftung verlieren und mit der Zeit abpulvern.

Oxidationsprozesse verändern das Infrarotspektrum von asiatischem Lack während der Alterung, dadurch können Carboxylgruppen im Lackfilm entstehen. Originalproben enthalten höhere Anteile an ungesättigten oder aromatischen Kohlenstoffverbindungen, neue Lacke verfügen über einen höheren Gehalt an gesättigten, aliphatischen Kohlenstoffverbindungen. Weitere Theorien besagen, daß das Urushiolgerüst während der Alterung bevorzugt abgebaut und ein Gerüst aus gummenartigen Stoffen zurückbliebe. Andere Beobachtungen gehen davon aus, daß die wasserlöslichen  $1-2 \mu\text{m}$  großen Polysaccharidkugeln im Laufe der Zeit herausgelöst werden und eine sekundäre Porosität zurücklassen, wie sie beim gealterten Qi-Lack, der Grundierung der Terrakotta-Armee, beobachtet werden kann, siehe Abbildung 29 links.

Extreme Änderungen der Luftfeuchte sind ebenso schädlich für den Lack. Die Feuchte des Qi-Lacks ist immer im Gleichgewicht mit der Luftfeuchte. Eine zu trockene Aufbewahrung bei  $< 30\%$  r.F. zerstört den Film über einen längeren Zeitraum und führt zur Reißbildung. Zu feuchte Lagerung fördert den Zerfall, da die enthaltenen Polysaccharide und Glykoproteine die Feuchte aufnehmen, wobei die Sauerstoffdiffusion in den Qi-Lackfilm vergrößert wird. Beim Zerfall des Qi-Lacks entstehen durch Kettenspaltung und Oxidation niedermolekulare Zerfallsprodukte, die bei Lagerung im nassen Boden aus dem Lackgerüst ausgeschwemmt werden können.

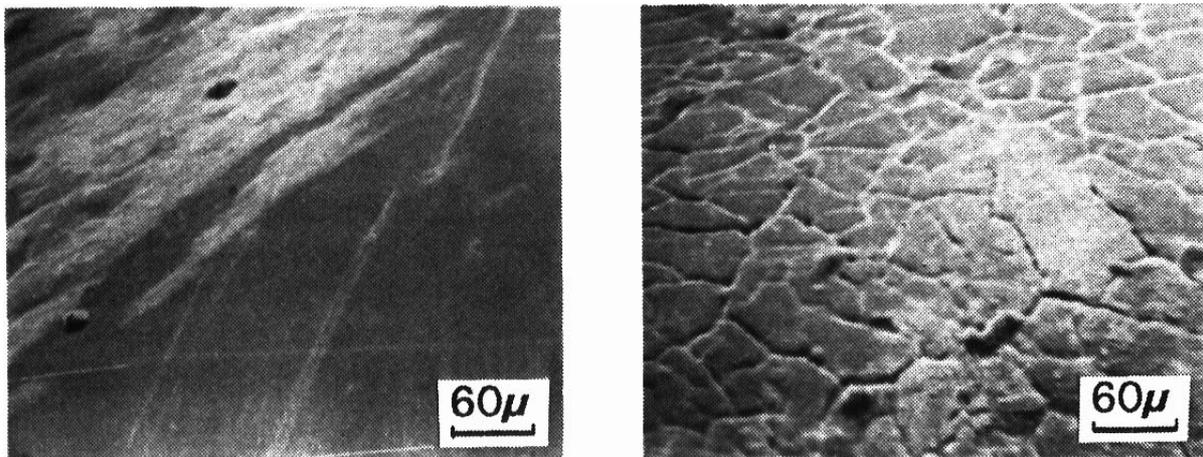


Abbildung 15. Qi-Lack vor (links) und nach (rechts) Bestrahlung mit UV-Licht

Besonders schädlich ist jedoch die Wirkung von UV-Licht mit Wellenlängen  $< 365$  nm. Das Abpulvern wird dadurch beschleunigt, wobei eine verblaßte, matte Oberfläche entsteht. Bei einer Beleuchtungsstärke von 900 Lux beträgt laut N. Umney [18] die „Lebensdauer“ eines schwarzen Qi-Lacks dreieinhalb Jahre. M. Webb [19] geht bei einer Beleuchtungsstärke von 100 Lux bei einer täglich achtstündigen Beleuchtung davon aus, daß es bis zu 40 Jahre dauert, bevor eine Schädigung des Lacks sichtbar wird. Wird die Beleuchtungsstärke auf 50 Lux reduziert, wobei UV-Licht ausgeschlossen werden muß, dann verlängert sich dieser Zeitraum auf 80 Jahre.

Die Abbildung 15 zeigt REM Aufnahmen von Qi-Lack vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht [20]. Aufgrund des geschilderten Verhaltens von Qi-Lack reißen Qi-Lackfilme bevorzugt im heißen Sommer und im trockenen Herbst [21]. In Asien ist der Zerfall und das Verwittern von Qi-Lack bekannt und wird akzeptiert. Mit Lack bemalte Gebäude werden deshalb etwa alle 30 Jahre vom Lack befreit und erneut gestrichen [19].

Bei früheren Konservierungsexperimenten, die von Dr. Christoph Herm und Cristina Thieme am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege durchgeführt wurden, ergaben sich folgende Beobachtungen:

Eine Quellung der Grundierung ist sowohl durch Alkohole wie Ethanol, t-Butanol oder Glycerin als auch durch Polyethylenglycolen (PEG) möglich. Das Auftragen von Festigungsmitteln auf die Oberfläche der Polychromie führt nicht zu einer Fixierung auf der Terrakotta. Eine ideale Konservierungsmethode muß zwei Anforderungen erfüllen. Sie muß das Schrumpfen des Qi-Lacks beim Trocknen verhindern und die polychrome Fassung an die Terrakotta binden, wobei das Klebemittel die Grenzschicht zwischen Grundierung und Terrakotta erreichen muß. Da die Terrakotta-Fragmente im feuchten Zustand gefestigt werden müssen, müssen die Konservierungsmittel wasserlöslich bzw. wäßrige Dispersionen sein. Das Schrumpfen wurde bisher durch den stufenweisen Austausch des im Qi-Lack enthaltenen Wassers durch das nicht verdampfende, flüssige PEG-200 verhindert. Die Stoffgruppe der Polyether wird seit Jahren erfolgreich in der Naßholzkonservierung eingesetzt. Zur Festigung wurde bisher eine niederprozentige Polyurethan-(PU)-Dispersion gelöst in PEG-200 verwendet.

## **2.4 Festigung der Qi-Lackschicht durch Polymerisation von Monomeren**

Eine Festigung mit monomeren Silanen wie bei der Sandsteinkonservierung ist nicht möglich, da die polychromen Fragmente bei der Behandlung feucht gehalten werden müssen. Silane hydrolysieren jedoch mit Wasser. Somit ist eine genügende Durchtränkung vor der Festigung nicht gewährleistet. Auch haben nur wenige Substanzen die Fähigkeit, vom den feuchten Qi-Lack aufgenommen zu werden und diesen zu durchdringen. Monomere organischer Kunststoffe haben diese Fähigkeit und wurden deshalb in weiteren Versuchen eingesetzt.

### **2.4.1 Polymerisation mit Initiator**

Die Monomere haben einen geringen Molekülradius von nur wenigen Angström ( $[Å]$ ,  $10^{-10}$  m) und dringen deshalb in den Qi-Lack und die Terrakotta ein. Anschließend sollen sie mit Hilfe eines Initiators polymerisiert werden. Die Monomere bilden dann ein dauerhaftes Netzwerk in der Lackschicht und zwischen Lack und Terrakotta.

Folgende Monomere wurden verwendet: Acrylsäure (A), Methacrylsäure (MA), Methylmethacrylat (MMA), Ethyl-methacrylat (EMA), Butyl-methacrylat (BMA), Toluoldiisocyanat (TDI) und Diphenylmethan-diisocyanat (Desmodur). Mit den Radikalstartern Azoisobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid (BPO), Kaliumperoxodisulfat und dem Photoinitiator Campherchinon war keine Polymerisation bei Zimmertemperatur möglich. Die Verwendung von BPO unter Zugabe eines Aktivators (N,N - Dimethylanilin) führte zu einer unerwünschten Erhitzung der Reaktionsmischung.

Das Kleben von porösen Werkstoffen wird erschwert, wenn das Festigungsmittel eine geringe Viskosität ( $< 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) aufweist. Dann wird das Festigungsmittel je nach Porosität schnell von der Terrakotta aufgesaugt. Acryl-Monomere drangen zu schnell durch die Terrakotta hindurch und hinterließen keinen Film auf der Oberfläche. Deshalb wurden vorpolymerisierte Monomere (Prepolymere) verwendet. Dabei handelt es sich um Polymere mit einer kurzen Kettenlänge, welche noch flüssig sind, aber eine größere Viskosität aufweisen. Die Herstellung erfolgte durch Erhitzung von Monomeren mit AIBN, wobei die Reaktion abgebrochen wurde, nachdem die gewünschte Viskosität erhalten wurde. Prepolymerisierte Monomere wurden gelöst in *tert*-Butanol, Methanol und Aceton. Als bestes Lösungsmittel für die Auftragung auf feuchter Terrakotta erwies sich *tert*-Butanol. Unter diesen Bedingungen zeigte sich, daß prepolymerisiertes EMA die besten Resultate erzielte. Um die vorteilhaften Eigenschaften zweier Monomere zu vereinen, wurden Copolymere verschiedener Acrylmonomere hergestellt. In den durchgeführten Reihenuntersuchungen wurde die beste Haftung auf feuchter Terrakotta beim Copolymer EMA / BMA festgestellt.

Das Ziel weiterer Versuche war, Initiatoren einzusetzen, welche eine schnelle Polymerisation bei Zimmertemperatur ermöglichen, bevorzugt durch Bestrahlung mit ultraviolettem (UV) Licht. Somit können Monomere anstatt von Prepolymeren verwendet werden. Aufgrund ihrer erhöhten Viskosität können Prepolymere nicht mehr in die Qi-Lackschicht eindringen. Hingegen sind Monomere klein genug, um den Lack zu durchdringen, sie werden jedoch schnell durch die trockene Terrakotta aufgesaugt.

Kommerziell erhältliche, UV-härtende Polymermischungen wurden untersucht. Diese zeigten jedoch im Experiment keine zufriedenstellenden Resultate. Das Acrylharzspray der Firma Lukas erzeugte nur einen dünnen Film auf der Lackoberfläche. Zwei lichthärtende Flüssigkeiten aus der Zahnmedizin Lightdon - Bonding (Dreve Dentamid GmbH) und Resulcin mono (Merz Dental) erzeugten entweder keinen oder einen klebrigen Film. Plaquit (Dreve Dentamid GmbH, lichthärtender Acryl-Lack für Zahnüberzüge) erzeugt einen zu

spröden Film. Acrifix 92 (Röhm, Kleber für Acrylglas) ist zu hochviskos, um in den Lack eindringen zu können.

Weitere Untersuchungen zur Härtung mit UV-Licht wurden mit den wasserlöslichen Monomeren 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) durchgeführt (siehe Kapitel: 3.2.2 *Polymerisation mit Initiator Teil II Versuche mit verschiedenen Photo - Initiatoren*). Bei der Foto-Polymerisation ist das Acrylat HEA reaktiver als das Methacrylat HEMA. Jedoch ist HEA giftig und nach erfolgter Polymerisation weicher als polymerisiertes HEMA. Als Fotoinitiator wurde Irgacure 184 verwendet. Während der Polymerisationsreaktion ist es notwendig, Luftsauerstoff auszuschließen. Dies geschieht durch die Verwendung einer Inertgas-Atmosphäre (Argon oder Stickstoff).

HEMA wird in einer Vielzahl von Produkten verwendet. Weiche Kontaktlinsen werden als Brillenersatz komplett aus HEMA gefertigt und können bis zu 40 % ihrer Masse an Wasser aufnehmen. Dies führt zu dem Schluß, daß das polymerisierte Produkt wasserdurchlässig ist, obwohl es in keinem Lösungsmittel mehr löslich ist. Nach der Anwendung auf feuchter Terrakotta kann Wasser den polymerisierten HEMA-Film durchdringen und verdunsten. Dies ist bei einem Film, der die Oberfläche versiegelt, nicht möglich.

Für die Untersuchung der Festigungsmittel wurden Lackproben aus der West Han und der Qin Periode verwendet. HEMA kann in den Lack aus der Qin-Dynastie eindringen nicht jedoch in den Lack der West Han Periode. Eine Qi-Lackscholle der Qin Dynastie, die mit einer HEMA / Irgacure 184 (1 %) Mischung behandelt wurde, war nach der UV-Bestrahlung auf einer Glasunterlage fixiert. Auf der Oberfläche der Lackprobe bildete sich ein transparenter, glänzender und haltbarer Film. Der Lack zeigte keine negativen Effekte und schrumpfte nicht. Durch den glänzenden Film wird jedoch die sichtbare Erscheinung des Kunstwerkes erheblich beeinträchtigt und der Farbeindruck durch die Verstärkung des Tiefenlichtes verändert. UV-Fotoinitiatoren können die verwendeten Monomere schon bei Zimmertemperatur polymerisieren. Eine gute Durchhärtung erfordert jedoch, daß die UV-Strahlung bis zur Grenzfläche zwischen Lack und Terrakotta eindringt. Dies war jedoch nicht der Fall, da die Monomere unter der dunklen Qi-Lack Scholle nicht gefestigt waren.

Aufgrund der dunklen Eigenfarbe des Lackes wurde versucht, die Polymerisation durch ionisierende Strahlung ("Tiefenstrahlen") zu induzieren. Dadurch lassen sich auch einige Nachteile vermeiden, die sich durch die Verwendung von Photoinitiatoren ergeben.

Langfristig tritt hier eine Vergilbung des Polymerfilms auf, der Eigengeruch kann störend

wirken und im Material verbleibender Sensibilisator kann langfristig eine Zersetzung des Polymerfilms fördern.

## **2.4.2 Polymerisation durch "Tiefenstrahlung": Röntgen- und Elektronenstrahlen**

Durch Strahlungspolymerisation besteht die Möglichkeit, auch reaktionsträge Monomere zu polymerisieren. Für die Festigung von Qi-Lack auf Terrakotta ist es notwendig, daß die Strahlung bis zu 1 mm Tiefe eindringt. Dabei muß sichergestellt sein, daß die Pigmentschicht, die Qi-Lackschicht und ein Teil der Terrakotta durchdrungen wird. Methacryl-Monomere, welche durch Imprägnieren in den originalen Qi-Lack eingebracht wurden, sollten durch diese Bestrahlung polymerisiert werden. Alpha-Teilchen erzeugen beim Auftreffen auf Materie eine Vielzahl von Ionen, dringen allerdings nicht tief genug ein. Im Gegensatz zu Elektronenstrahlen [22] dringen  $\gamma$ -Strahlen oder Röntgenstrahlen tiefer in das Material ein, erzeugen aber entlang ihres Weges weniger Ionen / Radikale. Durch Röntgenstrahlung können maximal  $10^{-4}$  kGy pro Sekunde übertragen werden, durch Elektronenstrahlen hingegen kann eine Energiedosis von bis zu  $10^5$  kGy / Sekunde für eine Polymerisation verfügbar gemacht werden. In Abbildung 16 wird das Verhalten verschiedener Strahlungsarten gegenüber Materie dargestellt.

### **2.4.2.1 Die Anwendung von Röntgenstrahlen auf Monomere und Kunstwerke**

Bestrahlungsexperimente mit der Röntgenquelle Faxitron 805 wurden bei 10 kV, 50 kV und 110 kV Beschleunigungsspannung bei einem maximalen Strom von 3 mA durchgeführt. Eine Polymerisation der Acrylat-Monomere unter Verwendung von Röntgenstrahlen konnte unter den gegebenen Bedingungen in verschiedenen Versuchen nicht erreicht werden. Die geringe Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der dünnen Qi-Lackschicht und der Terrakotta führt zur Bildung weniger freier Radikale. Diese sind jedoch notwendig, um die Polymerisationsreaktion zu starten. Noch viel stärker werden die Strahlen von den in der Polychromie vorhandenen anorganischen Farbstoffen absorbiert. Bei extrem hohen

Strahlendosen kann dies zu einer Schädigung dieser Pigmente führen, die eine Farbänderung bewirkt.

Das Institut ARC-Nucléart in Grenoble, Frankreich, hat sich auf die Verwendung von Röntgenstrahlung zur Behandlung von Kunstgegenständen spezialisiert. Durch mehrstündige Bestrahlung werden die Gegenstände nach Volltränkung mit Polyester-Styrol-Monomeren durch deren Vernetzung gefestigt und von mikrobiologischem Befall befreit. Eine Dosis von rund 0.5 kGy ist notwendig, um Insekten zu vernichten. Schimmel wird erst bei einer Dosis von 3 kGy abgetötet. Die Sterilisierung durch Gammastrahlen führt zu einer gelben Färbung der meisten Acrylate. Diese Vergilbung ist jedoch nur temporär und reversibel. Je größer die Strahlendosis, desto stärker ist die Vergilbung und desto länger dauert deren Rückbildung [23].

Außerdem lassen sich in der Strahlenchemie selbst in der Tiefe von Festkörpern chemische Reaktionen auslösen, wodurch sich gegenüber konventionellen Verfahren technische Vorteile ergeben.

Am österreichischen Forschungszentrum in Seibersdorf wurden von Dr. Rudolf Schaudy Untersuchungen zur festigenden Holzkonservierung mit strahlungshärtbaren Tränkmitteln durchgeführt. Bei dieser Methode werden, nach Austausch des sich im Holz befindenden Wassers durch Lösungsmittel, nicht wasserlösliche Harze oder Kunstharze durch Gamma-Strahlung gehärtet. Dabei wurden Aceton - Kolophonium, Alkohol - Ether - Harz und Aceton - Styrol - Polyester Gemische verwendet.

Als Vorteil sieht er gutes Eindringverhalten aufgrund niedriger Viskosität, gute Festigung, kurze Durchhärtungszeiten. Es ist kein Erhitzen des Kunstgegenstandes notwendig. Zudem werden Schrumpfungen und andere Verformungen vermieden. Nachteilig bewertet er die Notwendigkeit, Zugang zu einer Strahlenquelle zu bekommen [24].

Im Gegensatz zur ARC-Methode der Monomer-Volltränkung wurde von Vladimir Havlin [25] am Museum of Central Bohemia in der Tschechischen Republik eine Methode zur Festigung von stark zersetztem Holz entwickelt, welche mit einer Teiltränkung auskommt. Dabei wird das Holz durch einen Film aus strahlenpolymerisiertem poly-HEMA stabilisiert, welches sich durch Querverknüpfung (engl. grafting) an Lignin bindet und die Poren des Holzes auskleidet, ohne die Zwischenräume vollständig zu füllen. Die Methode befindet sich allerdings noch in der Erprobungsphase.

Der Vorteil der geschilderten Festigungsmethoden liegt darin, daß die Röntgenstrahlung auch starkwandige Kunstwerke durchdringen kann, so daß eine Festigung auch im Inneren des Materials möglich ist. Nach der Bestrahlung verbleibt keine Radioaktivität im behandelten Kunstwerk. Durch die Tränkung erhöht sich jedoch dessen Gewicht beträchtlich. Auch lassen sich nicht alle Materialien mit dieser Methode behandeln. Cellulosefasern (z. B. enthalten in Büchern) werden durch die Bestrahlung zerstört. Der optische Eindruck farbig gefaßter Kunstwerke wird verfälscht aufgrund der Monomer-Tränkung, welche eine Änderung des Tiefenlichtes bedingt. Zudem können sich anorganische Pigmente durch die Röntgenbestrahlung verfärben.

#### **2.4.2.2 Verwendung von Elektronenstrahlen zur Festigung der Polychromie**

Erstaunlich gute Resultate wurden bei der Anwendung von Elektronenstrahlen (Beta-Strahlen) zur Polymerisation von Methacrylat-Monomeren erzielt. Hier beginnt die Polymerisation im Inneren der Terrakotta, in der die Elektronenstrahlen stark abgebremst werden. Von dort schreitet die Polymerisation dann nach außen durch die mit Monomer getränkte Lackschicht in Richtung der umgebenden Luft fort. Nach Abschaltung des Elektronenstrahls verbleibt keine Radioaktivität in der Probe. Während der Bestrahlung entsteht allerdings eine starke Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung), die wirksam abgeschirmt werden muß.

Als Monomere sind grundsätzlich alle Substanzen geeignet, die sich mit Elektronenstrahlen aushärten lassen. Dazu gehören auch Substanzen, die nachträglich mit einer Acryl- oder Methacrylgruppe modifiziert wurden, wie Polyesteracrylate, Epoxyacrylate, Polyurethanacrylate oder Siliconacrylate. Für die Festigung der Polychromie der Tonarmee sind die Methacrylat-Monomere von besonderem Interesse, weil ihre Polymere sich zum einen durch eine ausgezeichnete Beständigkeit und lange Haltbarkeit und zum anderen durch ihre große Transparenz auszeichnen. Sehr gute Ergebnisse wurden mit dem hydrophilen 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) erzielt, welches in der kommerziellen Formulierung Plex 6803-1 eingesetzt wurde. Einen Volumenschwund aufgrund der Polymerisation, der zu einem Ablösen der Lackschicht führen könnte, wurde nicht beobachtet. Der Grund besteht darin, daß der auspolymerisierende HEMA-Film nur eine geringe Schichtdicke aufweist. Das polymerisierte HEMA kann bis zu 40 % Wasser aufnehmen und ist deswegen auch

wasserdurchlässig. Das restliche Wasser in der feuchten Terrakotta kann daher den Festigungsfilm passieren und an der Oberfläche verdunsten. Im Gegensatz zu einem Film, der die Oberfläche versiegelt, wird hier die Bildung von Blasen vermieden.

Die Anwendung von Elektronenstrahlen induziert eine radikalische Polymerisation, die durch Luftsauerstoff inhibiert [26] wird. Um eine glatte, feste Oberfläche zu erhalten, ist es wichtig, die Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff durchzuführen. Im vorliegenden Fall der Elektronenstrahlhärtung von HEMA ist aber der Einfluß von Luftsauerstoff erwünscht, um keine glänzende Oberfläche der Gegenstände zu erhalten. Zu empfehlen ist daher, eine Elektronenstrahlhärtung der mit Monomer imprägnierten Lackschicht, ohne die Verwendung von Schutzgas vorzunehmen. An der Oberfläche des Terrakotta-Trägers wird die Polymerisation nicht beeinflusst, so daß eine wirksame Haftung der Qi-Lackschicht gewährleistet wird. Nach der Bestrahlung verbleibt unpolymersiertes Monomer auf der Oberfläche des Qi-Lacks. Dieses kann mit einem fusselfreien, saugfähigen Papiertuch abgetupft werden, die Reste verdunsten bei Raumtemperatur. So bleibt eine matte Oberfläche erhalten, die den optischen Eindruck des Kunstwerkes nicht beeinträchtigt. Um die Rückdiffusion von Monomer in den Polymerfilm zu verhindern, ist es vorteilhaft, mit einem feuchten Tuch abzutupfen. Falls Wasser den Film durch Quellung zu weich werden läßt, sollte ein mit Ethanol oder Isopropanol befeuchtetes Tuch verwendet werden, da Alkohole auf Polymere fälschlicherweise wirken. Nach Bestrahlung mit Elektronenstrahlen liegt im wesentlichen ein Terpolymeres (Polymer aus drei verschiedenen Monomeren) vor. Das vernetzte Gel besteht aus Polymeren mit einer Masse von ca. 50 000 - 100 000 u. Ein mögliches Problem bei der Konservierung von Lackschichten durch elektronenstrahlinduzierte Polymerisation ist eine Beschädigung der Lackschicht durch die Strahlung. Insbesondere können im Lack verbleibende freie Radikale langfristig wieder Schäden verursachen. In dem verwendeten Festigungsmittel können keine langlebigen Radikale gefangen werden, da dies ausschließlich in kristallinen Bereichen eines Polymers geschieht. Das Festigungsmittel poly-Plex besitzt allerdings weder kristalline Bereiche noch eine Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Außerdem erweist sich als besonderer Vorteil, daß der Qi-Lack viele Brenzcatechin-Einheiten [17] enthält, die als Radikalfänger wirken und damit eine Langzeit-Schutzwirkung ausüben. Es wurde der Einfluß der Bestrahlung auf die Lackstruktur mit Hilfe der IR- und Massenspektroskopie eingehend untersucht. Bis zu einer Dosis von 300 kGy (30 Mrad) konnte keine Beschädigung der Lackschicht nachgewiesen werden. Diese Dosis ist bereits erheblich höher als die für die Polymerisation erforderliche Dosis. Deshalb

kann davon ausgegangen werden, daß die für die Polymerisation verwendeten Elektronenstrahlen die Lackschicht nicht verändern oder beschädigen. Darüber hinaus bewirkt die Elektronenstrahlung und die entstehende Bremsstrahlung (Röntgenstrahlung) eine vollständige Sterilisierung der Lackschicht im gesamten Volumen. Dies ist vorteilhaft für die Langzeitstabilität, da Mikroorganismen vielfach für eine langsame Zerstörung von organischen Lacken verantwortlich sind und nicht durch eine äußerliche Behandlung aus dem Inneren von Lackschichten entfernt werden können. Gegenüber den in Kapitel: 2.4.2.1 *Die Anwendung von Röntgenstrahlen auf Monomere und Kunstwerke* erwähnten Festigungsmethoden zeichnet sich die hier vorgestellte Elektronenstrahl-Polymerisation dadurch aus, daß die Monomere nur in den oberen Millimetern der polychromen Terrakotta-Stücke gefestigt werden. Es verringert sich deshalb die thermische Belastung der gefestigten Fragmente, da die exotherme Polymerisationsreaktion nicht im gesamten Volumen der Terrakotta abläuft. Ebenfalls wird dadurch eine Volltränkung und Härtung des gesamten Fragments vermieden, was bei der vorliegenden Terrakotta zu einer Gewichtsvergrößerung um bis zu 16 % führen würde.

## **2.5 Polymerisation durch Elektronenstrahlung**

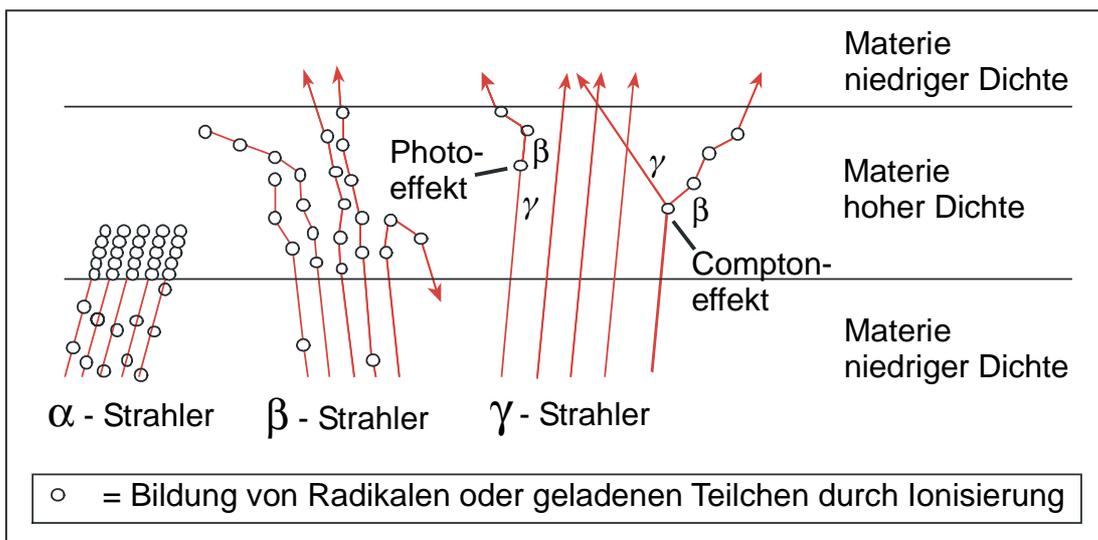
### **2.5.1 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie**

Eine Polymerisation kann ausgelöst werden durch die Einwirkung von Initiatoren [z.B. radikalische, ionische (anionische, kationische) und Ringöffnungspolymerisation], durch Wärme (thermische Polymerisation), durch Elektrolyse (Elektropolymerisation) durch Licht (Photopolymerisation) oder durch ionisierende Strahlung (Strahlenpolymerisation).

Die Festigung durch Elektronenstrahlhärtung läßt sich auch als chemisch reagierende, kalthärtende Klebung mit einem Polymerisationsklebstoff ansehen. Sie grenzt sich damit von reaktiven, physikalisch abbindenden oder warmhärtenden Klebstoffen ab. Unter Härtung wird die Überführung reaktiver Monomersysteme in unlösliche und nichtschmelzbare Polymere verstanden [27].

Die Strahlenpolymerisation wird initiiert durch die Wirkung von freien Radikalen und Radikal-Ionen, wobei auch die Bildung von Ionenpaaren von Bedeutung ist. Bei sehr reaktionsträgen Monomeren können leicht zerfallende Additive (Sensibilisatoren) zugesetzt werden, um die Reaktion zu beschleunigen. Grundsätzlich kann aber auf

Initiatoren, Katalysatoren und Lösungs- oder Verdünnungsmittel bei der Polymerisation durch Einwirkung von Strahlen verzichtet werden. Dementsprechend zeichnen sich die bei der Massepolymerisation anfallenden Polymere durch hohe Reinheit aus. Das Verfahren ist auch bei pigmentierten Lacken problemlos anwendbar und verläuft in Abwesenheit von Sauerstoff in wenigen Sekunden. Zudem wird eine hohe Polymerisationsrate erhalten und es besteht die Möglichkeit, auch von reaktionsträgen Monomeren Polymere zu synthetisieren. Durch Radiolyse wird das Lösungsmittel (in dem Tonkriegerfragment verbliebenes Wasser) ebenfalls in Radikale gespalten. Diese haben eine untergeordnete Rolle im Polymerisationsprozeß, sie werden aber als funktionelle Gruppe in das Polymer eingebaut. Werden flüssige Monomere eingesetzt, so treten mit wachsendem Monomerumsatz und Polymerisationsgrad der gebildeten Polymere, bedingt durch zunehmende Viskositäten der Reaktionsgemische, Probleme bei der Abführung der Reaktionswärme auf. Diese können minimiert werden bei der Aushärtung des Polymers in dünnen Schichten.



**Abbildung 16. Interaktion verschiedener Strahlungsarten mit Materie**

Für die Strahlenpolymerisation wird hauptsächlich  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung eingesetzt, da die  $\alpha$ -Strahlung zwar stark ionisierende Wirkung hat, aber nicht tief genug in die Materie eindringt. Die  $\gamma$ -Strahlung durchdringt auch dickere Materie, zeigt aber nur bei Materie mit hoher Dichte einen genügend großen Wechselwirkungsquerschnitt, um Elektronen aus besetzten Orbitalen herauszuschlagen. Durch den Compton- oder den Photoeffekt werden bei der  $\gamma$ -Strahlung im Gegensatz zur  $\beta$ - oder Elektronenstrahlung nur recht wenige Elektronen für die Polymerisationsreaktion freigesetzt. Die Wechselwirkung der verschiedenen Strahlungsarten mit Materie ist in Abbildung 16 dargestellt.

Die Anzahl der umgewandelten Moleküle pro 100 eV absorbiertes Energie wird als G - Wert bezeichnet. Dieser Wert kann als radiochemische Ausbeute der strahlungsinduzierten Reaktion angesehen werden. Dieser Ausbeutefaktor kann auch in Relation zur Energiedosis gesetzt werden, siehe Gleichung 1.

$$c = \rho \cdot G \cdot D / N_A$$

**Gleichung 1. Ausbeutefaktor  $G$  in Relation zur Energiedosis  $D$**

In dieser Gleichung entspricht:

$c$  der Konzentration der umgewandelten Substanz [mol / l],

$\rho$  der Dichte des durchstrahlten Materials [kg / l],

$D$  der absorbierten Energiedosis [Gy].

$N_A$  die Avogadro'sche Zahl [mol<sup>-1</sup>]

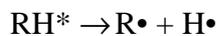
Der G-Wert für die Bildung freier Radikale bei der Strahlenpolymerisation beträgt für Methylmethacrylat 11.5 Moleküle/100 eV [28]. Die Aktivierungsenergie beträgt 20.6 kJ/mol. Der G-Wert für die Kettenspaltung von Polymethylmethacrylat beträgt nur 1.1 - 2.6 [29]. Er liegt damit deutlich unter dem, für das Kettenwachstum wichtigen Wert der Bildung der Monomer-Radikale. Methylacrylat hat einen G-Wert von 15, Alkane von 4. Der G-Wert für die Radiolyse von Wasser beträgt nur 0.45 [30]. Aus diesen Werten lässt sich folgendes erkennen: Wie bei der UV-Polymerisation sind auch bei der Elektronenstrahl-Polymerisation Acrylate etwas reaktiver als Methacrylate. Die Polymerisation von Methacrylat-Monomeren wird gegenüber der Abbaureaktion der Polymere bevorzugt. Die Radiolyse von Wasser tritt gegenüber der Polymerisationsreaktion in den Hintergrund.

Für einen G-Wert von 15, eine Dichte von 1 kg/dm<sup>3</sup> und eine Dosis von 60 kGy wird mit Hilfe von Gleichung 1 eine Konzentration von 0.09 mol/l freier Radikale erhalten, die ausreicht, um eine Härtung zu erzielen. Beim Querverknüpfen von Polymeren reichen nur wenige Bindungen zwischen verschiedenen Polymersträngen aus, um daraus ein unlösliches Makromolekül großer Molmasse zu erzeugen.

## 2.5.2 Der Reaktionsmechanismus der Elektronenstrahlpolymerisation

Wenn ein hochenergetisches Elektron in Materie eindringt, erzeugt es entlang seines Weges eine Vielzahl von Sekundärelektronen, die es aus den Atom- oder Molekülorbitalen herausschlägt. Aufgrund der größeren Anzahl an Sekundärelektronen und ihres besseren Einfang-Wirkungsquerschnittes werden die Folgereaktionen überwiegend durch diese langsameren Sekundärelektronen bewirkt. Die Bildung von Sekundärelektronen schließt die Bildung von dazugehörigen positiven (Molekül)-Radikationen mit ein, die mit langsamen Elektronen zu einem angeregten Molekül rekombinieren:  $\text{RH}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{RH}^*$

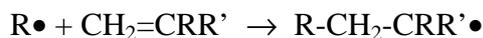
Aus diesem angeregten Zustand heraus zerfallen diese Moleküle in freie Radikale:



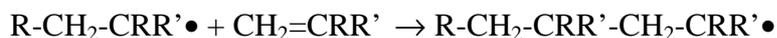
Der Zerfall des in einen Triplett-Zustand angeregten Moleküls  $\text{RH}^*$  ist der hauptsächlich ablaufende Prozeß für die Bildung von freien Radikalen. Die meisten freien Radikale werden schon  $10^{-8}$  bis  $10^{-6}$  Sekunden nach dem Eindringen der Elektronenstrahlen in die Materie gebildet. Der Kettenreaktion geht die Übertragung von Energie, Elektronen oder von  $\text{H}\cdot$  voraus. Auch treten Abstraktions- und Rekombinationsreaktionen auf.

Die im gealterten Qi-Lack durch Imprägnierung eingebrachte Monomermischung Plex ist nicht genügend wasserfrei, um eine kationische Polymerisationsreaktion zu ermöglichen, so daß als Hauptreaktion eine Polymerisation aufgrund freier Radikale auftritt.

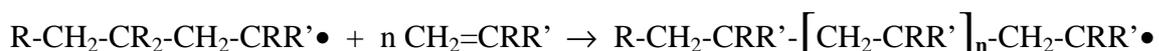
Nach der Bildung freier Radikale  $\text{R}\cdot$  folgt die Initiierung des reaktiven Systems durch Bildung von Monomer (M)-Radikalen:



Anschließend folgt die Bildung von Kettenstartmolekülen:

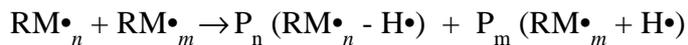


Daran schließt sich das Kettenwachstum:



und der Einbau von Quervernetzern an.

Die Kettenabbruchreaktion erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung von Radikalmolekülen unter Bildung von Polymermolekülen (P) verschiedener Länge:



Die hohe Vernetzungsgeschwindigkeit strahlungshärtender Reaktionen wird begründet mit der Tatsache, daß die Energieabsorption und somit der Beginn der Startreaktionen gleichzeitig in der gesamten durchstrahlten, monomergetränkten Schicht erfolgt. Alle geschilderten Reaktionen laufen auch in Feststoffen und Flüssigkeiten schon bei Raumtemperatur ab, weshalb die Verwendung von Strahlen zur Polymerisation gut geeignet ist.

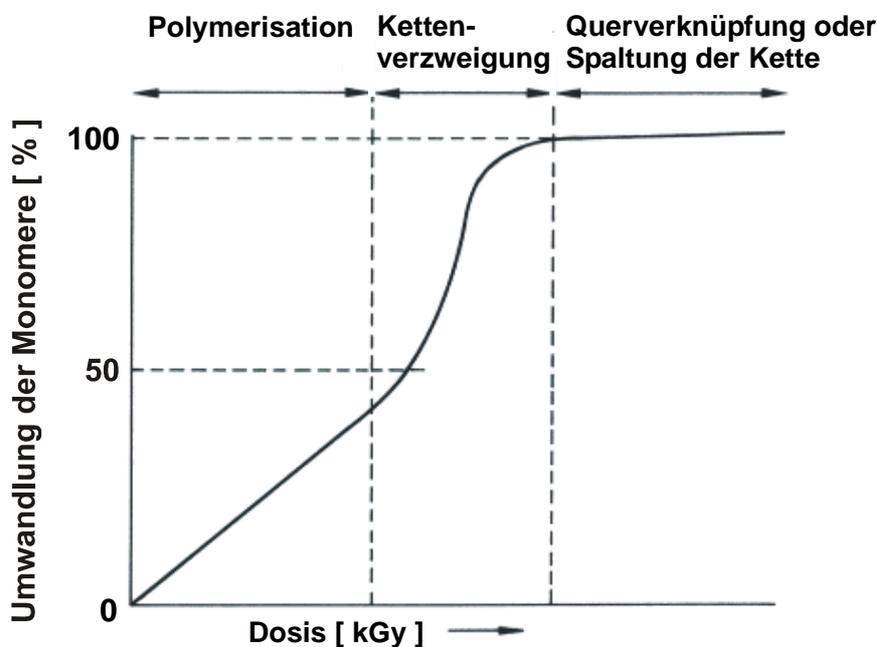


Abbildung 17. Umwandlung der Monomere in Abhängigkeit von der Energiedosis

Zu Beginn der Polymerisation werden die Monomere für den Aufbau von linearen Polymerketten verbraucht. Bei niedrigen Energiedosen und wenn das Polymer während der Reaktion nicht ausfällt, ist der Polymerisationsgrad proportional zum Quadrat der Dosis. Schon ab 20 % umgewandelter Monomere kann die Bildung von freien Polymer-Radikalen  $\text{P}\cdot$  durch Abspaltung von  $\text{H}\cdot$  in Konkurrenz zur Bildung von Monomer-Radikalen treten. An diesen Polymer-Radikalen bilden sich mit zunehmender Umwandlung der Monomere verzweigte Ketten (engl. homograft polymers). Mit steigender Kettenlänge fällt das Polymer aus dem flüssigen Monomer aus, wobei ein Kettenabbruch aufgrund stark eingeschränkter Diffusion abnimmt. Bei weiterer Erhöhung der Energiedosis entstehen mehr Radikale, als durch die Anzahl der verbliebenen

Monomermoleküle abgefangen werden können. Dadurch tritt die Radiolyse des Polymers ein. Dies kann zu einer Querverknüpfung der Kettenstränge oder zu einer Spaltung der Polymerketten führen. Die geschilderten Vorgänge während der radikalischen Polymerisation sind in Abbildung 17 [31] durch die Änderung der prozentualen Umwandlung der Monomere mit steigender Dosis dargestellt.

## **2.6 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Festigungsmittel**

Das 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) läßt sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen, weshalb es den Qi-Lack besonders gut durchdringt. HEMA ist Wasser in der Dichte, der Viskosität und der Eigenfarbe sehr ähnlich, siehe Tabelle 1. Höhere Homologe wie das 2- oder 3-Hydroxypropylmethacrylat besitzen neben einer größeren Viskosität auch eine weniger ausgeprägte Hydrophilie als HEMA. Das vergleichbare Acrylat, 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) wirkt besonders auf hellhäutige Menschen äußerst stark hautreizend und ist leichter durch Mikroorganismen abzubauen als HEMA.

### **2.6.1 Herstellung und Verwendung**

Die Synthese des HEMA erfolgt aus den Edukten Methacrylsäure und Ethylenoxid. Die Herstellung der Methacrylsäure kann nach einem von vier Verfahren geschehen:

1) Synthese aus Cyanohydrin (wichtigste technische Synthese), siehe Abbildung 18. Trockenes Aceton wird mit HCN in Gegenwart eines basischen Katalysators zu Cyanohydrin umgesetzt, welches im 1.4 - 1.8fachen Überschuß mit  $H_2SO_4$  konz. zu Methacrylamidsulfat reagiert [32]. Durch Hydrolyse von Methacrylamidsulfat wird Methacrylsäure erhalten.

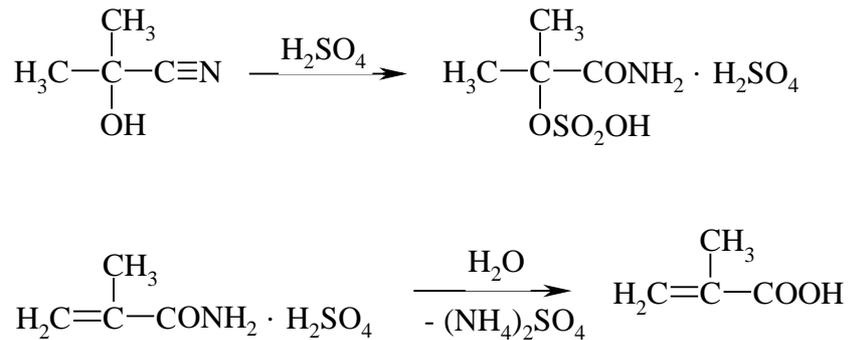


Abbildung 18. Synthese von Methacrylsäure aus Cyanohydrin

2) Synthese aus Isobuten (technische Bedeutung seit 1983), siehe Abbildung 19.

In einer zweistufigen katalysierten Oxidation von Isobuten entsteht über eine Methacrolein-Zwischenstufe die Methacrylsäure [33]. *tert*-Butanol lässt sich ebenfalls zu Methacrylsäure oxidieren.

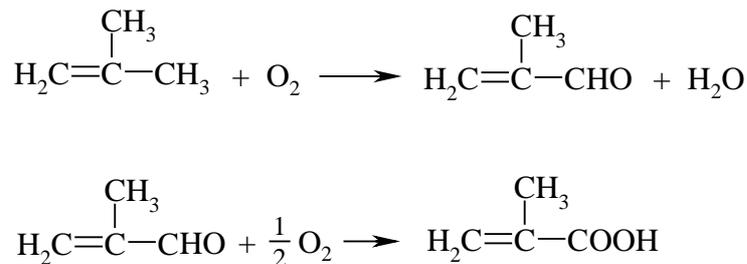


Abbildung 19. Synthese von Methacrylsäure aus Isobuten

3) Synthese aus Ethylen (technische Bedeutung seit 1990), siehe Abbildung 20.

Durch Hydroformylierung von Ethylen wird Propanal erzeugt, welches mit Formaldehyd zu Methacrolein kondensiert wird. Dieses wird durch katalytische Luftoxidation zu Methacrylsäure umgesetzt [34].

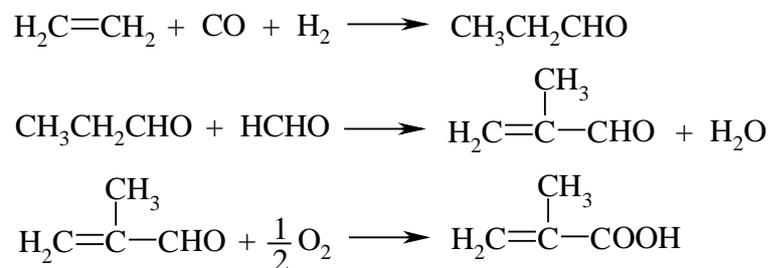
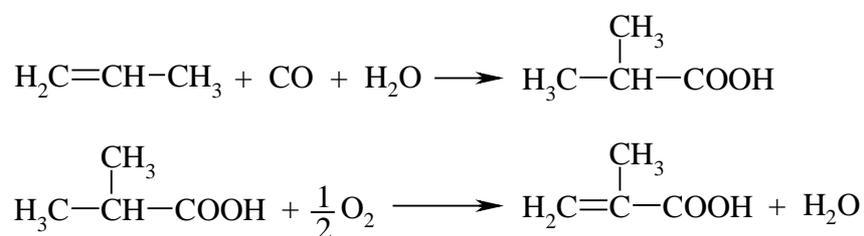


Abbildung 20. Synthese von Methacrylsäure aus Ethylen

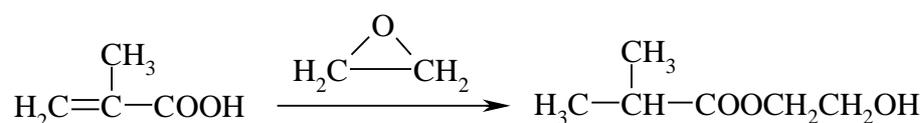
4) Synthese aus Isobuttersäure, siehe Abbildung 21.

Propen wird säurekatalysiert zu Isobuttersäure carbonyliert, welche durch oxidative Dehydrierung zu Methacrylsäure umgesetzt wird [35]. Diese Methode wird zur Zeit noch nicht kommerziell genutzt.



**Abbildung 21. Synthese von Methacrylsäure aus Isobuttersäure**

Das Endprodukt HEMA (2-Hydroxyethylmethacrylat CAS-Nr.: [868-77-9]) entsteht industriell durch Reaktion von Methacrylsäure mit Ethylenoxid, siehe Abbildung 22. Als Katalysatoren werden z.B.  $\text{FeCl}_3$  [36] oder Lithium-Salze [37] eingesetzt.



**Abbildung 22. Synthese von HEMA aus Methacrylsäure mit Ethylenoxid**

In weiteren Verfahren kann HEMA aus Methacrylsäure-Natriumsalz und 2-Chlorethanol entweder unter Zugabe von Hydrochinon bei 105 - 108 °C [38] oder katalysiert durch  $\text{CuCl}$  [39] hergestellt werden. Auch kann es aus Methacrylsäure und Glycol unter Zugabe von p-Toluolsulfonsäure im Lösungsmittel Benzol unter Erhitzen synthetisiert werden [40].

2-Hydroxyethylmethacrylat findet Verwendung in vielen Bereichen. Polymerisiert zum Hydrogel wird es aufgrund seiner guten Bioverträglichkeit als Prothesenmaterial, Hautersatz bei Verbrennungen, Korrekturlinse (intraocular oder als Kontaktlinse) sowie als Wirkstoffdepot für die verzögerte Abgabe von Wirkstoffen an den Körper eingesetzt. Es findet unter anderem als Copolymer in Bereichen wie Industriefußböden, Kanalrohrsanierung oder Lacke Anwendung.

## 2.6.2 Physikalische und weitere Eigenschaften

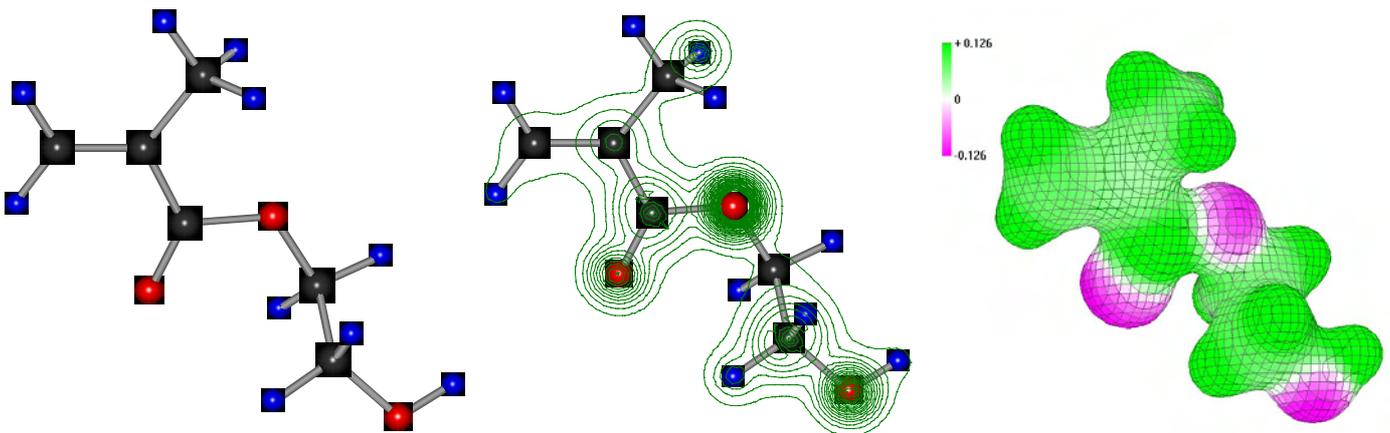
Durch Diffusionsvorgänge wird bei der Tränkung der Originalfragmente der Tonarmee das im Qi-Lack vorhandene Wasser schrittweise durch HEMA ersetzt. Deshalb werden in Tabelle 1 die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von HEMA mit den Werten für Wasser verglichen.

Eigenschaft	Einheit	Wasser	HEMA
Summenformel		H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
Molmasse	g mol <sup>-1</sup>	18.02	130.14
Schmelzpunkt	°C	0	< -60
Siedepunkt	°C bei Normaldruck	100	250
Viskosität		0.8937 mPa·s	9 mPa·s
Eigenfarbe		farblos	farblos
Dichte		1.00	1.07
Brechungsindex	$n_D^{20}$	1.3330	1.5119 [41]
pH-Wert		7.0	5.4
Dampfdruck	hPa (25 °C)	33.4	0.1
Dipolmoment	Debye 1 D = 3.33564 10 <sup>-30</sup> C·m	1.85	3.25

**Tabelle 1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Wasser und HEMA**

Wie alle polymeren Methacrylate besitzt poly-HEMA eine exzellente Lichtdurchlässigkeit und kann sich sowohl an die hydrophile Terrakotta als auch an den organischen Qi-Lack binden. Das reine poly-HEMA besitzt eine Glasstemperatur ( $T_g$ ) von 55 °C [42], während das verwendete poly-MMA (Plexiglas, Perspex) eine höhere Glasstemperatur von 105 °C aufweist.

Eine optimierte Geometrie von HEMA ist in Abbildung 23 zu sehen. Die Berechnung und Darstellung erfolgte mit dem Computerprogramm Hyperchem 5.02 (MM+ Voroptimierung, semiempirische Optimierung mit dem AM1 Algorithmus mit Polak-Ribiere Gradientenminimierung) [43]. Die erhaltenen Werte wurden durch eine AM1 Berechnung mit dem Programm Mopac 6.0 verifiziert. Die Berechnungen ergeben für HEMA unter anderem folgende Werte: Gesamtenergie: - 43066 kcal / mol oder - 1867 eV, Bildungsenthalpie: - 128 kcal / mol, Punktgruppe: C<sub>1</sub>, Dipolmoment: 3.25 Debye.



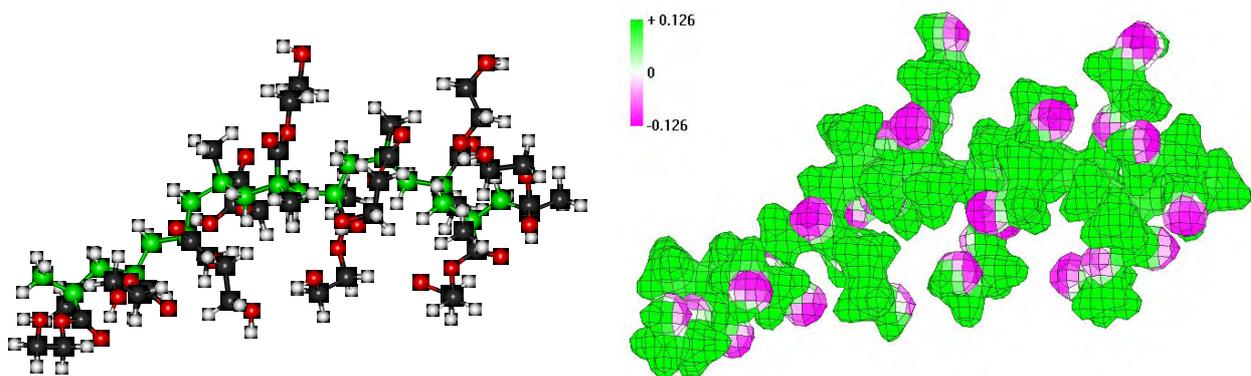
**Abbildung 23. Struktur von HEMA**

links: HEMA Strukturformel

Mitte: HEMA Ladungsdichteverteilung als 2D Konturen

rechts: HEMA elektrostatisches Potential als 3dimensionale Isofläche, Farbe je nach Potential

Die Berechnung eines unverzweigten, nicht quervernetzten, Ausschnitts aus einem HEMA-Polymer erfolgte ebenfalls mit Hyperchem 5.02 [43]. Dabei wurde das Molekül mit dem AMBER Kraftfeld voroptimiert und semiempirisch mit dem AM1 Algorithmus optimiert. Die Strukturformel des Polymers zeigt deutlich in Abbildung 24 links das grüne Rückgrat des Polymers (engl. backbone), an dem sich die hydrophilen Reste befinden.



**Abbildung 24. Struktur von poly-HEMA**

links: poly-HEMA Strukturformel mit grünem backbone

rechts: poly-HEMA elektrostatisches Potential als 3dimensionale Isofläche, Farbe je nach Potential

Die Oberflächenspannung läßt eine Aussage über das Benetzungsverhalten von Oberflächen durch Flüssigkeiten zu. Im vorliegenden Fall muß das HEMAhaltige Festigungsmittel die organische Oberfläche des wassergesättigten Qi-Lacks ebenso benetzen wie die Silikatoberfläche der Terrakotta. Zur Verdeutlichung ist das elektrostatische Potential eines

HEMA-Polymerabschnitts in Abbildung 24 rechts als 3D Isofläche dargestellt. Die hydrophilen Reste mit den -OH Gruppen, welche sich an die Terrakotta haften können, erscheinen in der Abbildung in violetter Farbe. Eine gute Benetzung und Adhäsion wird erreicht, wenn die Oberflächenspannung einer flüssigen Formulierung niedriger ist als die Oberflächenspannung des Qi-Lacks und der Terrakotta. Dem Monomer zugegebene Quervernetzer können die Oberflächenspannung beeinflussen. Das dafür einsetzbare Triethylenglykol-diacrylat besitzt eine Oberflächenspannung von 40.0 nN/m, wogegen das Polyethylenglykol-400-diacrylat bereits eine Oberflächenspannung von 42.5 nN/m aufweist. Je länger die Ethylenglykolbrücke zwischen den Acrylatfunktionen ist, desto höher ist die Oberflächenspannung [44].

Generell sind die monomeren Methacrylate weniger toxisch als die respektiven Acrylate, auch sinkt mit zunehmender Größe der Estergruppe die Toxizität. HEMA reizt die Augen und die Haut, weshalb bei der Verwendung dieser Chemikalie mit Handschuhen und Schutzbrille bei guter Lüftung gearbeitet werden sollte. Wiederholter Kontakt mit Methacryl-Monomeren kann zu einer allergischen Hautreaktion sowie einer Sensibilisierung gegenüber anderen Monomeren führen. Bei Hautkontakt sollte die benetzte Stelle mit reichlich Wasser abgewaschen werden. Die akute Toxizität liegt mit  $LD_{50}$  (oral, Ratte) = 5050 mg / kg recht niedrig.

Deshalb findet das polymerisierte HEMA als Hydrogel in der Medizintechnik Verwendung, da die Polymermatrix wenig reizend, untoxisch und sehr widerstandsfähig gegenüber dem Abbau von Mikroorganismen ist. Wasser, Gase und Proteine können in dieser Polymermatrix aufgenommen und transportiert werden. Dabei wird Wasser auf drei verschiedene Arten im Polymer aufgenommen: (I) über Wasserstoff-Brückenbindungen oder durch polare Kräfte gebunden an die Polymerkette, (II) über hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Makromolekül und (III) als Wasser, welches sich im freien Volumen des Polymers befindet und mit der Polymerkette keine Wechselwirkung zeigt [45]. Zum Teil verliert das im Polymer aufgenommene Wasser die Fähigkeit, Eiskristalle zu bilden [46].

## **2.7 Plex 6803-1 als Festigungsmittel**

Bei dem Festigungsmittel Plex 6803-1 handelt es sich um eine kommerziell erhältliche Formulierung verschiedener wasserlöslicher Methacryl-Monomeren. Es enthält als Hauptbestandteil das bereits näher beschriebene HEMA. Der Vorteil der Verwendung einer

technischen Formulierung liegt darin, daß ein exaktes Zusammenmischen einzelner Bestandteile entfällt. Das Produkt wird in garantierter Qualität und gleichbleibendem Mischungsverhältnis bereits mit Inhibitor für einen günstigen Preis bezogen, der unter dem Einkaufspreis für Kleinmengen der einzelnen Komponenten liegt.

Die mit dem Festigungsmittel behandelten Fragmente können unter Normalbedingungen unproblematisch für einige Zeit gelagert werden. Eine Auto-Polymerisation wird durch einen Stabilisator wirksam verhindert, so daß das Festigungsmittel bis zur Elektronenstrahlhärtung flüssig bleibt. Die Langzeitstabilität des Polymers wird bestätigt durch seine Verwendung als Dichtungsmittel für die Reparatur undichter Abwasserkanäle.

Die Formulierung Plex besitzt eine Viskosität von  $< 15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , Brookfield, Sp. 1/60 UpM), hat eine Dichte von  $1.07 \text{ kg/dm}^3$ , einen Flammpunkt bei  $104.5 \text{ }^\circ\text{C}$  (DIN 51758, 1013 mbar) und einen pH Wert von 5.9.

### 2.7.1 Zusammensetzung von Plex

Die Verwendung verschiedener Monomere erlaubt es ein Polymer mit den Eigenschaften der einzelnen Homopolymere maßzuschneidern. Hochviskose Monomere mit gewünschten Eigenschaften werden oft mit einem niedrigviskosen Monomer, einem Reaktivverdünner versetzt, um das Gemisch besser verarbeiten zu können. Dieser Reaktivverdünner erlaubt eine bessere Benetzung der Oberfläche und wird als polymerisierfähige Komponente in das Polymergerüst eingebaut. HEMA wird in der Technik als Reaktivverdünner für die Strahlhärtung eingesetzt. Die genaue Zusammensetzung von Plex ist nicht bekannt und ein Betriebsgeheimnis des Herstellers. Eine dem Plex ähnliche Formulierung kann aus folgenden Substanzen zusammengesetzt sein:

1) Monomer, CAS-Nr: [868-77-9]

~ 85 % ist 2-Hydroxy-Ethylmethacrylat (HEMA), Molmasse:  $130.14 \text{ g/mol}$ , Sdp.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$

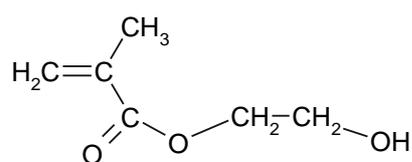


Abbildung 25. Strukturformel von 2-Hydroxyethylmethacrylat

## 2) Quervernetzer

~ 2 % Ethandiol-1,2-dimethacrylat (Ethylenglykoldimethacrylat, EG-DMA), CAS-Nr: [97-90-5],  $C_{10}H_{14}O_4$ , Molmasse: 198.22 g/mol, Sdp. 235 °C (1013 mbar), dynamische Viskosität bei 20 °C =  $0.0325 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Strukturformel siehe Abbildung 26, für  $n = 1$ .

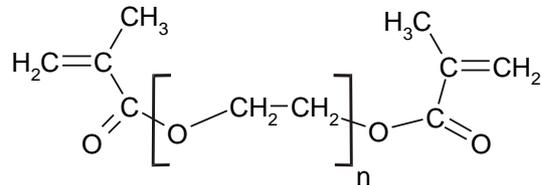


Abbildung 26. Strukturformel von Poly (n) ethylenglykol-dimethacrylat

## 3) Quervernetzer

~12 % Polyethylenglykol 400 Dimethacrylat, CAS-Nr: [25852-47-5]

Polyethylenglykol 400 besteht aus einer Mischung verschieden langer Polyethylenglykole und hat eine mittlere Molmasse von 380 - 420 g/mol. Das Nona - Ethylenglykol hat eine Molmasse von 414 g/mol und das Nona - Ethylenglykol 400 Dimethacrylat hat eine errechnete Molmasse von 550 g/mol. Strukturformel siehe Abbildung 26, für  $n = 9$ .

4) < 0.5 % Stabilisator (verhindert Autopolymerisation, z.B. Hydrochinon-monomethylether)

## 2.7.2 Quervernetzer

Die Quervernetzung führt dazu, daß ein Thermoplast in einen nichtschmelzbaren Thermoset mit höherer Dichte überführt wird. Eine so gefestigte Plex Formulierung kann in keinem Lösungsmittel mehr gelöst werden kann. Die im Plex enthaltenen Quervernetzer sind dimethacrylierte Polyether. Sie finden durch den Einbau in das Polymergerüst als interne Weichmacher für Polymere Verwendung. Der Weichmacher-Effekt beruht auf einer Vergrößerung des freien Volumens im Polymer.

Durch den Einsatz von Quervernetzern werden die mechanischen Eigenschaften des Polymers stark verbessert: der Young Modulus, das Elastizitätsmodul, die Gummielastizität, die Zugfestigkeit, die Abriebfestigkeit, die Witterungsbeständigkeit und die Härte wird erhöht. Die quervernetzten Polymere zeigen kein Kriechen (kalten Fluß) mehr. Die thermischen Eigenschaften werden dahingehend verbessert, daß die Wärmeformbeständigkeit und die Temperaturbeständigkeit zunimmt. Zudem wird durch Quervernetzung die Quellfähigkeit des

Polymers vermindert, was eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse und eine größere Lösungsmittelbeständigkeit bedeutet.

Versuche, den Qi-Lack mit den reinen Komponenten Polyethylenglycolmethacrylat PEG-MA und Polyethylenglykol-Dimethacrylat PEG-DIMA zu festigen, waren nicht erfolgreich. Die Bindung an den Qi-Lack war nicht zu beanstanden, jedoch war die Bindung an die Terrakotta ungenügend. Elektronenstrahlgefestigte Lackschollen lösten sich vollständig vom Terrakotta-Untergrund ab. Physikalisch-chemische wichtige Daten [47] verwendeter Quervernetzer sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Monomer oder Quervernetzer	Summenformel	Molgewicht [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Dichte bei 20 °C [kg/dm <sup>3</sup> ]
Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	130.14	250	1.072
Ethylenglykol-dimethacrylat (EGDMA)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	198.22	235 (85 °C bei 1 Torr)	1.080
Diethylenglykol-dimethacrylat (2-EGDMA)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	242.27	267 (117 °C bei 1 Torr)	1.0683
Triethylenglykol-dimethacrylat (3-EGDMA)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	286.33	289 (139 °C bei 1 Torr)	1.0922
Tetraethylenglykol-dimethacrylat (4-EGDMA)	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>7</sub>	330.38		1.087

**Tabelle 2. Physikalisch-chemische Daten des Monomers und einiger Quervernetzer**

Diacrylsäureester sind als Quervernetzer in Plex enthalten. Sie sind als anaerobe Klebstoffe bekannt, welche folgende Eigenschaften aufweisen: Die Aushärtung findet in Abwesenheit von Sauerstoff unter Katalyse durch Metallionen (Kupfersalze) statt. Dafür ist nur eine geringe Aktivierungsenergie nötig, die Polymerisationsreaktion findet schon bei Zimmertemperatur statt. Es soll daran erinnert werden, daß im Qi-Rohlack die kupferhaltigen Enzyme Stellacyanin und Laccase enthalten sind. Es ist nicht bekannt, ob noch Reste des Kupfers im gealterten Qi-Lack der Tonarmee enthalten sind.

Um eine Autopolymerisation zu vermeiden und die Standzeiten zu verlängern, sollte Plex deshalb in dünnwandigen, sauerstoffdurchlässigen Kunststoffbehältern mit großem Kopfraum

(großes Sauerstoffangebot) verpackt und gelagert werden [48]. Die Methacrylmonomere des Plex reagieren bei längerer Lagerung trotz Inhibitor mit Luftsauerstoff zu Peroxiden, Hydroperoxiden und anderen Verbindungen. Erhöhte Temperatur fördert diese Prozesse, weshalb die Lagerung bei Temperaturen unter 25 °C erfolgen sollte.

Die Quervernetzer werden durch Veresterung der Methacrylsäure mit Diolen durch Katalyse mit Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure hergestellt. Aufgrund der hohen Siedepunkte können die Quervernetzer nicht destillativ gereinigt werden. Die Aufarbeitung geschieht nach Neutralisation durch Auswaschen mit Wasser.

Die im Festigungsmittel Plex enthaltenen Quervernetzer werden auch in der Zahntechnik eingesetzt. Kunststoff-Füllungen enthalten bis zu 10 % Quervernetzer, um die mechanischen Eigenschaften und die Haftung zu verbessern, den Abrieb zu vermindern und die Bildung von Spannungsrissen zu vermeiden. Dabei wird bevorzugt Ethylenglykoldimethacrylat verwendet. In den Füllungen wird das MMA-Monomere zunehmend durch Diester der Methacrylsäure mit Diolen großer Masse ersetzt. In der Druckindustrie, zur Herstellung von modifiziertem Gummi und bei der Produktion von Industrietextilien (Textilhilfsmittel) finden die Quervernetzer ebenfalls Verwendung.

## **2.8       Schlußfolgerungen / Zusammenfassung**

Es ist gelungen, in Zusammenarbeit mit den chinesischen Kollegen vom Museum der Terrakotta-Armee, eine neuartige Festigungsmethode zu entwickeln, zu verbessern und zu zeigen, daß die Methode mit den in China vorhandenen technologischen Möglichkeiten anwendbar ist. Die patentierte Methode umfaßt die Vorbehandlung und den Prozeß der Härtung. In drei Schritten werden die Originalfragmente mit dem wasserlöslichen, monomeren Festigungsmittel Plex durch Kompressen getränkt. Die Festigung erfolgt durch die Bestrahlung mit Elektronen. Dafür wird ein Elektronenbeschleuniger benötigt, der z. B. in Dresden und in Lintong /China in der Nähe des Museums zur Verfügung steht.

Die Festigungsmethode zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen aus:

Das Festigungsmittel ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und dringt deshalb in den zu festigenden Qi-Lack ein. Es ist in Viskosität, Farbe und Dichte dem Wasser sehr ähnlich. Als kommerziell erhältliche Formulierung kann es kostengünstig erworben werden und muß deshalb nicht speziell hergestellt werden. Vorbehandelte Fragmente sowie das Festigungsmittel selbst können unter Normalbedingungen problemlos gelagert werden. Eine

Autopolymerisation wird durch einen Stabilisator ausgeschlossen, die Polymerisation erfolgt erst bei Bestrahlung mit Elektronen. Bakterien, Mikroorganismen und auch Schimmel werden durch die Elektronenbestrahlung vernichtet. Das Polymer besitzt eine exzellente Lichtdurchlässigkeit und bildet keinen glänzenden Film auf der Oberfläche. Im Gegensatz zu Festigungsmethoden, bei denen Polyethylenglykol verwendet wird, ist die Anschmutzung (engl. dirt pick up) des Lackes viel geringer. Das Festigungsmittel ist ungiftig, umweltverträglich und bindet sich an die hydrophile Terrakotta ebenso wie an den organischen Qi-Lack. Die Langzeitstabilität des Polymers wird durch die ursprüngliche Verwendung als Dichtmittel für Kanalrohrsanierung gewährleistet.

Die ausführlichen Experimente zur Elektronenstrahl-Polymerisation zeigen, daß der Originallack sowie das gesamte Fragment durch diese Festigungsmethode nicht geschädigt wird. Die Untersuchungen zur Festigkeit des gehärteten Lackes an zwölf farbig gefaßten Fragmenten der Tonarmee des Ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi stellen überzeugend den Wert und den Nutzen des vorgestellten Verfahrens für die Konservierung und Erhaltung der Polychromie der Tonarmee dar. Es ist notwendig, die eingesetzten Verfahren weiter zu optimieren, damit auch für besonders feuchteempfindliche Fragmente ein sehr guter Behandlungserfolg erzielt werden kann. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist die Elektronenstrahl-Polymerisation eine vielversprechende Methode allgemein für die Konservierung von Qi-Lack und im speziellen für die Erhaltung der Farbfassung der Tonarmee des Ersten Kaisers von China, Qin Shihuangdi.

### **3 Experimenteller Teil**

Für die Untersuchung antiker Gegenstände finden verschiedene Methoden Anwendung. Bei der Oberflächenanalyse wird angewendet: Auger-Elektronen Spektroskopie (AES), Electron Probe Mikroanalyse (EPMA), Infrarot Spektroskopie (IR), Optische Mikroskopie, Mössbauer Effekt Spektroskopie (MES), Neutronen Aktivierungsanalyse (NAA), Raster Elektronen Mikroskopie (REM), Röntgenbeugung (XRD), Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, RFA (dt.)). Zur Untersuchung von Material aus dem Inneren des Gegenstandes werden z. T. Mikroproben durch Bohrungen gewonnen. Diese Proben werden hauptsächlich durch Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS), Massenspektroskopie (MS), Neutronen Aktivierungsanalyse (NAA) und Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) analysiert. Die innere Struktur läßt sich durch Gamma- oder Röntgen-Radiographie abbilden [49].

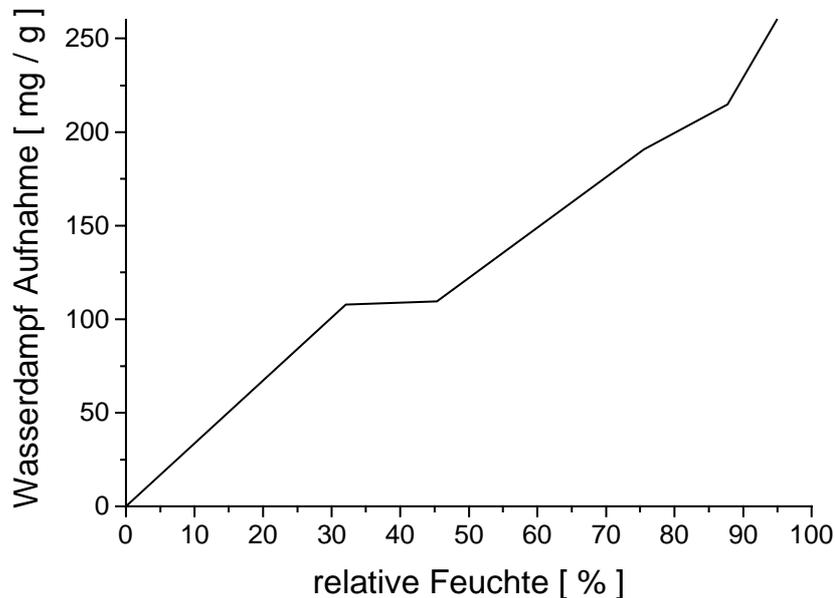
#### **3.1 Untersuchungen zum Qi -Lack**

Die Untersuchung des Qi-Lacks mit Hilfe analytischer Methoden wird eingeschränkt aufgrund der Unlöslichkeit des Lackes in allen Lösungsmittel. Es ist nur möglich, den Lack unter Zersetzung in Salpetersäure zu lösen. Deswegen beschränken sich fast alle Nachweise auf IR-Spektroskopie oder auf Pyrolyse-GC-MS. Asiatischer Lack ist aufgrund seiner Eigenschaften und seiner heterogenen Zusammensetzung eine der am schwierigsten zu analysierenden Substanzen. Im folgenden werden für die Festigung des Qi-Lacks wichtige Untersuchungen zur Wasseraufnahme, Quellung und zur mikroskopischen Struktur erläutert. Zudem wird eine neue Nachweismethode für Qi-Lack durch Laserdesorption besprochen.

##### **3.1.1 Wasseraufnahme und Quellvermögen**

Durch das Austrocknen des Qi-Lacks bei der Ausgrabung löst sich dieser in Schollen von der Terrakotta ab und rollt sich auf. Dies soll durch die Verwendung von Mitteln verhindert werden, die das Wasser im Lack ersetzen und so eine Schrumpfung verhindern. Der Qi-Lack nimmt folgende Substanzen auf: niedermolekulare Alkohole (Ethanol, Isopropanol, *tert*-Butanol, Glycerin) und Polyethylenglykole (PEG). Dagegen scheinen in Wasser gelöste Zucker, wie Saccharose oder D-Mannit, nicht in den Lack einzudringen. Von 21 getesteten Substanzen verhinderten nur Glycerin, PEG-200, PEG-400 und Glyoxal das Aufrollen von

originalen Qi-Lackschollen. Die Aufnahme von Wasserdampf in den Qi-Lack bei unterschiedlicher relativer Feuchte (r.F.) wurde von Dr. Christoph Herm bereits 1995 gemessen. Dabei wurden isolierte Qi-Lackschollen bei unterschiedlichem r.F. Wert für 72 h bis zur Gewichtskonstanz befeuchtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27. Aufnahme von Wasserdampf durch Qi-Lack der Grundierung der Terrakotta-Armee**

Untersuchungen mit wassergelagerten Qi-Lackschollen ergaben, daß durch das Anfeuchten mit Wasserdampf nicht alle Poren des Lacks gefüllt werden konnten. Die kleineren Poren werden erst durch das Aufsaugen von flüssigem Wasser vollständig gefüllt. Näheres dazu und zur Größe der Poren, ist im folgenden Kapitel zu finden.

### **3.1.2 Kryo-REM Untersuchungen des Qi-Lacks**

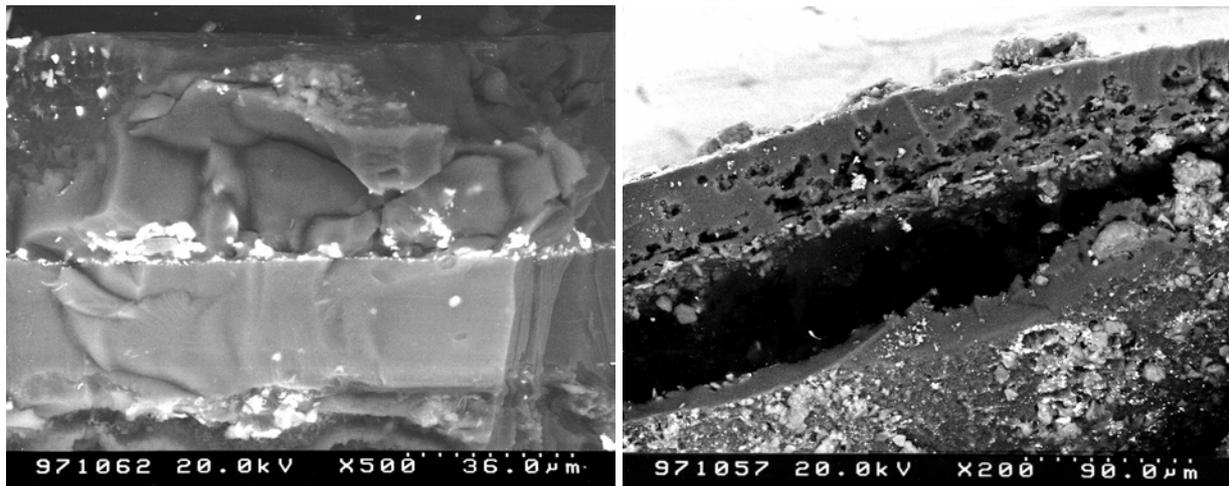
Alle Qi-Lackproben der Grundierung der Terrakotta-Armee wurden in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (REM) der Marke HITACHI S-4004 an der Amtlichen Materialprüfungsanstalt Bremen von Dr. Herbert Juling untersucht. Durch den Einsatz einer Feldemissionskathode waren hochauflösende Abbildungen bis zu einer Vergrößerung von 100.000fach möglich. Für die Untersuchung der unbehandelten, feuchten und deshalb nicht vakuumbeständigen Qi-Lackschollen wurde die Kryo-Präparation angewendet.

Dabei wird die Qi-Lackscholle auf einen Probenhalter montiert und in schmelzendem Stickstoff ( $< -210\text{ °C}$ ) schockgefroren. Die Abkühlgeschwindigkeit bei einer derartigen

Gefrierbehandlung ist so hoch, daß dem in der Probe befindlichen Wasser keine Zeit verbleibt, Eiskristalle zu bilden. Das flüssige Wasser erstarrt quasi-amorph in den festen Zustand, ohne durch die Bildung von Eiskristallen zu einer Zerstörung der inneren Probenstruktur zu führen. Nach Einschleusen in die Hochvakuumkammer wurde an den Proben eine frische Bruchfläche erzeugt, die dann anschließend im REM untersucht werden konnte. Während der elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Proben bei einer Temperatur von - 130 °C gehalten. Bei den gefestigten Proben konnte auf die Kryopräparation verzichtet werden, da sie ausreichend vakuumbeständig waren. Alle Proben wurden im Hochvakuum des Mikroskops zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff bedampft. Die Proben wurden in zwei REM-Betriebsarten untersucht. Auf der Sekundärelektronen-Aufnahme (SE-Aufnahme, erzeugt durch inelastische Streuung) wird eine schattenfreie Oberflächentopographie erhalten. Sekundärelektronen werden nur in einer 50 nm dicken Schicht unter der Oberfläche gebildet und ermöglichen über den Kanteneffekt ein kontrastreiches, räumlich wirkendes Bild. Kanten werden als helle, weiße Streifen abgebildet.

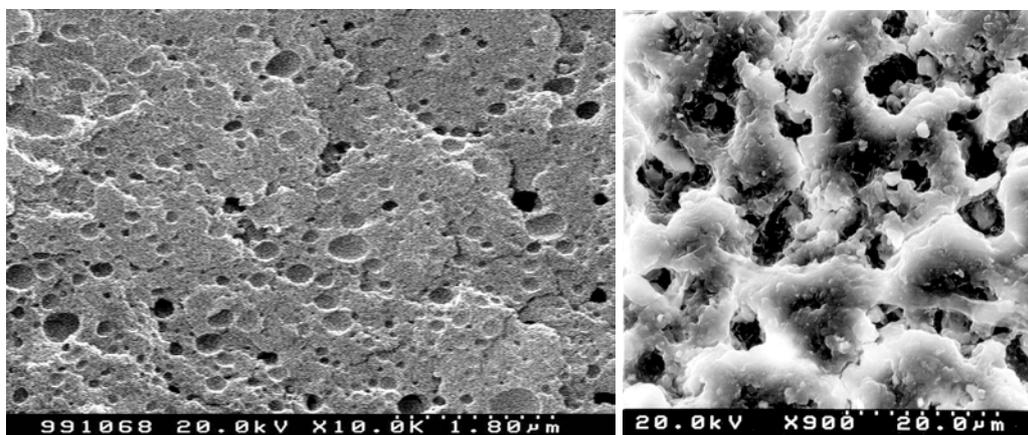
Die Rückstreuerelektronen-Aufnahme (RE-Aufnahme, erzeugt durch elastische Streuung) zeigt einen ausgeprägten Abschattungseffekt. Sie liefert Tiefeninformation (~1 µm unter der Oberfläche) und ermöglicht einen Materialkontrast. Elemente mit höherer Ordnungszahl haben ein höheres Rückstreuvermögen und bewirken deshalb ein höheres Signal im Detektor.

Die Qi-Lackschicht (~ 80 µm Dicke) ist in der Regel zweischichtig aufgebaut, wobei die untere Grundierungsschicht (~ 30 µm Dicke) sehr empfindlich auf Austrocknung reagiert und dabei extrem schrumpft. Damit verbunden ist eine Verformung in der Weise, daß sich die obere Schicht (~ 50 µm Dicke) schollenartig abrollt. In Abbildung 28 links ist der gefrorene, ehemals feuchte Lack mit seinen zwei Schichten gut zu erkennen. Zwischen den Qi-Lackschichten sind Spuren von Materie höherer Ordnungszahl (im Rückstreu-Elektronen Bild heller) zu erkennen. Dabei handelt es sich um eine Schmutzschicht, die sich zwischen den Herstellungsschritten gebildet hat. Durch Abschalten der Kühlung wurde die Probe in der Hochvakuum-Kammer des Elektronenmikroskops aufgetaut, wobei das in der Qi-Lackprobe enthaltene Wasser verdampfte. Somit wurde die Trocknung des Qi-Lacks simuliert. Die Abbildung 28 rechts zeigt das Bild nach der Trocknung, wobei der zweischichtige Lack nicht mehr erkennbar ist. Die untere Lackschicht ist vollkommen kollabiert und die obere Lackschicht zeigt nun einen erheblichen Anteil an Grobporen. Diese Grobporen korrespondieren mit Schwächezonen, die durch Mikroporen hervorgerufen wurden.



**Abbildung 28. Zweisichtiger Qi-Lack**  
 links: Kryo-REM, RE-Aufnahme, Sprödbruch durch die Lackschichten  
 rechts: REM, RE-Aufnahme, kollabierte untere Lackschicht

In allen Untersuchungen wurde deutlich, daß die Lackschichten eine mikrofeine Porenstruktur aufweisen. Die Durchmesser der Einzelporen überschreiten nur selten  $0.5 \mu\text{m}$ , wobei das Maximum der Porenradienverteilung bei ca.  $0.1 \mu\text{m}$  liegen dürfte. Die Poren sind blasenartig und erscheinen im mikroskopischen Bild, Abbildung 29 links, geschlossen. Es gibt aber mikroskopische Hinweise, daß ein feines Mikrorißnetzwerk eine Verbindung der Poren gewährleisten kann, wobei allerdings die Rißweiten nur im Bereich von einigen zehn Nanometern liegen. Im Vergleich dazu zeigt ein Querschnitt eines frisch polymerisierten Qi-Lacks deutlich den Aufbau aus Urushiolpartikel ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ), in dem Polysaccharidkugeln ( $1\text{-}2 \mu\text{m}$ ) eingelagert sind, siehe Abbildung 14. Zur Oberfläche des Qi-Lacks hin werden die Mikroporen immer größer und erreichen eine Größe bis zu  $10 \mu\text{m}$ , siehe Abbildung 29 rechts.



**Abbildung 29. Porenstruktur des Qi-Lacks**  
 links: REM RE-Aufnahme im Inneren des Qi-Lacks bei 10000facher Vergrößerung  
 rechts: REM SE-Aufnahme der Oberfläche des Qi-Lacks bei 900facher Vergrößerung

Gefrorenes Wasser ist im Rückstreubild, aufgrund der geringen Unterschiede der Ordnungszahlen der Elemente des Wassers und des Qi-Lacks, nicht von diesem zu unterscheiden. Der Versuch mit wassergelagerten Proben ergab, daß flüssiges Wasser die Poren füllen konnte, was durch reine Diffusion von Wasserdampf nicht möglich war. Eine Lagerung an feuchter Luft kann somit zwar das Austrocknen des Qi-Lacks verzögern oder verhindern, effektiver ist jedoch die Zugabe von flüssigem Wasser. Dies spricht auch für die Aufnahme von hydrophilen, wasserlöslichen Festigungsmitteln mit geringer Molekülgröße wie HEMA oder einer HEMA Formulierung Plex, in die Poren des Qi-Lacks. Festigungsmittel wie Polyurethan-Dispersion oder Fischleim, die auch zur Festigung von Qi-Lack der Terrakotta-Armee verwendet wurden, haben eine beachtliche Molekülgröße. Sie können deshalb nur in Risse, Fehlstellen und unter abgelöste Lackschollen eindringen und diese verkleben. Der eigentliche Porenraum der Lackschichten bleibt für die langkettigen Moleküle dieser Festigungssubstanzen verschlossen. Die Untersuchung des Qi-Lacks mit einem Raster-Kraftmikroskop (AFM atomic force microscope) lieferte aufgrund der für diese Methode großen Höhenunterschiede der Qi-Lackoberfläche keine besseren Aufnahmen als die Kryo-REM Methode.

### **3.1.3 Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LD-MS)**

Lackproben aus fünf verschiedenen chinesischen Dynastien (Streitende Reiche, Qin, Han, Tang und Süd Song) wurden mittels Matrix-unterstützter Laserdesorptions-Massenspektroskopie (MALDI) und durch Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LD-MS) untersucht. In der Literatur werden bis heute nur Massenspektren von originalem gealterten Qi-Lack gezeigt, die durch Pyrolyse Gaschromatographie Massenspektroskopie (Py-GC MS) erhalten wurden. Die beiden hier vorgestellten Methoden wurden zum ersten Mal zur Charakterisierung von Urushi-Lacken eingesetzt. Eine Auswertung der LD Massenspektren zeigt eine Verteilung von 3-Catecholen mit unterschiedlich langen aliphatischen Seitenketten. Aufgrund dieser Verteilung können Rückschlüsse darüber gezogen werden, ob der Lack aus dem Rohlack (Saft aus der Baumrinde) der Baumart *Rhus vernicifera* oder *Rhus succedanea* hergestellt wurde.

Der Qi oder Urushi genannte ostasiatische Lack setzt sich hauptsächlich aus einem Gemisch verschiedener Urushiole zusammen, die bei hoher Luftfeuchte durch das kupferhaltige Enzym Laccase polymerisiert werden. Der Rohlack ist eine Wasser in Öl Emulsion [17] und nur zum Teil in Lösungsmitteln wie Aceton löslich. Nach der Polymerisation ist der ausgehärtete Lack jedoch vollkommen unlöslich. Dieser Lack besteht nun aus Makromolekülen mit sehr großen Molekulargewichten. Die Charakterisierung oder spektroskopische Untersuchung gestaltet sich deswegen recht schwierig, weil die meisten zur Strukturermittlung eingesetzten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden voraussetzen, daß der Analyt in Lösung vorliegt.

Eine unterschiedliche Molekularstruktur des Lackes kann verschiedene Ursachen haben. Herkunft des Lackes, Art des Lackbaumes (biologische Spezies), Vorbehandlung des Rohlackes und Verarbeitungstechnik spielen dabei eine wichtige Rolle.

Da sich die IR-Spektroskopie nicht auf Lösungen des Analyten beschränkt, konzentrieren sich die meisten wissenschaftlichen Artikel über asiatische Lacke auf diese Methode. Dabei läßt sich der Lack entweder nach Mahlen in einer Kugelmühle pulverförmig als KBr Preßling oder mit einer Diamantzelle mit der ATR (engl. attenuated total reflection) Technik untersuchen.

Um asiatische Lacke durch eine Untersuchungsmethode differenziert unterscheiden zu können, muß diese Methode in der Lage sein, das natürliche Lackpolymer in kleinere Bruchstücke zu zerlegen. Pyrolyse zerstört das Lackpolymer durch starke Erhitzung. Anschließend werden die Bruchstücke gaschromatographisch aufgetrennt (Py-GC). Durch die lange Erhitzung (0.5 - 5 Sekunden) treten Nebenreaktionen wie Umlagerungen oder Cyclisierungen auf. Ist Sauerstoff anwesend, tritt rasch eine Oxidation der Bruchstücke ein. Wird die Py-GC mit einem Massenspektrometer gekoppelt, so läßt sich die Massenverteilung der Fragmente bestimmen. Tetsuo Miyakoshi beschreibt eine Methode, bei der die Bruchstücke von monomeren Urushiol durch Py-GC MS nachgewiesen werden. Eine antike japanische Lackprobe wurde durch eine zweistufige Pyrolyse [50] untersucht. Miyakoshi konnte dadurch Fragmente bis zu 320u massenspektroskopisch nachweisen.

### **3.1.3.1 Laser Desorption**

Bei der Laser Desorption wird eine Probe des asiatischen Lackes durch den Laserpuls eines XeCl Excimerlasers LPX-100 Lambda Physik (308 nm, 30 ns Pulsdauer) verdampft. Dies

geschieht durch die Aufnahme mehrerer Photonen in einem Prozeß, der als NRMPI (engl. nonresonant multiphoton ionisation) beschrieben wird [51]. Dabei werden kovalente Bindungen des polymeren Lackes gespalten, und es werden ionisierte Molekülfragmente erzeugt. Diese besitzen keine thermische Geschwindigkeitsverteilung. Durch die kurze Pulsdauer von  $30 \times 10^{-9}$  Sekunden wird die thermische Belastung der Probe minimiert. Nach der prompten Desorption der Teilchen kommt es zum Austausch von kinetischer und innerer Energie durch vielfache Stöße in der dichten Desorptionswolke [52]. Ionen von 1000 - 15000 u Masse haben bei Desorption mit der Schwellfluenz Geschwindigkeiten um 750 m/s [53]. Für Massen bis 1500 u werden kinetische Energien von 1 - 4 eV pro Ion angegeben. Leichtere Matrix-Ionen haben Geschwindigkeiten um 1000 m/s und kinetische Energien von 1.5 bis 2 Elektronenvolt [54].

### **3.1.3.2 Grundlagen der Matrix-unterstützten Laserdesorption und Ionisierung (MALDI)**

MALDI ist eine neuartige und vielversprechende Methode, um Massenspektren hochmolekularer Substanzen zu erhalten. Sie wurde 1987 von Karas und Hillenkamp [55] entwickelt. Polypeptide, Biomoleküle und neuerdings auch technische Polymere mit Massen bis zu 500 000 u können mit dieser Methode in die Gasphase überführt und ionisiert werden. Dies ist erst durch die Zugabe einer Matrix ermöglicht worden, welche die geringste zur Desorption nötige Laserfluenz (Schwellfluenz  $\sim 10 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) um Größenordnungen herabsetzt. Die Matrix besitzt ein Absorptionsmaximum bei der Laserwellenlänge und tritt schon bei niedrigen Temperaturen, am besten durch Sublimation, in die Gasphase über. Dadurch wird der größte Teil der auftreffenden Laserenergie von der Matrix aufgenommen. In der Probe werden die Moleküle in der Art einer festen Lösung von der Matrix umschlossen und gegeneinander abgetrennt. Dadurch wird die Bildung von Komplexen und Addukten aus den Probenmolekülen unterbunden. Das Verhältnis Matrix zu Probe liegt im Bereich von 10 : 1 bis zu 10 000 : 1. Die von den Matrixmolekülen absorbierte Energie wird sehr schnell in Schwingungsenergie umgewandelt. Dadurch wird ein Teil der Probe für kurze Zeit stark erhitzt, was die Probe in den Gasraum überführt und ionisiert. Dauert die lokale Erhitzung nur 1 - 100 ns [56], so wird das Verdampfen der organischen Probenmoleküle gegenüber Fragmentierungsreaktionen bevorzugt [57]. Die Untersuchung mittels MALDI ermöglicht es, überwiegend Fragmente mit großen Molmassen nachzuweisen. Je kürzer der Laserpuls, desto

schonender erfolgt die Desorption. Der genaue Desorptionsmechanismus ist noch ungeklärt und Gegenstand einer breiten Diskussion [58] [54]. Die Oberflächentemperatur bei der Desorption liegt bei der Schwellfluenz geringfügig über der Schmelz- bzw. der Sublimationstemperatur [59].

### 3.1.3.3 Aufbau des Flugzeit - Massenspektrometers

Das verwendete Massenspektrometer [60] ist in Abbildung 30 skizziert. Es basiert auf der time-of-flight (TOF) Methode und trennt beschleunigte, positive Ionen verschiedener Massen aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeit auf. Leichtere Ionen fliegen schneller als schwerere und werden deshalb früher am Detektor registriert. Durch einen Laserpuls werden Ionen erzeugt, die in einem Desorptionskegel in Richtung der Ionenoptik driften, wo sie beschleunigt werden. Der Aufbau der Ionenoptik entspricht einer Wiley-McLaren-Anordnung [61] mit gepulsten Abzugsnetzen. Das nicht kommerzielle System besitzt ein eingebautes Reflektorn (RETOF), das die Flugstrecke der Ionen verlängert und die Auflösung des Spektrometers auf  $m / \Delta m = 2000$  verbessert. Der Nachweis der Ionen erfolgt mit einem micro-channel-plate (MCP) Detektor. Das Signal wurde mit einem Digitaloszilloskop aufgenommen und mit einem Personalcomputer ausgewertet.

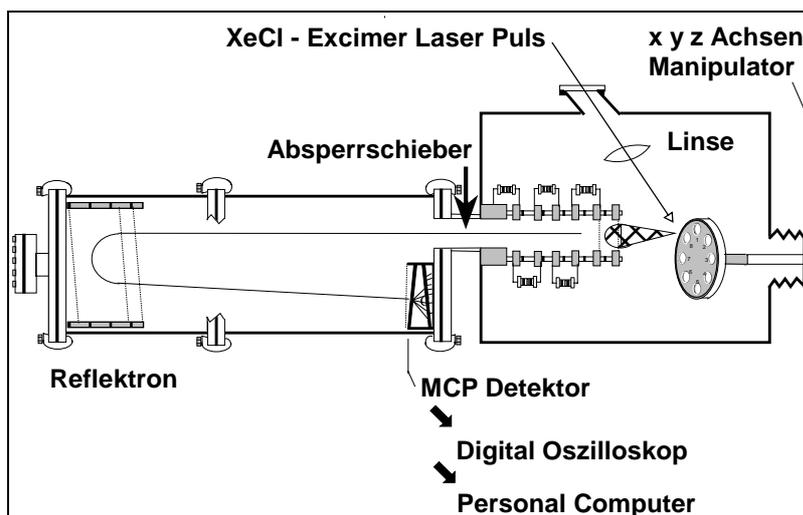


Abbildung 30. Schematischer Aufbau des Laser Desorptions Massenspektrometers

Für die Auswertung der Massenspektren ist ein gutes Signal/Rauschverhältnis wichtig. Deshalb wird pro aufgenommenes Massenspektrum über eine Summe von 100 Einzelspektren gemittelt. Die Umrechnung von Flugzeiten in Masseneinheiten  $u$  gelingt durch

Vergleichssubstanzen mit bekannter Masse und Flugzeit. Die Messungen erfolgen bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  mbar, welches durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe erreicht wird. Eine Reaktion der Fragmente mit Luftsauerstoff ist nicht möglich. Die aufgenommenen Massenspektren zeigen nur Bruchstücke des Lackes und nicht Oxidationsprodukte desselben. Anstatt LD-MS sind auch die älteren Bezeichnungen LAMMA (engl. laser microprobe mass analysis) und LIMS (engl. laser ionisation mass spectrometry) noch in der Literatur zu finden.

### 3.1.3.4 Versuchsdurchführung

Es wurde zuerst versucht, die antike Lackschicht mittels MALDI zu identifizieren und zu analysieren. In Vorversuchen mit einer Reihe von Matrizen wurde 5-Methoxysalicylsäure als beste Matrix für den Qi-Lack bestimmt. Die in einer Kugelmühle gepulverten Lackproben wurden in einer Konzentration von 1 - 2 Vol.% mit der festen Matrix gründlich vermischt. Die Matrix-Probe-Mischung wurden in einer dünnen Schicht auf eine KBr Scheibe mit 13 mm Durchmesser gepreßt. Eine Auswertung der 137 aufgenommenen Massenspektren ergab, daß sich das Massenspektrum der Matrix mit dem der Probe stark überlagert. Das Abziehen eines Matrix-Referenzspektrums oder eine Dekonvolutierung war nicht möglich. MALDI erlaubte keinen charakteristischen massenspektroskopischen Nachweis der verschiedenen Lackproben.

Aufgrund dessen wurden Experimente mit der Laserdesorptions Massenspektroskopie durchgeführt, welche auf eine Matrix verzichtet. Im Gegensatz zu MALDI werden bei der LD MS kleinere Molekülfragmente nachgewiesen. Auch entfallen einige Vorteile von MALDI wie die stark reduzierte thermische Belastung der Probe. Die Tabelle 3 zeigt die antiken Lacke, die mittels LD-MS untersucht wurden.

Je eine Probe aus den folgenden chinesischen Dynastien wurde untersucht:
Streitende Reiche (481 - 221 BC)
Qin / Lintong (221 - 206 BC)
West Han (206 BC - 8 AD)
Tang (618 - 907 AD)
South Song (1127 - 1279 AD)

**Tabelle 3. Antike Lacke, welche mit LD-MS untersucht wurden**

Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Methode der Py-GC kann die LD-MS Methode innerhalb von 15 Minuten durchgeführt werden. Die Abbildung 31 zeigt ein LD Massenspektrum zusammen mit einer selbst entwickelten Strichcode-Darstellung. Um den Vergleich der komplizierten Originalspektren von verschiedenen Lacken und damit großer Datenmengen in einem Diagramm zu ermöglichen, werden die intensivitätsstärksten Peaks oberhalb einer festgelegten Signalschwelle durch einen Balken repräsentiert. Die Gesamtheit der Balken ergibt eine zu einem Strichcode komprimierte Darstellung, die einen einfacheren Vergleich ermöglicht. Der Einsatz einer in dieser Art reduzierten Darstellung ist bei der Auswertung anderer Analysenmethoden ebenfalls nicht bekannt.

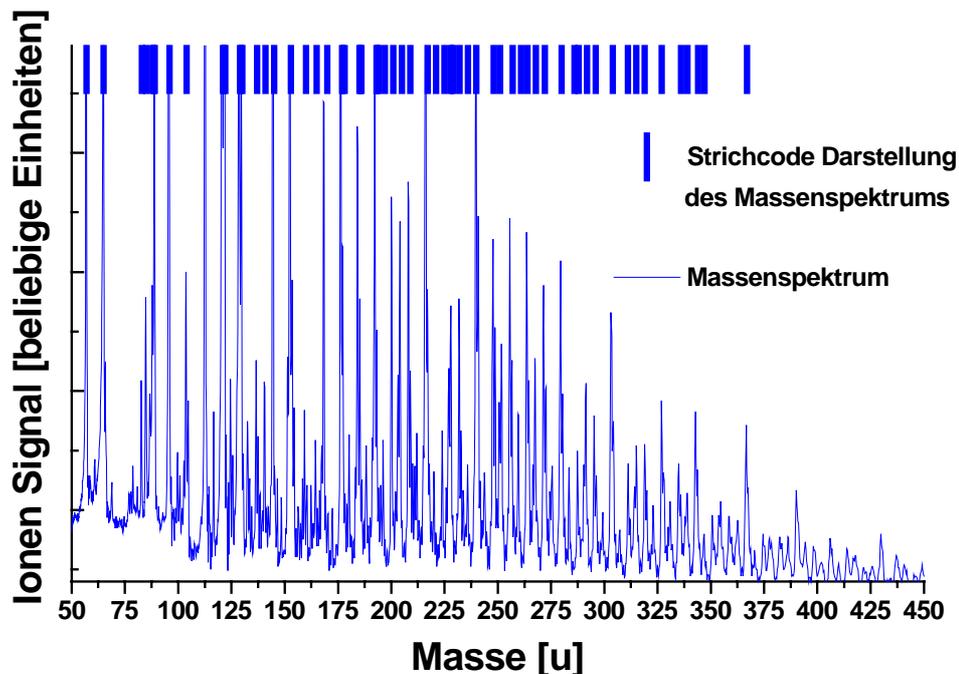


Abbildung 31. LD Massenspektrum und Strichcode-Darstellung einer Lackprobe aus der Tang Dynastie

Die richtige Zuweisung eines Massenpeaks zu einem bestimmten Molekül erfordert ein großes Maß an strukturellen Annahmen. Die nicht zugewiesenen Massenpeaks werden Lackzusatzstoffen und Zerfallsprodukten zugeschrieben.

In allen in Abbildung 32 gezeigten Massenspektren dominieren Urushiol oder Laccol Fragmente mit kürzeren Seitenkettenlängen. Urushiol und Laccol sind jeweils eine Mischung verschiedener 3-Alkylcatechole, die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten können. Die Alkyl-Seitengruppe des Laccol besteht hauptsächlich aus 17 C-Atomen ( $C_{17}H_x$ ),

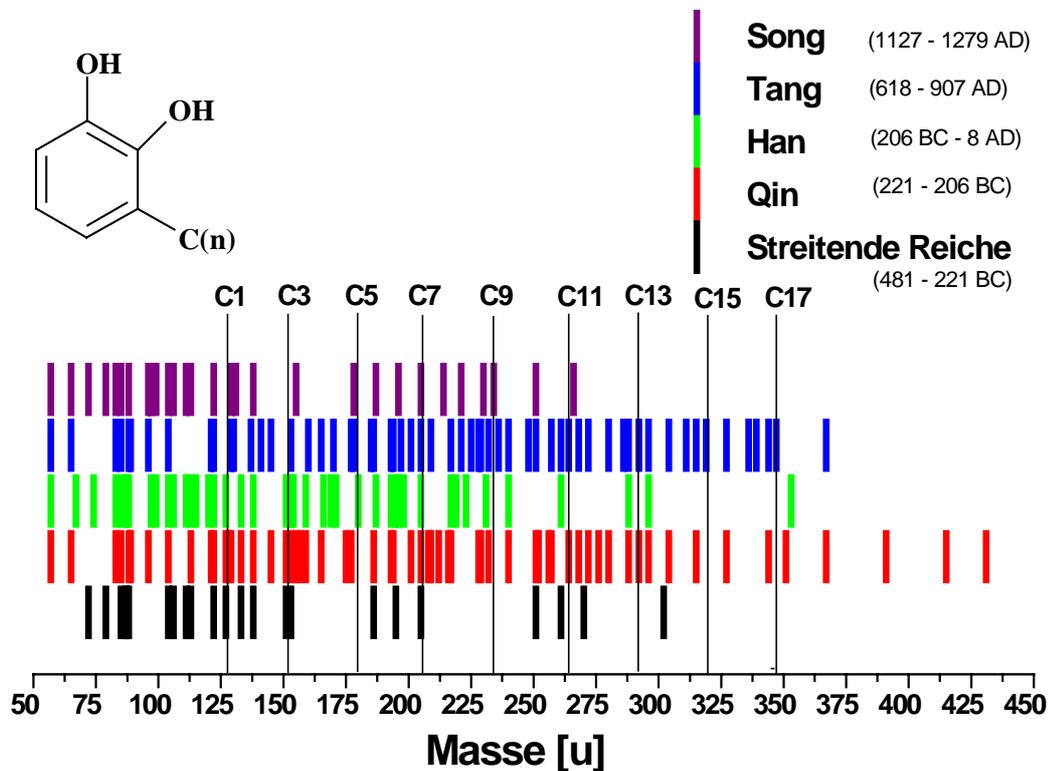


Abbildung 32. Strichcodes der Laserdesorptions Massenspektren verschiedener Qi-Lacke

wohingegen Urushiol überwiegend Seitenketten mit 15 C-Atomen ( $C_{15}H_x$ ) besitzt. Wird dies in Betracht gezogen, so läßt sich daraus schließen, daß die Lackproben aus der Zeit der Streitenden Reiche, der Han und South Song Dynastie auf Urushiol basieren und deshalb aus dem Rohlack des Rhus vernicifera Baumes (*Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkl.) gefertigt wurden. Die beiden Lackproben der Qin und Tang Dynastie basieren laut dieser LD-MS Untersuchung auf Laccol. Laccol ist der Hauptbestandteil des Baumes *Rhus succedanea*.

Lackprobe aus der Zeit der Streitenden Reiche: Bei dieser Probe wurden Catechole mit Seitenkettenlängen von C1 - C14 nachgewiesen. Hauptpeaks waren bei C7 und C11 Seitenketten zu finden.

Lackprobe aus der Qin Dynastie (aus Lintong): Catechole mit C1 - C17 Seitenketten und einem Hauptpeak bei C6 wurden nachgewiesen.

Lackprobe aus der Han Dynastie: Catechol Seitenketten mit C1 - C13 werden im Massenspektrum nachgewiesen, Hauptpeaks sind bei C11 und C13 Kettenlänge.

Lackprobe aus der Tang Dynastie: In dieser Probe wurden Catechole mit C1 - C17 Seitenkette detektiert.

Lackprobe aus der Song Dynastie: Es wurden Peaks mit C1 - C10 Seitenketten des Catechols erfaßt. Der Hauptpeak wird bei der C7 Seitenkette gefunden.

Um zwischen verschiedenen ostasiatischen Lacken unterscheiden zu können, müssen die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen, insbesondere die Ausprägungen der Merkmale Lackart, Qualität, Vorkommen und die Trocknungsmethode, berücksichtigt werden. Auch muß ein geringer Prozentsatz an verschiedenen Zusatzstoffen in Betracht gezogen werden. Die hier gezeigten Massenspektren erlauben nicht, bestimmte Muster im Massenspektrum einer speziellen Dynastie zu zuordnen.

Es zeigt sich jedoch, daß die Laserdesorptions Massenspektroskopie eine Methode darstellt, mit der sich schnell ein Massenspektrum von Qi- oder Urushilacken anfertigen läßt. Wenn nicht bekannt ist, was für ein Lack verwendet wurde, ist der Nachweis von Qi-Lack äußerst schwierig. Meist geschieht dieser Nachweis erst durch Py-GC, nachdem die Verwendung von anderen Lacksorten ausgeschlossen werden kann. Bei der LD MS Methode entfällt die Probenvorbereitung. Kleine lackierte Kunstwerke lassen sich direkt in der Probenkammer analysieren. Bei größeren Objekten werden für die Analyse nur winzige Proben benötigt. Die Auswertung der Massenspektren ermöglicht Aussagen darüber, ob der Lack auf Laccol oder Urushiol basiert. Weitere Untersuchungen wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt.

LD MS kann alternativ zur Pyrolyse Gaschromatographie Massenspektroskopie eingesetzt werden. Der Informationsgehalt in den Massenspektren beider Methoden ist ähnlich aber nicht identisch. Deshalb hängt die Wahl der Analysenmethode im Einzelfall von der gewünschten Information ab, die durch die massenspektroskopische Untersuchung von antiken Lacken erhalten werden soll.

## **3.2 Untersuchungen zur Polymerisation monomerer Festigungsmittel**

### **3.2.1 Polymerisation mit Initiator Teil I Wahl der Monomere**

Für die Experimente zur Initiator induzierten Polymerisation wurden folgende Monomere verwendet:

Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA) und Butylmethacrylat (BMA).

Vorversuche zeigten, daß die Verwendung von Acrylsäure (A) und Methacrylsäure als Monomere ausgeschlossen werden kann. Alle Monomere wurden unter Teilvakuum abdestilliert, um Oligomere und Stabilisatoren zu entfernen. Als Radikalstarter wurden Azoisobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid (BPO) sowie das wasserlösliche Kaliumperoxodisulfat verwendet. Zum Starten der Radikalkettenreaktion ist eine Erwärmung notwendig. Um die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur zu starten, wurde zu einer Mischung aus EMA mit BPO (5 % Masse) der Aktivator N,N-Dimethylanilin (1.7 % Masse) zugegeben. Nach einer kurzen Induktionsperiode erhitzte sich die Mischung von selbst auf etwa 70 °C. Aufgrund der thermischen Belastung von originalen Fragmenten wurde fortan kein Aktivator mehr zugegeben.

Wurde zu MMA eine Menge von 0.5, 1 und 5 Massenprozent AIBN zugegeben, so erfolgte bei Zimmertemperatur innerhalb von 10 Minuten keine Polymerisation. Sobald die Mischungen auf 60 - 70 °C erhitzt wurden, konnte bereits nach 5 Minuten eine Trübung festgestellt werden, nach etwa 30 Minuten waren die Mischungen hochviskos aber transparent.

Die ursprüngliche Planung sah vor, zuerst das Monomer auf einen 3 mm dicken Probenkörper aus trockener Terrakotta aufzutragen. In einem zweiten Schritt sollte eine Monomer / Initiator Mischung aufgestrichen werden. Der Kettenstart sollte durch leichtes Erwärmen oder durch Bestrahlung mit UV Licht ausgelöst werden. Dieses Vorhaben wurde dadurch verhindert, daß die trockene Terrakotta das niedrigviskose Monomer begierig aufsog. Deshalb konnte auf der Oberfläche keine Filmbildung erfolgen. Aus diesem Grunde wurden die Versuche zur Polymerisation mit vorpolymerisierten Monomeren, auch Prepolymere genannt, durchgeführt. Diese wurden hergestellt durch Erwärmen von Monomer / AIBN (5 % Masse) Mischungen auf 70 °C. Sobald die gewünschte Viskosität erreicht war, wurde die Mischung im Eisbad gekühlt und sofort weiterverwendet.

Vorpolymerisiertes MMA ist löslich in tert-Butanol, Methanol und Aceton.

In der Vergangenheit wurden gute Erfolge bei der Festigung des Qi-Lacks durch die Verwendung des Bologna Cocktails [62] erzielt. Dieser Bologna Cocktail enthält tert-Butanol als Lösungsmittel der reaktiven Substanzen. Deshalb wurde bei den vorgenommenen Versuchen ebenfalls tert-Butanol als Lösungsmittel für die Prä-Polymere verwendet. Die vorpolymerisierten Monomere MMA, EMA und BMA wurden mit tert-Butanol (33 %, 50 % und 67 % Masse) vermischt und jeweils auf trockene und feuchte Terrakotta-Probenkörper aufgestrichen. Folgende Copolymere (MMA + A, MMA + EMA, EMA + BMA) wurden ebenfalls mit der oben beschriebenen Methode vorpolymerisiert und mit tert-Butanol (33 %, 50 % und 67 % Masse) vermengt. Diese wurden ebenfalls auf trockene und feuchte Terrakotta aufgetragen. Obwohl die Prepolymere bald aushärteten, wurden die Eigenschaften des Polymerüberzugs erst nach vier Monaten Lagerung evaluiert. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der Prepolymer Überzüge zusammengefaßt, die auf trockene Terrakotta aufgebracht wurden.

Zugabe von tert-Butanol als % Masse	pre-p. MMA	pre-p. EMA	pre-p. BMA	pre-p. Copolymer 90 % MMA 10 % A	pre-p. Copolymer 50 % MMA 50 % EMA	pre-p. Copolymer 50 % EMA 50 % BMA
0 %	spröde	+	klebrig	dicker Film, verfärbt sich weiß	+	dicker Film, verfärbt sich weiß
33 %	spröde, wenig Risse	+	klebrig	+	spröde	+
50 %	spröde, Risse	+	klebrig	+	Blasenbildung	+
66 %	spröde, Risse	+	klebrig	+	Blasenbildung	Blasenbildung

**Tabelle 4. Auftragung von Prepolymeren auf trockene Terrakotta**  
 + bedeutet eine gute Adhäsion, transparenter Film, keine Blasenbildung, keine Rißbildung, nicht spröde, nicht klebrig, nicht opak

Die Eigenschaften der auf feuchte Terrakotta aufgestrichenen Polymerfilme sind in Tabelle 5 zu sehen.

Zugabe von <i>tert</i> -Butanol als % Masse	pre-p. MMA	pre-p. EMA	pre-p. BMA	pre-p. Copolymer 90 % MMA 10 % A	pre-p. Copolymer 50 % MMA 50 % EMA	pre-p. Copolymer 50 % EMA 50 % BMA
0 %	spröde, opak, weiß	+	klebrig	Ablösung von der Terrakotta, weiß	spröde, weiß	Blasenbildung, dicker Film löst sich ab
33 %	spröde, weiß	+	klebrig	Film zu dünn	spröde	++ sehr gute Adhäsion
50 %	Risse, weiß	+	klebrig	spröde, weiß	spröde, weiß	++ sehr gute Adhäsion
66 %	Risse, weiß	+	klebrig	Ablösung von der Terrakotta, spröde, weiß	spröde, weiß	Blasenbildung, dicker Film löst sich ab

**Tabelle 5. Auftragung von Prepolymeren auf feuchte Terrakotta**

**+ bedeutet eine gute Adhäsion, transparenter Film, keine Blasenbildung, keine Ribbildung, nicht spröde, nicht klebrig, nicht opak**

Aus den Versuchen konnte eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden. Je dicker ein auf die Terrakotta aufgetragener Film war, um so glänzender war der Überzug. Dünne Filme erschienen matt. Die Auftragung von vorpolymerisierten Monomeren auf trockene und feuchte Terrakotta zeigte deutlich, daß nur prepolymerisiertes EMA unter beiden Bedingungen gute Ergebnisse liefert. Prepolymerisiertes MMA erzeugt nur spröde Filme, während durch die Anwendung von prepolymerisiertem BMA Überzüge entstehen, die auch nach vier Monaten noch klebrig sind. Diese unterschiedlichen Eigenschaften lassen sich durch die verschieden langen Ester-Seitenketten der Methacrylsäureester erklären. Je länger die Seitenkette, desto weniger spröde ist das Polymer und um so ausgeprägter wird die Klebrigkeit des Polymers. Das Copolymer (A / MMA) erzeugt weiße Überzüge auf feuchter Terrakotta und ist aufgrund seiner MMA Komponente zu spröde. Ebenfalls noch zu spröde ist das Copolymer (MMA / BMA). Das Copolymer (EMA / BMA) andererseits zeigt eine sehr gute Adhäsion zur Terrakotta-Oberfläche und ist weder spröde noch klebrig. Dicke Filme dieses Copolymers lösen sich ab, aber dünne Filme mit 33 - 50 Massenprozent *tert*-Butanol zeigen die beste Adhäsion an die feuchte Terrakotta von allen untersuchten Substanzen.

### 3.2.2 Polymerisation mit Initiator Teil II Versuche mit verschiedenen Photo - Initiatoren

In weiteren Experimenten wurde versucht, anstatt von Prepolymeren verschiedene Monomere zur Festigung zu verwenden. Die Polymerisation soll bei Zimmertemperatur rasch durch Photoinitiatoren induziert werden. Dabei wurden im speziellen wasserlösliche Monomere von Acrylestern verwendet, welche die gleiche Esterseitenkette wie EMA besitzen. Zusätzlich wurden kommerziell erhältliche Mischungen zur Polymerisation untersucht.

Als Monomere wurden verwendet:

2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 2-Hydroxyethylacrylat (HEA).

Folgende UV-Radikalstarter wurden erprobt:

Irgacure 184 (CIBA-Spezialitätenchemie, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton)

Irgacure 2959 (CIBA-Spezialitätenchemie, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on)

Darocure 1173 (CIBA-Spezialitätenchemie, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on)

Lucirin TPO (BASF, 2,4,6-Trimethyl-benzoyl-diphenyl-phosphinoxid)

Campherchinon.

Kommerziell erhältliche Mischungen:

Lightdon-Bonding (Dreve Dentamid GmbH, lichthärtende Flüssigkeit, um Polymere an Zahnmaterial zu kleben)

Resulcin mono (Merz Dental, lichthärtende Flüssigkeit, um Polymere an Zahnmaterial zu kleben)

Plaquit (Dreve Dentamid GmbH, lichthärtender Acryllack, um Zahnmaterial zu lackieren)

Acrifix 92 (Röhm, lichthärtender Kleber für Acrylglas (PMMA))

PLEX 6803-O (Röhm, Injektionsgel auf Basis von HEMA zum Abdichten von Kanalrohren)

Plexilith 322 (Röhm, Injektionsgel auf Basis von HEMA zum Abdichten von Kanalrohren)

Der Marktführer bei Photoinitiatoren ist die Firma Ciba Spezialitätenchemie (SC), die ein Sortiment von elf unterschiedlichen Photoinitiatoren und Mischungen aus denselben anbietet. Die Firma BASF vertreibt nur einen einzigen UV-Starter: Lucirin TPO. Diese Substanz sowie

drei aufgrund ihrer Eigenschaften ausgewählte Produkte der Ciba SC wurden für die Versuchsreihe verwendet. Campherchinon erlaubt eine Polymerisation bereits bei der Verwendung von langwelligerem blauen Licht. In den Experimenten stellte sich jedoch heraus, daß selbst bei der Verwendung in geringen Konzentrationen (< 1 % Masse) das Campherchinon eine hervorstechende gelbe Eigenfarbe aufweist.

Irgacure 184 ist relativ unempfindlich gegen Inhibierung durch Luftsauerstoff, zeigt eine gute Durchhärtung dickerer Polymerschichten, gute Beständigkeit gegen Vergilbung und es erniedrigt die Viskosität einer Mischung um bis zu 27 %.

Irgacure 2959 ist der einzig erhältliche wasserlösliche Photoinitiator.

Darocure 1173 ist der einzig flüssige Photoinitiator, er hat eine gute Beständigkeit gegen Vergilbung und erniedrigt die Viskosität einer Mischung um bis zu 35 %.

Während MMA sich gut durch UV Bestrahlung polymerisieren läßt, sind EMA und BMA weniger reaktiv. Die Reaktivität kann durch den Wegfall der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe gesteigert werden, indem statt Methacrylaten wie HEMA, Acrylate wie HEA verwendet werden. Das HEA Monomer ist giftig, auspolymerisiertes HEA ist weicher als poly-HEMA. Das HEMA ist in einer Reihe von Produkten enthalten, z. B. werden weiche Kontaktlinsen daraus hergestellt, welche bis zu 40 % Masse an Wasser aufnehmen können. Nach dem Auspolymerisieren ist es in keinem Lösungsmittel mehr löslich. Dies bedeutet, daß Wasser einen HEMA-Polymerfilm durchdringen kann. Ein solcher Polymerfilm auf nasser Terrakotta würde es ermöglichen, daß in der Terrakotta verbliebenes Wasser den Polymerfilm durchqueren kann, um an der Oberfläche zu verdunsten. Dies ist ein großer Vorteil im Gegensatz zu einem hydrophoben Lackfilm, welcher die Oberfläche versiegelt.

Unter Normalbedingungen wird für die Polymerisation eines Monomers eine größere Viskosität benötigt, die durch den Zusatz von Verdickern eingestellt werden kann. Außerdem wirkt Luftsauerstoff stark inhibierend auf Polymerisationsreaktionen. Manchmal ist sogar die Entgasung des Monomers im Vakuum nicht ausreichend, um die Inhibierung zu vermeiden. Für die UV-Härtung wurde in den Versuchen eine Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe verwendet. Als Unterlage für die Polymerfilme wurden Objektträger aus Glas und unglasierte feuchte Terrakotta-Kacheln mit einer Dicke von 15 - 20 mm verwendet. Die Terrakotta-Kacheln waren in einem Exsikkator bei 84 % r. F. gelagert. Dieser Feuchtegehalt entspricht den Bedingungen bei der Ausgrabung von originalen Terrakotta-Fragmenten der Tonarmee.

Für die Versuche wurden außerdem Lackproben der Qin- und der westlichen Han-Dynastie verwendet.

Die verwendeten kommerziellen Produkte erfüllen jedoch unter den Versuchsbedingungen nicht die Anforderungen an ein Festigungsmittel für den polychromen Qi-Lack der Terrakotta-Armee. Lightdon Bonding und Resulcin Mono erzeugen entweder keinen oder einen klebrigen Film. Plaquit erzeugt zu spröde Überzüge. Acrifix ist zu hochviskos, um in den Qi-Lack eindringen zu können. Plex 6803-O ist ein Injektionsgel zur Abdichtung von Abwasserrohren. Es besteht aus einer Mischung von 80 % vol. Plex 6803-1 (HEMA Basis) und 20 % vol. Plex 6803-2 (Triethanolamin). Dazu wird der Starter Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 3 - 7 %) und destilliertes Wasser (bis zu 400 %) zugegeben. Die Aushärtedauer dieses Gemisches läßt sich durch Temperaturerhöhung oder durch eine höhere Starterkonzentration herabsetzen. So kann die Zeit bis zur Gelbildung eingestellt werden zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden. Die interessanten Eigenschaften dieses Gemisches sind zum einen die Durchführung der Polymerisation ohne UV-Licht, zum anderen die Möglichkeit, die Polymerisationsdauer regeln zu können. Nachdem die einzelnen Komponenten zusammengemischt waren, wurde ein Temperaturanstieg mit einhergehender Trübung der Reaktionsmischung festgestellt. Im nassen Zustand ist das entstandene Gel undurchsichtig weiß und sehr flexibel. Durch Druck auf das Gel tritt, ähnlich wie bei einem nassen Schwamm, Wasser aus.

PLEX 6803-1 (8.2 g) wurde mit PLEX 6803-2 (1.8 g) gemischt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.75 g) in Wasser (dest., 5 g) zugegeben und anschließend schnell durchmischt. Schon nach 20 - 30 Sekunden verfestigte sich die Flüssigkeit, wobei sich ein weißes, gummiartiges Gel bildete. Die Reaktionsmischung erhitzte sich während der Polymerisation. Die Reaktionsmischung wurde direkt nach dem Durchmischen auf einen Glas-Objektträger und auf feuchte, mit PEG-200 behandelte Terrakotta aufgestrichen. Die Vorbehandlung von frisch ausgegrabenen Fragmenten der Terrakotta-Armee mit PEG-200 ist in Lintong nicht unüblich. Während sich die Plex-Mischung auf der Glas-Unterlage schon nach 10 Minuten verfestigte, trat auf der Terrakotta keine Festigung ein. Selbst eine Erwärmung der bestrichenen Terrakotta durch ein Heißluftgebläse konnte keine Reaktion bewirken. In mehreren Versuchen hatte der auf der Glas-Unterlage gebildete, undurchsichtig weiße Film eine porige Struktur und zeigte Blasenbildung.

Gele, die aus Plexilith 322 oder Plex 6803 hergestellt wurden, schrumpften und quollen abhängig von ihrem Wassergehalt. Wenn Wasser aus dem Gel austrat, dann schrumpfte es in allen Dimensionen, wobei es sehr hart und spröde wurde. Der Vorgang des Schrumpfens und Quellens ist reversibel.

Anschließend an die Experimente mit kommerziell erhältlichen Mischungen wurde die rasche Polymerisation von wasserlöslichen Acrylester Monomeren mit C2 Estergruppe (ähnlich zu EMA) getestet. Für die Experimente wurden 2-Hydroxy-ethylmethacrylat (HEMA) und 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) verwendet. Von den vier zur Verfügung stehenden Photoinitiatoren wurde Irgacure 184 ausgewählt und in 1 und 2 % Masse zu den Monomeren gemischt. Um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten, wurden die Mischungen für wenigstens eine Minute mit einem Magnetrührfisch gerührt. Die HEA und HEMA Mischungen wurden anschließend auf Glas-Objektträger und feuchte Terrakotta aufgestrichen und mit UV - Licht bestrahlt. Alle Mischungen dringen schnell in die Terrakotta ein, ohne einen Film zu bilden oder zu polymerisieren. Auf dem Glas-Objektträger kann sich nach mehreren Minuten ein klebriger Film bilden. Um die Reaktivität der Mischungen zu erhöhen, wurden sie 40 Minuten unter Magnetrühren bei Wasserstrahl-Vakuum entgast. Dadurch verdampfte der in der Mischung enthaltene Sauerstoff, der die Polymerisationsreaktion inhibieren konnte. Diese Maßnahme zeigte jedoch keinen Effekt. Die Polymerisationsreaktion wird an der Grenzfläche zwischen der Mischung und der umgebenden Atmosphäre durch Luftsauerstoff wirksam inhibiert. Erst als die Objektträger mit den Monomermischungen in eine lichtdurchlässige, verschließbare, mit Argon gefüllte Polyethylentasche eingeschlossen wurde, trat bei UV Bestrahlung die Polymerisation rasch ein. Wichtig ist dabei, daß der Luftsauerstoff durch ein Inertgas wie Argon oder Stickstoff ersetzt wird.

HEA und HEMA Mischungen mit Irgacure 184 polymerisierten in der Inertgas-Atmosphäre bei Bestrahlung mit UV-Licht innerhalb von 20 Sekunden bis 2 Minuten unabhängig von der Konzentration des Photostarters. Grundsätzlich werden mit zunehmender Initiatorkonzentration immer kürzere Polymerketten gebildet. Je kürzer die Polymerketten, desto weicher wird das Polymer.

Wurde die HEA / Initiator Mischung auf einen Glasträger aufgebracht und wie oben beschrieben gehärtet, so konnte ein klebriger, leicht undurchsichtiger Film erhalten werden, welcher Schrumpfung zeigte. Die Auftragung der beschriebenen Mischung auf feuchte Terrakotta erwies sich als schwierig, da die Flüssigkeit rasch von der Terrakotta aufgesaugt wurde. Erst durch den Aufstrich großer Substanzmengen konnte ein Film auf der Terrakotta-

Oberfläche erzeugt werden. Dieser Film zeigte jedoch keine Adhäsion zum Träger und löste sich ab. Nach zwei weiteren Monaten hatte der Film immer noch eine gummiartige Konsistenz.

Die HEMA / Initiator Mischung wurde auf den Glasträger polymerisiert, wo sich ein haltbarer, kratzfester und transparenter Film bildete. Bei starker mechanischer Belastung erwies er sich allerdings als spröde. Ähnlich wie bei der HEA Mischung wurde auch bei der niedrigviskosen HEMA Mischung eine große Flüssigkeitsmenge benötigt, um einen Film auf der Terrakotta herzustellen. Der hier hergestellte Film war haltbar, kratzfest, durchsichtig und mit guter Adhäsion zur Terrakotta. Der Film verhält sich allerdings bei starker mechanischer Beanspruchung auch spröde.

Weitere Experimente mit Qi-Lack zeigten, daß die HEMA / Irgacure 184 (1 % Masse) Mischung nicht in den Lack aus der westlichen Han Periode eindringen konnte. Allerdings wurde die Mischung vom Qi-Lack der Tonarmee aus der Qin Periode aufgenommen und konnte diesen durchdringen. Daraufhin wurde eine Qi-Lackscholle der Qin Periode mit der HEMA Mischung getränkt und auf eine Glasplatte aufgebracht. Nach dreiminütiger UV-Licht Bestrahlung in dem mit Argon gefüllten Kunststoffbeutel war eine Härtung auf der Qi-Lack Oberfläche, den Rändern der Qi-Lackscholle und auf dem Glas erfolgt. Jedoch war nach der Behandlung keine Polymerisation und damit Härtung auf der Unterseite und im Inneren der Lackscholle festzustellen. Da UV-Licht den dunklen Qi-Lack nicht durchdringen kann, um eine Kettenreaktion auszulösen, erfolgt keine sofortige Festigung des Qi-Lacks auf dem Träger. Eine Untersuchung des Versuchskörpers zeigte nach zwei Monaten, daß die Lackscholle fest mit dem Glaskörper verbunden war, nicht geschrumpft war und auch sonst keine negativen Effekte zeigte. Auf dem Qi-Lack führt die beschriebene Anwendung der HEMA Mischung zu der Bildung eines transparenten und haltbaren Films.

### **3.2.3 Polymerisation durch Röntgenstrahlen**

Bestrahlungsexperimente mit der Röntgenquelle Faxitron 805 wurden durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit Monomere in den Lackschichten mit niedrig dosierten Röntgenstrahlen gehärtet werden können. Die Beschleunigungsspannung konnte bei diesem Gerät zwischen 8 und 110 kV verändert werden bei einem maximalen Strom von 3 mA. Für diese Untersuchungen wurden originale Qi-Lack-Proben mit PEG-MA, HEMA, HEA

(2-Hydroxyethylacrylat) und Plex 6803-1 und Plexilith 322 (die beiden letzteren sind Formulierungen von HEMA) imprägniert und bestrahlt. Alle Proben wurden jeweils bei 10 kV, 50 kV und 110 kV fünf Minuten bei einem Abstand von 32 cm von der Röntgenquelle bestrahlt. Zusätzlich wurden die Proben mit HEMA und Plexilith noch einmal bei 8 kV und einem Abstand von 46 cm bestrahlt.

Die Röntgenstrahlen können die Materialien wegen ihrer geringen Dichte leicht durchdringen. Aufgrund der zu geringen Energiedosis konnte aber in keinem der Fälle eine Polymerisation erreicht werden. Offensichtlich bilden sich wegen der geringen Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Materialien zu wenige freie Radikale, welche eine Polymerisationsreaktion starten können.

Die Härtung eines Gemisches verschiedener Acrylate durch  $\gamma$ -Strahlung wurde erfolgreich zur Konservierung von Büchern eingesetzt. Unter dem Namen: „The British Library Process“ werden Bücher mit brüchigem Papier mit einem Acrylatgemisch getränkt und dieses so ausgehärtet, daß die einzelnen Buchseiten nicht zusammenkleben [63].

### **3.3 Elektronenstrahlhärtung von monomergetränkten Originalfragmenten**

#### **3.3.1 Grundlagen der Elektronenstrahlhärtung**

##### **3.3.1.1 Verwendung von Elektronenstrahlen**

Eine lange Tradition hat die Anwendung von Elektronenstrahlen in der Braun'schen Röhre für Fernseher und Monitore. Die Elektronenstrahlhärtung (ESH) wird heute vielfältig in der Technik eingesetzt. Dabei werden Energien bis maximal  $10 \times 10^6$  eV (10 MeV) verwendet. Bei höheren Energien sind Kernumwandlungen nicht mehr auszuschließen. Die Härtung von Druckfarben und die Herstellung von Klebschichten sämtlicher Klebebänder und von selbstklebenden Notizzetteln (engl. post it) wird durch Elektronenstrahlhärtung mit Energiedosen zwischen 10 und 100 kGy erzielt. Der größte Anwender von Elektronenstrahlen in der Welt ist seit 1970 die Firma 3M. Der größte Markt ist die Härtung der Druckfarben von Kartonagen und Verpackungen. Elektronenstrahlen werden außerdem zur Herstellung von Schrumpfschläuchen, hochspannungs- und hochtemperaturfesten Kabelisolierungen,

Türlaminierungen, Kunststoffüberzügen auf Preßspanplatten für die Möbelindustrie, Fertigparkett und dem Intagliodruck von Geldscheinen verwendet. In der chemischen Industrie wird die Elektronenbestrahlung eingesetzt für die Spaltung von Cellulosefasern, für die Herstellung von pulverisiertem PTFE (Teflon) oder zur Sterilisation von Materialien. Elektronenstrahlen werden im Umweltschutz zur Abgasreinigung ( $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$ ) verwendet. Die Gase werden mit wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung aus dem Abgasstrom ausgewaschen. Die entstehende Lösung wird mit Elektronen bestrahlt, wobei  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als wertvolles Düngemittel anfällt.

Neuere Anwendungsgebiete umfassen z. B. die Elektronenstrahltomographie, bei der ein rotierender Elektronenstrahl auf eine Wolframplatte auftrifft. Die dabei entstehende Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung) wird dazu verwendet, in Sekundenbruchteilen extrem scharfe Röntgenbilder von bewegten Organen aufzunehmen.

Die Verwendung von Elektronenstrahlen für die Polymerisation von Methacrylat-Monomeren führte im vorliegenden Projekt zu ermutigend positiven Ergebnissen. Die Polymerisation wird auf oder direkt unter der Terrakotta-Oberfläche initiiert, da hier die Elektronen stark abgebremst werden. Von hier schreitet die Reaktion fort durch die mit Monomer getränkte Qi-Lackschicht in Richtung der umgebenden Atmosphäre. Durch Sauerstoff wird die Polymerisationsreaktion auf dem polychromen Qi-Lack verhindert, wodurch ein klebriger Monomer- / Oligomerfilm entsteht, der nach der Behandlung abgenommen wird, wobei eine matte Oberfläche erhalten wird. Nach dem Abschalten des Elektronenbeschleunigers verbleibt keine Radioaktivität in den bestrahlten Fragmenten. Allerdings entsteht während der Elektronenbestrahlung eine intensive Röntgenstrahlung beim Abbremsen der Elektronen, die sogenannte Bremsstrahlung. Diese Röntgenstrahlung muß wirksam abgeschirmt werden. Dies geschieht bei Beschleunigungsspannungen bis ca. 350 kV durch einen Bleimantel. Bei höheren Spannungen wird aus Kostengründen Barytbeton anstatt von Blei verwendet. Stickstoff oder Verbrennungsgase werden als Schutzgase verwendet, um die Sauerstoff-Inhibierung zu unterdrücken. Ist bei der Bestrahlung Luftsauerstoff anwesend, so entsteht das giftige Ozon mit großer Ausbeute und es muß eine großdimensionierte Abluftanlage eingesetzt werden.

### 3.3.1.2 Einheiten und ihre Bedeutung

Bei der Elektronenstrahlhärtung werden z. T. spezielle physikalische Größen verwendet, um die Härtungsbedingungen detailliert beschreiben zu können. In Tabelle 6 werden die wichtigsten verwendeten physikalischen Größen aufgelistet.

Name	SI - Einheit	Einheit
Dosis oder Energiedosis	$D$ [J / kg]	1 Gray (Gy) = 100 rad
Strahlstrom	$I = n \cdot e / t$	Ampere (A)
Beschleunigungsspannung	$U$	Volt (V)
Energie	$E = U I t$	Elektronenvolt (eV)
Vorschubgeschwindigkeit	$v = x / t$	[m / min]
Formel zur Berechnung der Dosis in der Praxis (Lintong)	$D = U I K_1 / v$	
$K_1$ = gerätespezifische Konstante		[m / kg]
spezifische Wärmekapazität	$c$ [J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	

**Tabelle 6. Definition verwendeter physikalischer Größen**

Einer der wichtigsten Prozeß-Parameter ist die Energiedosis. Sie entspricht der in einem Medium absorbierten Energie und ist das beste Maß für die physikalische Wirkung ionisierender Strahlung in einem Medium. Energiedosis  $D$  heißt der Quotient aus der Strahlungsenergie  $E$ , die in einem Volumenelement eines Materials (Pigment, Qi-Lack, Terrakotta) absorbiert wird und der Masse  $m$  des Volumenelementes:  $D = dE / dm$ .

Sie läßt sich rechnerisch oder mit einem Dosimeter bestimmen. In der Realität wird die Energiedosis  $D$  jedoch durch eine komplexe Funktion mit vielen Parametern (siehe Tabelle 7)

bestimmt, die sich gegenseitig beeinflussen:  $D = \frac{dE}{dm} = f(\dots)$  [64].

Prozeß-Parameter	Beschleunigungsspannung	Eindringtiefe, Energieverteilung	Produkt- temperatur
	Strahlstrom	Anzahl an Elektronen pro Zeiteinheit	
	Vorschubgeschwindigkeit	Behandlungsdauer	
Auslegung des Prozesses	Anzahl der Bestrahlungsschritte	Räumliche Dimensionen des Elektronenstrahl-Feldes in der Produktebene	
	Scannerlänge		
	Abstand zwischen Scanner und Produktebene		
Produkt-Parameter	Räumliche Anordnung des Produktes relativ zum Scanner	Wirkkraft der Hochspannung und des Elektronenstrahls in der Produktebene	
	Dichte des Produktes		
	Geometrie des Produktes		
	Aufbau des Produktes		
	Erforderliche Energiedosis	Einfluß der Strahlung auf das Produkt	

Tabelle 7. Abhängigkeit der Energiedosis von verschiedenen Parametern

### 3.3.1.3 Erwärmung eines Probenkörpers in Abhängigkeit von der Dosis

Die Dosis ( $D$ ) entspricht einer bestimmten Energiemenge. Diese wird in die Materie des Probenkörpers übertragen, wo sie in Wärme umgewandelt wird. Die zur Festigung notwendige Dosis sollte deshalb in mehr als einem Behandlungsschritt aufgetragen werden, um negative Effekte zu vermeiden, welche durch eine Erwärmung ( $\Delta T$ ) ausgelöst werden. Die aufgenommene Wärmeenergie  $\Delta E_{auf}$  kann sich zwischen den Behandlungsschritten im Probenkörper verteilen oder wieder abgestrahlt werden.

$$\Delta E_{auf} = c_p \cdot m \cdot \Delta T$$

Gleichung 2. Erwärmung eines Körpers

$$D = c_p \cdot \Delta T$$

Gleichung 3. Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Dosis

Wird Wasser mit einer Dosis von 10 kGy behandelt, so erhitzt es sich um 2.39 °C (spezifische Wärmekapazität von H<sub>2</sub>O  $c(\text{H}_2\text{O}) = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; 1 Gray = 1 Gy = 1 J kg<sup>-1</sup>).

Tabelle 8 zeigt den erwarteten Temperaturanstieg verschiedener Stoffe bei der Elektronenbestrahlung mit verschiedenen Energiedosen. Die spezifischen Wärmekapazitäten von Qi-Lack, Plex 6803-1 und der Terrakotta sind nicht bekannt. Deshalb wurden für die Berechnung die Werte sehr ähnlicher Substanzen verwendet.

Material (ähnlich zu ...)	spezifische Wärmekapazität [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Wärmeleit- fähigkeit [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Reindichte bei 20 °C [dm <sup>3</sup> / kg]	Aufheizung in °C bei folgenden Energiedosen (Behandlungsdauer in Sekunden)			
				10 kGy	20 kGy	60 kGy	100 kGy
Wasser	4.19*		1.00	2.4	4.8	14.4	23.9
Isobuten (Plex 6803-1)	1.95 <sup>†</sup>	0.13 <sup>†</sup>	0.92 <sup>†</sup>				
Gummi (Qi-Lack)	1.10*			9.1	18.2	54.6	90.9
roter Ziegel (Terrakotta)	0.84 <sup>#</sup>	0.69 <sup>#</sup>	Rohdichte 1.60 <sup>#</sup>	11.9	23.8	71.4	119.0
Terrakotta, zu 30 % gefüllt mit Plex	1.17		2.21	8.5	17.1	51.3	85.5

\* P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Oxford University Press, Oxford, **1990**, 947.

<sup>†</sup> *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, Rubber, 3.3.1 Properties, Grades, and Applications.

<sup>#</sup> *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, Transport Phenomena, 2.1.1 Heat Conduction Equations.

**Tabelle 8. Temperaturanstieg in Abhängigkeit von der Energiedosis für verschiedene Bestandteile der Originalfragmente**

Aufgrund von Untersuchungen ist bekannt, daß die Originalterrakotta eine Porosität von 26 - 32 % besitzt. Befindet sich nun Wasser oder Plex 6803-1 in diesen Porenräumen, so steigt die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit des getränkten Terrakotta-Fragments an. Bei gleicher Dosis wird so eine geringere Erwärmung erzielt. Die Wärmekapazität  $c_{\text{ges}}$  eines Stoffgemisches läßt sich durch Linearkombination der einzelnen Wärmekapazitäten  $c_i$  abschätzen, wobei Mengen der einzelnen Bestandteile durch ihre Massenprozentage  $x_i$  gewichtet werden.

$$c_{\text{ges}} = \sum x_i c_i$$

**Gleichung 4. Abschätzung der Gesamtwärmekapazität**

Für Terrakotta mit einem Porenraum von 30 %, der mit Plex gefüllt ist, gilt:

$$c_P = 0.84 \cdot 0.7 + 1.95 \cdot 0.3 = 1.17 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Mit diesem Wert lassen sich die in Tabelle 8 angegeben Werte für die Aufheizung der mit Plex getränkten Terrakotta errechnen. Der Bestrahlungsvorgang dauert je nach Energiedosis und Apparatur unterschiedlich lang. Während dieser Zeit kann die aufgenommene Energie

abgestrahlt oder durch Wärmeabfluß in die darunterliegende, bis zu 2 cm dicke monomergetränkte Terrakotta abgegeben werden. Eine zusätzliche Kühlung ist gegeben durch das Kühlgebläse, welches das Strahlaustrittsfenster in scharfem Luftstrahl anbläst und damit auch die darunter vorbeitransportierten Fragmente durch den Luftstrom kühlt.

In Tabelle 9 wird gezeigt wie lange der Bestrahlungsvorgang, bei den verschiedenen Bestrahlungsbedingungen, andauert. Die Fragmente werden durch einen Transportmechanismus mit definierter Vorschubgeschwindigkeit unter dem Strahlauslaß vorbeigeführt, wobei sie durch das gaußförmige Strahlprofil auf einer Strecke von insgesamt 40 cm bestrahlt werden (siehe Abbildung 41). Die Vorschubgeschwindigkeiten für die Bestrahlung in Lintong sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 aufgelistet.

Bestrahlungsmethode:	Bestrahlungsdauer in Sekunden bei folgender Dosis:			
	10 kGy	20 kGy	60 kGy	100 kGy
Dresden, 4.2 mA, 1 MeV (Kühlung durch Stickstoff)	5 s	10 s	29 s	48 s
Lintong, 4.2 mA, 1 MeV (Kühlung durch Luft)			44 s	73 s
Lintong, 2.0 mA, 1 MeV (Kühlung durch Luft)			92 s	

**Tabelle 9. Bestrahlungsdauer der Fragmente bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen**

Aus Tabelle 9 ist zu ersehen, daß die schonendste Behandlungsmethode bei 2.0 mA, 1 MeV und 60 kGy gegeben ist. Die Gesamtenergie, die bei schnellem Transfer in den ersten Millimetern der Terrakotta zu einer Temperaturerhöhung von 71.4 °C führt, wird in einem Zeitraum von ~ 1½ Minuten aufgebracht. Ein nahezu vollständiger Wärmeabfluß ist hier gesichert. Die Fragmente sind nach der Bestrahlung nicht spürbar erwärmt.

Desweiteren ist eine zusätzliche Erwärmung, durch die bei der exothermen Polymerisation der Monomere freiwerdende Reaktionswärme, zu berücksichtigen. Diese liegt für die der Plex ähnlichen Substanz Ethylmethacrylat bei 58.9 kJ / mol [65] (516 J / g). Für die Abschätzung wird ein 1 cm x 1 cm x 0.3 cm (0.3 cm<sup>3</sup>) großes Volumen der Terrakotta betrachtet, da die verwendeten Elektronenstrahlen nur bis max. 3 mm in die Terrakotta einzudringen vermögen, um dort Polymere zu härten. In diesem Volumen sind 567 mg Terrakotta ( $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ , 70 % des Volumens) und 96 mg Plex ( $\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$ , 30 % des Volumens) enthalten. Bei der vollständigen Umsetzung des Plex (96 mg) zum Polymer wird bei einer Reaktionswärme von 516 J/g eine Energie von 50 J frei, die von der Terrakotta und dem polymeren Plex aufgenommen wird. Dies führt zu einer maximalen Erwärmung um 75 °C, siehe Gleichung 5.

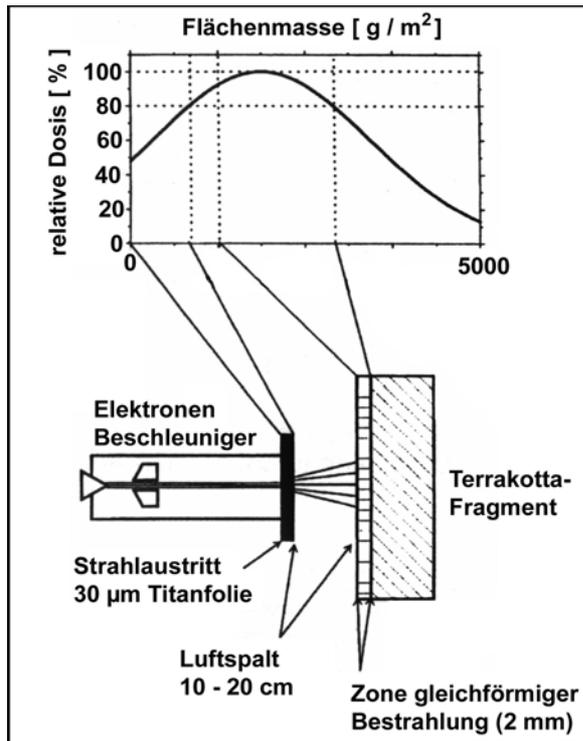
$$\Delta\vartheta = \frac{\Delta E}{(c_1 \times m_1 + c_2 \times m_2)} = \frac{50}{(0.84 \times 0.567 + 1.95 \times 0.096)} \text{ K} = 75 \text{ K}$$

**Gleichung 5. Temperaturerhöhung durch die bei der Polymerisation freiwerdende Energie**

Die Erwärmung ist unabhängig vom betrachteten Volumen, erfolgt allerdings nur dort, wo eine Polymerisation im Material auftritt, also bis zur maximalen Eindringtiefe der Elektronenstrahlung. Es ist dabei zu beachten, daß die Umsetzung des Plex nicht zu 100 % und über den gesamten Bestrahlungszeitraum (bis zu 92 s) erfolgt. Somit bleibt Zeit für einen kontinuierlichen Wärmeabfluß in die darunterliegende Terrakotta, so daß die 75 °C Temperaturerhöhung nicht erreicht wird.

**3.3.1.4 Eindringtiefe der Elektronenstrahlen in Materie**

Die von einer auf Glühtemperatur erhitzten Kathode emittierten Elektronen werden in einem im Hochvakuum befindlichen Hochspannungsfeld zur Anode hin beschleunigt. Durch ein elektrisches Wechselfeld mit einer hohen Ablenkfrequenz wird der Elektronenstrahl auf eine Breite von 1.0 m aufgefächert, worauf er den Hochvakuumbereich und den Beschleuniger durch das Austrittsfenster (engl. Lenard window, ~ 30 µm dünne Titanfolie) verläßt. Beim Durchfliegen der über dem Fragment stehenden Luft wird der Elektronenstrahl leicht abgeschwächt und erzeugt Ozon aus dem Luftsauerstoff. Je nach Elektronenenergie dringen die Elektronen nun in das Material, in diesem Fall das Terrakottafragment, ein. Abbildung 33 zeigt den Flugweg der Elektronen und die Dosis in Abhängigkeit von Dicke und Dichte (zusammen: Flächenmasse) des durchstrahlten Materials.



**Abbildung 33. Dosisverteilung entlang des Eindringpfades des Elektronenstrahls**

Die Eindringtiefe der Elektronen ist von der Beschleunigungsspannung abhängig. Es ist üblich geworden, die Eindringtiefe auf die Dicke und das spezifische Gewicht (Standarddichte:  $1 \text{ g/cm}^3$ ) des zu härtenden Materials zu beziehen, so daß eine Eindringtiefe von  $5000 \text{ µm}$  auch mit dem Wert  $5000 \text{ gm}^{-2}$  angegeben wird. In der Abbildung 34 ist die Tiefenverteilung der Elektronen für verschiedene Ausgangsenergien von 0.6 bis 1.5 MeV aufgezeigt.

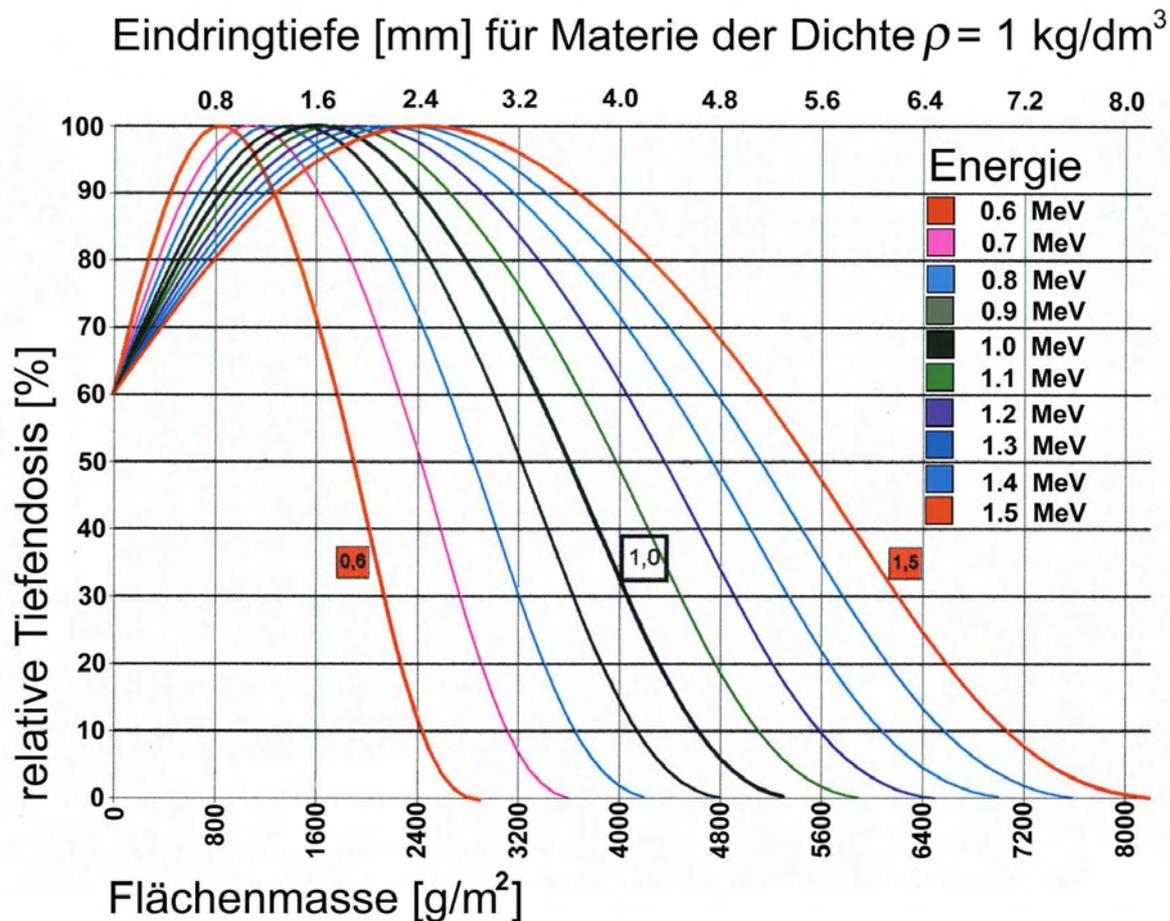
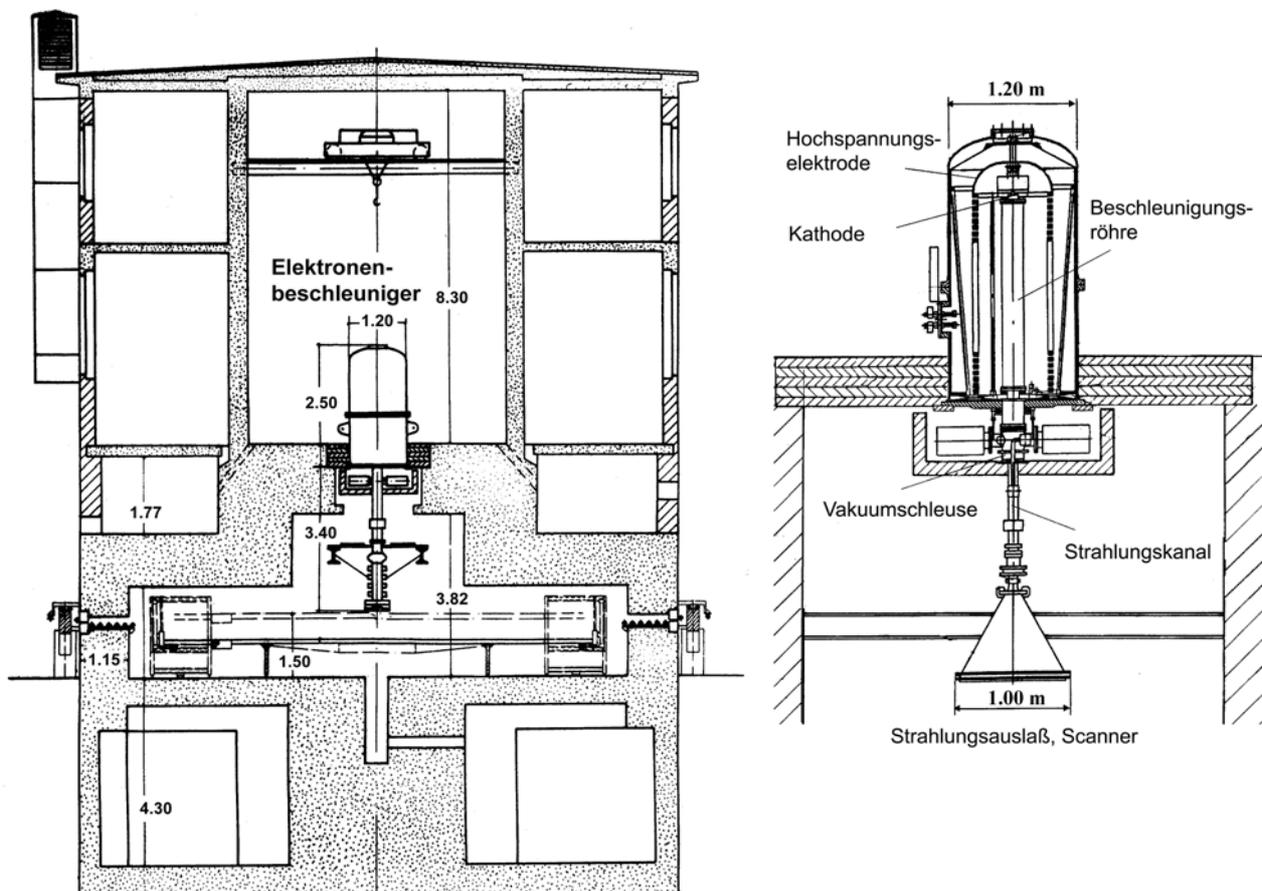


Abbildung 34. Darstellung der Tiefenverteilung der Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, Kurven für Energien von 0.6 - 1.5 MeV

Bei der in den Versuchen verwendeten Elektronenenergie von 1 MeV beträgt die maximale Eindringtiefe in ein Material der Dichte  $1 \text{ kg/dm}^3$  (z. B. Wasser) 5.3 mm. Jedoch werden die meisten Elektronen (100 % relative Tiefendosis) nur 1.6 mm tief eindringen. Die Eindringtiefe für Terrakotta (Rohdichte  $\sim 1.9 \text{ kg/dm}^3$ ) wird durch Division durch die Materialdichte ermittelt. Für die Terrakotta aus Lintong wird somit eine maximale Eindringtiefe von 2.8 mm und ein Maximum der relativen Tiefendosis bei 0.8 mm gefunden. Dabei ist zu beachten, daß bei Fragmenten mit Farbfassung eine Abschwächung des Elektronenstrahls durch die Absorption der anorganischen Pigmente auftritt. Die Absorption durch die Qi-Lackschicht kann dagegen vernachlässigt werden. Bei hautfarbenen Partien (Inkarnat) ist eine z. T. 0.5 mm dicke Pigmentschicht aus Zinnober (HgS) und Knochenweiß aufgetragen. Härtingsversuche bei solchen Fragmenten (z. B. F005/98) haben ergeben, daß auch hier eine Beschleunigungsspannung von 1 MeV vollkommen ausreichend ist, um eine durchgehende Härtung zu erreichen.

### 3.3.2 Vorversuche in Dresden

Die Elektronenstrahlhärtung wurde mit einem Elektronenbeschleuniger ELV-2, INP Novosibirsk [66] am Institut für Polymerforschung IPF [67], in Dresden durchgeführt. Der Aufbau des Elektronenbeschleunigers ist in Abbildung 35 dargestellt. Die Elektronenenergie dieses Gerätes kann zwischen 0.6 und 1.5 MeV variiert werden, der maximale Strahlstrom beträgt 25 mA. Der Elektronenstrahl ist fokussiert und überstreicht die Oberfläche des Substrates, das durch einen Transportmechanismus mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit unter der Strahlaustrittsöffnung vorbeigezogen wird.



**Abbildung 35. Aufbau des Elektronenbeschleunigers ELV-2 in Dresden**  
links: Querschnitt durch das Gebäude, die Zahlenwerte sind Längenangaben in Metern  
rechts: Querschnitt durch den Elektronenbeschleuniger ELV-2

Die Strahlendosis der zu härtenden Lackprobe ergibt sich aus der Integration der Strahlintensität unter Berücksichtigung der Gauß-Funktion für das Strahlprofil (siehe auch Abbildung 41). Die aufgenommene Strahlendosis ist proportional zur Verweilzeit der Probe unter dem Elektronenstrahl. Die Elektronenenergie ist für die Eindringtiefe der Strahlung

verantwortlich. Für alle Versuche wurde ein Strahlstrom von 4.2 mA und eine Elektronenenergie von 1 MeV verwendet, mit der die Elektronen bis zu einer Tiefe von 5 mm in ein Material mit der Dichte  $1 \text{ kg/dm}^3$  (Wasser) eindringen können. Die maximale Strahlungsintensität wird dabei in einer Tiefe von 1.6 mm erreicht. Bei sehr langen Expositionszeiten wird zunächst alles Monomer verbraucht, worauf Kettenbrüche des Polymers möglich sind. Diese Kettenbrüche führen zu einer Depolymerisation, die mit einer darauffolgenden Polymerisation im Gleichgewicht steht. Hierdurch ist es möglich, gealterte und partiell defekte Überzüge von Methacryl-Monomeren, auch wenn sie mit anderen Verfahren hergestellt wurden, wieder "auszuheilen".

In Vorversuchen wurden originale Qi-Lackschollen auf einem Terrakotta-Träger mit Monomeren getränkt und bestrahlt. Die Auswahl der Monomere erfolgte unter dem Gesichtspunkt, daß mit PEG-200 als Austauschmittel für das in den Fragmenten vorhandene Wasser gute Erfahrungen gemacht wurden. Es wurden also wasserlösliche Monomere verwendet, die Ethylenglykol oder Polyethylenglykol mit einer oder zwei Methacrylatgruppen verbinden. Folgende Monomere wurden überprüft:

PEG-MA (Polyethylenglykol-methacrylat  $M_n = 360 \text{ g/mol}$ ),

PEG-DMA (Polyethylenglykol-dimethacrylat  $M_n = 400 \text{ g/mol}$ ),

TEG-DMA (Triethylenglykol-dimethylacrylat  $M = 286.3 \text{ g/mol}$ ),

Plexilith 322 und Plex 6803-1 (Formulierungen, auf HEMA Basis).

Die Qi-Lackschollen wurden mit Wattekompressen imprägniert, die mit dem Monomer getränkt waren. Dabei wurde die Konzentration der Monomerlösung in Wasser schrittweise bis auf 100 % erhöht. Während dieses Prozesses wurde eine unerwünschte Polymerisation der Monomere durch die Anwendung eines Stabilisators inhibiert. Ein Beispiel für einen solchen Stabilisator ist Hydrochinon-monomethylether, für dessen Anwendung Konzentrationen bis zu 650 ppm günstig sind. Durch diese Behandlung hat das flüssige Monomer genügend Zeit, die Lackschicht hinreichend zu durchdringen, bevor die Polymerisation induziert wird. Alle zur Festigung erprobten Materialien polymerisierten trotz des Stabilisators sowohl in der Lackschicht als auch in der Terrakotta. Die dafür notwendige Energiedosis ist in Tabelle 10 aufgezeigt.

Festigungsmittel:	Festigung ab einer Dosis von:
PEG-DMA	20 kGy
TEG-DMA	30 kGy
PEG-MA	40 kGy
Plexilith 322 und Plex 6803-1	60 kGy

**Tabelle 10. Notwendige Dosis zur Härtung verschiedener Festigungsmittel durch Elektronenstrahlen**

Beim Transport der gefestigten Qi-Lack-Proben wurden diese an drei Wintertagen Frost-Tau Wechsellagen ausgesetzt. Diese drastische Beanspruchung lieferte einen wichtigen Hinweis auf die Beständigkeit der Fixierung der Qi-Lackschollen auf der Terrakotta. Bei den drei mit Polyethylenglykolmethacrylaten behandelten Proben löste sich die im Polymer eingebettete Qi-Lackscholle innerhalb weniger Tage komplett vom Terrakotta-Untergrund. Das polymerisierte Plex und das Plexilith zeigten im Gegensatz dazu die besten Ergebnisse in Bezug auf das Haftvermögen auf dem Terrakotta-Untergrund. Die mechanische Festigkeit des Qi-Lacks war bei der Plex-Probe noch besser als bei der Plexilith Probe. Nicht umgesetztes Monomer auf der Lackoberfläche verdunstete innerhalb weniger Tage. Die gefestigte Lackschicht haftete auch nach mehreren Monaten fest auf dem Untergrund und das Terrakotta-Material war vollständig getrocknet. Die Oberfläche der Lackschicht erschien matt und zeigte keinerlei zusätzlichen Glanz durch das Polymer. Die Verwendung des Festigungsmittels Plex und dessen Härtung bei 1 MeV, 4.2 mA bei einer Dosis von 60 kGy war die Grundlage für weitere Voruntersuchungen.

Nach den ermutigenden Ergebnissen mit dem Monomergemisch Plex stellte sich die Frage, ob der Ausschluß von Luftsauerstoff durch das Inertgas Argon Vorteile beim Härtungsprozeß bietet. Zudem wurde überprüft, ob die alleinige Verwendung des Plex Hauptbestandteils (HEMA) gleichgute oder sogar bessere Festigungsergebnisse als Plex ermöglicht. Dafür wurden Schnappdeckelgläser mit gleichen Mengen des jeweiligen Festigungsmittels ca. 3 mm hoch befüllt. Die Schutzgas-Atmosphäre wurde durch Einbringen der Gläser in durchsichtige, dicht verschließbare Polyethylen-Beutel und Austausch der Luft durch das Überschichten mit dem spezifisch schwererem Argon erhalten. Diese Proben wurden den Elektronenstrahlen unter verschiedenen Bedingungen einmal oder mehrfach ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Elektronenstrahl- härtung bei 1 MeV mit folgenden Werten:	Plex 6803-1	Plex 6803-1 unter Argon	HEMA	HEMA unter Argon
10 kGy, 4.2 mA	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
20 kGy, 4.2 mA	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
30 kGy, 4.2 mA	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
40 kGy, 4.2 mA	flüssig	beinahe fest	flüssig	flüssig
50 kGy, 4.2 mA	beinahe fest	fest	flüssig	hochviskos
60 kGy, 4.2 mA	fest	fest	flüssig	pastös
70 kGy, 4.2 mA	fest	fest	flüssig	
80 kGy, 4.2 mA	fest	fest	viskos, das Monomer ist z. T. verdampft	beinahe fest
2 x 20 kGy, 4.2 mA	flüssig	hochviskos	flüssig	flüssig
3 x 20 kGy, 4.2 mA	fest	fest	flüssig	flüssig
4 x 20 kGy, 4.2 mA	fest	fest	viskos	viskos
20 kGy + 40 kGy, 4.2 mA	fest	fest	flüssig	flüssig
60 kGy, 2.4 mA	fest, das Monomer ist z. T. verdampft	fest, das Monomer ist z. T. verdampft	fest, das Monomer ist z. T. verdampft	fest, das Monomer ist z. T. verdampft
25 kGy, 0.6 mA	sehr hart	sehr hart	flüssig	fest

**Tabelle 11. Festigung von Plex und HEMA durch Elektronenstrahlen**

Die Daten zeigen deutlich, daß Plex sich unter Luftatmosphäre wie bei den vorausgehenden Versuchen bei 1 MeV und 4.2 mA mit einer Dosis von 60 kGy festigen läßt. Die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre reduziert die Dosis zur Härtung von Plex jedoch nur um 10 kGy auf 50 kGy. Bei den unter Schutzgas gefestigten Proben wurde die Absorption der Elektronenstrahlen durch die ca. 50 µm dicken LDPE-Beutel (Dichte: 0.92 kg/dm<sup>3</sup>) vernachlässigt. Die LDPE-Folie besitzt nur eine Flächenmasse von 46 gm<sup>-2</sup>, das entspricht weniger als 3 % der Flächenmasse beim Maximum der Tiefendosis. Die Polymerisation unter Schutzgas bedingt zudem die Bildung eines Films mit glänzender Oberfläche. Da dies jedoch bei der Festigung der polychromen Fragmente der Tonarmee nicht gewünscht ist, wurden weitere Versuche ohne Schutzgas durchgeführt.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, daß es für die Härtung des Plex unbedeutend ist, ob die Dosis von 60 kGy in einem Schritt (1 x 60 kGy), in zwei Schritten (40 kGy + 20 kGy) oder in drei Schritten (3 x 20 kGy) aufgebracht wird. Für die Härtung ist bei gleicher Stromstärke nur die Gesamtdosis entscheidend. Näheres dazu siehe Kapitel:

#### 3.4.1.2.4 Variation der Anzahl der Bestrahlungsschritte bei gleicher Dosis.

Bei konstant 1 MeV und 60 kGy wurde der Strahlstrom in einem Experiment von 4.2 mA auf 2.4 mA gesenkt. Dabei wurde das Festigungsmittel Plex ebenfalls gehärtet, doch verdampfte zusätzlich ein Teil der Monomere, was auf das Einbringen von zu viel Energie schließen ließ. Deshalb wurde beim niedrigst möglichen Strahlstrom von 0.6 mA nur eine Energiedosis von 25 kGy gewählt. Diese führte dann zu einem viel härteren Polymer als zuvor. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades durch IR-Spektroskopie ist in Kapitel:

3.4.1.2.1 *Variation des Strahlstroms* dargestellt. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Verringerung des Strahlstroms längere Polymerketten gebildet werden. Die Menge an Elektronen (Strahlstrom), die in die Monomermischung eindringen, initiieren die Polymerisation, so daß bei einer kleineren Menge längere Ketten erhalten werden. In Analogie dazu bewirkt die Verringerung der Konzentration eines radikalischen Initiators bei der thermisch- oder photochemisch-induzierten radikalischen Polymerisation ebenfalls die Bildung längerer Polymerketten.

Schließlich ist festzustellen, daß unter Luftatmosphäre für Plex bei 1 MeV und 4.2 mA eine Energiedosis von 60 kGy, für HEMA jedoch eine von mehr als 80 kGy zur Härtung benötigt wird. Dies läßt sich durch die Quervernetzer erklären, die im Plex dem reinen HEMA beigemischt werden. Polyethylenglykol-dimethacrylat (PEG-DMA) ist einer der beigemischten Quervernetzer. Wie die Tabelle 10 zeigt, polymerisiert es bereits bei einer Dosis von nur 20 kGy und erniedrigt so die Dosis, die für die Härtung von Plex notwendig ist. Die Menge an PEG-DMA, die zu HEMA zugesetzt wird, sollte jedoch nicht zu hoch sein, da die Bindung von PEG-DMA an die hydrophile Terrakotta nicht ausreichend ist. Es konnte gezeigt werden, daß die Verwendung von Plex eine Härtung schon bei niedrigerer Dosis als HEMA ermöglicht und damit Originalfragmente einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt sind. Deshalb wurde in weiteren Versuchen das Festigungsmittel Plex verwendet.

### 3.3.3 Experimenteller Teil in Dresden (drei Fragmente)

Folgende Originalfragmente der Terrakotta-Armee wurden in Dresden gefestigt: F006/98, F009/98 und F011/98.

Alle Fragmente wurden vorbehandelt, indem sie innerhalb von drei Tagen mit der HEMA-Formulierung Plex durch Auflegen von getränkten Kompressen imprägniert wurden. Dabei wurde die Konzentration von Plex in Wasser von 33 % am ersten Tag, auf 66 % am nächsten und schließlich auf 100 % am dritten Tag erhöht. Das Festigungsmittel hatte somit ausreichend Zeit, den Qi-Lack, die aufliegende Farbschicht und die Terrakotta zu durchdringen. Um die Resultate verschiedener Elektronenhärtungsmethoden bewerten zu können, wurde jedes Fragment mit einer anderen Methode behandelt.

*Fragment F006/98:* Bruchstück eines Schuppenpanzers und des Gewandes mit Qi-Lack Grundierung, Pigmentschicht mit Zinnober und rotem Eisenoxid.

Festigung: 1 x 25 kGy bei 1 MeV und 0.6 mA, siehe Abbildung 36.

*Fragment F009/98:* Kragenstück mit Qi-Lack Grundierung, Pigmentschicht mit Han-Violett, Zinnober und Apatit.

Festigung: 4 x 20 kGy bei 1 MeV und 4.2 mA, siehe Abbildung 37.

*Fragment F011/98:* Bruchstück eines Schuppenpanzers mit Qi-Lack Grundierung, rote Bänder mit Zinnober.

Festigung: 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4.2 mA, siehe Abbildung 38

Alle drei Fragmente zeigten nach der Bestrahlung eine gute mechanische Festigung der originalen Qi-Lackschollen und der aufliegenden Pigmentschicht. Nach wenigen Tagen waren die Fragmente vollkommen ausgetrocknet. Die Festigkeit der Farbfassung blieb unverändert bestehen.



Abbildung 36. Gefestigtes Fragment F006/98, rechts Detailansicht



Abbildung 37. Gefestigtes Fragment F009/98, rechts Detailansicht



Abbildung 38. Gefestigtes Fragment F011/98

Für die Polymerisierung von Monomeren ist die bei der Elektronenbestrahlung verabreichte Gesamtdosis entscheidend. Dabei ist es unbedeutend, ob die Dosis in einem oder in mehreren Schritten erreicht wird. Die Dosis entspricht einer gewissen Energiemenge, die auf das bestrahlte Material übertragen und dort in Wärme umgewandelt wird. Um durch Erhitzung erzeugte negative Effekte zu vermeiden, wird empfohlen, die zur Verfestigung der Monomere notwendige Dosis in mehr als einem Schritt zu verabreichen. Zwischen den Bestrahlungsschritten kann sich die eingebrachte Wärmeenergie im Fragment verteilen oder an die Umgebung abgegeben werden.

Die drei im Winter 1998 gefestigten Fragmente zeigten bis Mai 1999 keine Veränderungen. Das Fragment F011/98 wurde im Oktober 1999 für Untersuchungen wieder nach Deutschland gebracht. Dabei wurden wenige neu entstandene Glanzflecke entdeckt, deren Herkunft noch nicht abschließend geklärt ist. Im März 2000 wurde das Fragment F009/98 in Lintong begutachtet. Dabei zeigte das Fragment F009/98 ebenfalls diese Glanzflecken. Dabei ist bemerkenswert, daß der Glanzfleck innerhalb des blauviolettten Streifens entstanden ist. Es entsteht der Eindruck, daß die Substanz des Glanzfleckes wie eine Flüssigkeit nicht durch die Ränder oder Risse des Qi-Lacks, sondern durch die Pigmentschicht durchgesickert ist. Diese erscheint an einigen Stellen durchtränkt, wodurch sich das Tiefenlicht verändert. An anderen Stellen hat sich ein Glanzfleck harter Konsistenz gebildet, siehe Abbildung 39.



**Abbildung 39. Detail von Fragment F009/98, a) Aufnahme nach der Festigung im Dezember 1998, b) Aufnahme vom März 2000, c) Detail von b) Glanzfleck nach einjähriger Lagerung**

Die Terrakotta ist aufgrund ihrer Porosität in der Lage, Plex tiefer in sich aufzusaugen, als es durch die Elektronenstrahlen gefestigt werden kann. Es verbleibt dort im Untergrund und entzieht sich der Polymerisation. Es kann entweder über die Rückseite des Fragments austreten oder durch die farbig gefaßte Oberfläche ausgeschwitzt werden. Letzteres wird jedoch nur begünstigt, da die Strahlendosis von  $3 \times 20$  kGy nicht zu einer ausreichenden Härtung des Plex in der Qi-Lackschicht geführt hat. Die Glanzflecken stammen in diesem Fall höchstwahrscheinlich aus teilgefestigtem oder monomeren Plex, das über Risse aus der Tiefe der Terrakotta durch den Qi-Lack und die pigmentierte Schicht ausgeschwitzt wurde. Die

Risse im Qi-Lack sind demnach im heißen Sommer und im trockenen Herbst 1999 entstanden, während dieser Jahreszeiten wird Qi-Lack am meisten durch die Umwelteinflüsse geschädigt. Das an die polychrome Oberfläche gelangte Plex hatte sich anschließend verfestigt, wobei die Glanzflecken gebildet wurden.

### **3.3.4 Experimenteller Teil in Lintong (neun Fragmente)**

#### **3.3.4.1 Aufbau und Funktionsweise der Bestrahlungsapparatur in Lintong**

Die Experimente wurden im Mai und Juni 1999 am Xi'an Radiation Research Center (NINT), Electron Accelerator Application Laboratory durchgeführt. Das Ziel war, eine Standardmethode für die Festigung der Farbfassung durch Elektronenbestrahlung zu entwickeln. Das 1998 in Dresden an dem Elektronenbeschleuniger ELV-2 entwickelte Verfahren (Drei-Schritt-Tränkung mit Plex, Bestrahlung mit 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4.2 mA) wurde angepaßt für den in Lintong verfügbaren Elektronenbeschleuniger ELV-8. Weiterhin sollte die Methode vereinfacht werden, durch weniger Verfahrensschritte bei der Vorbehandlung und bei der Festigung. Auch sollte die Festigung von Fragmenten mit nicht-ebenen Oberflächen untersucht werden, bei denen das Fragment von verschiedenen Seiten gehärtet werden muß.

Am Xi'an Radiation Research Center, Lintong, China, wird im Elektronenbeschleuniger-Anwendungslabor ein ELV-8 Beschleuniger der Firma Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Rußland, verwendet. Normalerweise werden in diesem Anwendungslabor Schrumpfschläuche für die Übergänge von Kommunikations-Überlandkabeln hergestellt sowie Rohre für die Ölindustrie mit einem Kunststoffüberzug versehen. Die Apparatur wurde von der Herstellerfirma speziell konfiguriert, wobei der Elektronenstrahl auf 1.6 m anstatt auf die üblichen 1.0 m aufgeweitet wurde. Der Ingenieur Xing Dong Jian hat fünf Jahre Erfahrung mit dem ELV-8 und ist für die Apparatur verantwortlich. Er hat während der Experimente den Beschleuniger bedient. Die folgenden Abbildungen zeigen, wie sich die Elektronendichte, nach dem Austritt aus dem Scanner, räumlich verteilt. Die Abbildung 40 zeigt wie die Elektronendichte parallel unter der

länglichen Strahlaustrittsöffnung verteilt ist, also die lineare Dichte des Elektronenstrahlstromes. In Abbildung 41 ist die Elektronendichte in der Ebene quer zur Strahlaustrittsöffnung dargestellt, also die sektionale Dichte des Elektronenstrahlstroms. In der ist zu beobachten, daß in den äußeren 15 cm auf beiden Seiten der Strahlaustrittsöffnung keine gleichmäßige Strahlintensität erreicht wurde. Diese Region sollte nicht für die Strahlhärtung der Monomeren verwendet werden. Das wird dadurch erzielt, daß der Probenbehälter nur eine Länge von 120.5 cm aufweist und auf die Mitte der Auslaßöffnung zentriert ist.

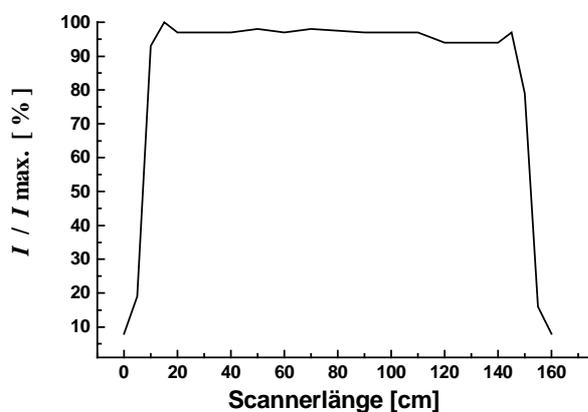


Abbildung 40. Lineare Dichte des Elektronenstrahlstroms

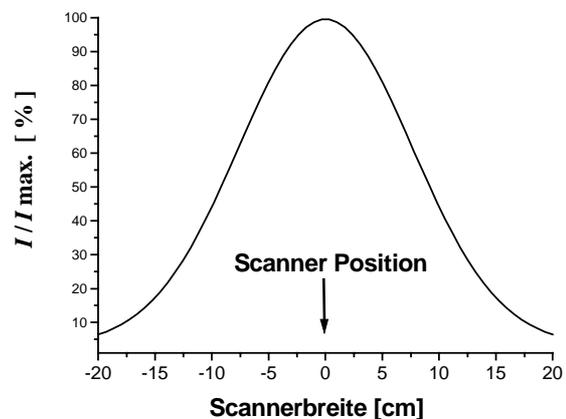


Abbildung 41. Sektionale Dichte des Elektronenstrahlstroms

Die maximale Leistung des ELV-8 beträgt 20 kW. Der Strahlstrom läßt sich von 2 - 40 mA einstellen. Die Beschleunigungsspannung kann von 0.8 - 2.5 MV (2 500 000 V) variiert werden. Für die Spannung und die Stromstärke wurde bei der Auslegung des Gerätes eine Abweichung von bis zu 5 % toleriert. Nach dem Anfahren des Elektronenbeschleunigers ELV-8 dauerte es etwa eine Minute, bis die Spannung einen konstanten Wert erreichte. Bis zur Konstanz der Stromstärke dauerte es etwa zwei Minuten länger, was bei den Experimenten zunächst Probleme bereitete. Mit dem Einschalten der Apparatur wurde zeitgleich der Transportmechanismus gestartet. Die Werte für die Spannung, die Stromstärke und die Vorschubgeschwindigkeit konnten dann nicht mehr verändert werden. Die Vorschubgeschwindigkeit, die in das DOS-basierte Computerprogramm zur Steuerung der Apparatur eingegeben wurde, unterschied sich von der realen Vorschubgeschwindigkeit. Dies lag daran, daß zwischen dem Antriebsmotor (202 V, 28 A, 22 Nm bei 2000 U/min) und dem Transportmechanismus eine Übersetzung eingebaut war. Der Wert, welcher in das Steuerprogramm eingegeben werden mußte, wird im folgenden mit CV (computer value)

abgekürzt. CV konnte Werte zwischen 0.01 - 4.00 m / min einnehmen. Zur Umrechnung zwischen der Vorschubgeschwindigkeit und CV gilt folgende Formel:

$$\text{Vorschubgeschwindigkeit} = 0.45 \cdot \text{CV} \quad [\text{m} / \text{min}]$$

#### Gleichung 6. Umrechnung zwischen Vorschubgeschwindigkeit und CV

Der Wert von CV wird ständig gemessen und kann auf einem Monitor abgelesen werden. Zwischen dem eingegebenen Wert (z.B. 0.56) und dem gemessenen Wert (z.B. 0.52) für CV bestand immer ein nennenswerter Unterschied. Der reale, gemessene Wert für CV war grundsätzlich niedriger als der eingetragene Wert. Dem Herstellerprotokoll zufolge war für die Transportgeschwindigkeit eine Abweichung von  $\pm 5\%$  zulässig. Es sind zwei unterschiedliche Transportmechanismen installiert. Ein Mechanismus zieht Schlauchgut mit einer Anpreßrolle durch die Apparatur, der andere befördert auf Stäben aufgestecktes Stückgut durch zwei parallele Transportketten, siehe Abbildung 42. Beide Systeme werden von demselben geschwindigkeitsgesteuerten Antriebsmotor bewegt.

Für unterschiedliche Bestrahlungsbedingungen kann die Energiedosis mit einem Dosimeter gemessen werden. Ein Kunststoff mit spezieller Beschichtung wird der Elektronenstrahlung ausgesetzt, wobei er sich blau verfärbt. Diese Verfärbung wird spektroskopisch erfaßt, sie ist proportional zur Dosis. Trotz der Bestrahlung mehrerer Meßstreifen konnte vom zuständigen Ingenieur leider kein Wert für die Dosis ermittelt werden.

Grundsätzlich läßt sich die Dosis auch errechnen. Dies geschah mit Hilfe von Gleichung 7, die vom russischen Hersteller um eine anlagenspezifischen Konstante  $K_I$  zur Verlustkorrektur erweitert wurde:

$$D = U \cdot I \cdot K_I / v$$

#### Gleichung 7. Berechnung der Energiedosis $D$

$D$  = Dosis [kGy]

$U$  = Beschleunigungsspannung [V]

$I$  = Strahlstrom [mA]

$K_I$  = Konstante, gerätespezifisch

$v$  = Vorschubgeschwindigkeit [m / min]

Für  $U = 1$  MV und  $v = 1.5$  m / min wurde die folgende Gleichung 8 experimentell ermittelt:

$$D = -4.23 + 5.53 \cdot I$$

#### Gleichung 8.

Daraus läßt sich für gegebene Dosis (z.B. 80 kGy) und gegebenen Stromstärke (z.B. 4.2 mA) die Vorschubgeschwindigkeit wie folgt errechnen:

Die Dosis wird in Gleichung 8 eingesetzt, wobei ein Wert für  $I$  (15.23 mA) erhalten wird.

$$I_1 / v_1 = I_2 / v_2$$

Gleichung 9.

Durch Gleichung 9 läßt sich nun die gesuchte Vorschubgeschwindigkeit  $v_2$  (0.41 m / min) für  $I_1 = 15.23$  mA,  $v_1 = 1.5$  m / min und  $I_2 = 4.2$  mA berechnen.

Das Transportsystem des ELV-8 konnte in der Art umgebaut werden, daß Festigungsexperimente mit Plex 6803-1 durchgeführt werden konnten. Nachdem mehrere Querstreben und ein wassergekühlter Elektronenstrahlfänger ausgebaut waren, wurde ein speziell angefertigter Probenbehälter in den Transportmechanismus eingesetzt. Die aus verzinktem Stahlblech angefertigte Probenbox wurde dabei in zwei Querstreben eingehangen. Die Verwendung eines Probenbehälters aus Edelstahl wurde nicht empfohlen, da sich dieser nicht so leicht deformieren läßt wie ein Stahlblechbehälter. Im Falle eines Bedienungsfehlers bei der manuellen Abschaltung der Anlage wird dadurch zuerst die Probenbox und nicht der Transportmechanismus geschädigt. Zu Beginn der Experimente traten Probleme mit dem Transportmechanismus auf, da sich dieser nicht unabhängig von der Elektronenstrahlapparatur bedienen ließ. Die Aufwärmzeit für den ELV-8 war deshalb viel zu kurz. Der Behälter mit den Proben erreichte die Strahlaustrittsöffnung noch bevor der notwendige Strahlstrom erreicht wurde und sich stabilisieren konnte.

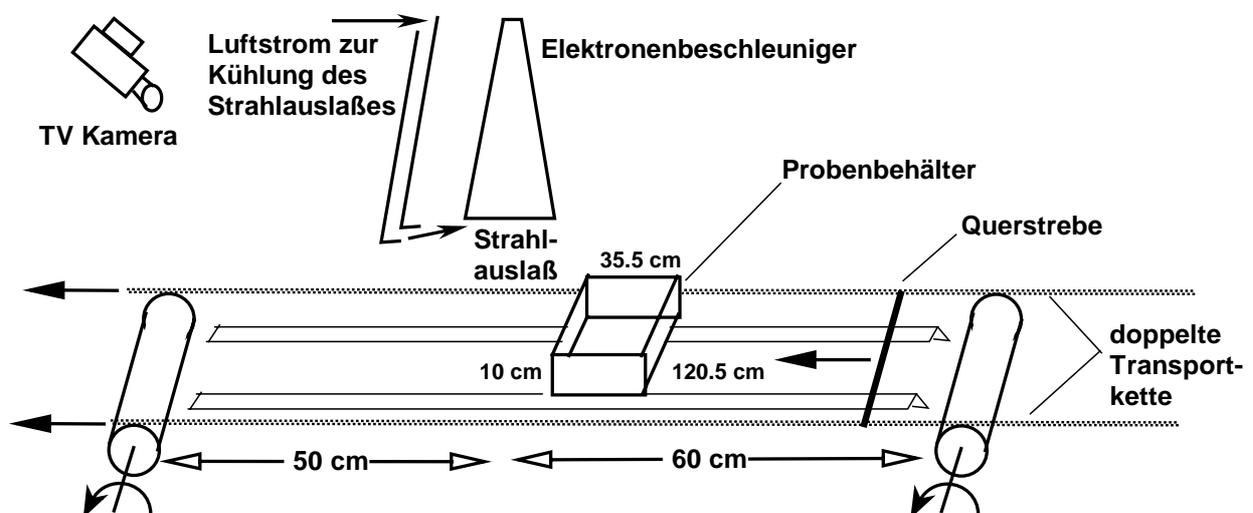
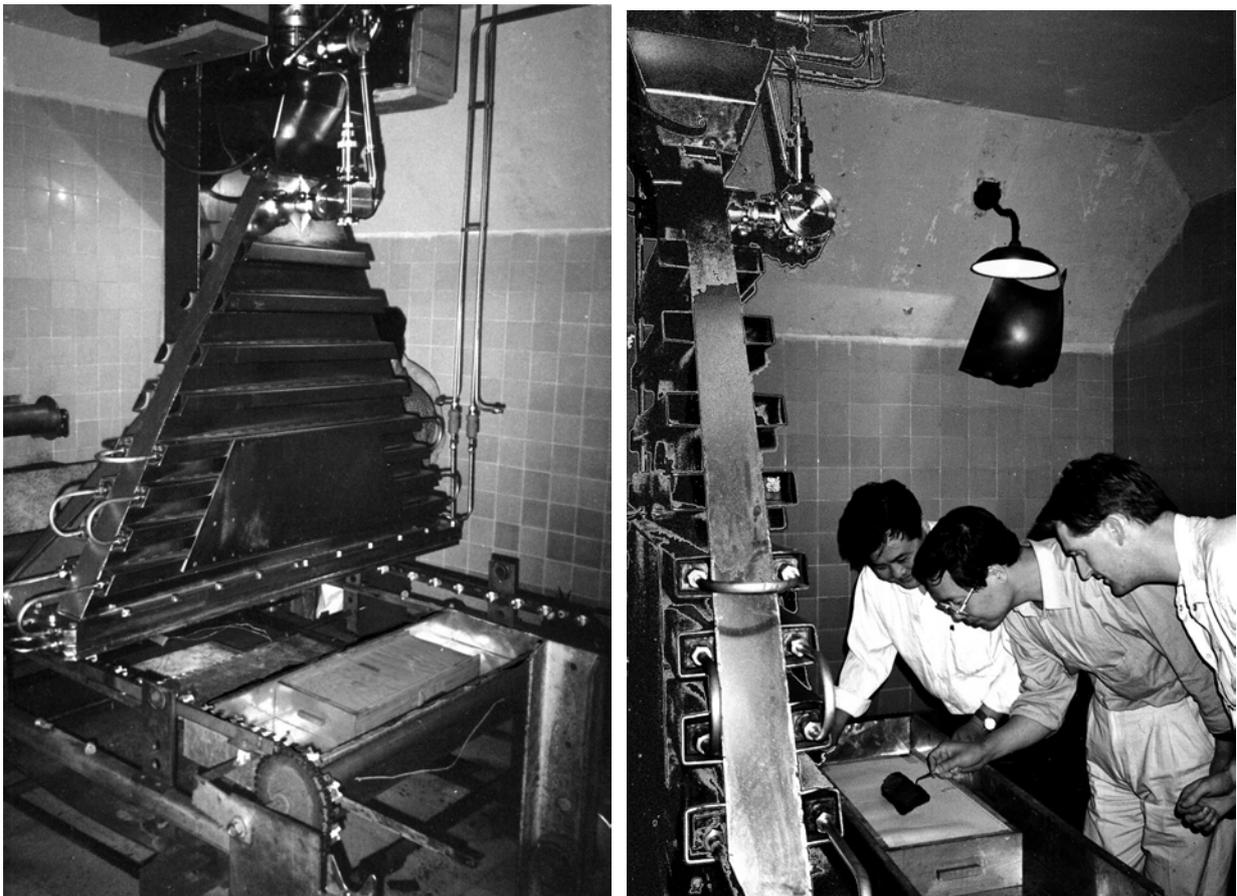


Abbildung 42. Doppelketten Transportmechanismus für die Elektronenbestrahlung in Lintong

Aufgrund des geschilderten Problems wurde der Probentransport weiter verbessert. Die Probenbox war nun nicht mehr in die Querstreben der doppelten Transportkette eingehangen, sondern wurde von einer Querstrebe über zwei V-förmige Profilschienen geschoben. Somit wurde die Box etwa 1.1m vorwärtsgeschoben, wobei die Fragmente am Austrittsfenster der Elektronen vorbeifuhren und das Festigungsmittel gehärtet wurde. Vor dem Start der Apparatur wurde die Querstrebe einige Meter vor dem Probenbehälter positioniert. Dadurch wurde erreicht, daß beim Eintreffen der Querstrebe bei der Probenbox die Werte für Strahlstrom und Beschleunigungsspannung bereits konstant waren. In der Abbildung 42 ist der verwendete Transportmechanismus für die Bestrahlung der vorbehandelten Originalfragmente schematisch dargestellt. In Abbildung 43 links ist der Strahlauslaß des ELV-8 zu sehen, unter dem sich der Probenbehälter und der Transportmechanismus befindet. Die vorhandene Anlage kann innerhalb von 40 Minuten für die Härtung von bis zu 15 cm hohen, polychrom gefaßten Terrakotta-Bruchstücken umgebaut werden. Der umgebaute Transportmechanismus arbeitete einwandfrei und erforderte nur einen moderaten Aufwand für den Umbau. Für die Festigung einer größeren Anzahl an Fragmenten ist es sinnvoll,



**Abbildung 43. Elektronenbeschleuniger ELV-8 in Lintong**  
links: Probenbehälter mit Doppelketten-Transportmechanismus  
rechts: die Herren Zhou Tie, Zhang Zhijun und Ingo Rogner bei der Begutachtung eines gefestigten Fragments

weitere Verbesserungen einzuführen. Die wichtigste Verbesserung wäre, die elektronische Ansteuerung der Apparatur so zu verändern, daß der Transportmechanismus unabhängig vom Elektronenbeschleuniger manuell bedient werden kann.

Die Festigung der Fragmente wurde wie folgt durchgeführt:

Die vorbehandelten Fragmente wurden in den Probenbehälter gelegt. Dabei war es wichtig, die zu festigende Oberfläche des Fragments durch Unterlegen von Holz- oder Steinplatten auf eine gleichmäßige Höhe zu bringen. Beim Durchqueren des Strahlauslasses war die Fragment-Oberfläche dadurch möglichst nah am Auslaßfenster und die Elektronen wurden durch die Atmosphäre nur geringfügig abgebremst. Die Bildung von Ozon wurde minimiert und es wurden konstante Bestrahlungsbedingungen erhalten. Nachdem die Forscher die Bestrahlungskammer verlassen hatten, wurde die Apparatur eingeschaltet. Der Transportmechanismus wurde mit einer schwarz-weiß Videokamera überwacht und nach erfolgter Bestrahlung der Fragmente von Hand abgeschaltet, um ein Herunterfallen des Probenbehälters am Ende der Transportstrecke zu verhindern. Durch einen Sicherheitsmechanismus erfolgt dann ebenfalls die Notabschaltung des gesamten Beschleunigers. Drei Minuten nach Abschaltung war es sicher, die Bestrahlungskammer zu betreten, da die Abluftanlage dann das entstandene Ozon abgezogen hatte. Die Härtung der monomergetränkten Lackschicht durch die Elektronenstrahlbehandlung wurde vor Ort durch eine Festigkeitsprüfung kontrolliert, siehe Abbildung 43 rechts.

Die Experimente ergaben, daß bei dieser Anlage ELV-8 bei gleichem Strahlstrom (4.2 mA) eine höhere Dosis (100 kGy) notwendig war, um Plex zu festigen, als bei der Anlage ELV-2 (60 kGy) in Dresden. Dafür wurde folgende mögliche Erklärung gefunden:

Der Strahlauslaß des Elektronenbeschleunigers schließt das in der Beschleunigungsstrecke herrschende Vakuum durch eine ~ 20 µm dünne Folie aus Titan von der umgebenden Atmosphäre ab. Diese erwärmt sich beim Durchtritt der Elektronen stark und wird deshalb in Lintong durch Anblasen mit einem starken Luftstrahl gekühlt. In Dresden wird als Kühlmedium Stickstoff verwendet. Da Luft allerdings etwa 21 % Sauerstoff enthält und bei Polymerisationsreaktionen als starker Inhibitor wirkt, könnte es möglich sein, daß in Lintong eine größere Dosis für eine Polymerisation notwendig ist. Der Vorteil der Verwendung von Luft als Kühlmittel sind die geringeren Kosten, und daß die Bildung eines glänzenden Filmes auf der Fragmentoberfläche vermieden wird. Auf der monomergetränkten Oberfläche bildet

sich statt dessen aus dem flüssigen Plex ein klebriger Oligomerfilm, der sich mit einem Tuch leicht abtupfen läßt. Somit wird eine matte Oberfläche erhalten.

### 3.3.4.2 Entwicklung einer Standardmethode zur Festigung

In Zusammenarbeit mit den chinesischen Kollegen konnte eine Methode zur Festigung durch Elektronen entwickelt und verbessert werden. Es wurde gezeigt, daß diese Methode auch in Lintong, China, anwendbar ist. In mehreren Versuchen wurde folgende Standard-Einstellung gefunden:

Beschleunigungsspannung: 1 MeV, Elektronen-Strahlstrom: 2.0 mA, Dosis: 1 x 60 kGy. Falls in Zukunft Probleme bei den gefestigten Fragmenten auftreten sollten, wird es notwendig sein, die thermische Belastung des Fragments durch die Behandlung mit einer hohen Einmaldosis von 60 kGy zu reduzieren. In diesem Fall ist zu empfehlen, die Dosis in zwei (2 x 30 kGy) oder drei (3 x 20 kGy) Schritten anzuwenden. Die Anzahl an Schritten wird begrenzt durch Beschränkungen des Transportmechanismus, da für jeden Bestrahlungsschritt der Elektronenbeschleuniger ein- und ausgeschaltet werden muß. Eine Standardmethode für die Vorbehandlung aller Fragmente konnte nicht gefunden werden, da die Originalfragmente unterschiedlich auf die Behandlung reagierten. Für verschiedene Gruppen von Fragmenten können jedoch folgende allgemein zutreffende Empfehlungen gegeben werden:

*- Bruchstücke mit einer dicken Lack- und Pigmentschicht (z. B. Inkarnat)*

Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragments. Aufsprühen des Festigungsmittels auf die Oberfläche, falls sich die Pigmentschicht leicht ablöst, andernfalls Tränkung mit Wattekompressen auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

*- Bruchstücke mit bereits vorhandenen Fehlstellen oder Rissen im Lack, wenig empfindlich für Feuchteschwankungen (z. B. Fassung des Schuppenpanzers (keine Pigmentschicht))*

Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragments. Tränkung mit Wattekompressen auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

*- Bruchstücke mit geschlossener Lackschicht ohne Fehlstellen oder Risse, sehr empfindlich für Feuchteschwankungen (z. B. Gewandfassung (dünne Pigmentschicht))*

Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragments. Tränkung mit Wattekompressen auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 80 %, 1 Tag. Vor dem letzten

Behandlungsschritt sollte die Reaktion des Fragments auf Plex 100 % an einer Stelle überprüft werden. Falls kein negativer Effekt eintritt (Risse, Aufrollen von Lackschollen), wird empfohlen, Plex 100 % anstatt von Plex 80 % zu verwenden.

### **3.3.4.3 Festigung von polychromen Fragmenten in Lintong**

Die Versuche wurden mit Plex 6803-1, einer HEMA-Formulierung der deutschen Firma Röhm, durchgeführt. Dafür wurden 2 x 50 kg des Produktes von der Firma kostenfrei zur Verfügung gestellt und nach China geflogen. Die mechanische Reinigung der Fragmente von aufliegendem Lehm erfolgte mit Skalpell und Spatel in einer Klimakammer bei 100 % Luftfeuchte. Für die Vorbehandlung der Fragmente wurde eine Tränkung in drei Arbeitsschritten (33 %, 66 %, 100 % Plex) bevorzugt. Bei Fragmenten die sehr empfindlich auf Feuchteschwankungen reagieren, konnte bei der Vorbehandlung das Ablösen von Qi-Lackschollen und Risse beobachtet werden. Dies geschah allerdings nur, wenn bei der dritten Imprägnierung die Plex Konzentration von 50 % oder 66 % auf 100 % erhöht wurde. Die Tränkung in nur einem Schritt mit 100 % Plex war ebenfalls nicht möglich. Auf einigen Teilen der empfindlichen Fragmente verblieb die Qi-Lackschicht bei Tränkung mit 100 % Plex auf der Terrakotta, während sich auf anderen Teilen einzelne Lackschollen aufrollten. Die Anwendung von nur 90 proz. Plex reduziert den Effekt des Aufrollens. Durch nur 80 proz. Plexlösung wird das Aufrollen vermieden und bereits aufgerollte Lackschollen legen sich wieder flach auf die Terrakotta.

Bereits mit Festigungsmittel getränkte Fragmente mußten in einem geschlossenen Behälter mit einer dicken aufliegenden, mit Festigungsmittel getränkten Kompresse gelagert werden. Die Verwendung einer dünnen Kompresse konnte zum Austrocknen des Fragments führen. Gute Resultate wurden durch die Kompresse: „tuo zhi yao mian“ (entfettete medizinische Baumwolle) der Firma: „jiao zuo di er wei sheng cai liao chang“ (Zweite Fabrik für Hygieneartikel der Stadt Jiaozuo) erhalten.

Durch den starken Luftstrom am Strahlenauslaß trocknete die Oberfläche der Fragmente schnell ab. So wurde es notwendig, auf die Fragmente kurz vor der Bestrahlung nochmals Festigungsmittel aufzutropfen oder aufzusprühen. Wurden die Fragmente mit einer Kunststoffolie abgedeckt, so konnte ein Austrocknen verhindert werden. Allerdings erhitze sich das Fragment dadurch stärker, was zu negativen Ergebnissen führte, siehe F006/99.

Nach der Elektronenstrahlhärtung wurde überflüssiges und auf der Fragment-Oberfläche nicht auspolymerisiertes Festigungsmittel mit einem saugfähigen, nichtfusselnden Tuch aufgesaugt. Bei diesem Tuch handelt es sich um: „han xing gao ji wei sheng zhi“ (Hanxing Qualitätstoilettenpapier) der Firma: „han xing shi ye you xian gong si“ (Hanxing GmbH). Durch die Elektronenstrahlhärtung wurde bei allen neun Fragmenten der Qi-Lack und die aufliegende Pigmentschicht gefestigt und auf die unterliegende Terrakotta fixiert. Die gefestigten Fragmente wurden anschließend bei den in Lintong herrschenden Umgebungsbedingungen gelagert. Nach dem Austrocknen der Fragmente sollte durch die Verwendung von geschlossenen Behältern vermieden werden, daß die zum Teil sehr staubige Luft an die Fragmente gelangt. Nach Möglichkeit sollten die behandelten Fragmente nicht starken Feuchtewechseln ausgesetzt werden.

#### **3.3.4.4 Ausführliche Beschreibung der Fragmente und deren Behandlung**

Fragment F001/99:

(rotbraunes Gewandteil, siehe Abbildung 44)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Komresse: 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; Plex 100 %, 1 Tag.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 28.05.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy.

*Ziel des Versuches:* Vergleich der Behandlungsmethode (1 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy) mit einer alternativen Elektronenstrahlbehandlung in zwei Schritten (1 MeV, 4.2 mA, 2 x 50 kGy, Fragment F007/99).

*Ergebnis:* Beide Methoden zeigten identische Resultate, wobei die Methode mit nur einmaliger Bestrahlung bevorzugt wurde. Die Farbschicht wurde gefestigt. Während des dritten Tränkungsschrittes (66 % auf 100 % Plex) bildeten sich Risse in der Qi-Lackschicht. Durch die Elektronenstrahlbehandlung traten keine zusätzlichen Risse oder Glanzflecken auf.

Fragment F002/99:

(rotbraunes Gewandteil, siehe Abbildung 45)

*Vorbehandlung:* Tränkung des ungereinigten Fragments und der aufliegenden Erde mit Plex 50 % für einen Tag. Anschließend fünftägige Tränkung mit auf Japanpapier aufliegender

Kompresse mit Plex 100%. Reinigung außerhalb der Klimakammer und zweitägige Tränkung mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse mit Plex 100%.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 20.05.1999 mit: 1 MeV, 4.2 mA und 2 x 45 kGy.

*Ziel des Versuches:* Erste Elektronenstrahl-Behandlung eines originalen Fragments in Lintong. Erleichterung der Vorbehandlung: Es sollte gezeigt werden, daß die mechanische Reinigung auch außerhalb einer Klimakammer möglich ist.

*Ergebnis:* Die Reinigung außerhalb einer Kammer mit kontrollierter Luftfeuchte war möglich, wenn das Fragment mit einem bestimmten Prozentsatz eines bei Zimmertemperatur nicht-flüchtigen Festigungsmittels (Siedepunkt von Plex: 250 °C) vorbehandelt wurde. Während der mechanischen Reinigung wurde Plex 100 % auf das Fragment aufgetropft, wobei eine Bewegung von Qi-Lackschollen und Risse beobachtet wurden. Durch Auftropfen von Plex 50 % schließen sich innerhalb von zwei Stunden die Risse wieder reversibel. Nach der Elektronenstrahl-Härtung wurden noch weitere Risse sichtbar. Die Kanten einiger Lackschollen hoben sich von der Terrakotta ab. Auch eine Woche nach der Bestrahlung waren nicht alle Lackschollen ausreichend gefestigt, das Plex hat eine gelartige Konsistenz. Durch zu gründliches Abtupfen des klebrigen Plex-Filmes nach der Elektronen-Bestrahlung wurde auch Festigungsmittel aus Rändern und Vertiefungen herausgedrückt und fehlte so zur Fixierung. Dadurch entstanden überstehende Ränder, die nachfolgend leicht ausbrechen konnten. Die Dosis bei 4.2 mA und 1 MV war in diesem ersten Experiment zu niedrig. Alle verbliebenden Fragmente wurden unter anderen Bedingungen gefestigt, um einen größeren Härtegrad des Festigungsmittels zu erhalten. Zwei Wochen nach der Behandlung waren alle Schollen des Fragments F002/99 gefestigt, und es waren keine Glanzflecken zu sehen.

Fragment F003/99:

(rotbraunes Gewandteil und Ecke des Schuppenpanzers, siehe Abbildung 46)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse: 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; Plex 80 %, 1 Tag.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 04.06.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy.

*Ziel des Versuches:* Reduzierung der Rißbildung durch Erniedrigung der Plex-Konzentration von 100 % auf 80 % im dritten Tränkungsschritt.

*Ergebnis:* Die Farbschicht wurde gefestigt. Vor der Bestrahlung wurden keine Risse festgestellt. Direkt im Anschluß an die Bestrahlung waren einige Lackschollen am Rande des Fragments nicht ausreichend gefestigt. Dies führte später zu kleinen Rissen in den

Randbezirken der Lackoberfläche. An der Ecke des Schuppenpanzers standen die Ränder einiger Lackschollen auf. Im Vergleich zum Fragment F005/99 (90 % Plex) und zum Fragment F001/99 (100 % Plex) wurde die Rißbildung nahezu vollständig unterdrückt.

Fragment F004/99:

(rotbraunes Gewandteil, siehe Abbildung 47)

*Vorbehandlung:* Tränkung des ungereinigten Fragments und der aufliegenden Erde in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse: 1) PEG-200 30 %, 5 Tage; 2) PEG-200 60 %, 1 Tag; 3) Plex 50 %, 6 Tage; mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse; 4) Plex 66 %, 2 Tage; 5) Plex 100 %, 2 Tage.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 28.05.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy.

*Ziel des Versuches:* Herauszufinden, ob bereits mit PEG-200 vorbehandelte Fragmente sich trotzdem noch durch Plex und Behandlung mit Elektronenstrahlen festigen lassen.

*Vereinfachung der Vorbehandlung:* Es sollte gezeigt werden, daß die mechanische Reinigung auch außerhalb einer Klimakammer möglich ist.

*Ergebnis:* Die Farbschicht wurde gefestigt. Direkt nach der Bestrahlung schien die Oberfläche des Fragments einen speckigen Glanz zu haben. Nach dem Austrocknen des Fragments war jedoch kein Glanz mehr zu sehen. Unter dem Mikroskop ließen sich nur kleine Risse erkennen, die auf Schrumpfung zurückgeführt wurden. Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, bereits mit 60 % PEG-200 vorbehandelte Fragmente durch die Anwendung von Plex und Elektronenstrahlen zu festigen.

Fragment F005/99:

(rotbraunes Gewandteil, siehe Abbildung 48)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse: 1) PEG-200 30 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 90 %, 1 Tag.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 04.06.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA and 2 x 60 kGy.

*Ziel des Versuches:* Reduzierung der Rißbildung durch Erniedrigung der Plex-Konzentration von 100 % auf 90 % im dritten Tränkungsschritt. Reduzierung der Rißbildung durch Vorbehandlung mit 30 proz. PEG-200.

*Ergebnis:* Die Farbschicht wurde gefestigt. Schon vor der Bestrahlung waren Risse aufgrund von Dehydratisierung sichtbar. Für Fragmente, die äußerst sensibel auf Veränderung der

Luftfeuchte reagieren, ist die Plex-Konzentration von 90 % im letzten Schritt der Vorbehandlung zu hoch. In diesen Fällen wurden bessere Ergebnisse bei der Verwendung von 80 % Plex erhalten. PEG-200 wurde im ersten Schritt der Vorbehandlung angewendet, um zu prüfen, ob der gute Festigungserfolg bei Fragment F004/99 auf die Vorbehandlung mit PEG-200 zurückzuführen war. Jedoch zeigte die Behandlung mit PEG-200 30 % keinerlei Vorteile gegenüber der Behandlung mit Plex 33%. Nach der ersten Bestrahlung mit 1 x 60 kGy waren neue Risse sichtbar und einige Lackschollen waren nicht fixiert. Plex 90 % wurde deshalb auf die Oberfläche des Fragments getropft. Zusätzlich wurde die Transportkiste mit einer Hostaphan (Polyester) Folie bedeckt, um den starken Luftzug der Strahlauslaß-Kühlung abzuhalten. Während einer zweiten Bestrahlung bei 1 x 60 kGy wurde die Qi-Lackschicht mit den bereits vorhandenen Risse gefestigt. Auf der, dem Fragment zugewandten, Seite der Polyesterfolie wurde nach der Bestrahlung ein Niederschlag von kondensierter Flüssigkeit gefunden. Dies wurde als Zeichen dafür gewertet, daß zu viel Energie in das Fragment eingebracht wurde. Da das Fragment nicht mehr durch den Luftstrom gekühlt werden konnte, verdampfte Wasser und z. T. Plex. Auf dem gefestigten Fragment wurden keine Glanzflecken festgestellt.

Fragment F006/99:

(Teil des Schuppenpanzers mit einem roten Band und roten Knöpfen, siehe Abbildung 49)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse: 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 80 %, 1 Tag.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 04.06.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy.

*Ziel des Versuches:* Reduzierung der Ribbildung durch Erniedrigung der Plex-Konzentration von 100 % auf 80 % im dritten Tränkungsschritt. Vergleich mit Fragment F003/99, welches unter den selben Bedingungen gefestigt wurde.

*Ergebnis:* Das vorliegende Fragment ist in besonderem Maße empfindlich gegenüber Änderungen der Luftfeuchte. Schon unterhalb einer Luftfeuchte von 97 % beginnt die Ablösung von Lackschollen. Diese lassen sich durch Auftropfen von Wasser reversibel wieder auf die Terrakotta niederlegen. Vor der Elektronenstrahlhärtung waren keine Risse sichtbar. Es wurde etwas Plex 80 % auf die Oberfläche aufgebracht, um ein Austrocknen zu verhindern. Anschließend wurde die Transportkiste mit einer Polyesterfolie abgedeckt, um den starken Luftzug der Strahlauslaß-Kühlung abzuhalten. Nach der Elektronenbestrahlung war die Farbschicht gefestigt. Jedoch rollten sich die Lackschollen an den Kanten stark auf.

Ein Niederschlag des Festigungsmittels wurde auf der Abdeckfolie gefunden, was auf eine zu starke Erhitzung des Fragments hindeutete. Glanzflecken waren sichtbar, zudem zeigte dieses Fragment das schlechteste Festigungsergebnis von allen bisher durchgeführten Versuchen. Aufgrund von stark unterschiedlichen Eigenschaften und Verhalten gegenüber Änderungen der Luftfeuchte war ein Vergleich dieses Fragments mit dem Fragment F003/99 leider unmöglich.

Fragment F007/99:

(rotbraunes Gewandteil und Teil des Schuppenpanzers mit einem roten Band und roten Knöpfen, siehe Abbildung 50)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse: 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 28.05.1999 mit: 1 MeV, 4.2 mA und 2 x 50 kGy.

*Ziel des Versuches:* Vergleich der Behandlungsmethode (1 MeV, 4.2 mA, 2 x 50 kGy) mit einer alternativen Elektronenstrahlbehandlung in nur einem Schritt (1 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy, Fragment F001/99)

*Ergebnis:* Die Farbschicht wurde gefestigt. Beide Methoden zeigten identische Resultate, wobei aufgrund der apparativen Einschränkungen des ELV-8 die einmalige Bestrahlung bevorzugt wurde. Auf dem Fragment wurden kleine Glanzflecken bemerkt.

Fragment F008/99:

(rotbraunes Gewandteil, siehe Abbildung 51)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Tränkung in mehreren Schritten mit auf Japanpapier aufliegender Kompresse: 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 28.05.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy.

*Ziel des Versuches:* Überprüfung, ob die Resultate der Behandlung von Fragment F001/99 reproduzierbar waren.

*Ergebnis:* Die Farbschicht wurde gefestigt. Kleine Risse wurden aufgrund von Schrumpfung durch Wasserverlust beobachtet. Die verwendete Plex Konzentration von 100 % war zu hoch.

Fragment F005/98:

(vier hautfarbene (Inkarnat mit den Farben pink und weiß) Fingerglieder einer Hand, siehe Abbildung 52 und Abbildung 53)

*Vorbehandlung:* mechanische Reinigung des Fragments, Auftropfen und Aufsprühen von Festigungsmittel auf die Oberfläche: 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.

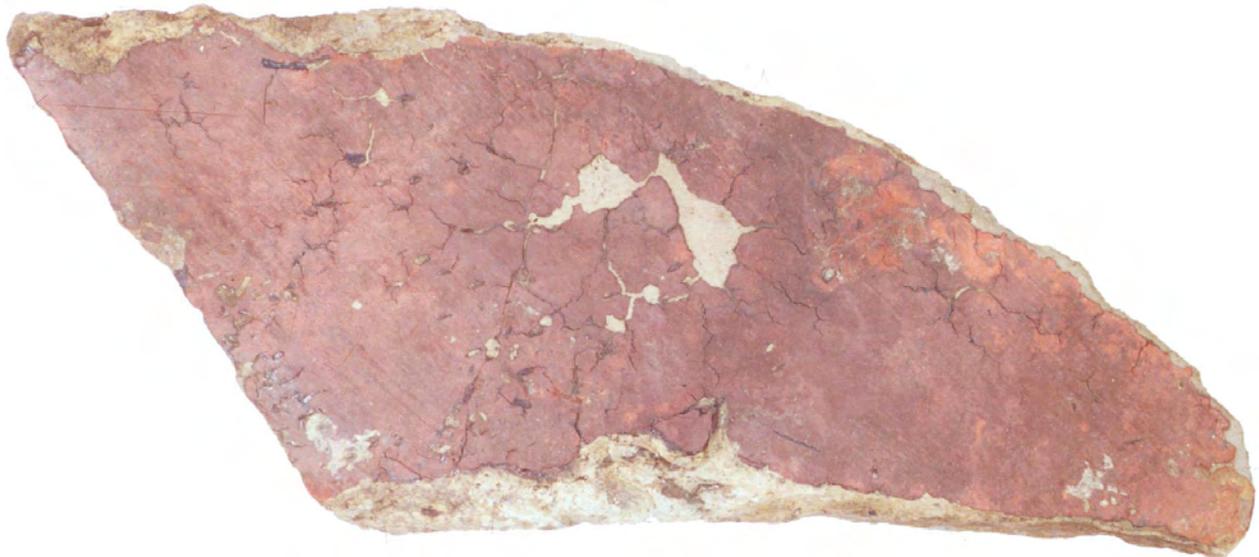
*Elektronenstrahl-Behandlung:* am 04.06.1999 mit: 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy von vier unterschiedlichen Seiten.

*Ziel des Versuches:* Es sollte der Nachweis geführt werden, daß auch die dicken Inkarnatschichten der Tonarmee mit der Methode der Elektronenstrahlhärtung gefestigt werden können. Zusätzlich sollte geklärt werden, ob Fragmente die auf mehr als einer Seite polychrom gefaßt sind, erfolgreich gefestigt werden können.

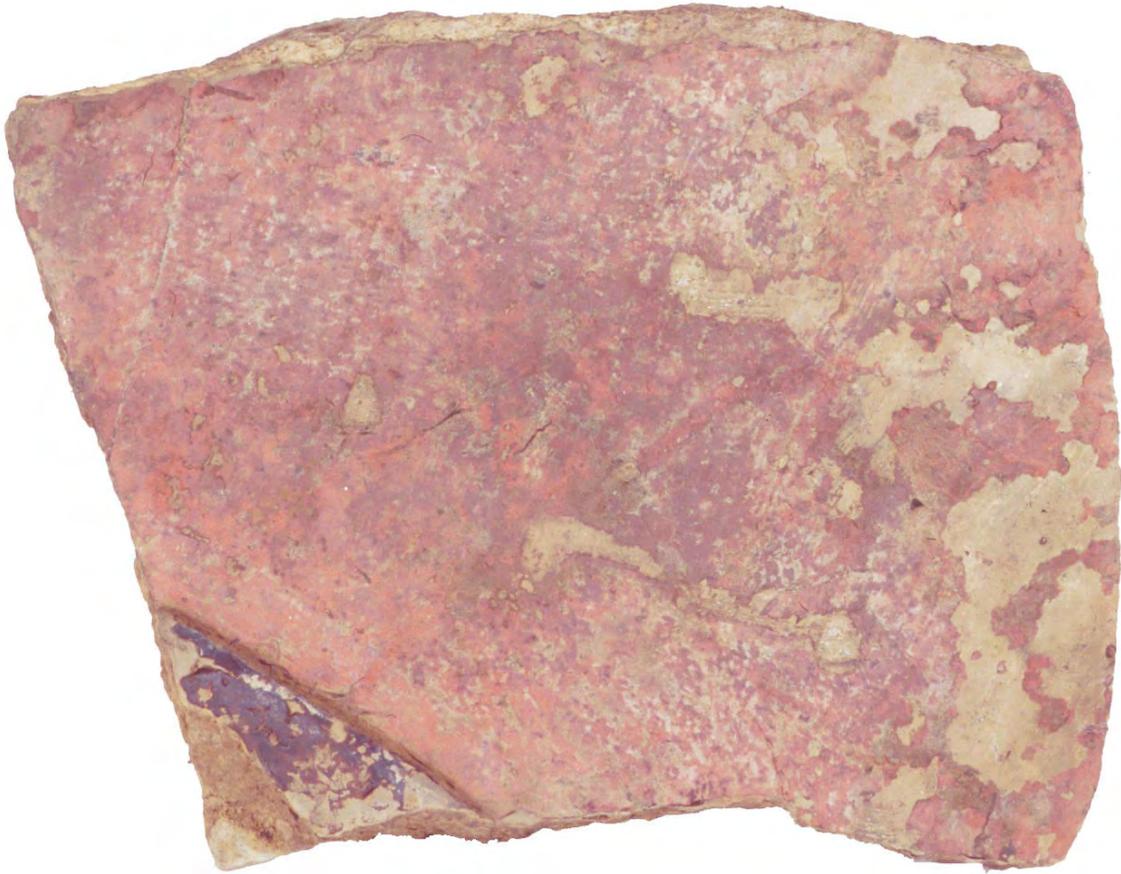
*Ergebnis:* Die Farbschicht wurde gefestigt. Vor der Festigung gab es gravierende Probleme, das gereinigte Fragment anzufassen und es mit dem Festigungsmittel zu tränken. Die polychrome Pigmentschicht ist mindestens 0.5 mm dick und im feuchten Zustand extrem weich. Das Anfassen, die Aufbringung von Kompressen oder das Eintauchen des vor zwei Jahren ausgegrabenen Fragments in das Festigungsmittel führte sukzessive zum Verlust der Pigmentschicht. Im Vergleich zu kürzlich ausgegrabenen und mit PEG-200 und dem Festigungsmittel Polyurethandispersion gefestigten Fragmenten waren die Ergebnisse für das Fragment F005/98 aufgrund der Vorbehandlung etwas weniger positiv. Jedoch ist es fraglich, ob sich das Verhalten von frisch ausgegrabenen Stücken mit dem Verhalten von bereits vor Jahren ausgegrabenen Stücken vergleichen läßt. Es ist dringend notwendig, die Vorbehandlung mit Festigungsmitteln von Fragmenten mit Inkarnatfassung zu verbessern. Nach der Elektronenstrahlhärtung waren die dicke polychrome Pigmentschicht sowie die beiden darunterliegenden Qi-Lackschichten des zweischichtigen Lackaufbaus gefestigt und fest mit der Terrakotta verbunden. Das Fragment konnte nun einfach gehandhabt werden für eine Lagerung oder Ausstellung. Die zuerst weiche Farbschicht mit ungebundenen Pigmenten war nach der Behandlung durch und durch hart. Das Fragment konnte nach der ersten Bestrahlung auf die gerade erst gefestigte Seite gelegt werden, um die anderen Seiten ebenfalls durch Elektronenstrahlen zu härten. Die mehrfache Bestrahlung von verschiedenen Seiten des Fragments zur Festigung ist unproblematisch durchzuführen.



**Abbildung 44. Gefestigtes Fragment F001/99**



**Abbildung 45. Gefestigtes Fragment F002/99**



**Abbildung 46. Gefestigtes Fragment F003/99**



**Abbildung 47. Gefestigtes Fragment F004/99**



**Abbildung 48. Gefestigtes Fragment F005/99**



**Abbildung 49. Gefestigtes Fragment F006/99**



**Abbildung 50. Gefestigtes Fragment F007/99**



**Abbildung 51. Gefestigtes Fragment F008/99**



**Abbildung 52. Gefestigtes Fragment F005/98 von oben**



**Abbildung 53. Gefestigtes Fragment F005/98 von vorne**

Fragment	F001/99	F002/99	F003/99	F004/99	F005/99	F006/99	F007/99	F008/99	F005/98
<b>Beschreibung</b>	Gewand	Gewand	Gewand / Panzer	Gewand	Gewand	Panzer	Gewand / Panzer	Gewand	Vier Finger
<b>Farben</b>	Rotbraun	Inkarnat							
<b>Vorbehandlung</b>	Reinigung		Reinigung		Reinigung	Reinigung	Reinigung	Reinigung	Reinigung
<b>1. Schritt</b>	33 % Plex	50 % Plex	33 % Plex	PEG 30 %	PEG 30 %	33 % Plex	33 % Plex	33 % Plex	33 % Plex
<b>2. Schritt</b>	66 % Plex	100 % Plex	66 % Plex	PEG 60 %	66 % Plex				
<b>3. Schritt</b>	100 % Plex	Reinigung	80 % Plex	50 % Plex	90 % Plex	80 % Plex	100 % Plex	100 % Plex	100 % Plex
<b>4. Schritt</b>		100 % Plex		Reinigung					
<b>5. Schritt</b>				66 % Plex					
<b>6. Schritt</b>				100 % Plex					
<b>Elektronenstrahlbehandlung</b>	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 4.2 mA 2 x 45 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 2 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 4.2 mA 2 x 50 kGy	1 MeV 2.0 mA 1 x 60 kGy	1 MeV 2.0 mA 4 x 60 kGy
<b>Datum:</b>	28.05.99	20.05.99	04.06.99	28.05.99	04.06.99	04.06.99	28.05.99	28.05.99	04.06.99
<b>Fassung gefestigt:</b>	Ja								
<b>Dosis:</b>	OK	Zu gering	OK						
<b>Risse:</b>	Ja	Ja	Sehr klein	Klein	Ja	Ja	Ja	Klein	Nein
<b>Glänzende Stellen:</b>	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja, auf der Handfläche

**Tabelle 12. Übersicht der in Lintong gefestigten Originalfragmente**

In Tabelle 12 sind die Bedingungen, unter denen die Originalfragmente in Lintong behandelt wurden, ebenso wie die Beurteilung des Festigungserfolges detailliert zusammengestellt.

Weitere Forschungsergebnisse umfassen:

Der Vergleich der Behandlungsmethode (1 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy) mit der alternativen Zwei-Schritt-Methode (1 MeV, 4.2 mA, 2 x 50 kGy) lieferte identische Ergebnisse. Die Behandlung in einem Schritt wurde aufgrund der apparativen Einschränkungen des ELV-8 jedoch bevorzugt. Es konnte gezeigt werden, daß es möglich war, die Originalfragmente auch außerhalb einer Klimakammer mechanisch zu reinigen, wenn sie mit einem gewissen Anteil (> 50 %) eines nicht flüchtigen Festigungsmittel (Plex, Sdp. 250 °C) getränkt waren. Die Bildung von Schrumpfrissen konnte verringert werden, in dem die Plex-Konzentration im dritten Schritt der Tränkung von 100 % auf 80 % reduziert wurde. In einem Versuch konnte die Rißbildung nahezu vollständig verhindert werden. Es ist nicht möglich, die Rißbildung durch eine Tränkung mit PEG-200 30 % im ersten Behandlungsschritt zu unterdrücken. Fragmente, die bereits mit PEG-200 behandelt wurden, konnten trotz dieser Behandlung mit Plex und Elektronen-Bestrahlung gefestigt werden. Bruchstücke mit Inkarnatfassung auf einer dicken Qi-Lackschicht können durch Behandlung mit Elektronenstrahlen gefestigt werden. Auch Fragmente, die auf mehr als einer Seite polychrom

gefaßt sind, können mit gutem Ergebnis gefestigt werden. Die mehrfache Bestrahlung von verschiedenen Seiten des Fragments stellt kein Problem dar.

Nach einem Jahr Lagerung in Lintong sind die neun im Jahre 1999 mit Plex und Elektronenstrahlen gefestigten Fragmente unverändert. Die Fragmente werden unklimatisiert jedoch belüftet aufbewahrt und sind deshalb starken Schwankungen der Temperatur (-4 °C - +30 °C) und Luftfeuchte (32 % - 90 % r. F.) ausgesetzt. Die in Lintong gefestigten Fragmente sind mit genügend hoher Energiedosis gefestigt. Deshalb wurden bei diesen Fragmenten, im Gegensatz zu den in Dresden gefestigten Fragmenten, keine neu entstandenen Glanzflecken und kein craqueléartiges Rißmuster auf der Qi-Lackoberfläche gefunden.

### **3.3.4.5 Elektronenstrahlfestigung in Lintong - ein Ausblick**

Wie der Direktor des Museums der Terrakotta-Armee Herr Wu Yongqi im Juni 1999 mitteilte, besteht die Absicht, mittelfristig eine Abteilung für Elektronenstrahlhärtung am Museum aufzubauen. Dies schließt die Anschaffung einer Elektronenstrahlapparatur samt passendem Transportmechanismus ein. Es wird angenommen, daß diese Anlage als kostengünstige und rentable Möglichkeit zur Behandlung von archäologischen Objekten genutzt wird. Die Provinz Shaanxi, in der sich das Museum befindet, ist reich an Kunstschatzen aus vielen chinesischen Dynastien. Es kann damit gerechnet werden, daß dort auch in Zukunft eine große Anzahl von Funden ausgegraben wird. Erst im Juni 1999 wurde eine große Grube mit Tänzerfiguren entdeckt, die den gleichen Aufbau der polychromen Lackschicht auf Qi-Lack besitzt wie die Tonarmee. Es wurde von Ingo Rogner vorgeschlagen, kurz- bis mittelfristig weiterführende Untersuchungen am Xi'an Radiation Research Center am ELV-8 Beschleuniger durchzuführen, bevor eine Entscheidung zur Investition gefällt wird. Wichtig sind außerdem Untersuchungen zur Beständigkeit und Alterung der gefestigten Fragmente. Auch ist die Anwendung von Elektronenstrahlen für spezielle Problemstellungen vorbehalten, da nur eine geringe Eindringtiefe in das Material erzielt werden kann. Obwohl die emittierte Röntgenstrahlung auch zur Desinfizierung von Schimmel und Insekten eingesetzt werden kann, ist jede weiterführende Verwendung im vornherein durch Versuche genau auf mögliche Schäden zu untersuchen.

### **3.4 Untersuchungen zum Festigungsmittel Plex 6803-1**

#### **3.4.1 Untersuchungen zum Polymerisationsgrad des Festigungsmittels**

##### **3.4.1.1 Variation der Bestrahlungsbedingungen zur Erzielung einer optimalen Härtung**

Eine Vielzahl von Experimenten wurde durchgeführt, um die optimalen Bedingungen für die Festigung der Polychromie zu finden. Dafür wurden in Lintong Wägegläschen mit Schliffverschluß jeweils mit der gleichen Menge (3 ml) Festigungsmittel befüllt. Das Plex wurden anschließend mit unterschiedlichen Werten für Strahlstrom und Vorschubgeschwindigkeit gehärtet, um den Einfluß dieser Meßgrößen zu verifizieren. Durch die verschiedenen Kombinationen ergaben sich Probenkörper, die eine unterschiedliche Strahlendosis erhielten, und auch Probenkörper, die bei gleicher Dosis eine unterschiedliche Härte aufwiesen. Die Proben wurden auf eine Unterlage gestellt, um bei der Bestrahlung so nah als möglich am Strahlaustrittsfenster zu sein. Dadurch wurde die Intensität der Elektronenstrahlen erhöht. Bei leichten Proben war eine Fixierung notwendig, damit sie nicht durch den Luftstrom für das Strahlaustrittsfenster fortgeblasen wurden.

In einer vorausgegangenen Testreihe in Dresden wurde eine optimale Festigung bei 1.0 MeV, 4.2 mA und 3 x 20 kGy erzielt. Deshalb wurde zum Vergleich auch in Lintong eine Versuchsreihe mit 4.2 mA Strahlstrom durchgeführt. Da bei einem niedrigeren Strahlstrom eine vergleichbare Härte schon bei einer niedrigeren Strahlendosis erhalten wird, siehe Kapitel: 3.4.1.2.1 *Variation des Strahlstroms*, wurde die für den Beschleuniger ELV-8 niedrigste Strahlstrom von 2.0 mA gewählt. Bei allen Experimenten wurde die Beschleunigungsspannung bei konstant 1.0 MV gehalten. Damit konnte sichergestellt werden, daß die Elektronen ausreichend kinetische Energie besitzen, um sowohl die Pigment- als auch die Lackschicht zu durchdringen. Ein höherer Wert für die Beschleunigungsspannung war nicht erforderlich und hätte zu einer stärkeren Erhitzung des Fragments geführt.

Für 2.0 mA und 4.2 mA wurde die zum Härten notwendige Gesamtdosis in einem, zwei und drei Bestrahlungsschritten angewendet, um mögliche Unterschiede im Polymerisationsgrad festzustellen. In Dresden wurde als optimale Strahlendosis 60 kGy bei 4.2 mA festgelegt. In Lintong wurden 90 kGy bei 4.2 mA und 50 kGy bei 2.0 mA als ideale Dosis ermittelt. Nach der Behandlung des Fragments F002/99 bei 1 MeV, 4.2 mA and 2 x 45 mA wurde festgestellt, daß die Härtung am Originalfragment noch unzureichend war. Für eine

verbesserte Härtung wurde die optimale Dosis erhöht auf 1 MeV, 4.2 mA und 2 x 50 kGy beziehungsweise 1 MeV, 2.0 mA and 1 x 60 kGy. Eine weitere Erhöhung der Strahlendosis erschien ungeeignet, da sich ansonsten auf der Oberfläche kein klebriger Film bildet, sondern Glanzflecken entstehen. Der klebrige Film ermöglicht es jedoch, nach dem Abtupfen, eine matte Oberfläche zu erhalten.

Eine Übersicht über die durchgeführten Meßreihen bei 4.2 mA Strahlstrom ist in Tabelle 13 zu sehen.

Elektronenstrahlhärtung mit folgenden Werten:	Vorschubgeschwindigkeit	CV-Wert	wahrer, gemessener CV-Wert	Plex 6803-1 gehärtet in LINTONG	Plex 6803-1 gehärtet in DRESDEN
	[m /min]	[m /min]	[m /min]	Probeneigenschaft:	Probeneigenschaft:
60 kGy, 4.2 mA	0.54	1.20	1.21	hochviskos	durchgehärtet
70 kGy, 4.2 mA	0.47	1.04		halbfest	durchgehärtet
80 kGy, 4.2 mA	0.41	0.92	0.94	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	durchgehärtet
90 kGy, 4.2 mA	0.37	0.82	0.79	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
100 kGy, 4.2 mA	0.33	0.74	0.73	härter mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
110 kGy, 4.2 mA	0.30	0.65		härter, keine Filmbildung	
120 kGy, 4.2 mA	0.28	0.56	0.52	härter, keine Filmbildung	
130 kGy, 4.2 mA	0.26	0.48		härter, keine Filmbildung, Probe ist warm!	
2 x 20 kGy, 4.2 mA					flüssig
3 x 20 kGy, 4.2 mA					durchgehärtet
4 x 20 kGy, 4.2 mA					durchgehärtet
20 kGy + 40 kGy, 4.2 mA					durchgehärtet
2 x 45 kGy, 4.2 mA	0.71	1.57	1.56	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
3 x 30 kGy, 4.2 mA	1.02	2.26	2.29	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	

**Tabelle 13. Festigungsexperimente mit Plex bei 1 MeV und 4.2 mA Strahlstrom**

Die bei einem Strahlstrom von 2.0 mA erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Elektronenstrahlhärtung mit folgenden Werten:	Vorschubgeschwindigkeit	CV-Wert	wahrer, gemessener CV-Wert	Plex 6803-1 gehärtet in LINTONG	Plex 6803-1 gehärtet in DRESDEN
	[m /min]	[m /min]	[m /min]	Probeneigenschaft:	Probeneigenschaft:
30 kGy, 2.0 mA	0.49	1.08	1.07	flüssig	
40 kGy, 2.0 mA	0.37	0.83	0.79	halbfest	
50 kGy, 2.0 mA	0.31	0.68	0.67	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
60 kGy, 2.0 mA	0.26	0.57	0.52	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
60 kGy, 2.4 mA					hart, das Monomer ist z. T. verdampft
2 x 25 kGy, 2.0 mA	0.57	1.26	1.22	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
3 x 17 kGy, 2.0 mA	0.78	1.74	1.70	hart mit einem klebrigen Film auf der Oberfläche	
260 kGy, 2.0 mA	0.06	0.14	0.099	sehr hart, die Probe ist sehr heiß	

**Tabelle 14. Festigungsexperimente mit Plex bei 1 MeV und 2.0 mA Strahlstrom**

Die Härte des gefestigten Plex wurde bestimmt, indem mit einem Spatel über die Probenoberfläche gestrichen wurde. Eine quantitative Härtebestimmung erfolgte durch Infrarot Spektroskopie. Der einfache und schnell durchzuführende Härtevergleich durch Spatelstrich ermöglicht eine erste Beurteilung direkt vor Ort. Zudem kann durch IR-Spektroskopie nur eine Abnahme der C=C Doppelbindungen oder die Bildung neuer Gruppen aus den Monomeren nachgewiesen werden. Bei der Bestrahlung mit einer größeren Strahlendosis erfolgt nach der Polymerisation aller Monomeren die Quervernetzung von Polymerketten. Diese weitere Zunahme der Härte durch Quervernetzung kann nicht durch IR-Spektroskopie, aber durch die Spatelstrich-Methode nachgewiesen werden. Andere Methoden, um die Härte von gefestigten Filmen festzustellen, umfassen: finger tip test, solvent rub test, pencil hardness und den Sutherland rub test [68].

### **3.4.1.2 IR-Untersuchungen zum Polymerisationsgrad bei reinem Festigungsmittel**

Die physikalisch-chemische Methode der FT-IR-Spektroskopie ermöglicht eine quantitative Messung der relativen Polymerlänge und somit der relativen Härte von gefestigten Plex-Proben. Mit Hilfe einer weiteren Methode sollte die absolute Länge der Polymerketten und die Verteilung der Kettenlängen nach dem Elektronenstrahl-Härten bestimmt werden. Laserdesorptions Massen Spektroskopie (LD-MS) ist dafür gut geeignet.

#### **Versuche in Dresden:**

Um eine optimale Bestrahlungsbedingung zu finden, wurde eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt. Dafür wurden gleiche Mengen verschiedener Monomere in Rollrandgläsern (Füllhöhe 2 mm) unter verschiedenen Bedingungen ein- oder mehrmals bestrahlt. Dabei wurde die Beschleunigungsspannung konstant bei 1 MeV gehalten. Plex 6803-1 ließ sich in Versuchen leichter polymerisieren als reines HEMA, da es ca. 15 % an Quervernetzern enthält. Deshalb wurde Plex in weiteren Versuchen dem HEMA vorgezogen und als Festigungsmittel für die Tonarmee eingesetzt. Der Härtegrad von gefestigtem Plex wurde durch quantitative IR-Spektroskopie mit einem Perkin-Elmer IR-1420 FT-IR-Spektrometer, bei konstanten Geräteeinstellungen, bestimmt. Einige Proben wurden in einer Argon-Schutzgas Atmosphäre gehärtet, um Sauerstoff als Polymerisationsinhibitor auszuschließen. Dadurch wurde die niedrigste zur Härtung von Plex notwendige Dosis von 60 kGy bei Umgebungsbedingungen durch die Verwendung des Schutzgases nur um 10 kGy (~17 %) auf 50 kGy gesenkt. Jedoch führt der Ausschluß von Sauerstoff zur Bildung einer festen und glänzenden Oberfläche, weshalb das Bedecken der Oberfläche mit Stickstoff oder Argon (engl. nitrogen blanketing) nicht empfohlen wird.

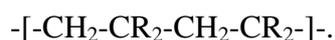
#### **Versuche in Lintong:**

Gleiche Mengen (3 ml) des Festigungsmittels wurden in Wägegläschen mit Schliffverschluß eingefüllt und anschließend unter Variierung verschiedener Parameter gehärtet. Die gefestigten Proben wurden im Mai 1999 zusammen mit Frau Fan Juan am Technischen Zentrum für Archäologie in Xi'an mit einem BIO-RAD FT-IR-Spektrometer FTS 165, bei ebenfalls konstanten Geräteeinstellungen, untersucht.

Die IR-Spektroskopie wird für gewöhnlich zur Identifikation von Substanzen genutzt, sie kann aber auch für die Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren und für quantitative Messungen verwendet werden. Unter optimalen Bedingungen werden bei quantitativen Messungen Werte mit einer relativen Standardabweichung von  $s \geq 0.15 \%$  erhalten. Für Proben, die als KBr Preßling gemessen werden, liegt die Standardabweichung im Bereich weniger Prozente. Der Polymerisationsgrad des elektronenstrahlgehärteten Plex läßt sich durch eine quantitative Messung bestimmen. Während der Strahlenhärtung wird die C=C Bindung der Monomere bei der Bildung des Polymers gespalten. Der Abfall der Absorptionsbande der C=C Valenzschwingung ( $1637 \text{ cm}^{-1}$ ) oder der C=C Deformationsschwingung ( $816 \text{ cm}^{-1}$ ) wird als Maß für den relativen Polymerisationsgrad angesehen [68].

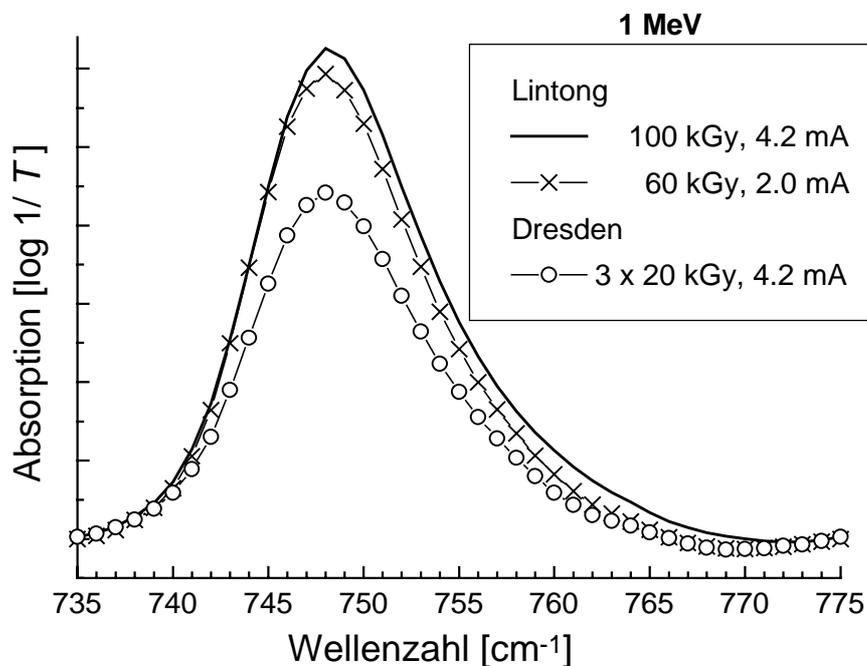
Für die vorliegenden Experimente wurden Proben mit flüssiger, viskoser, gummiartiger und steinharter Konsistenz gemessen. Anstatt die Abnahme eines Absorptionsmaximums als Maß für den Polymerisationsgrad zu wählen, wurde bevorzugt, einen Peak in Betracht zu ziehen, der zum Polymerisationsgrad linear proportional war. Aus der Abnahme des C=C Peaks ließ sich nur schließen, daß das Monomer durch die Elektronenstrahlung verbraucht wurde. Solches kann außer durch die Polymerisationsreaktion auch durch Addition von Wasser oder durch Nebenreaktionen geschehen.

Bei der Polymerisation von Plex entstehen Ketten mit folgendem Aufbau:



Die neuentstandene Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ) wurde bei  $748.5 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen und ihr Peakintegral war proportional zum Polymerisationsgrad. Je länger die Polymerkette, um so mehr Methylengruppen wurden gebildet, und desto höher war die Absorption der  $\text{CH}_2$  Schaukelschwingung (engl. rocking vibration) bei der betrachteten Wellenzahl. Nach ausführlicher Untersuchung wurden die IR-Spektren auf die  $-\text{CH}_2\text{-H}$  Valenz-Schwingung bei  $2957 \text{ cm}^{-1}$  normiert (Die Methylgruppe bleibt im Verlaufe der Reaktion unverändert). Anschließend wurde die Basislinie korrigiert und die Absorption bei der Wellenzahl  $780 \text{ cm}^{-1}$  auf Null gesetzt. Der Peak bei  $748.5 \text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund des Christiansen Effektes asymmetrisch. Dieser Effekt tritt auf, wenn der Unterschied im Brechungsindex zwischen dem Analyt (Plex) und der Matrix (KBr) sehr groß ist oder der Analyt eine beträchtliche Korngröße besitzt. Durch gründliches Vermahlen der Probensubstanz in der Matrix läßt sich der Effekt minimieren. Die quantitative Auswertung der IR-Spektren der in Lintong durchgeführten Versuche erwies sich als schwierig. Aufgrund der weiten

Korngrößenverteilung des Analyten ist die Streuung der IR-Strahlung nicht gut reproduzierbar. Außerdem handelt es sich bei der Mischung von Analyt mit Matrix in diesem Fall nicht um eine ideale Lösung. Bei der Streuung der IR-Strahlung an den Analytpartikeln handelt es sich um Rayleigh Streuung. Diese tritt auf, wenn die Größe der Streuzentren klein verglichen mit der Wellenlänge der Strahlung ist. Die Wellenlänge wird bei der Rayleigh Streuung nicht verändert, jedoch hängt die Intensität der Streuung direkt proportional von  $1/\lambda^4$  (Tyndall Effekt) ab. Der Einfluß der Streuung reduziert sich deshalb bei großen Wellenlängen (kleineren Wellenzahlen). Auch deshalb ist es von Vorteil, für die Bestimmung des Polymerisationsgrades, anstatt der C=C Valenzschwingung bei  $1637\text{ cm}^{-1}$ , den Absorptionspeak bei  $748.5\text{ cm}^{-1}$  (rund 96 % weniger Streuung) zu verwenden.



**Abbildung 54. Elektronenstrahlhärtung von Plex, Vergleich des Polymerisationsgrades der zur Festigung der originalen Fragmente verwendeten Bedingungen**

Die Experimente in Lintong zeigten, daß Proben, die bei 4.2 mA, 1 MeV, 100 kGy behandelt wurden, nur zu einem geringen Teil härter waren als Proben, die bei 2.0 mA, 1 MeV, 60 kGy bestrahlt wurden. Aus diesem Grund sowie der Notwendigkeit der Härtung der Fragmente in nur einem Bestrahlungsschritt folgte die Bevorzugung der Methode mit der niedrigeren Energiedosis von nur 60 kGy. Der Vergleich des relativen Polymerisationsgrades der Proben aus Dresden mit denen aus Lintong zeigt, daß die Plex-Proben aus Dresden einen niedrigeren

Polymerisationsgrad aufweisen. Die in Abbildung 69 gezeigten DSC-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der IR-Analyse. Wie in Abbildung 54 gezeigt wird, haben die beiden Proben aus Lintong eine nahezu vergleichbare Härte. Dies wurde bereits durch die im vorigen Kapitel erwähnte Spatelstrich-Methode festgestellt. Die einfache und schnelle Spatelstrich-Methode zur Bestimmung der Härte ist sehr nützlich, zum Abschätzen des Härtungserfolges vor Ort.

### 3.4.1.2.1 Variation des Strahlstroms

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei einer konstanten Elektronenenergie von 1 MeV der Einfluß des Strahlstroms auf die Härtung untersucht. Wird bei den Experimenten der Strahlstrom reduziert, treffen weniger Elektronen auf die mit Monomer getränkte Probe auf. Je geringer die Anzahl der Elektronen, die den Start einer Kettenreaktion auslösen, um so länger können die Polymerketten wachsen. Dies bedeutet die Bildung von länger-kettigen Polymeren und damit einer stärkeren Absorption der CH<sub>2</sub> rocking Schwingung bei niedrigerem Strahlstrom. Abbildung 55 zeigt die Spektren von Proben, die bei einem Strahlstrom von 0.6 mA, 2.4 mA oder 4.2 mA gefestigt wurden.

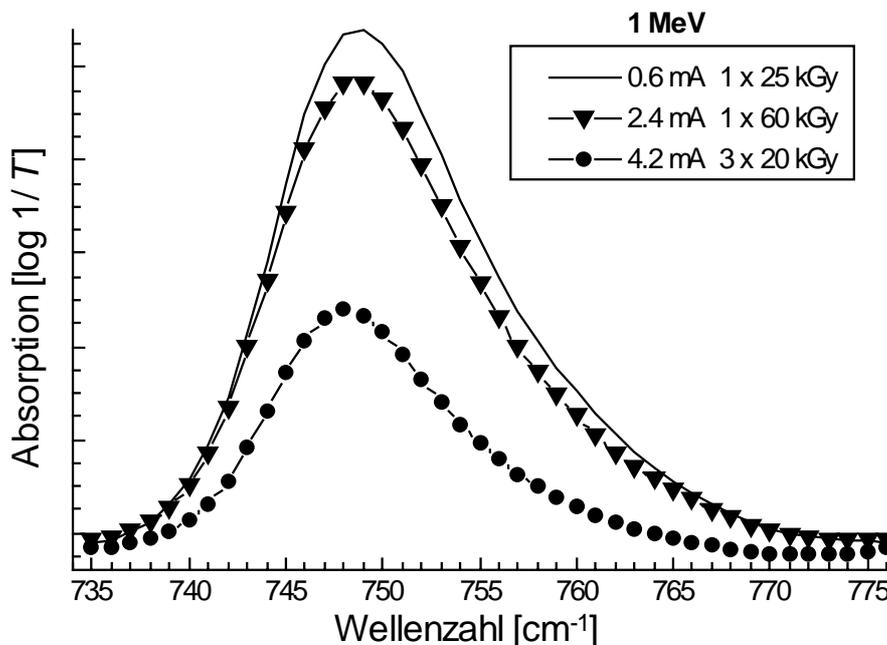


Abbildung 55. Elektronenstrahlhärtung von Plex bei 1 MeV mit unterschiedlichem Strahlstrom von 0.6 mA, 2.4 mA und 4.2 mA

Zum Vergleich und als Maßstab für die Auswertung wurde die Härtung bei 4.2 mA mit der Gesamtdosis von 60 kGy herangezogen. Bei 2.4 mA führte in Dresden eine Strahlendosis von 60 kGy zu einer Verfestigung des Plex und einem höheren Polymerisationsgrad als bei 4.2 mA. Allerdings verdampfte dabei zum Teil auch das Monomer. Daraus wurde geschlossen, daß hierbei zu viel Energie in einem Schritt zugeführt wurde. Um eine vergleichbare Härtung des Festigungsmittels bei niedrigerem Strahlstrom zu erreichen, muß die Gesamtdosis ebenfalls verringert werden. Deshalb wurde die Strahlendosis für 0.6 mA Strahlstrom von 60 kGy auf 25 kGy reduziert. Bei 0.6 mA Strahlstrom wurde die geringere Dosis von 25 kGy in einem Schritt aufgebracht, wodurch Plex zu einem sehr harten Feststoff mit dem höchsten relativen Polymerisationsgrad polymerisiert wurde. Das Fragment 006/98 wurde unter diesen Bedingungen behandelt.

### 3.4.1.2.2 Variation der Energiedosis bei 4.2 mA

Bei konstanten Werten für die Elektronenenergie (1 MeV) und den Strahlstrom (4.2 mA) wurden in Dresden und in Lintong Plex-Proben in einem Schritt durch Bestrahlung mit Elektronen durch unterschiedliche Energiedosen polymerisiert. Dabei tritt erst ab einer Strahlendosis von 60 kGy eine Verfestigung ein, siehe Kapitel: 3.4.1.1 *Variation der Bestrahlungsbedingungen zur Erzielung einer optimalen Härtung.*

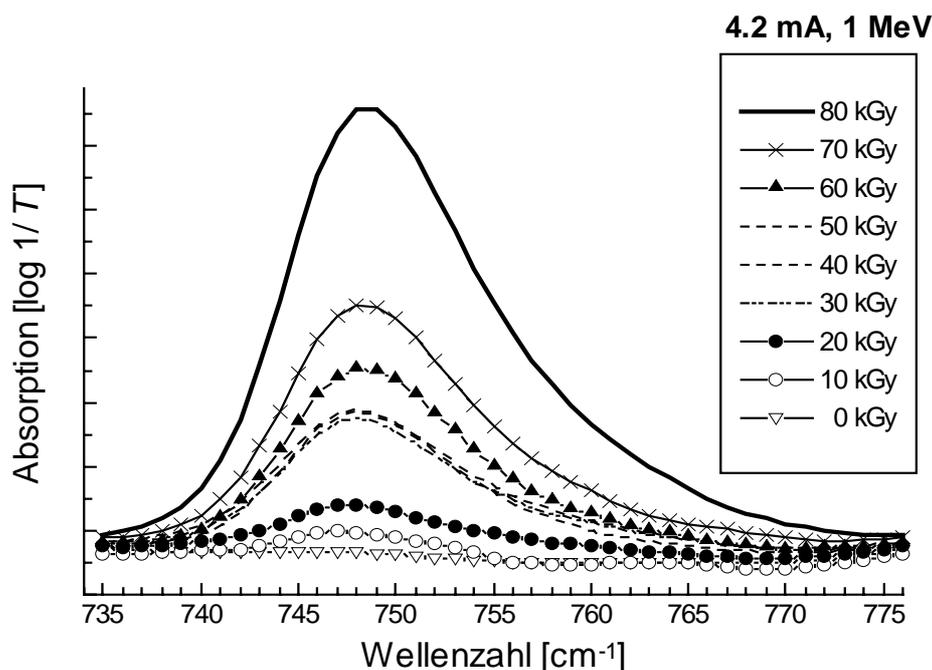
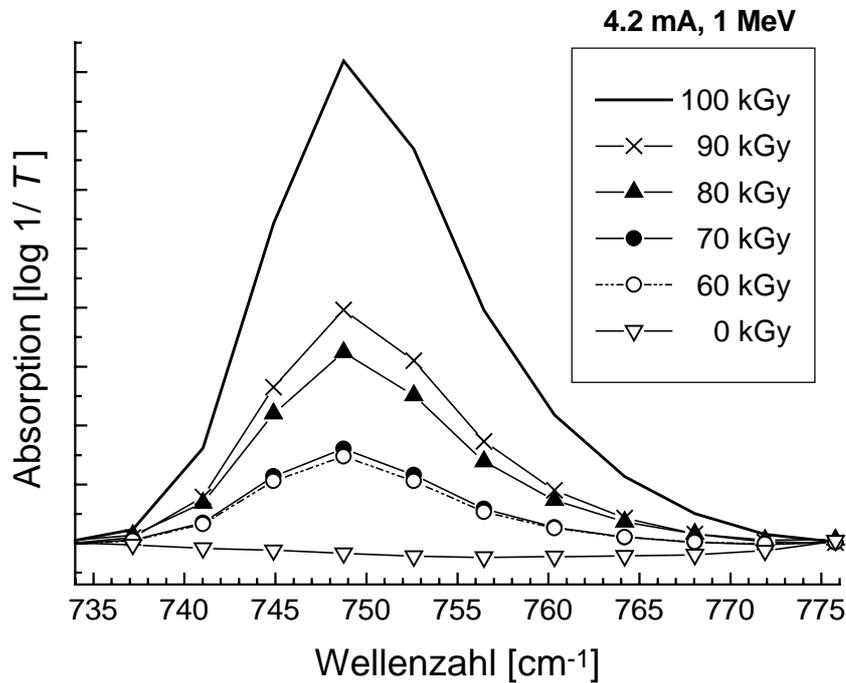


Abbildung 56. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Dresden bei 1.0 MeV, 4.2 mA in einem Bestrahlungsschritt mit unterschiedlicher Energiedosis

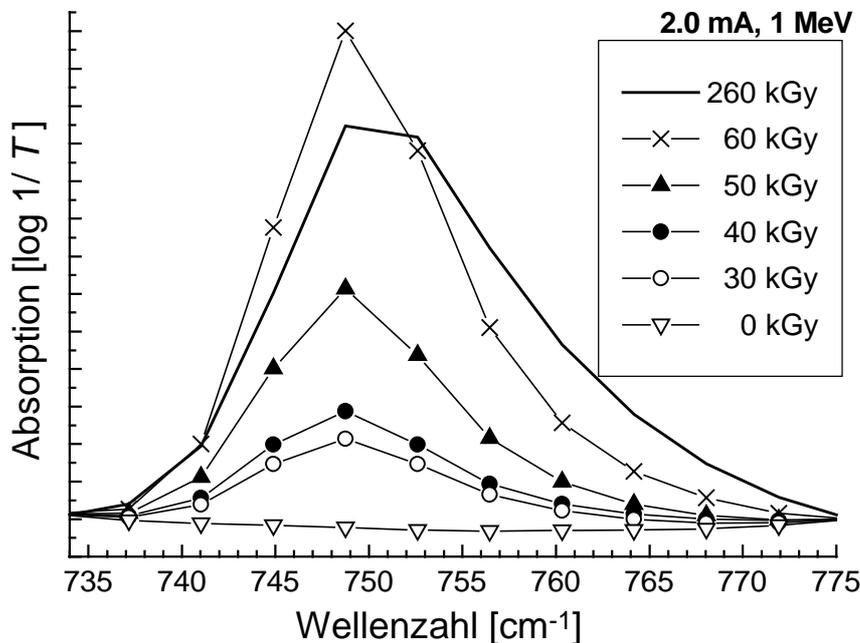


**Abbildung 57. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1 MeV, 4.2 mA in einem Bestrahlungsschritt mit unterschiedlicher Energiedosis**

Die Abbildung 56 zeigt einen Ausschnitt aus einer Reihe von IR-Spektren von Plex-Proben, die nach einer einfachen Bestrahlung mit Energiedosen von 0 bis 80 kGy in Dresden aufgenommen wurden. Mit zunehmender Strahlendosis vergrößert sich der Peak bei 748.5 cm<sup>-1</sup> und damit der relative Polymerisationsgrad. Das Experiment wurde mit gleichen Parametern am ELV-8 Beschleuniger in Lintong wiederholt. Abgesehen von der Tatsache, daß zur Verfestigung des Plex eine höhere Dosis notwendig war, konnte ebenfalls eine proportionale Abhängigkeit zwischen Strahlendosis und Absorption festgestellt werden. In Abbildung 57 sind die Spektren der in Lintong gefestigten Proben dargestellt. Da die Datenaufnahme am IR-Spektrometer in China mit einer geringeren Anzahl an Datenpunkten erfolgte, erscheint die Peakform der in China gemessenen Spektren nicht so glatt wie bei den in Deutschland aufgenommenen Spektren.

### 3.4.1.2.3 Variation der Energiedosis bei 2.0 mA

Bei den Versuchen in Lintong wurde es erforderlich, den Strahlstrom von 4.2 mA auf 2.0 mA zu erniedrigen. Dadurch wurde es möglich, eine Festigung in nur einem Schritt durchzuführen, ohne das Fragment einer zu starken thermischen Belastung auszusetzen. Da sich mit geringerer Stromstärke auch die zur Festigung notwendige Dosis erniedrigt, mußte der Wert für die Energiedosis bei 2.0 mA experimentell bestimmt werden. Deshalb wurde bei 1 MeV und 2.0 mA ebenfalls eine Reihe von Plex-Probenkörpern mit unterschiedlicher Energiedosis bestrahlt.

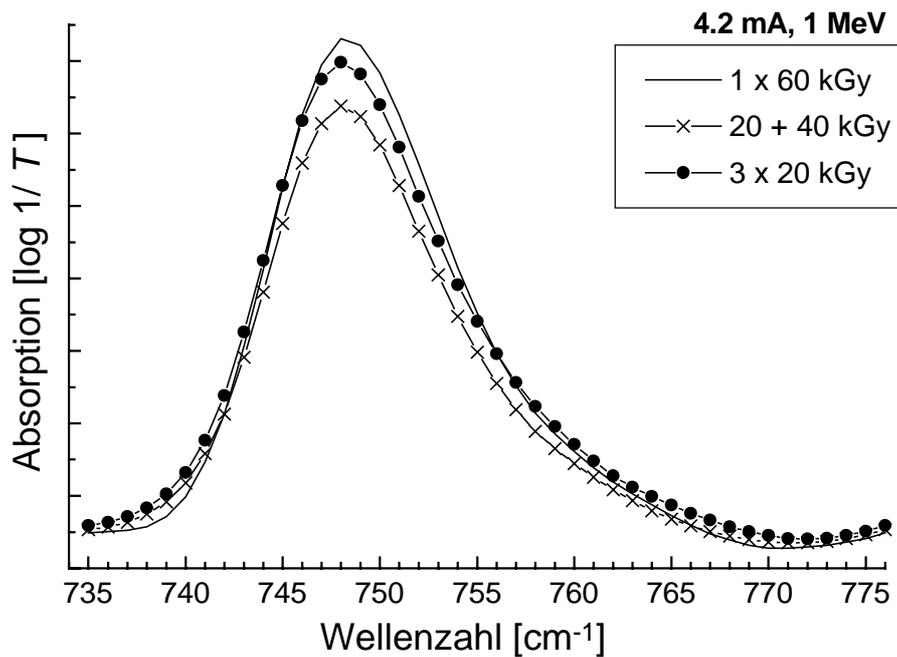


**Abbildung 58. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA in einem Bestrahlungsschritt mit unterschiedlicher Energiedosis**

Auch bei diesen Versuchen wurde eine proportionale Abhängigkeit zwischen Dosis und Absorption gefunden. Bei sehr hohen Energiedosen, nachdem alle Monomere aufgebraucht waren, strebte der relative Polymerisationsgrad und damit das Peakintegral gegen ein Maximum. Eine längere Bestrahlung mit Elektronen führte unter Wasserstoffabspaltung zu weiterer Härtung durch Quervernetzung einzelner Polymerkettenstränge. Dieser Prozeß konnte allerdings nicht IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 58 zu sehen, zeigt die bei 260 kGy gehärtete Probe keinen höheren Absorptionspeak, als die bei 60 kGy festigte Probe. Deshalb wurden die meisten Originalfragmente mit einer Strahlendosis von 60 kGy bei 1 MeV und 2.0 mA behandelt.

### 3.4.1.2.4 Variation der Anzahl der Bestrahlungsschritte bei gleicher Dosis

Die niedrigste Strahlendosis zum Festigen von Plex wurde in Dresden experimentell bei 60 kGy gefunden. Um eine Abhängigkeit der Härte und des Polymerisationsgrades von der Menge der Bestrahlungsschritte festzustellen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:



**Abbildung 59.** Elektronenstrahlhärtung von Plex in Dresden bei 1.0 MeV, 4.2 mA bei einer Gesamtdosis von 60 kGy

Die Dosis von 60 kGy wurde in einem Schritt (1 x 60 kGy), in zwei Schritten (20 kGy + 40 kGy) und in drei Schritten (3 x 20 kGy) zum Härten von Plex-Proben verwendet. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 59 zu sehen. Die drei Methoden mit unterschiedlicher Anzahl an Behandlungsschritten führten zu gefestigten Plex-Proben mit etwa dem gleichen Polymerisationsgrad. Die Härtung mit 3 x 20 kGy wurde in Dresden am Fragment F011/98 verwendet, da hier die Erwärmung des Fragments durch die Aufteilung der Gesamtdosis in drei Einzeldosen minimiert wurde. Um die Auswirkungen verschiedener Parameter der Elektronenstrahlhärtung auf gefestigte Fragmente zu untersuchen, wurde das Fragment F009/98 in mit 4 x 20 kGy behandelt. Die höhere Gesamtdosis führte zu einer größeren Härte.

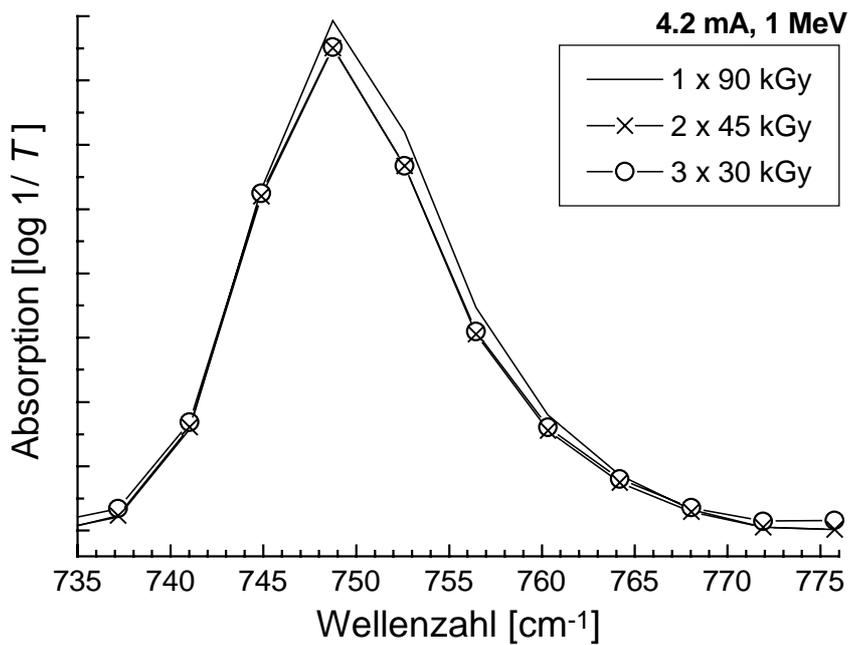


Abbildung 60. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 4.2 mA bei einer Gesamtdosis von 90 kGy

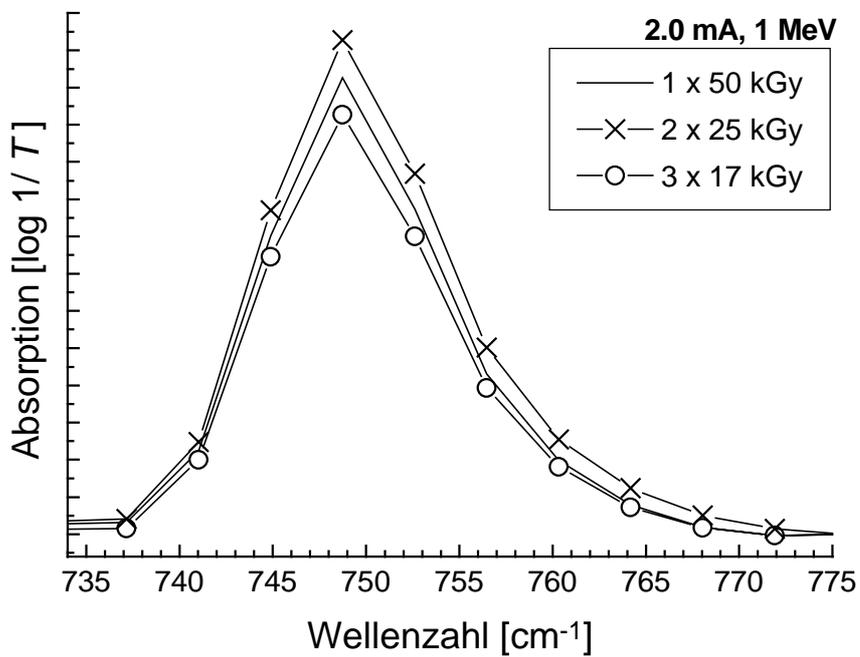


Abbildung 61. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA bei einer Gesamtdosis von 50 kGy

Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Gesamtdosis und von der Anzahl der Bestrahlungsschritte wurde in Lintong unter leicht veränderten Bedingungen überprüft. Bei konstant 1 MeV und 4.2 mA wurden drei Proben mit insgesamt 90 kGy gehärtet. Mit dieser Dosis wurde je eine Plex-Probe in einem Schritt (1 x 90 kGy), in zwei Schritten (2 x 45 kGy) und in drei Schritten (3 x 30 kGy) ausgehärtet, siehe Abbildung 60. Zusätzlich wurde eine Versuchsreihe bei 1 MeV und der niedrigeren Stromstärke von 2.0 mA durchgeführt. Hier wurde eine Gesamtdosis von 50 kGy in einem Schritt (1 x 50 kGy), in zwei Schritten (2 x 25 kGy) und in drei Schritten (3 x 17 kGy) zum Festigen von Plex-Proben angewendet, siehe Abbildung 61. Auch bei diesen beiden in Lintong aufgenommenen Versuchsreihen konnte bestätigt werden, daß die erzielte Härte nur abhängig von der Gesamtdosis ist, nicht aber von der Anzahl der Behandlungsschritte, in denen die Dosis aufgebracht wird. Die in einem Schritt gehärteten Proben hatten also nicht nur im Spatel-Strich-Test, sondern auch bei der quantitativen IR-spektroskopischen Auswertung die gleiche relative Polymerkettenlänge und Härte wie die in drei Schritten bei gleicher Gesamtdosis gehärteten Proben.

Die in Lintong angewendete Härtung in nur einem Schritt besitzt also in Bezug auf die Härte keine Nachteile gegenüber der in Dresden eingesetzten Drei-Schritt-Behandlung. Die thermische Belastung wurde bei den Proben in Lintong reduziert durch die Absenkung des Strahlstroms von 4.2 mA auf 2.0 mA. Bei 2.0 mA ist eine vergleichbare Härtung schon bei niedrigerer Dosis (60 kGy anstatt 100 kGy) zu erhalten. Bei 1 MeV, 2.0 mA und 60 kGy wurden folgende Fragmente gefestigt: F001/99, F003/99, F004/99, F006/99, F008/99 und auf vier unterschiedlichen Seiten das Fragment F005/98, das bedeutendste Fragment. Von dem Erfolg dieses letzten Fragments hängt es ab, ob die Methode auch für die Festigung von ganzen farbigen Köpfen eingesetzt wird.

### **3.4.1.3 IR-Untersuchungen zum Polymerisationsgrad bei Zugabe von Weichmachern zur Vermeidung von Rissbildung**

Weichmacher für Polymere lassen sich unterscheiden in interne Weichmacher, die bei der Polymerisation bereits mit in die Polymerkette eingebaut werden und in externe Weichmacher. Die externen Weichmacher agieren durch eine Solvatisierung oder Quellung der Polymere. Es existieren verschiedene Theorien über die Wirkungsweise [69]. Je amorpher ein Polymer ist, um so leichter kann der Weichmacher in das freie Volumen des Polymers eindringen. Dort wirkt es als Schmiermittel und erleichtert Drehung und Bewegung der Polymerkette. Die Weichmachermoleküle wirken wie ein Abstandhalter zwischen

benachbarten Polymerketten und unterdrücken somit deren Zusammenlagerung. Freies Volumen entsteht durch die Bewegung von Endgruppen, Seitenketten und der Polymerhauptkette selbst. Das freie Volumen kann erhöht werden durch eine größere Anzahl an Endgruppen oder Seitenketten.

Die Theorie des freien Volumens ermöglicht eine quantitative Erfassung der weichmachenden Wirkung nach Gleichung 10.

$$V_F = V_T - V^0$$

#### **Gleichung 10. Theorie des freien Volumens**

Dabei ist  $V_F$  das freie Volumen des Polymers,  $V_T$  das spezifische Volumen bei der Temperatur  $T$  und  $V^0$  das spezifische Volumen bei einer beliebigen Referenztemperatur, z. B. 0 K. Das freie Volumen  $V_F$  ist ein Maß für den im Polymer vorhandenen Rauminhalt, in dem sich die Polymerketten bewegen können. Bei Temperaturen oberhalb der Glasatemperatur  $T_g$  steigt das freie Volumen stark an. Durch Zugabe von Weichmacher wird das freie Volumen vergrößert und die Glasatemperatur erniedrigt.

Wird ein niedermolekularer Weichmacher ( $H_2O$ ) verwendet, so wird ein größeres freies Volumen besetzt als bei höhermolekularen Weichmachern (PEG-200). Dies liegt an der größeren Anzahl an Weichmacher-Endgruppen. Die Wahl eines idealen Weichmachers für Plex wird hauptsächlich von folgenden Stoffeigenschaften bestimmt: der Viskosität des Polymers im Temperaturbereich, in dem es eingesetzt wird, und der Flüchtigkeit und Hygroskopie des Weichmachers.

#### **3.4.1.3.1 Wasser als Weichmacher (Reduzierung der Konzentration des Festigungsmittels)**

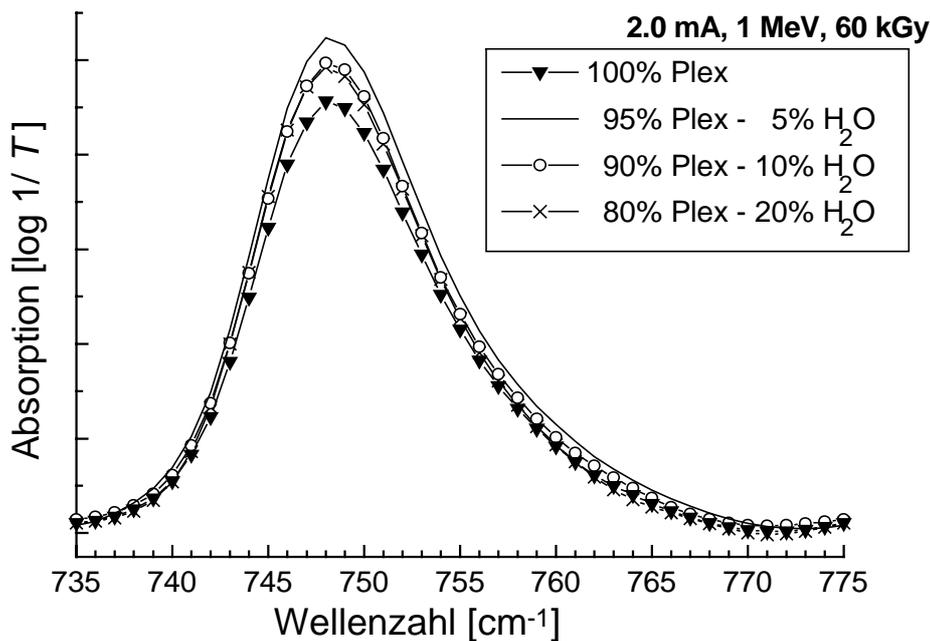
Während der Vorbehandlung der Originalfragmente wurden Risse in der Qi-Lack- und der Farbschicht beobachtet, wenn die Konzentration des Festigungsmittels Plex von 66 % in Wasser auf 100 % gesteigert wurde. Dabei tritt höchstwahrscheinlich folgender Effekt auf: Das im Fragment enthaltene Wasser diffundiert durch die Lack- und die Farbschicht in Richtung der mit 100 % Plex getränkten Kompresse. Die Plex-Monomere diffundieren in die umgekehrte Richtung. Beide Flüssigkeiten lassen sich in jedem Verhältnis mischen, jedoch ist die dynamische Viskosität von Plex ( $\eta_{\text{Plex}}$  bei 23 °C <15 mPa·s, Rotationsviskosimeter,

Dichte ( $\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$ ) etwas größer als die dynamische Viskosität von Wasser ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$  bei  $23 \text{ °C} = 0.93 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , Dichte ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ )).

In porösem Material wie gealtertem Qi-Lack definiert sich die Beweglichkeit von Teilchen durch den Quotienten aus Permeabilität / Viskosität. Über die Permeabilität von Plex in Qi-Lack lagen keine Informationen vor, jedoch absorbiert trockener und feuchter Lack das flüssige Plex. Es wird angenommen, daß die größeren Plex-Monomere langsamer in den Lack hineindiffundieren, als die kleineren Wassermoleküle herausdiffundieren können. Dies führt zu einem Wasserentzug (Dehydratisierung, Austrocknen) des Lackes, welcher wiederum zu Schrumpfungsrissen in feuchtigkeitsempfindlichen Fragmenten führen kann. Diese Auswirkungen lassen sich verhindern durch die Verwendung einer Lösung mit einer niedrigeren Plex-Konzentration, in welcher der Wasseranteil größer ist. Nach der Bestrahlung mit Elektronen sind die Lackschollen gefestigt und das überflüssige Wasser kann verdunsten. Wasser als niedrig-molekularer Weichmacher befindet sich im Gleichgewicht mit der jeweiligen relativen Feuchte. Bei niedriger Luftfeuchte diffundiert es aus dem Plex-Polymer und wird desorbiert. Das Ausdiffundieren des Wassers führt zu einer Verringerung des freien Volumens und damit zur Schrumpfung des Polymers. Bei extrem trockener Lagerung könnte dies zu Schrumpfungsrissen / Spannungsrissen führen.

Um die Entstehung von Rissen zu unterdrücken, wurden zusätzlich Versuche durchgeführt, in welchen eine 80 %, 90 % und 95 % Plex in Wasser Lösung und 100 % Plex durch Elektronenstrahlen gehärtet wurden. Zu dem Festigungsmittel zugegebenes Wasser sollte als Weichmacher wirken. Mit steigendem Wasseranteil nahm die durch Spatelstrich festgestellte Härte des gefestigten Plex ab. Bei einer Konzentration von 80 % Plex waren die bestrahlten Proben deutlich weicher als bei 100 % Plex. Es wird daher empfohlen, Plex in Konzentrationen von größer als 80 % in Wasser zu verwenden.

Die IR-spektroskopische Untersuchung von gefestigten Plex-Proben mit verschieden hohem Wassergehalt zeigt, daß der Polymerisationsgrad für 80 %, 90 %, 95 % und 100 % Plex gleich ist. Dies ist in Abbildung 62 dargestellt. Das zugegebene Wasser wirkt bei gleichbleibendem Polymerisationsgrad des Plex-Polymers wie ein externer Weichmacher. Siehe auch Kapitel: *3.4.2.2 DSC Messungen elektronenstrahlgehärteter Plex-Proben.*



**Abbildung 62. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA, 60 kGy mit unterschiedlichem Wassergehalt**

Das Fragment F007/99 wurde behandelt bei 1 MeV, 4.2 mA mit einer Dosis von 2 x 50 kGy. Für Vergleichszwecke wurde Fragment F001/99 bei 1 MeV, 2.0 mA mit einer Dosis von 1 x 60 kGy gefestigt. Unter denselben Bedingungen wurden jeweils auch Proben mit 80 %, 90 %, 95 % und 100 % Plex in Wasser gefestigt. Bei beiden Härtungsbedingungen (1.0 MeV, 4.2 mA, 2 x 50 kGy und 1.0 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy) wurde beim Spatelstrich-Test für gleiche Plex-Konzentrationen der gleiche Härtegrad ermittelt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Fragmente, welche besonders empfindlich auf Änderungen der Feuchtigkeit reagierten, mit niedrigeren Plex-Konzentrationen getränkt. Fragment F003/99 und F006/99 wurden mit 80 % und Fragment F005/99 wurde mit 90 % Plex behandelt.

### 3.4.1.3.2 PEG-200 als Weichmacher

Die durchgeführten Experimente sollten Aufschluß darüber bringen, ob zum Festigungsmittel Plex zugegebenes PEG-200 wie ein Weichmacher wirkt. Befindet sich das PEG-200 nur im freien Volumen des Plex-Polymers, so wirkt es als externer Weichmacher und hat es eine ähnliche Wirkung wie Wasser. Wird das PEG-200 bei der Elektronenstrahlhärtung mit in die Polymerkette eingebaut, so wirkt es als interner Weichmacher und kann nicht aus der Polymermatrix ausdiffundieren. Das Ziel der Versuche ist es, die Bildung von

Schrumpfungsrissen im Qi-Lack der Fragmente bei der Tränkung mit dem Festigungsmittel Plex zu verhindern. Dafür wurden Proben mit 100 % PEG-200, 70 % Plex in PEG-200, 80 % Plex in PEG-200, 90 % Plex in PEG-200 and 100 % Plex mit Elektronenstrahlen bei 1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy behandelt.

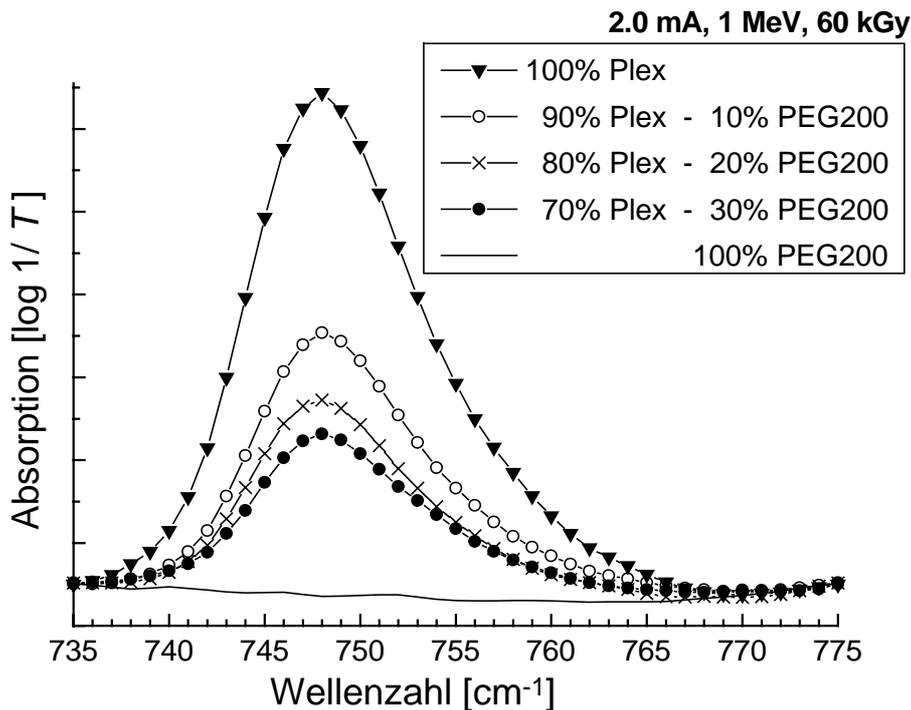
Ein halbes Jahr nach der Behandlung zeigten die in einem geschlossenen Probengläschen gelagerten Proben die in Tabelle 15 beschriebenen Eigenschaften.

100 % PEG-200	70 % Plex in 30 % PEG-200	80 % Plex in 20 % PEG-200	90 % Plex in 10 % PEG-200	100 % Plex
viskose Flüssigkeit, die Eigenschaften von PEG-200 wurden durch die Elektronenstrahlbehandlung nicht merklich verändert	hochviskos, nicht fest	hochviskos, gelartige Konsistenz	gehärtet, gummiartige Konsistenz	durchgehärtet, hartgummiartige Konsistenz

**Tabelle 15. Eigenschaften von Plex / PEG-200 Mischungen, sechs Monate nach der Elektronenstrahlhärtung**

Der Spatelstrich-Test ergab, daß bei gleicher Strahlendosis ausgehärtete Polymer desto weicher wurde, je größer die zugegebene Menge an PEG-200 war. Dies entsprach den Eigenschaften von gehärteten Plex / Wasser Mischungen. Die quantitative Auswertung der gehärteten Plex / PEG-200 Mischungen durch IR-Spektroskopie lieferte jedoch folgendes Ergebnis:

Im Gegensatz zu den Proben der Plex / Wasser Mischungen hatten die Proben der gehärteten Plex / PEG-200 Mischungen nicht den gleichen Polymerisationsgrad.



**Abbildung 63. Elektronenstrahlhärtung von Plex in Lintong bei 1.0 MeV, 2.0 mA, 60 kGy mit unterschiedlicher PEG-200 Konzentration**

Je größer der Anteil an PEG-200, desto niedriger war der Polymerisationsgrad der elektronenbestrahlten Proben (siehe Abbildung 63). Bereits eine Zugabe von mehr als 10 % PEG-200 verhinderte die Verfestigung des Plex. Die Mobilität der durch Elektronenbestrahlung der Monomere entstehenden Radikale wird durch das hochviskose PEG-200 herabgesetzt. Auch können die Radikale durch Abstraktion eines H-Atoms aus dem PEG-200 deaktiviert werden. Dies alles führt mit einem zunehmenden Gehalt an PEG-200 zu kürzeren Polymerketten und damit zu einem geringeren Polymerisationsgrad. Aufgrund der bei der Bestrahlung mit Elektronen zahlreichen Radikalreaktionen ist es auch möglich, daß PEG-200 in die Polymerkette eingebaut wird und so als interner Weichmacher fungiert.

Durch eine Tränkung mit PEG-200 im ersten Schritt der Vorbehandlung kann die Bildung von Rissen nicht verhindert werden (siehe Fragment F004/99). Fragmente (F004/99, F005/99), die bereits mit PEG-200 vorbehandelt waren, konnten trotzdem nach Tränkung mit dem Festigungsmittel Plex durch Elektronenstrahlen gefestigt werden.

### 3.4.2 Thermoanalytische Messungen

In der Praxis sind eine Vielzahl verschiedener thermoanalytischer Meßmethoden bekannt, welche zur Charakterisierung von Kunststoffen verwendet werden. Die Formbeständigkeit und das Verhalten unter Temperaturbeanspruchung bestimmen in besonderem Maße die Einsatzmöglichkeit eines Kunststoffes. Eine der charakteristischen und technisch bedeutsamen Größen ist dabei die Glasatemperatur  $T_g$  (Glasatemperatur, Einfriertemperatur), bei welcher die Beweglichkeit von Segmenten der Polymerketten eingefroren oder aufgetaut wird. Das Polymer verliert dabei seinen glasartig-spröden Charakter (geringe Flexibilität des Polymers) sowie seine Brüchigkeit und wird weicher und gummiartig (hohe Flexibilität des Polymers). Es ändern sich viele physikalische Eigenschaften bei der Glasatemperatur: der thermische Ausdehnungskoeffizient, das Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Wärmekapazität, der Brechungsindex sowie mechanische und elektrische Eigenschaften. Die Glasatemperatur entspricht für harte Polymerwerkstoffe der höchsten, für Elastomerwerkstoffe der tiefsten Gebrauchstemperatur [70].

Für die vorliegende Arbeit wurde die Differenzthermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TGA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie DDK (engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC)) eingesetzt. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen einer zu untersuchenden Probe und einer thermisch inerten Referenzsubstanz gemessen, wenn beide Substanzen zusammen in einem Ofen durch ein Temperaturprogramm aufgeheizt werden. Diese Methode weist endotherme und exotherme Prozesse in der Probensubstanz aus. Dadurch können Phasenübergänge, Dehydratisierungsvorgänge, Zersetzungs- oder auch Redox-Reaktionen erfaßt werden.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) verfolgt die Masseänderung einer Probe als Funktion der Temperatur. TGA Messungen werden typischerweise bei +30 °C bis zu maximal +1000 °C durchgeführt. Die Hauptanwendungen der TGA bei der Prüfung von Kunststoffen liegen in der Bestimmung von Zersetzungstemperaturen und von Anteilen flüchtiger Substanzen oder von Füllstoffen.

Die Dynamische Differenzkalorimetrie DDK ist der DTA sehr ähnlich und kann schon ab einer Temperatur von - 190 °C durchgeführt werden. Die Meßgröße ist der Wärmefluß zur Probe. Durch Integration des Wärmestroms über die Zeit wird die Enthalpieänderung der Probe (in mJ) erhalten. Die Hauptanwendungen der DDK auf dem Kunststoffgebiet liegen bei der Bestimmung von Glasumwandlungstemperaturen, Kristallitschmelztemperaturen, der

Kristallinität und der Oxidationsstabilität sowie in der Charakterisierung von Aushärtereaktionen und in der Messung der spezifischen Wärme.

### 3.4.2.1 DTA / TGA Messungen einzelner Bestandteile von Plex (Quervernetzer)

In einer ersten Versuchsreihe wurden mit einer Netzsch STA 409 EP Thermoanalyse Apparatur DTA / TGA Messungen in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 600 °C an der Fachhochschule München, Fachbereich Physikalische Chemie, durchgeführt. Die Substanzen Polyethylenglykoldimethacrylat (PEG-DMA) und Polyethylenglykoldimethacrylat (PEG-DMA) wurden dabei untersucht (siehe Tabelle 16). Bei der letzteren Substanz handelt es sich um einen Quervernetzer der im Festigungsmittel Plex enthalten ist. Die Substanzen wurden wie folgt polymerisiert:

Je 5 g flüssiges Monomer wurden ohne Abtrennung des Stabilisators mit dem UV-Starter Irgacure 184 (50 mg, 1 %) versetzt und bei Zimmertemperatur für 10 min gerührt. Die Polymerisation erfolgte durch eine Hg Mitteldruck UV Lampe HPK 125 in einem mit Argon gefüllten PE-Beutel innerhalb von 15 Sekunden. Zur Durchhärtung wurden die Monomere für zwei Minuten bestrahlt.

Substanz	Glastemperatur $T_g$ [°C]	exotherme Peaks [°C]
Poly-2-Hydroxyethyl- Methacrylat HEMA	55 [41]	
Polyethylenglykoldimethacrylat PEG-DMA	65	193, 333, 486
Polyethylenglykoldimethacrylat PEG-DMA	115	171, 232, 336

**Tabelle 16. Thermoanalytische Daten zweier polymerisierter PEG-methacrylate**

Der Wert für die Glastemperatur  $T_g$  hängt stark davon ab, ob es sich wie z. B. beim PMMA um ein iso- ( $T_g = 42$  °C), syndio- ( $T_g = 124$  °C) oder a-taktisches ( $T_g = 139$  °C) Homopolymer handelt [71]. Bei der Polymerisation strebt der  $T_g$  Wert mit zunehmender Kettenlänge asymptotisch gegen einen konstanten Wert. Die Literaturwerte werden zumeist von umkristallisierten und getrockneten Polymeren bestimmt, die zuvor radikalisch zu ataktischen Produkten mit sehr großer Molmasse ( $\bar{M}_n > 50000$ ) polymerisiert wurden. Es finden sich in der Literatur große Abweichungen für die ermittelte Glastemperatur. Dies liegt an der

verwendeten Methode (DSC, Dilatometrie oder Rheologie) und daran, ob bei DSC Messungen die "on-set" Methode (Temperatur zu Beginn des thermischen Effekts) oder die "midpoint" Methode (Temperatur an einem graphisch festzulegenden Mittelpunkt im Bereich, in dem der thermische Effekt auftritt) bei der Auswertung verwendet wurde. Auch kann schon ein geringer Gehalt an Restmonomeren zu einer bedeutenden Erniedrigung des  $T_g$ -Wertes führen.

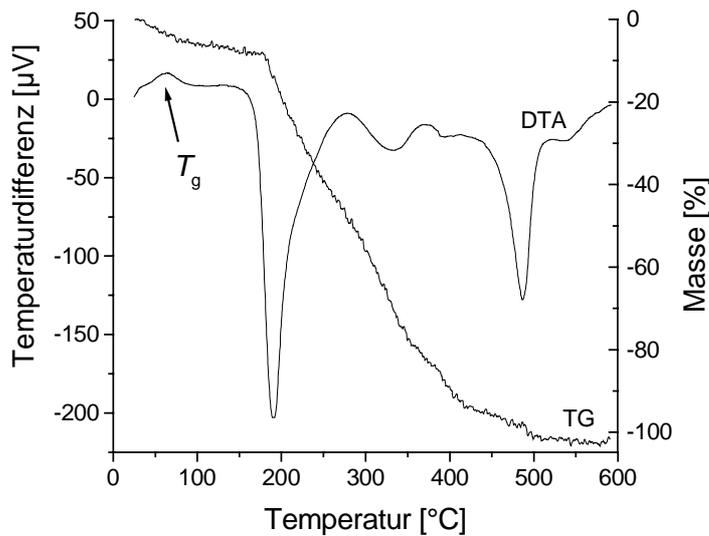


Abbildung 64. DTA / TGA Messung von PEG-MA

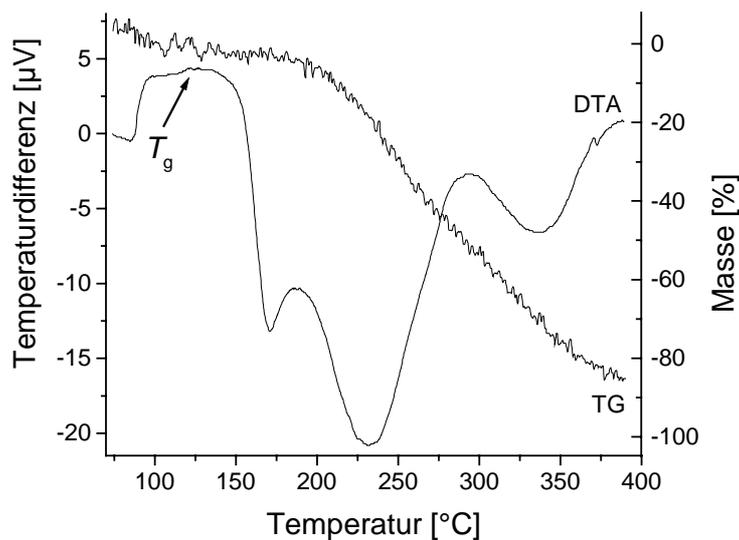


Abbildung 65. DTA / TGA Messung von PEG-DMA

Die DTA / TGA Messungen wurden unter Luft-Atmosphäre durchgeführt. Dabei wurden für PEG-MA exotherme Peaks bei 193 °C, 222 °C und 486 °C sowie ein  $T_g$  von 65 °C gefunden,

siehe Abbildung 64. Für den Quervernetzer PEG-DMA wurden exotherme Peaks bei 171 °C, 232 °C und 336 °C sowie ein Wert für  $T_g$  von 115 °C nachgewiesen. Die dazugehörige Messung ist in Abbildung 65 gezeigt. Der Glasübergang ist in den beiden Abbildungen als kleine endotherme Stufe zu erkennen.

Der Wert für die Glas temperatur  $T_g$  ist auch ein Maß für die Quervernetzungs dichte [72]. Deshalb wird der niedrigere  $T_g$  Wert für das polymerisierte monofunktionale Monomer PEG-MA gemessen, da PEG-DMA aufgrund seiner zwei Methacrylatgruppen stärker vernetzen kann. Den TGA Kurven der beiden Abbildungen kann eine thermische Zersetzung von PEG-MA ab ~ 180 °C und von PEG-DMA ab ~ 200 °C entnommen werden.

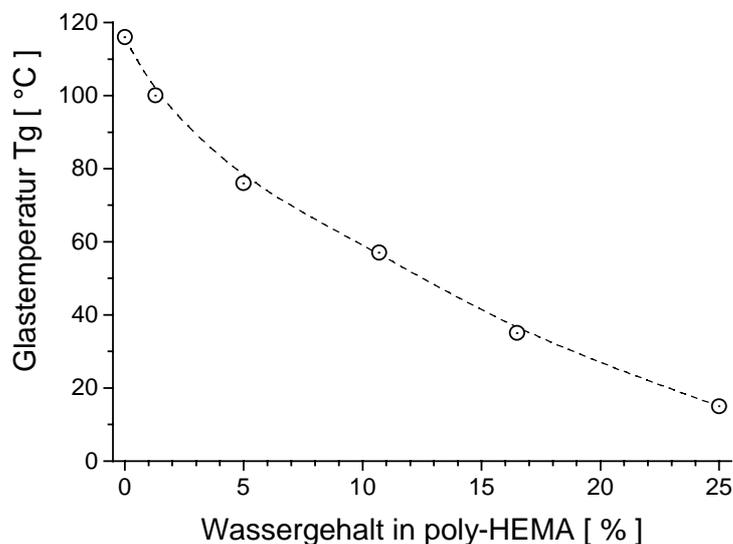
Während der Polymerisation verlängern sich die Polymerketten, wobei die Mobilität der Radikale verringert wird. Die Reaktion wird dann nur noch durch die Beschränkung der Diffusion bestimmt. Die Glas temperatur des entstehenden Polymers erhöht sich, bis der Glaszustand erreicht wird. Die Terminierung der Polymerketten durch Radikalrekombination wird durch eine verringerte Mobilität der Radikale im Polymer behindert. Das gefestigte Material kann deshalb sowohl Sol- als auch Gel-Fractionen enthalten.

### 3.4.2.2 DSC Messungen elektronenstrahlgehärteter Plex-Proben

In einer zweiten Versuchsreihe wurden verschieden polymerisierte Proben von Plex thermoanalytisch untersucht. Ziel dieser Messungen war es, zu prüfen, ob ein Glasübergang nachweisbar und abhängig von den Polymerisationsbedingungen ist. Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK / DSC) Messungen wurden an einem Perkin Elmer DSC 7 gekoppelt mit einem Perkin Elmer Thermal Analysis Controller TAC 7/DX durchgeführt. Dafür wurden die Proben nach dem Abwiegen in dicht verschlossenen Aluminiumpfännchen in das Gerät eingebracht. Die Thermoanalyse erfolgte unter Stickstoff-Inertgas-Atmosphäre, wobei die Proben durch den Dampf von flüssigen Stickstoff auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurden. Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe Prof. Dr. Oskar Nuyken an der TU München durchgeführt. Die Ergebnisse werden anschließend an einige Vorbemerkungen präsentiert.

Die Glas temperatur des Plex-Hauptbestandteils poly-HEMA ist weiterhin abhängig vom Wassergehalt des Polymers. Die Mobilität von Wasser in poly-HEMA war Gegenstand

intensiver Untersuchungen, da das Material im medizinischen Bereich äußerlich und als Implantat Verwendung findet. Mit zunehmendem Wassergehalt erhöht sich die Mobilität der Polymerstränge und der Wert für die  $T_g$  sinkt, siehe Abbildung 66 [46]. Die hier dargestellten Werte liegen um 20 - 30 °C über den Onset-Werten für den  $T_g$ -Wert. Das im Polymer enthaltene Wasser wirkt hier wie ein Weichmacher (siehe Kapitel: 3.4.1.3.1 *Wasser als Weichmacher (Reduzierung der Konzentration des Festigungsmittels)*). Von dem im poly-HEMA enthaltenen Wasser kann nur ein Teil (~ 66 %) gefrieren, da aufgrund von kinetischen Faktoren die Bildung von Eiskristallen teilweise verhindert wird.



**Abbildung 66. Abhängigkeit des  $T_g$  - Wertes von poly-HEMA vom Wassergehalt**

Grundsätzlich steigt die  $T_g$  von poly-HEMA (55 °C) bei Zugabe von Quervernetzern (wie sie in Plex enthalten sind) aufgrund der geringeren Kettenbeweglichkeit nach der räumlichen Vernetzung der Molekülketten. Bei einem hohen Vernetzungsgrad existiert wegen der stark eingeschränkten Kettenbeweglichkeit keine Glasübergangstemperatur. Durch diese Herabsetzung der Molekülketten-Beweglichkeit wird eine Formbeständigkeit auch in der Wärme erreicht. Gummilastische Materialien (wie Elastomere) können eine  $T_g$  aufweisen, welcher niedriger als die Raumtemperatur ist. Aufgrund der gummiartigen Erscheinung der Plex-Proben wurden die Messungen schon ab einer Temperatur von -50 °C durchgeführt.

Die DSC Messungen wurden an drei Proben (iro3x20, iro60 und iro100) im Bereich von - 50 °C bis 80 °C und im Bereich von 50 °C bis 250 °C mit jeweils zwei Aufheizzyklen durchgeführt. Dies ist notwendig, da bei der ersten Erwärmung über die Glasübergangstemperatur

gleichzeitig mit der endothermen Verschiebung durch den Glasübergang ein endothermer Peak aufgrund von Relaxationsphänomenen (Enthalpielaxation) auftreten kann. Dieser Peak kann die  $T_g$  bei der ersten Aufheizkurve überlagern, weshalb der Wert für die Glasübergangstemperatur erst während der zweiten Aufheizkurve aufgenommen wird. Durch eine vergrößerte Probenmenge und eine erhöhte Aufheizrate wird die Auffindung des  $T_g$ -Wertes erleichtert.

Die untersuchten Proben bestanden aus reinem Plex, welches lösungsmittelfrei unter verschiedenen Bedingungen durch Elektronenstrahlen ohne Schutzgas gehärtet wurde:

iro3x20	1 MeV, 4.2 mA, 3 x 20 kGy, Dresden, Elektronenbeschleuniger ELV-2
iro60	1 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy, Lintong, China, Elektronenbeschleuniger ELV-8
iro100	1 MeV, 4.2 mA, 1 x 100 kGy, Lintong, China, Elektronenbeschleuniger ELV-8.

Die Messungen ergaben, daß bei allen drei Proben im Bereich von  $-50\text{ °C}$  bis  $250\text{ °C}$  kein Glasübergang existiert. Dies kann durch die große Menge an Quervernetzer ( $\sim 15\%$ , siehe Kapitel: 2.7.2 *Quervernetzer*) und den daraus resultierenden hohen Vernetzungsgrad erklärt werden, der die Beweglichkeit der Polymerketten gegeneinander verhindert. Auch nach mehrfacher Erhitzung auf  $250\text{ °C}$  zeigten die Proben keine äußerlichen Veränderungen durch thermische Zerstörung und waren nach wie vor transparent. Der Wert für die  $T_g$  ist abhängig von der Aufheizrate, typischerweise wird eine Rate von  $10\text{ °C/min}$  verwendet. Alle Messungen erfolgten mit einer Aufheizrate von  $20\text{ °C/min}$ . Eine so hohe Aufheizrate war notwendig, um sicherzustellen, daß im Meßbereich definitiv kein Glasübergang nachgewiesen werden kann.

Bei den Messungen im Bereich von  $-50\text{ °C}$  bis  $80\text{ °C}$  wurden für alle drei Proben weder in der ersten noch in der zweiten Aufheizkurve endo- oder exothermen Peaks oder Stufen gefunden.

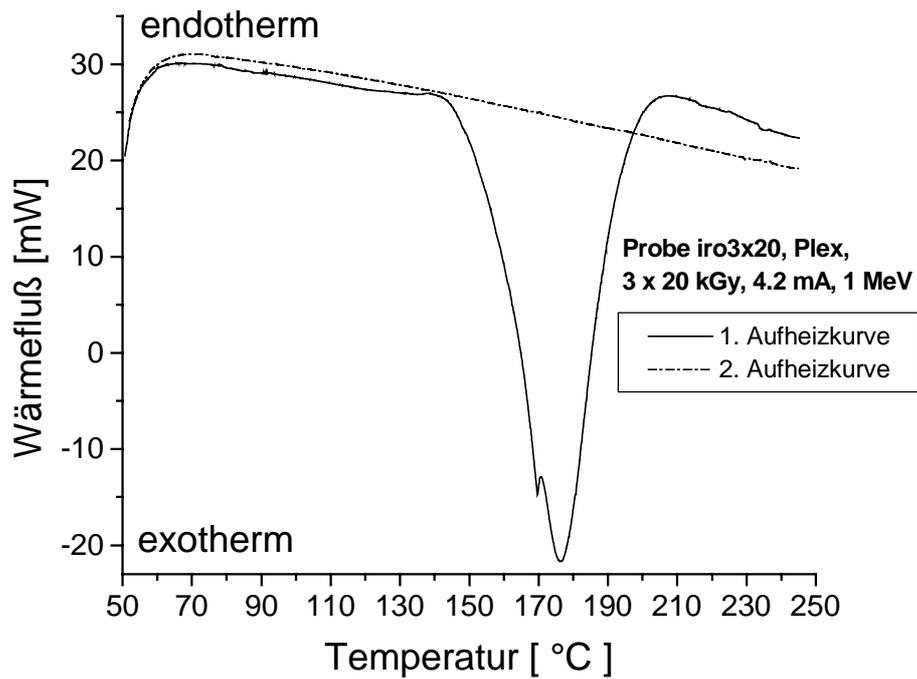


Abbildung 67. DSC Messung von iro3x20

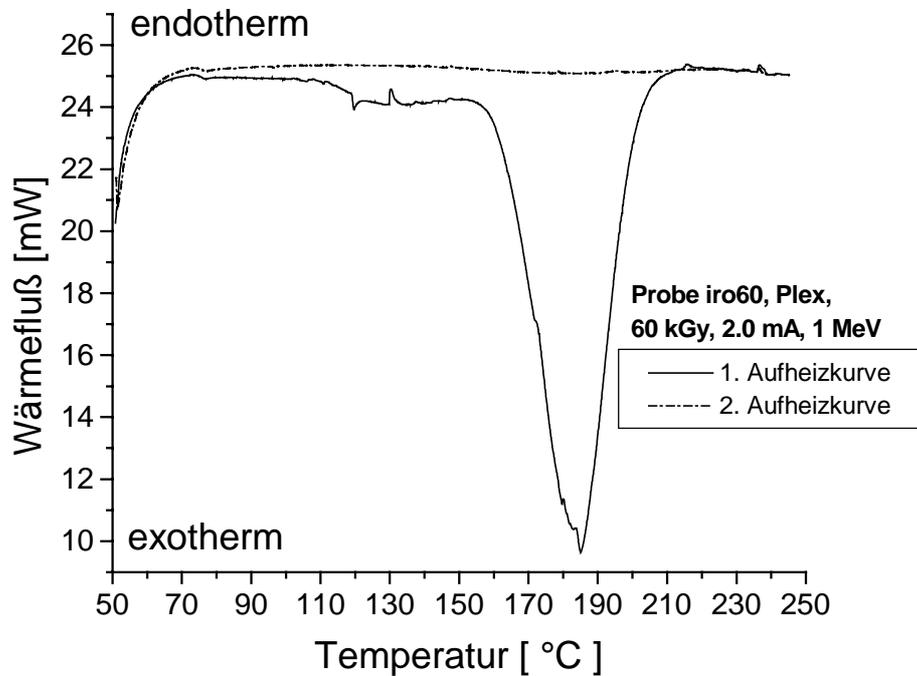


Abbildung 68. DSC Messung von iro60

Wie in Abbildung 67 und Abbildung 68 zu sehen, wurde im Bereich von 50 °C bis 250 °C bei der 1. Aufheizkurve jeweils ein stark exothermer Vorgang bei 140 °C bis 210 °C (iro3x20)

beziehungsweise 155 °C bis 210 °C (iro60) festgestellt, der aufgrund des Integrals einer chemischen Reaktion entspricht. Für iro100 wird in Abbildung 69 der exotherme Peak bei 180 °C bis 210 °C gefunden. Die 2. Aufheizkurve zeigte für alle Proben keinerlei Prozesse und entsprach exakt der Basislinie ohne jeglichem Rauschen. Es kann deshalb für alle strahlenpolymerisierten poly-Plex-Festigungsmittel kein Glasübergang im Temperaturbereich von -50 °C bis 250 °C nachgewiesen werden. Der Verlauf der zweiten Aufheizkurve ist charakteristisch für Duomere, die aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades bei Temperaturänderungen keine charakteristischen Zustandsbereiche durchlaufen.

Durch den Verzicht auf Schutzgas wurde die Polymerisation der Monomere auf der Oberfläche verhindert. Auf dem Polymer bildete sich ein klebriger Film aus, der aus Monomer, Oligomer und Hydroperoxiden (Reaktion mit Luftsauerstoff) besteht. Bei den Originalfragmenten wird dieser Film nach der Behandlung abgetupft. Bei den Proben wurde auf das Abtupfen der Oberfläche verzichtet. Sie wurden in geschlossenen Behältern aufbewahrt, um ein Austrocknen zu verhindern. Somit ist es möglich, daß beim Erhitzen die verbliebenen Monomere und Oligomere durch die Hydroperoxide radikalisch polymerisiert werden, was den stark exothermen Vorgang bis 210 °C bewirkt. Zudem wird bei der Strahlenpolymerisation kein 100 proz. Umsatz erzielt, da bei der Masse-Polymerisation mit steigendem Polymerisationsgrad die Viskosität bis zur Verfestigung zunimmt. Ein Teil der Monomere erreicht nicht mehr die Kettenenden des Polymers, so daß immer von einem Restmonomeregehalt ausgegangen werden muß. Die Proben zeigten nach der Erhitzung durch die thermoanalytische Messung eine vergrößerte Festigkeit. Dies unterstützt eine Interpretation der exothermen Peaks als Polymerisationsreaktion, bei welcher Restmonomere und Oligomere umgesetzt werden.

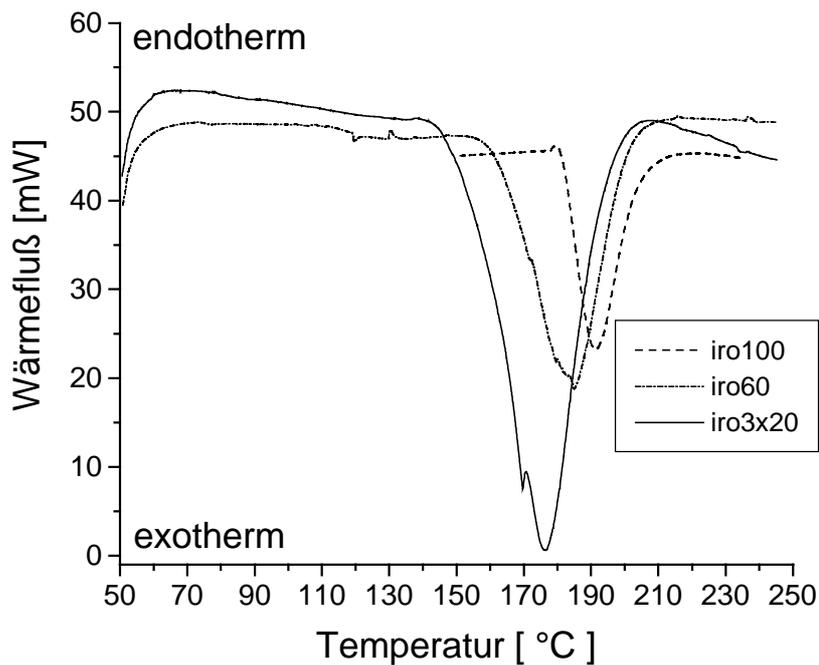


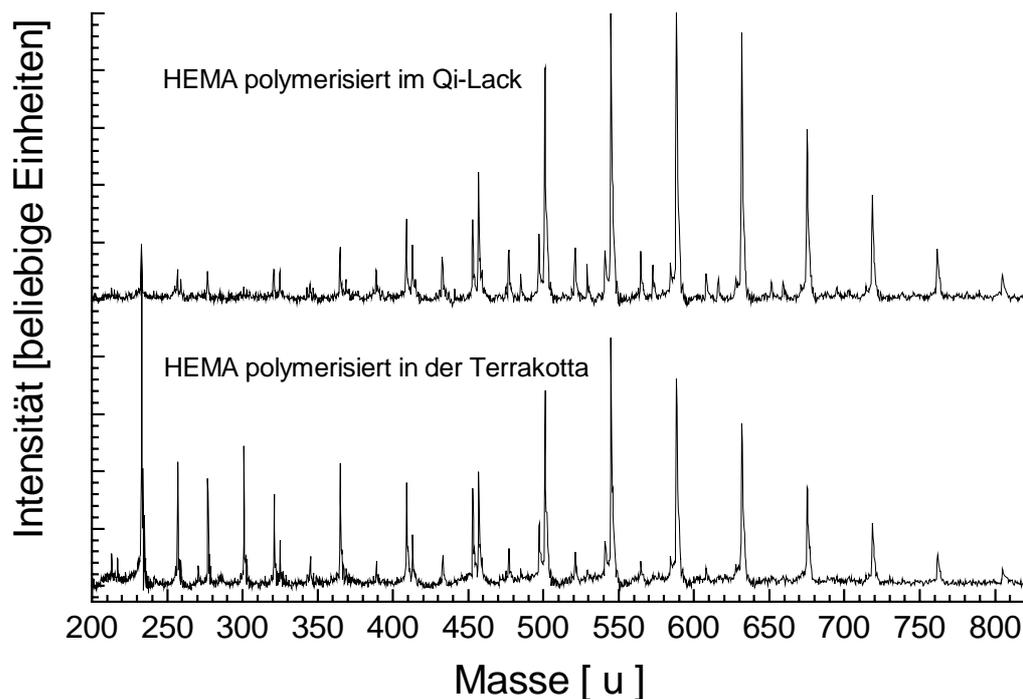
Abbildung 69. DSC Messung: Vergleich der 1. Aufheizkurve der Proben iro3x20, iro60 und iro100

Um die Festigungsmethoden der Proben iro3x20, iro60 und iro100 vergleichen zu können, wurden die DSC Spektren durch einen Faktor normiert, welcher die unterschiedlichen Einwaagen der gemessenen Proben berücksichtigte. Deutlich ist zu sehen, daß die Probe iro3x20 (3 x 20 kGy, 4.2 mA, 1 MeV) einen exothermen Peak mit einem größeren Integral und damit eine stärkere Nachpolymerisation als die Proben iro60 und iro100 aufweist. Die Probe iro3x20 ist damit vor der thermoanalytischen Untersuchung weniger stark polymerisiert und besitzt deshalb einen geringeren Grad der Polymerisation. Dieses Ergebnis zeigt auch die IR-Untersuchung in Abbildung 54. Der Vergleich der Probe iro60 (60 kGy, 2.0 mA, 1 MeV) mit iro100 (100 kGy, 4.2 mA, 1 MeV) ergibt, daß iro100 einen etwas höheren Polymerisationsgrad besitzt., was einem exothermen Peak der Nachpolymerisation mit kleinerem Integral entspricht. Auch dies wird durch die in Abbildung 54 gezeigte IR-Untersuchung bestätigt.

Eine weitere thermoanalytische Untersuchung durch die Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA) wurde nicht durchgeführt. Bei dieser Methode ließe sich die Glasübergangstemperatur zwar als Maximum der Kurve des mechanischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  finden. Allerdings wird erwartet, daß hier ebenfalls wie bei der DSC Messung nur eine thermisch angeregte Nachhärtung nachgewiesen werden kann.

### 3.4.3 LD-MS Untersuchungen zur Zusammensetzung und zum Polymerisationsgrad

Zur Untersuchung der elektronenstrahl-induzierten Polymerisation in der Lackschicht und im Terrakotta-Material wurden LD-MS-Spektren aufgenommen. Vorversuche mit matrix-unterstützter Laser Desorption und Ionisierung (MALDI) wurden unter Verwendung verschiedener Matrix-Substanzen durchgeführt. Da Matrix-Fragmente die Probenspektren überlagerten, war eine akzeptable Auswertung nicht möglich. Die Laserdesorptions-Massenspektroskopie ergab dagegen erheblich bessere Resultate. In der Terrakotta wurden nur kleine Fragmente aus zwei bis vier Monomer-Einheiten gefunden, während im Qi-Lack ausschließlich Bruchstücke von vier bis sechs Monomer-Einheiten nachgewiesen wurden, siehe Abbildung 70.



**Abbildung 70. Laserdesorptions-Massenspektren von 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) polymerisiert durch Elektronenstrahlhärtung**  
Oberes Spektrum: HEMA polymerisiert in Qi-Lack.  
Unteres Spektrum: HEMA polymerisiert in der Terrakotta.

Für jedes Polymerketten-Bruchstück wurde eine Kombination von Peaks gefunden, die durch Natrium- und Lithium-Addukte [73] und Abspaltung des Hydroxyethyl-Rests hervorgerufen

wurden. Darüber hinaus wurden Hydroxyl-Endgruppen gefunden, die wahrscheinlich auf eine Reaktion mit der Terrakotta während der Elektronenbestrahlung zurückzuführen sind.

Polymere, welche die Härtung des Qi-Lacks bewirken, haben jedoch viel höhere Molekulargewichte als die nachgewiesenen Massenfragmente. Sie lassen sich allerdings zu diesem Zeitpunkt noch mit keiner Nachweismethode experimentell erfassen.

#### **3.4.4 Py-GC von unterschiedlich gefestigten Plex**

Die Untersuchungen wurden im November 1999 am Berliner Rathgen Forschungslabor zusammen mit Herrn Diplom-Chemiker Gerhard Heck durchgeführt. Die Py-GC Apparatur wurde erst kürzlich mit einem computergesteuerten Auswertesystem ausgerüstet. Die Signaldaten konnten deshalb als XY-Werte abgespeichert und mit gängiger Software ausgewertet werden.

Zwei verschieden gefestigte Proben wurden untersucht:

**Plex 1:** Elektronenstrahlgehärtetes Plex (Formulierung auf der Basis von 2-Hydroxyethyl-methacrylat). Das Plex wurde im November 1998 in Dresden am Institut für Polymerforschung IPF mit einem ELV-2 Elektronenbeschleuniger unter folgenden Bedingungen gefestigt:

1 MeV, 4.2 mA und 3 x 20 kGy.

**Plex 2:** Elektronenstrahlgehärtetes Plex. Das Plex wurde im Mai 1999 in Lintong am Xi'an Radiation Research Center NINT mit einem ELV-8 Elektronenbeschleuniger unter folgenden Bedingungen gefestigt:

1 MeV, 2.0 mA und 1 x 60 kGy.

Die Proben wurden auf einen speziellen Eisendraht mit einer Curie-Temperatur von 610 °C aufgebracht. In einem Curiepunkt-Pyrolsator wurde die Substanz innerhalb von 1.5 Sekunden in die Gasphase überführt. Die Trennung der gasförmigen Zerfallsprodukte erfolgte mit einem Hewlett-Packard 5890 Series II Gas-Chromatographen (GC), der mit einer Kapillarsäule (50 m x 0.32 mm x 1.05 µm / cross-linked 5 % phenyl silicone gum phase) ausgestattet ist. Diese Säule ist zu 5 % polar, mit zunehmender Retentionszeit steigt der

Siedepunkt der im Flammen-Ionisationsdetektor (FID) nachgewiesenen Substanzen. Das Temperaturprogramm des GC startet bei 50 °C, mit einer Aufheizrate von 8 °C pro Minute wird bis 300 °C erhitzt. Das Chromatogramm wird über eine Zeit von 40 Minuten aufgenommen. Bekannte Nebenreaktionen bei der Pyrolyse sind Umlagerungen oder Cyclisierungen.

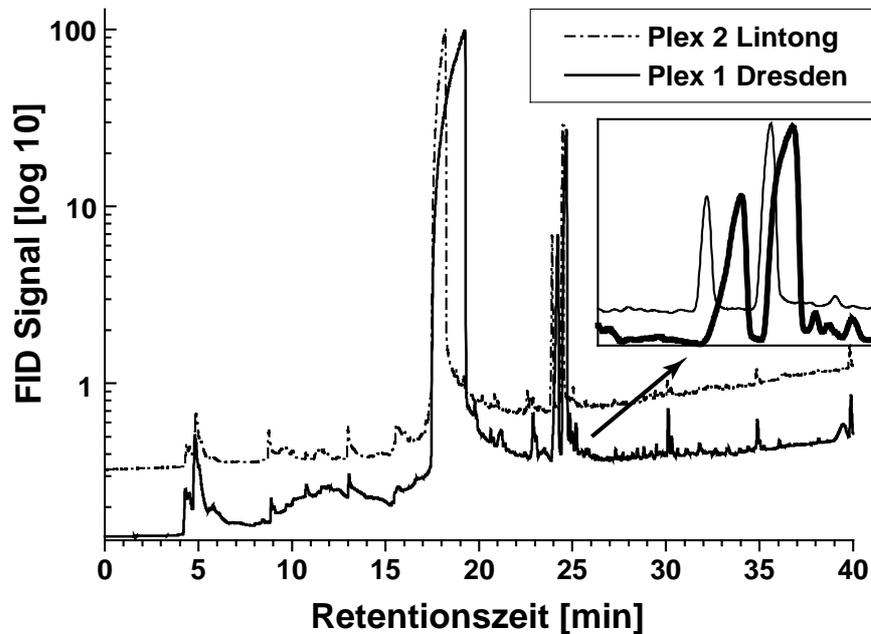


Abbildung 71. Pyrolyse-GC von verschieden polymerisiertem Plex 6803-1

Die Chromatogramm-Daten der Proben Plex 1 und Plex 2 wurden bei der maximalen Peakhöhe auf 100 % normiert und logarithmisch aufgetragen, um eine aussagekräftigere Darstellung zu erreichen. Dabei fällt auf, daß jedes Spektrum aus drei Hauptbanden besteht und weitere Banden nur ca. 0.4 % der maximalen Signalthöhe erreichen. Diese drei Hauptbanden zeigen die bei der Pyrolyse durch thermische Depolymerisation aus dem Polymer entstandenen Bruchstücke. Diese können jedoch nicht mehr als die Monomere der ursprünglichen Plex-Formulierung angesehen werden. Dagegen spricht, neben der von der Originalzusammensetzung verschiedenen prozentualen Verteilung der Hauptprodukte, die Tatsache, daß einige Quervernetzer einen höheren Siedepunkt als 300 °C aufweisen. Sollten diese Quervernetzer durch die Pyrolyse wieder in das Monomere depolymerisiert sein, so wären diese nicht gaschromatographisch nachzuweisen.

Probe:	Plex 1 Dresden		Plex 2 Lintong		Siede- punkt
Festigung bei:	3 x 20 kGy, 1 MeV, 4.2 mA		1 x 60 kGy, 1 MeV, 2.0 mA		
Pyrolyse GC	Retentionszeit	Peakfläche	Retentionszeit	Peakfläche	
	[min]	[%]	[min]	[%]	
Peak 1	17.43 on-set	73.7	17.43 on-set	73.4	161 °C
Peak 2	24.22	4.9	23.92	4.5	215 °C
Peak 3	24.67	19.9	24.48	20.7	219 °C
		Σ 98.6		Σ 98.5	
Peak 4	30.11		30.11		262 °C
Peak 5	34.86		34.86		300 °C

**Tabelle 17. Auswertung der Pyrolyse-GC Chromatogramme von polymerisiertem Plex**

Der Nachweis der Pyrolyseprodukte erfolgt mit einem FID. Im Gegensatz zu einer mit einem Massenspektrometer gekoppelten GC-Apparatur lassen sich hier keine Aussagen über das Molekulargewicht der Pyrolyseprodukte treffen. Mit steigender Retentionszeit steigt jedoch auch der Siedepunkt der nachgewiesenen Komponenten.

Zu Beginn des Chromatogramms in Abbildung 71 wird ab ca. 4 Minuten ein kleiner Startpeak ( $\text{CH}_4$ ) erfaßt, der wahrscheinlich von einem Acroleinpeak (Sdp. 52 °C) gefolgt wird. Bis zu einer Retentionszeit von 17.43 Minuten sind beide Chromatogramme identisch, ebenso ab 26.00 Minuten Retentionszeit. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Py-GC Daten ist in Tabelle 17 ersichtlich.

Der Hauptpeak ab 17.43 Minuten entstammt dem depolymerisierten 2-Hydroxyethylmethacrylat. Es handelt sich um Methacrylsäure (Sdp. 161 °C), die nach dem Verdampfen mit einer Verzögerung von 3.5 Minuten detektiert wird. Da dieses Zersetzungsprodukt bei der Pyrolyse in sehr großen Mengen entsteht, wird die Säulenkapazität überschritten. Deshalb haben diese Peaks bei beiden Proben verschiedene Basislinienbreiten und eine untypische Peakform.

Die beiden vorhandenen Quervernetzer lassen sich mit der Methode der Pyrolyse-GC nicht eindeutig nachweisen. Die beiden anderen Hauptpeaks in den Chromatogrammen der Proben Plex 1 und Plex 2 stammen mit großer Wahrscheinlichkeit von Zerfallsprodukten der Quervernetzer. Diese beiden Hauptpeaks werden bei der Probe Plex2 bei kleineren Retentionszeiten erfaßt als bei Probe Plex1. Der Grund dafür könnte eine fehlende Methylgruppe im Molekül sein (Eine zusätzliche oder fehlende Hydroxylgruppe hätte laut

Dipl.-Chem. Gerhard Heck, Rathgen Forschungsinstitut, eine stärkere Änderung der Retentionszeit zur Folge).

Obwohl beide Proben Plex 1 und Plex 2 bei sehr unterschiedlichen Bedingungen mit Elektronenstrahlen gehärtet wurden, konnten in den Pyrolyse-GC Chromatogrammen keine spezifischen Unterschiede gefunden werden. Bei der Festigung in Dresden wurde eine Energiedosis von  $3 \times 20 \text{ kGy} = 60 \text{ kGy}$  in drei Schritten verwendet. Dagegen wurde in Lintong dieselbe Dosis von 60 kGy in nur einem einzigen Schritt und damit in kurzer Zeit aufgebracht. Die eingebrachte Energie kann in dieser kurzen Zeitspanne sich nicht in der Probe verteilen oder durch thermische Abstrahlung reduziert werden. Mit Hilfe der Py-GC Methode sollte herausgefunden werden, ob die unterschiedlichen Festigungsbedingungen zu verschiedenen Polymerisationsprodukten führen. Die Untersuchungen der Proben ergaben, daß beide Polymere Plex 1 und Plex 2 fast identische Chromatogramme zeigten. Daraus läßt sich schließen, daß gleiche Polymerisationsprodukte gebildet wurden. Die Härtungsbedingungen in Lintong, bei denen die Energiedosis in nur einem Schritt aufgebracht wurde, führen nicht zu einer Zerstörung oder zusätzlichen Belastung gehärteter Plex-Proben.

### **3.4.5 Haltbarkeit des Festigungsmittels**

Das Festigungsmittel Plex 6803-1 ist ein Gemisch verschiedener Methacrylate. Die im Gemisch enthaltenen Quervernetzer finden auch als anaerobe Klebstoffe Verwendung. Es ist deshalb notwendig, das Festigungsmittel unter Sauerstoffzutritt zu lagern, um damit eine Autopolymerisation zu verhindern. Nur dadurch kann die Haltbarkeit des monomeren Festigungsmittels über einen längeren Zeitraum gewährleistet werden. Die nachfolgenden Untersuchungen befassen sich mit der Haltbarkeit des auspolymerisierten Festigungsmittels, das in diesem Zusammenhang als Polymer bezeichnet wird.

#### **3.4.5.1 Untersuchung zur Langzeitbeständigkeit des zur Festigung verwendeten Polymers**

Der witterungsbedingte Abbau von Kunststoffen wird hauptsächlich bedingt durch photo-oxidativen Abbau. Dieser führt zur Polymerkettenspaltung und wird ausgelöst durch den UV-Anteil des Sonnenlichtes. Viele Kunststoffe sind auch anfällig gegen thermo-oxidativen

Abbau. Damit sind chemische Reaktionen gemeint, die unter Einfluß von Wärme und Sauerstoff stattfinden und zu einer Spaltung der Polymermoleküle unter Bildung niedermolekularer Abbauprodukte führen. Als Folge des photo- und thermo-oxidativen Abbaus kann sich die Kunststoff-Oberfläche verändern (Verkreidung, Rißbildung) und die physikalisch-mechanischen Eigenschaften (z.B. Dehnung, Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit) des Kunststoffes können sich verschlechtern. Teilweise wird auch eine Vergilbung beobachtet.

### 3.4.5.1.1 Thermo-oxidativer Abbau

Der wichtigste bei der Alterung von Polymeren auftretende Prozeß ist die Autoxidation durch Luftsauerstoff. Die Alterung von Polymeren kann als homolytische Oxidationsreaktionen angesehen werden. Das sind Kettenreaktionen bei denen Radikale durch homolytische Bindungsspaltung entstehen. Da diese Reaktion sogar bei niedrigen Temperaturen spontan und autokatalytisch abläuft, wird sie Autoxidationsreaktion genannt.

Sie wird durch einige Metalle katalysiert und kann leicht inhibiert werden. Metallionen wie  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ , welche nur ein Elektron übertragen, und Substanzen, die leicht Radikale bilden (z.B. Phenole), können je nach Beschaffenheit, Konzentration und Temperatur als Katalysatoren oder Inhibitoren wirken. Bei der Autoxidation höherer Kohlenwasserstoffe werden Radikale relativ selten erzeugt. Aufgrund der schwachen Bindungsenergien mancher C-C oder C-H Bindungen erfolgt eine kontinuierliche Radikalbildung jedoch schon bei niedrigen Temperaturen [74].

Der Kettenstart erfolgt durch die Konzentration von thermischer Schwingungsenergie auf eine einzelne Bindung oder durch Reaktion mit Luftsauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird gesteigert durch Licht und Wärme. Besonders in Feststoffen, bei denen die Bewegungsfreiheit von Molekülen und deren Fragmenten stark eingeschränkt ist, rekombinieren die Radikale wieder. Die Rekombination erfolgt sehr schnell, da für diese Reaktion keine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß. Ist Sauerstoff anwesend, wird dieser aufgrund seiner diradikalischen Eigenschaften eingebaut.

Die bei der Autoxidation auftretenden Radikalreaktionen (Kettenstart, -fortpflanzung, -verzweigung, -abbruch) laufen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab. Der zur Kettenverzweigung führende Hydroperoxidzerfall besitzt eine hohe Aktivierungsenergie und erfolgt erst bei erhöhter Temperatur [74]. Wird der Kunststoff vor starker Erwärmung und UV-Strahlung geschützt, erfolgt die Alterung nur sehr langsam.

Die Radikalkettenreaktion kann durch den Einsatz von organischen Antioxidantien und anderen Inhibitoren gehemmt oder sogar unterbunden werden. Zum Schutz von Polymeren vor thermo-oxidativer Alterung siehe auch [75].

Organische Antioxidantien sind Radikalfänger, die leicht niederenergetische und damit stabile Radikale bilden. Zu diesen Stoffen gehören Phenole, Thiole, Amine und halogenhaltige Substanzen. Diese Antioxidantien werden jedoch nach und nach durch Reaktion mit Sauerstoff oder Radikalen abgebaut. Damit erlischt auch ihre Schutzwirkung. Inhibitoren sind Substanzen, welche die Bildung von aktiven Zwischenstufen (Radikalen, Hydroperoxiden oder Katalysatoren) verhindern oder diese zersetzen, komplexieren oder einschließen. Wie erwähnt werden als Schutz gegen den thermo-oxidativen Abbau unter anderem mehrere phenolische Antioxidantien verwendet. Die Wirkung von Phenol als Radikalfänger liegt an der schwachen O-H Bindung, so daß leicht ein Wasserstoffatom auf das Radikal übertragen wird. Aufgrund von Resonanzstabilisierung sind die verbleibenden Phenoxyradikale außerordentlich unreaktiv. Unter idealen Bedingungen kann ein Inhibitormolekül bis zu zwei Radikale deaktivieren. Der Qi-Lack selbst besteht aus polymerisiertem Urushiol, das Lackpolymer enthält somit von sich aus phenolische Gruppen, die als Antioxidans wirken können. Ein Zusatz weiterer Antioxidantien zum festigenden Kunststoffmonomer wird deshalb nicht empfohlen.

#### **3.4.5.1.2 Photo-oxidativer Abbau**

Gegen den lichtbedingten Abbau von Kunststoffen werden drei Arten von Lichtschutzmitteln verwendet:

1. UV-Absorber und deckende Pigmente wie Ruß oder Titandioxid
2. Quencher (deaktivieren durch Licht angeregte Polymermoleküle)
3. Radikalfänger oder Hydroperoxidzersetzer.

Der dunkelbraune Qi-Lack und die polychrome, aus anorganischen Pigmenten bestehende, Farbfassung absorbieren Licht im UV-Bereich und wirken wie ein Lichtschutzmittel der erstgenannten Gattung. Hier ist jedoch zu beachten, daß der Qi-Lack selbst durch Bestrahlung mit UV Licht zerstört werden kann (siehe Abbildung 15. Qi-Lack vor (links) und nach (rechts) Bestrahlung mit UV-Licht). Durch eine geeignete museale Ausstellung gefestigter Fragmente und Tonkrieger können diese Schäden minimiert werden. Dabei ist eine direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht oder einem Kunstlicht mit hohem UV-Anteil zu vermeiden. Nur ein Anteil von 4 - 6 % des Sonnenlichtes mit einer Wellenlänge von  $\lambda \leq 380$  nm führt zur

Photo-Oxidation, der restliche Anteil wird in Wärme umgewandelt [76]. Aufgrund von Brenzcatechin-Einheiten im Gerüst des Qi-Lacks kann dieser auch bedingt als Radikalfänger wirken. Die Untersuchung der photo-induzierten Effekte bei der Zersetzung von Polymeren ist auch die Hauptaufgabe des Centre for Archival Polymeric Materials im Chemie Department der Universität Manchester [77].

Die Photo-Oxidation hängt auch von der Glasstemperatur  $T_g$  des Polymers ab. Befindet sich das Polymer unterhalb der Glasstemperatur, können kleine Zerfallsprodukte leichter in die Gasphase übertreten. Sind im Polymer H-Atome an tertiäre C-Atome gebunden, dann können sich stabile Radikale ausbilden. Dies ist jedoch bei Plex nicht der Fall, da hier ein Methacrylat und nicht ein Acrylat eingesetzt wird. Alphaständig zur Carbonylgruppe von polymerisiertem Plex ist ebenfalls kein H-Atom in der Strukturformel vorhanden. Aufgrund von Radikalreaktionen können sich somit auch keine konjugierten Doppelbindungen ausbilden, die zu einer Verfärbung führen [78]. Verunreinigungen können jedoch auf lange Sicht eine Vergilbung hervorrufen. Die Herstellerfirma des Festigungsmittels Plex gibt auf das ebenfalls von ihr hergestellte Polymethacrylsäuremethacrylat (PMMA, Plexiglas) eine 10 Jahres Garantie für Lichtdurchlässigkeit, Steifigkeit und Festigkeit. Mitte der 1930er Jahre wurden Scheiben aus PMMA zum ersten Mal in den Handel gebracht. Über Methacrylsäureester als eine der ersten vollsynthetischen Kunststoffe existieren also Erfahrungswerte aus fast 70 Jahren.

Mit Hilfe von Prüfmethode zur Bestimmung der Alterung wird grundsätzlich versucht, durch Extrapolation der Ergebnisse Aussagen über das Langzeitverhalten zu gewinnen. Der thermo-oxidative Abbau ist stark temperaturabhängig. Die Prüfung erfolgt durch verschiedene thermoanalytische Meßverfahren (DTA, DSC, TGA u. a.) und durch Alterungstests im Umluftofen. Es gibt jedoch keine Formel, die Temperatur und Alterungsbeständigkeit korreliert. Die Prüfung der photo-oxidativen Stabilität erfolgt unter verschiedenen Bedingungen mit Kunstlicht. Bisher sind nur bei der Lichtstabilität eingeschränkte Voraussagen zur Alterung und zur Alterungsbeständigkeit möglich [74].

### 3.4.5.2 Chemikalienbeständigkeit des Polymers

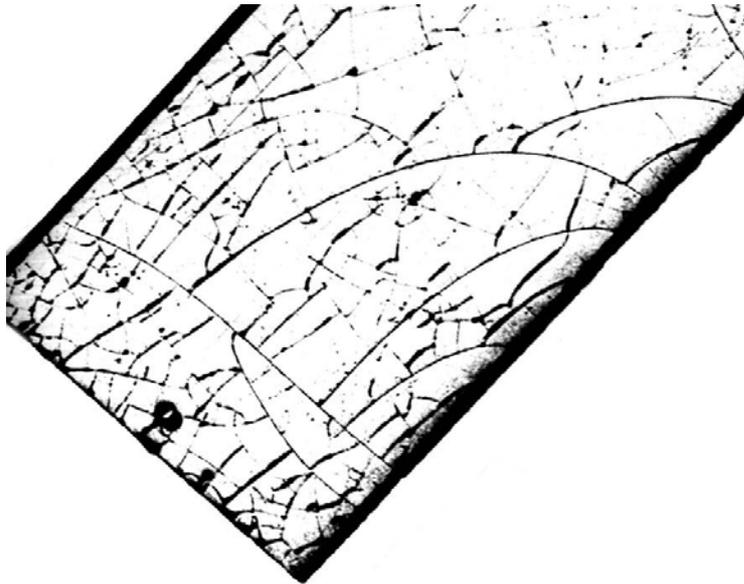
Ein wichtiger Aspekt bei der Langzeitbeständigkeit ist die Chemikalienbeständigkeit. Von der Herstellerfirma des Festigungsmittels Plex wurden verschiedene Beständigkeitsuntersuchungen durchgeführt:

- 1) Eine zweijährige Lagerung des Polymers im Abwasser einer kommunalen Kläranlage sollte den Einfluß der im Abwasser typischen Mikroorganismen auf das Polymer überprüfen. Dabei zeigte eine visuelle Beurteilung keine Veränderungen an der Substanz.
- 2) Das mit unterschiedlichsten Chemikalien stark belastete Wasser aus dem Sammelbecken einer chemischen Fabrik stellte hinsichtlich der Aggressivität einen Extremfall dar. Die Lagerung erfolgte ein Jahr im ungeklärten Abwasser. Das Polymer war an der Oberfläche schwarz verfärbt, aber sonst unverändert.
- 3) In einer Versuchsreihe wurde das Polymer in folgenden Medien bis zu zwei Jahre gelagert: Meerwasser, wäßrige Phenol-Lösung (1 %), Ammoniak-Lösung (10 %), Natronlauge (10 %), Essigsäure (50 %), Schwefelsäure (20 %), Calciumhydroxid-Lösung gesättigt, Natriumsulfit-Lösung (1 %), Natriumsulfid-Lösung (0.1 %), Formaldehyd-Lösung (30 %), Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, Aceton, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Diethylether, t-Butylmethylether, Dichlormethan, Chloroform, Cyclohexan, Petrolether, Xylol, Benzin und Dieselöl. Dabei ergab die visuelle Kontrolle, daß keine Auflösung und kein Zerfall stattgefunden hatte.

Die Ester der Polymethacrylsäure sind amorphe Werkstoffe, die sich durch eine hohe Bewitterungsbeständigkeit auszeichnen. Diese ist höher als diejenige von Polyacrylsäureestern, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polyolefinen oder Polystyrol [74]. Jedoch führen basische oder saure Lösungen bei höheren Temperaturen zu einer Verseifung der Estergruppe.

In der Literatur [74] wird unterschieden zwischen physikalisch und chemisch einwirkenden Chemikalien. Die physikalisch wirkenden Stoffe haben hauptsächlich quellende und auflösende Wirkung. Nach Aussage der Abteilung Anwendungstechnik der Herstellerfirma von Plex 6803-1 können bei diesem Festigungsmittel Probleme durch Quellspannungen auftreten, wenn das Polymer feucht wird. Durch die Quellung mit Wasser nimmt die Elastizität des Kunststoffes zu, die Glastemperatur und die Härte nehmen jedoch ab. Aufgrund der Wiederquellfähigkeit mit Wasser sollte nach dem Austrocknen des Fragments

feuchtes Abwischen oder Lagerung bei hoher Luftfeuchte vermieden werden. Somit wirkt Wasser physikalisch auf das Festigungsmittel ein. Dadurch kann es im ungünstigsten Fall zu einer Spannungsrißanfälligkeit kommen, bei der im Kunststoff Risse entstehen. Treten die Spannungsrisse erst nach mechanischer Belastung eines gequollenen Polymers auf, so wird dies environmental assisted stress cracking (ESC) genannt. Rißauslösende Chemikalien sind auch hier vor allem polare Lösungsmittel. Für die Prüfung der Chemikalienbeständigkeit insbesondere die Einwirkung von Wasser auf Polymere gibt es eine Reihe von genormten Verfahren, die für die gefestigten Fragmente relevant sind [79].



**Abbildung 72. Spannungsrisse in Polymethacrylat**

In Abbildung 72 sind Spannungsrisse am Beispiel des Polymethacrylat dargestellt. Durch Zugspannung (Schrumpfung) bilden sich lokale Fließzonen (engl. crazes), in denen die Polymerketten örtlich begrenzt verstreckt werden. Anschließend entstehen bei längerer Einwirkung höherer Zugspannung Risse an der Oberfläche des amorphen Plex-Kunststoffes. Die Umwandlung von lokalen Fließzonen in Risse wird durch eindringendes Wasser erleichtert. Da auch im Inneren der Kunststoffschicht Risse entstehen, führt die Verlängerung und die Vereinigung mit den Oberflächenrissen schließlich zum Bruch durch die gesamte Schicht [74]. Diese Art von Rissen kann in Abbildung 84 und Abbildung 85 links an dem mit elektronenstrahlgehärtetem Plex gefestigten Originalfragment F011/98 beobachtet werden. Durch eine stärkere Vernetzung und eine Erhöhung der Kristallinität lassen sich die Quellbeständigkeit verbessern und eine Rißbildung vermeiden. Eine Elektronenstrahlhärtung des Plex unter Verwendung einer höheren Energiedosis führt zu einem größeren Polymerisations- und Quervernetzungsgrad. Daraus wird geschlossen, daß die zur Festigung

des Fragments F011/98 verwendete Energiedosis nicht ausreichend war, wodurch sich Risse und letztlich ein Craquelé ausbilden konnte.

### **3.4.5.3 Abbau durch Mikroorganismen - biologischer Abbau**

Während die bisher konservatorisch behandelten Fragmente nach Reinigung, Tränkung und Fixierung nur noch vergleichsweise geringe Spuren mikrobiellen Befalls zeigten, unterliegen die Objekte der Ausgrabung in der Grube 2 einem massiven mikrobiellen Schadenseinfluß. Die mikrobielle Schädigung reicht von Biokorrosion (Ausscheidung organischer Säuren) bis hin zu Biofouling, d.h. die mechanische Einflußnahme der mikrobiellen Biofilme beim Unterwandern und Ablösen der Malschichten auf den Terrakotta-Oberflächen, siehe Kapitel: *3.5.4 Verhinderung der Schimmelbildung*.

Mikroorganismen sind auf bestimmte Substanzen spezialisiert, welche sie für ihren Stoffwechsel benötigen. Sie können sich allerdings auch an neue Substrate anpassen. Besonders anfällig für einen biologischen Abbau sind aliphatische Polyester, Polyether, Polyurethane und Polyamide.

Die verschiedenen Mikroorganismen benötigen spezielle Umweltbedingungen für ihr Wachstum. Schimmelpilze brauchen Sauerstoff und wachsen bereits ab einer Temperatur von 14 °C. Bevorzugt wachsen sie bei 16 °C - 37 °C in einem saueren Milieu bei pH 4.5 - 5. Für das Wachstum von Actinomyceten (Fadenpilze) und Bakterien wird ein pH-Wert zwischen 5 und 7 bevorzugt. Sie sind in einem größeren Temperaturbereich, auch oberhalb von 37 °C, überlebensfähig. Actinomyceten benötigen Sauerstoff, anaerobe Bakterien kommen auch ohne aus [20].

Die biologische Zersetzung des Festigungsmittels wird durch folgende Materialeigenschaften erleichtert: niedriges Molekulargewicht, geringe Kristallinität (amorphes Material) und Hydrophilie. Verzweigte und langkettige Polymere sind resistenter, nach vorausgehendem photo- oder thermo-oxidativen Abbau wird aber ein biologischer Abbau erleichtert. Im Gegensatz zu C-C Bindungen können Ester-Bindungen leichter gespalten werden.

Während das flüssige Monomergemisch Plex sich leicht biologisch abbauen läßt [80], ist das polymerisierte Plex sehr beständig. Durch Bakterien und Pilze ist das Verseifen der Ester im

Plex-Polymer nicht möglich. Jedoch kann das Polymer durch Lichteinwirkung vergilben. Fortgesetzte Lagerung im alkalischen Milieu führt zur Esterspaltung und damit zum Abbau der Substanz [81].

Die biochemische Stabilität wurde durch den Angriff von in Lintong gesammelten Schimmelpilzkulturen auf das polymerisierte Plex von Dr. Thomas Warscheid von der Materialprüfungsanstalt in Bremen untersucht.

Die chinesischen Kollegen, Herr Zhou Tie und seine Frau Yan Sumei, haben bislang 26 verschiedene Schimmelpilzkulturen in den Gruben der Tonarmee nachgewiesen und isoliert. Davon sind die Arten *Rhizopus stolonifer* und *Rhizopus arrhizus* nicht mit den gängigen Bioziden abzutöten. Von 10 Pilz-Isolaten, die aus der chinesischen Erde der Ausgrabung in Lintong isoliert wurden, wurde von Dr. Thomas Warscheid vom Materialprüfungsamt in Bremen eine Sporen-Suspension ( $10^6$  Zellen/ml) hergestellt, die für die Animpfung der zu untersuchenden Materialien verwendet wurde. Als Wachstumsmedien wurden CzD- (Czapek-DOX, Medium als reine Kohlenstoffquelle) und ML-Medium (Mineral-Medium, Mischung verschiedener Mineralsalze, keine Kohlenstoffquelle) verwendet. Die angeimpften Proben wurden in einer Feuchtekammer bei 37 °C inkubiert.

#### *1) Biologischer Abbau der originalen Qi-Lackschicht auf Nährmedium*

Mit 1 ml Sporensuspension angeimpftes CzD- und ML-Medium wurde mit Qi-Lackschollen belegt. Nach 14tägiger Inkubation ist der CzD-Agar und auch die Probe stark überwachsen, auf dem ML-Medium ist der Bewuchs deutlich geringer. Auch hier ist die Probe bewachsen, aber nur gleichschwach wie das Medium.

#### *2) Biologischer Abbau des Festigungsmittels Plex auf Nährmedium*

CzD- und ML-Medium wurden mit je 1 ml Sporensuspension angeimpft und mit dem Drigalsky-Spatel ausplattiert. Jede Petrischale wurde mit 2 Plex-Probenstückchen belegt. Nach vierwöchiger Inkubation sind die Randbereiche der Plex-Proben auf CzD- und ML-Medium überwachsen. Die Pilzhyphen überwuchern vom Nährmedium aus die Probenstückchen, ein Bewuchs der Probestückchen findet nicht statt. Auf ML-Medium ist kein bevorzugtes Wachstum im Bereich der Proben zu erkennen. Nach einjähriger Inkubation war keine Veränderung ersichtlich.

### 3) *Biologischer Abbau des Festigungsmittels Plex ohne Zugabe von Nährmedium*

Unter verschiedenen Bedingungen durch Elektronenstrahlen gehärtetes Festigungsmittel Plex 6803-1 wurde in Rollrand-Gläsern mit je 0.5 ml Sporensuspension angeimpft. Die Polymerfilme hatten eine Schichtdicke von  $\geq 1$  mm. Nach vierwöchiger Inkubation in der Feuchteammer sahen die vorher klaren und durchsichtigen Polymerfilme aufgrund der Schichtdicke durch aufgenommenes Wasser milchig und trübe aus. Makroskopisch konnte kein Pilzwachstum ausgemacht werden, mikroskopisch waren, höchstwahrscheinlich aufgrund der Animpfung, einige wenige Pilzhyphen zu sehen. Ein aktives Wachstum war nicht nachzuweisen. Selbst nach einjähriger Inkubation war keine Veränderung festzustellen.

#### **3.4.5.4 Umkehrung der Alterung, Antialtern**

Wie oben erwähnt werden die Vorgänge, die eine Alterung bewirken als nicht reversibel angesehen. Die Literatur berichtet jedoch über interessante Eigenschaften in Bezug auf die Behandlung mit Elektronenstrahlen. Die Elektronenbestrahlung von gealterten Polymerfilmen führt offensichtlich zu einer Umkehrung der physikalischen Alterung (engl. deaging).

McHerron et al. (Apparent Reversal of Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers by Electron Beam Irradiation [82]) konnten zeigen, daß das spezifische Alterungsverhalten materialabhängig ist und das Ausmaß der Reduzierung der Alterungseffekte proportional von der absorbierten Gesamtdosis ist. Um die Effekte der Alterung in Polymethyl-methacrylat (PMMA, Plexiglas) komplett wieder auszuheilen, sei eine Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von drei Mal 100 kGy erforderlich.

Der Begriff „Alterung“ wird von McHerron et al. jedoch in einem sehr abstrakten und untypischen Sinn verwendet, nämlich als Ausheilung von Fehlstellen und damit verbundener Abnahme des freien Volumens in einem glasartig erstarrten Polymer. Durch die Bestrahlung mit Elektronen werden neue Fehlstellen erzeugt, die den beschriebenen Vorgang rückgängig machen. Als Ursache wird die Abspaltung von gasförmigem  $H_2$  aufgeführt, das bei den hohen angewendeten Strahlendosen (für PMMA 300 kGy) reichlich entsteht und Mikroblasen im Polymer bildet. Weitere Alterungsprozesse wie die Aufrauung der Oberfläche durch Witterungseinflüsse, Verfärbung und der Abbau des Polymers durch oxidative oder andere Einwirkungen werden nicht berücksichtigt [83]. Die Bestrahlung mit Elektronen stellt also bei der Umkehrung der Alterung von Polymeren keinen Königsweg dar, so daß nach wie vor von der Irreversibilität von Alterungsvorgängen ausgegangen werden muß. Deshalb sind präventive Maßnahmen, wie sie im folgenden Kapitel beschrieben sind, unerlässlich.

### 3.4.5.5 Richtige Erhaltung und Lagerung

Um einen restaurierten Gegenstand möglichst lange zu erhalten, spielen die Bedingungen, unter denen die Artefakte gelagert werden, eine große Rolle. Der Einfluß von Licht, Wärme, Feuchtigkeit und Luftverschmutzung muß dabei auf eine Mindestmaß reduziert werden. Große Schwankungen der Temperatur und Luftfeuchte während des Jahres und starke Luftverschmutzung durch feinen Lössstaub und Industrieabgase sind jedoch die in Lintong auftretenden Normalbedingungen. Innerhalb eines Jahres schwankt die Temperatur in den Ausgrabungshallen in einem Bereich von  $-4\text{ °C}$  bis zu  $30\text{ °C}$ . In der Ausgrabungshalle 1 sind für die Luftfeuchte Werte zwischen  $15\%$  -  $85\%$  und in der Halle 2 Werte zwischen  $32\%$  -  $90\%$  relative Feuchte normal. Die täglichen Temperaturschwankungen betragen  $4\text{ °C}$  in den Hallen und  $17\text{ °C}$  außerhalb.

Mit steigender Temperatur und Luftfeuchte steigt die Zerfallsrate von Kunststoffen wie dem polymerisierten Plex. Für die Lagerung von Kunststoffen wird deshalb eine Temperatur von unter  $20\text{ °C}$  und eine relative Luftfeuchte von  $30\%$  -  $50\%$  empfohlen [84]. Für die mit Plex gefestigten Fragmente der Tonkrieger wird nach dem Austrocknen der Fragmente eine Lagerung in einem luftdicht geschlossenen Acrylglaskasten empfohlen. In diesen Kasten sollte eine ausreichende Menge an konditioniertem Kieselgel gegeben werden, damit sich die Luftfeuchte auf einen konstanten Wert einstellt. Um einen negativen Einfluß durch Licht auszuschließen, sollte bei der Lagerung Tageslicht oder jede unnötige Beleuchtung ausgeschlossen werden. Bei Ausstellungen sollte die Leuchtstärke beim Objekt  $150\text{ Lux}$ , bei sehr empfindlichen Objekten  $50\text{ Lux}$  nicht überschreiten. An den Fenstern sollten UV-filternde Folien angebracht werden. Die Lager- oder Ausstellungsfläche sollte sauber und frei von Luftschadstoffen sein. Die Aufbewahrung in einer abgeschlossenen Umgebung ist nicht immer vorteilhaft. Am wichtigsten ist es, Schadstoffe wie Dämpfe organischer Stoffe, Schimmelpilzsporen, Staub oder anorganische Schadgase wie  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NO}_x$  auszuschließen. Auch ist darauf zu achten, daß die Materialien, aus denen die Lager-, Transport- oder Ausstellungskästen bestehen, ebenfalls keine Schadstoffe freisetzen. Einige der Schadstoffe werden in Museen durch Absorbentien wie Aktivkohle oder Zeolithe abgefangen. Um eine Verschmutzung durch Fingerabdrücke und Hautfett auszuschließen, sollten die Objekte nur mit fusselfreien Handschuhen gehandhabt werden.

## **3.5 Untersuchungen zur Methode der Elektronenstrahlhärtung**

### **3.5.1 Mögliche Schäden durch die Bestrahlung mit Elektronen**

#### **3.5.1.1 Farbänderungen in der Terrakotta**

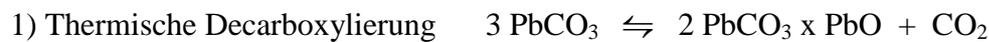
Untersuchungen wurden mit der Fragestellung durchgeführt, ob die Einwirkung von Elektronenstrahlen zu einer Verfärbung der Terrakotta führt. Es ist bekannt, daß die in Lintong verwendete Terrakotta je nach Brenntemperatur eine graue bis hellgelbe Eigenfarbe besitzt. Diese Eigenfarbe hängt ab von der Oxidationsstufe des in der Terrakotta enthaltenen Eisens. Für dieses Experiment wurde Fe(III)chlorid und als Fe(II) Nachweisreagenz  $K_3[Fe(CN)_6]$  verwendet. Falls Fe(III) durch die Elektronenbestrahlung (1.0 MeV, 4.2 mA, 3 x 20 kGy) zu Fe(II) reduziert werden sollte, würde dies durch die Bildung eines dunkelblauen Komplexes angezeigt werden. Die Bestrahlung von festem  $FeCl_3$  und einer  $FeCl_3$  Lösung in Wasser und anschließende Zugabe des flüssigen Nachweisreagenz lieferte keine Farbreaktion. Eine Reduktion des Eisens hatte nicht stattgefunden. Nur durch die Bestrahlung einer wäßrigen Lösung der beiden Salze  $FeCl_3$  und  $K_3[Fe(CN)_6]$  wurde eine Blaufärbung erhalten. Aus den Experimenten läßt sich schließen, daß Eisen(III), welches in einem Feststoffgitter wie in  $FeCl_3$  oder in der Terrakotta gebunden ist, sich nicht durch die Anwendung einer Strahlendosis von 3 x 20 kGy reduzieren läßt. Zudem konnte bei allen Versuchen mit Originalfragmenten sogar nach Anwendung einer hohen Gesamtdosis keine Verfärbung der Terrakotta beobachtet werden.

#### **3.5.1.2 Farbänderungen der Pigmente**

Bei sieben Mal-Pigmenten, die in der polychromen Farbfassung der Terrakotta-Armee nachgewiesen wurden, wurde die Stabilität gegenüber der Elektronenbestrahlung überprüft. Es ist bekannt, daß Farbänderungen an Proben auftreten können, die mit einer hohen Dosis starker Röntgenstrahlung behandelt wurden. Falls dieser Effekt auftreten sollte, bestand das primäre Interesse darin, ob die Farbänderung reversibel (Defekte im Ionengitter des Pigmentes) oder irreversibel (chemische Veränderung des Pigmentes) war. Die Behandlung mit einer Dosis von 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4.2 mA ergab folgendes: Bleiweiß verfärbte sich und erhielt eine leichte rosa Tönung. Die anderen Pigmente Zinnober ( $HgS$ ), Azurit

( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), Apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  veränderten sich nicht. Eine Reihe von Pigmenten wurde von M. Serra [85] einer Gamma-Strahlendosis von 200 kGy und von Rossi-Doria [86] einer Dosis von 5 - 10 kGy ausgesetzt. Dabei wurde ebenfalls nur die Farbe von Bleiweiß nennenswert abgewandelt. Das Bleiweiß wurde bei den vorliegenden Versuchen durch die Bestrahlung mit Elektronen gleichfalls verändert. Aufgenommene Energie wandelte sich in Wärme um und führte zu einer Zersetzung des Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), wobei PbO in seiner roten tetragonalen Modifikation (Lithargit,  $\alpha$ -PbO) zurückblieb.

Es existieren zwei Reaktionswege, um aus Bleiweiß PbO zu erhalten:



Diese Reaktion besitzt eine Aktivierungsenergie von 40.2 kcal/mol. Bei 220 °C zersetzt sich Bleiweiß innerhalb von vier Stunden mit einer Ausbeute von 95 % zu  $\text{PbCO}_3 \times \text{PbO}$  [87].



Bei Temperaturen bis zu 150 °C wird das rote PbO erhalten. Diese Reaktion wird durch Spuren von Acetat, Chlorat oder Nitrat katalysiert [88].

Bei beiden Reaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, aber die Geschwindigkeitskonstante für die Dehydratisierung ist um den Faktor  $10^7$  größer. Dadurch wird die thermische Dehydratisierung zum vorherrschenden Prozeß. Zudem findet hier der Zerfallsprozeß schon bei niedrigeren Temperaturen bis zu 150 °C statt. Durch eine lang andauernde Bestrahlung mit Elektronen wird Blei(II)carbonat zu elementarem Blei reduziert [89]. Die Behandlung der Originalfragmente dauert jedoch nur einige Sekunden.

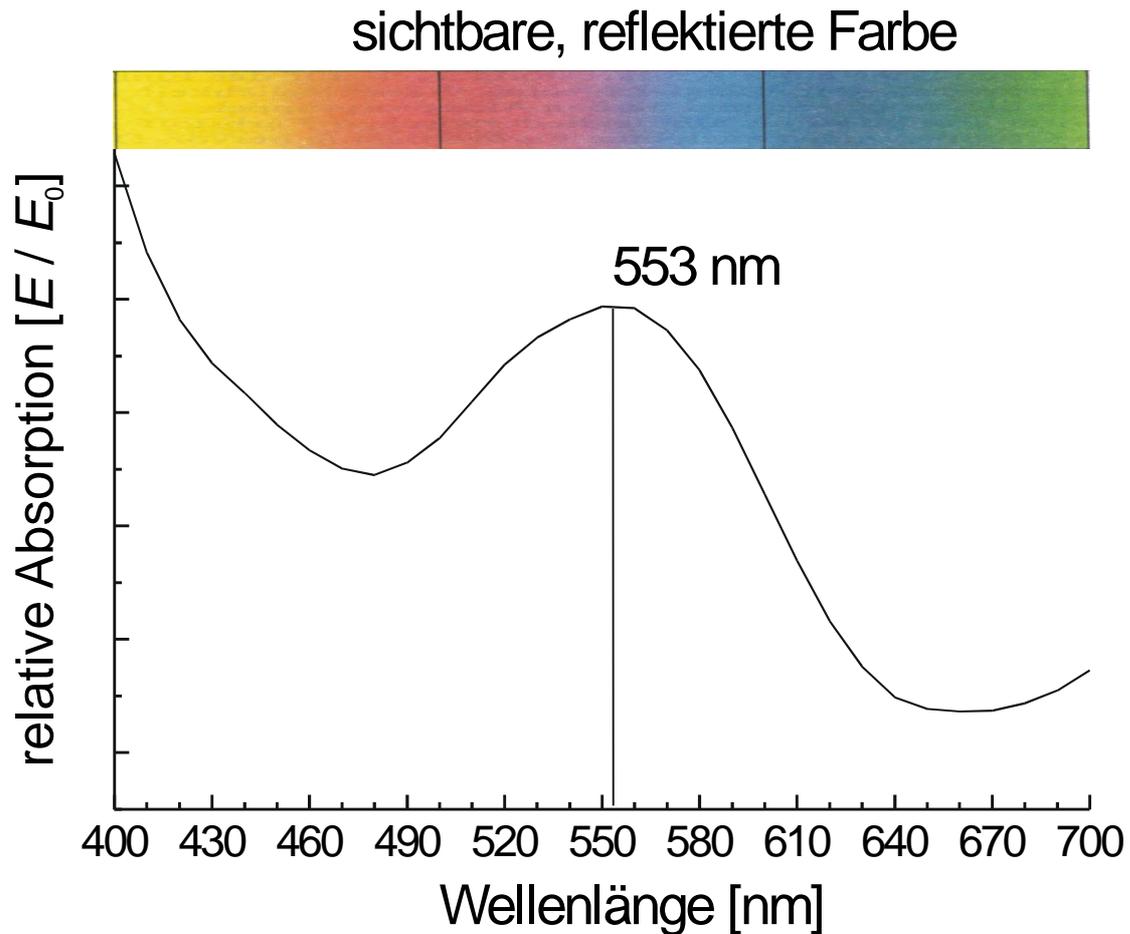


Abbildung 73. Absorptionsspektrum von Bleiweiß nach Bestrahlung mit Elektronen

Im reflektierten Licht erscheint Lithargit ( $\alpha$ -PbO) grau mit purpurroten inneren Reflexen [90]. Die Farbänderungen wurden mit einem Minolta CCD Kamera Kolorimeter aufgenommen und mit SpectraMagic Software ausgewertet. Das interpolierte Absorptionsspektrum und die reflektierte Komplementärfarbe der absorbierten Wellenlänge sind in Abbildung 73 dargestellt. Die optisch beobachtete Farbänderung war minimal und wird den optischen Eindruck von behandelten Fragmenten nicht verfälschen. In den rosafarbenen Bereichen (Gewand und Hautpartien) wird eine leichte, aber irreversible Verfärbung des Weißanteils nach Rot nicht zu einer bedeutenden Farbänderung führen.

Die Verwendung eines roten organischen Farbstoffes als Zusatz zur Inkarnatfassung wird aufgrund von mikroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen. Im chinesischen Altertum wurde bevorzugt Zinnober für rote Farbfassungen verwendet. Erst im 17. Jahrhundert wurde zum ersten Mal ein roter organischer Farbstoff, das Cochenille-Rot (Karmin), in der chinesischen Kunst verwendet. [91]. Eine Schädigung der Pigmente durch das verwendete Festigungsmittel Plex kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da dieses einen pH-Wert von

5.9 aufweist. Ein niedrigerer pH-Wert, wie ihn Säuren besitzen, hätte die Pigmente angreifen können.

### **3.5.1.3 Schädigung des Qi-Lacks**

#### **3.5.1.3.1 IR-Untersuchung**

Eine mögliche Schädigung des Qi-Lacks durch Elektronenbestrahlung wurde an vier verschiedenen Probensubstanzen untersucht. Original Qi-Lackschollen, künstlich gealterter Qi-Lack, frisch hergestellte Filme von Qi-Lack und Qi-Lack mit 10 % Reisstärke (Es wird angenommen, daß dieser Zusatz in der Qin-Dynastie Verwendung fand.) wurden verschiedenen Strahlendosen von 10 kGy bis 300 kGy ausgesetzt.

Zur Untersuchung von möglichen Strahlenschäden wurden IR-Spektren der Lackschichten aufgenommen. Hierfür wurden dünne Schichten der Lackoberfläche mit einem Skalpell abgenommen, in einer Achat-Kugelmühle pulverisiert und als KBr-Preßling mit einem Perkin Elmer 1000 IR-Spektrometer vermessen. Die original Qi-Lack-Probe aus der Qin-Dynastie und der künstlich gealterter Lack zeigten jeweils ähnliche Spektren vor und nach der Bestrahlung. Es wurden allerdings keine vollkommen deckungsgleichen Spektren gefunden, da es sich bei den originalen Qi-Lackschollen um ein Naturprodukt handelt, welches Inhomogenitäten aufweist. Zudem ist die Probennahme von großer Bedeutung. Trotzdem konnten keinerlei spezifische Veränderungen festgestellt werden, die auf Strahlungsschäden hindeuten. Die IR-Spektren von antikem Leder zeigten ebenfalls wie der originale Qi-Lack breite, relativ unstrukturierte Banden [92]. Durch die Zugabe von PEG zur IR-Probensubstanz lassen sich bei der Verwendung einer ATR - Diamantzelle jedoch besser definierte IR-Spektren mit deutlicheren Banden erhalten.

Neu hergestellte Proben aus reinem Qi-Lack und aus Qi-Lack, dem 10 % Reiskleister zugemischt war, ergaben vor und nach der Bestrahlung deckungsgleiche IR-Spektren. Durch IR-Spektroskopie ließ sich nachweisen, daß Qi-Lack nicht durch die Elektronenbestrahlung geschädigt wurde.

### 3.5.1.3.2 Untersuchung durch Laserdesorptions-Massenspektroskopie

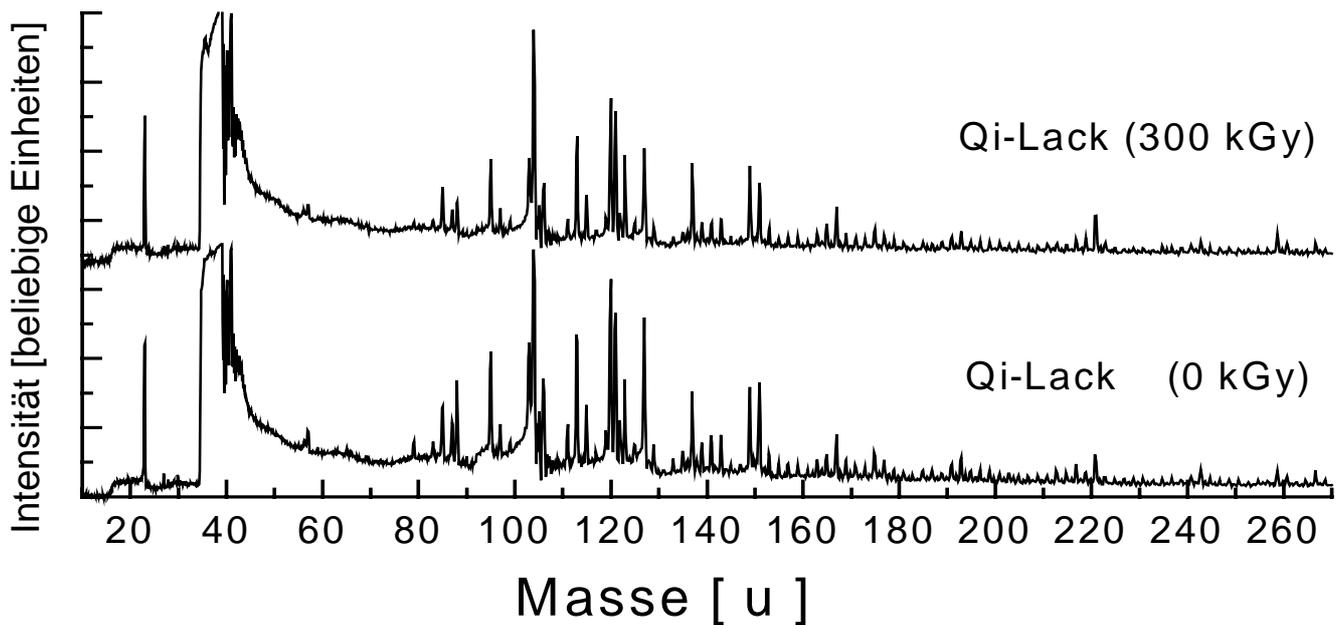
Von den mit Elektronenstrahlen behandelten Qi-Lack-Proben wurden Laserdesorptions-Massenspektren (LD-MS) am Max-Born-Institut in Berlin / Adlershof aufgenommen. Damit sollten der Polymerisationsgrad des Härtungsmittels und mögliche Defekte der Lackschicht durch die Elektronenstrahlen festgestellt werden.

Laserdesorptions-Massenspektren von neu hergestelltem Qi-Lack und Qi-Lack mit 10 % Reiskleister sowie original Qi-Lack der Tonkrieger wurden als Referenz verwendet.

Weiterhin wurden Vergleichs-Massenspektren von Proben aufgenommen, die mit einer Energiedosis von 300 kGy bestrahlt waren. Zur Untersuchung wurde ein XeCl-Excimer Laser LPX-1000 von Lambda Physics (308 nm, 30 ns Pulsdauer) verwendet. Die hiermit erzeugten, positiv geladenen Ionen wurden mit einem nichtkommerziellen Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (RETOF-MS) mit einer Massenauflösung  $m / \Delta m = 2000$  detektiert und die erhaltenen Spektren mit einem Personalcomputer ausgewertet. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 30 gezeigt und wird in [60] sowie im Kapitel:

*3.1.3 Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LD-MS) näher erläutert.*

Die Auswertung ergab, daß die Bestrahlung mit Elektronen bei allen untersuchten Qi-Lacken zu Massenspektren führte, die sehr ähnlich zu den Massenspektren unbehandelte Qi-Lacke sind. Dies ist unabhängig davon, ob die Massenspektren bei niedriger, hoher oder extrem hoher Laserfluenz aufgenommen wurden. Aufgrund unterschiedlicher Desorptionsbedingungen sind die, jeweils aus 100 Einzelspektren akkumulierten, LD-MS Spektren nie ganz identisch. Abbildung 74 zeigt die Spektren von neu hergestelltem Qi-Lack vor und nach der Elektronenbestrahlung mit 300 kGy.



**Abbildung 74. LD-MS Untersuchung von Qi-Lack auf Schäden durch Elektronenbestrahlung**  
 oben: Qi-Lack nach Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von 300 kGy  
 unten: Qi-Lack unbehandelt

Die Energiedosis von 300 kGy übersteigt die zur Härtung des Festigungsmittels notwendige Dosis um ein Vielfaches. Daraus wird geschlossen, daß die Bestrahlung keine nennenswerten Schäden an den Lackproben verursacht.

### 3.5.1.4 Schädigung des polymeren Festigungsmittels Plex

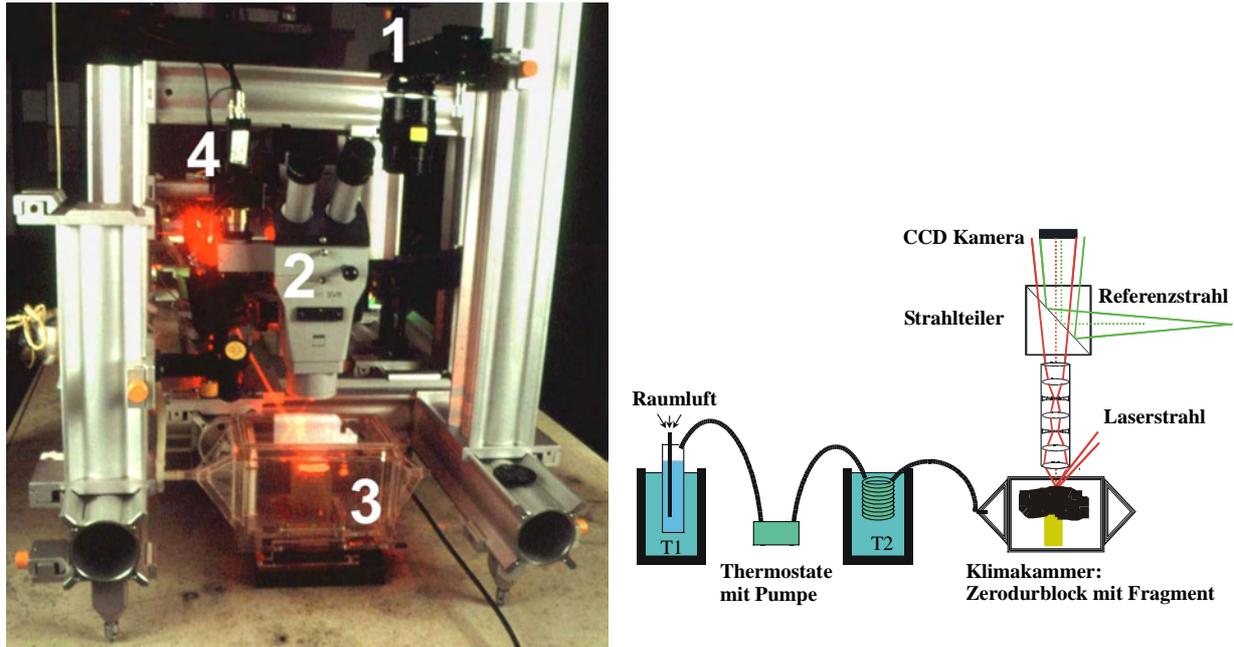
Obwohl das Festigungsmittel erst durch die Einwirkung der Elektronenstrahlen gehärtet wird, kann die hochenergetische Strahlung auch einen negativen Einfluß auf das Plex haben. Dabei ist die Art der Strahlung unerheblich, nur die aufgenommene Energiedosis ist von Bedeutung. Die Bestrahlung von bereits polymerisiertem Plex führt zu Quervernetzung. Bei langanhaltender Bestrahlung bei Anwesenheit von Sauerstoff kann eine strahlungsinduzierte Oxidation und eine Kettenspaltung auftreten. Die Oxidation ist abhängig von der Dosisrate, der Dichte des Polymers, der Sauerstoff-Diffusionsrate in das Polymer und der Zerfallsgeschwindigkeit der gebildeten Peroxid-Radikale [93].

Die Härtung des Festigungsmittels Plex erfolgt in einem oder mehreren Schritten typischerweise mit einer Dosis von 60 kGy. Aus der Vorschubgeschwindigkeit und der Scannerbreite läßt sich errechnen, daß jede Stelle der Probe je nach Härtungsbedingung

zwischen 29 und 92 Sekunden lang bestrahlt wird. Dabei sind 92 Sekunden die maximale Bestrahlungsdauer bei  $1 \times 60$  kGy und einem Strahlstrom von 2.0 mA (Lintong). Somit wird jedes Fragment nur kurzen Zeiten der Strahlung ausgesetzt. Zudem tritt zuerst eine Polymerisation der Monomere und erst danach bei längerer Bestrahlung eine Quervernetzung der Kettenstränge ein. Beides ist gewünscht. Eine längere Bestrahlung könnte zu einer strahlungsinduzierten Oxidation oder Kettenspaltung führen, wird aber nicht durchgeführt, da nur die zur Erzielung einer gewünschten Härte erforderliche Dosis aufgebracht wird. Dies geschieht schon allein deshalb, um die thermische Belastung der Originalfragmente durch die absorbierte Energie zu minimieren.

### **3.5.2 Messung der Empfindlichkeit der gefestigten Proben gegenüber Feuchtigkeit (TV-Holographie)**

An der Universität Oldenburg wurde durch Untersuchungen in einer Klimakammer mittels Laser-Videoholographie überprüft, ob starke Feuchteschwankungen die gehärteten Qi-Lackschichten beeinflussen. Die Experimente wurden von Dr. Gerd Gülker, Akram El Jarad und Arne Kraft an der Universität Oldenburg, AG Angewandte Optik, FB 8 -Physik / Institut für Technische und Angewandte Physik (ITAP) durchgeführt. Die Methode der Videoholographie detektiert Deformationen von Objektoberflächen, die sich aus dem integralen Verhalten des darunter liegenden Volumens ergeben [94]. Mit dieser Methode werden die Mikro-Verformungen der Oberfläche des feuchtigkeitsempfindlichen Qi-Lacks durch Laser-Interferometrie erfaßt und mittels digitaler Bildbearbeitung visualisiert (engl. electronic speckle pattern interferometrie ESPI). Dadurch können feuchteabhängige Mikrodeformationen ab einer Größe von etwa  $0.03 \mu\text{m}$  ( $\sim 1/30 \lambda$  des Lasers) nachgewiesen werden. Mit dem vorliegenden Aufbau können Flächen von  $10 \text{ cm}^2$  bis zu einer Größe von  $1 \text{ mm}^2$  mit einer Ortsauflösung von minimal  $4.5 \mu\text{m}$  zerstörungsfrei analysiert werden. Bis auf eine Messung (Abbildung 76 rechts), wurden alle Interferenzaufnahmen mit einer Dimension von  $1.2 \times 1 \text{ mm}^2$  aufgenommen.



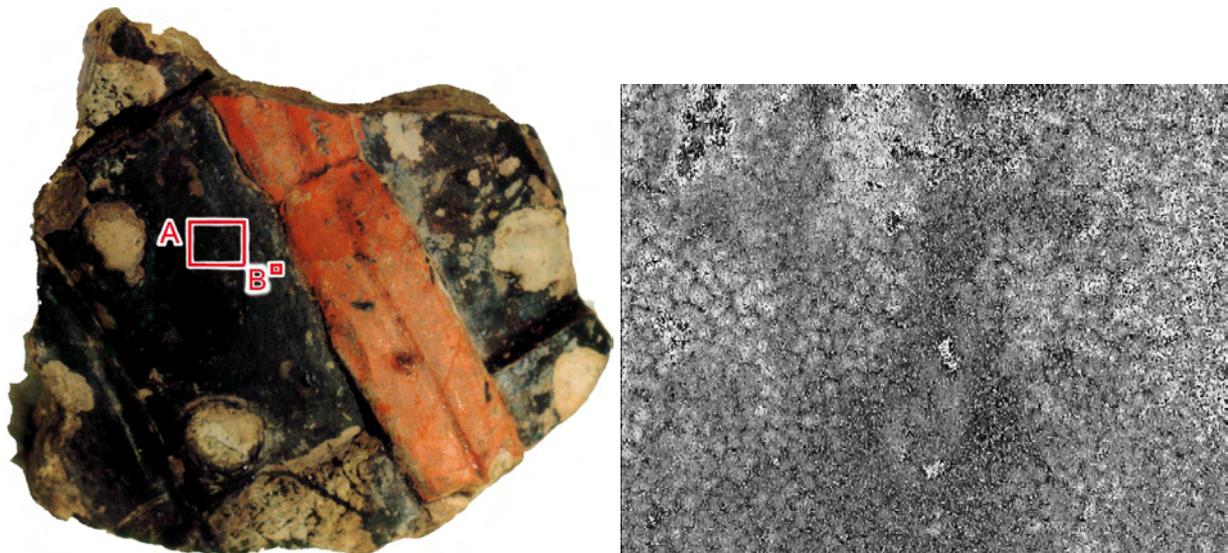
**Abbildung 75. Aufbau der TV-Holographie Meßapparatur**  
 links: Photo des Aufbaus mit: 1) Objektiv, 2) Mikroskop, 3) Klimakammer, 4) CCD-Kamera  
 rechts: schematischer Aufbau der Apparatur

Abbildung 75 zeigt den Aufbau der Apparatur in einem Photo und schematisch. Für unterschiedliche Vergrößerungen wird ein Objektiv (1) eingesetzt. Durch eine Kombination von Thermostaten wird angefeuchtete Raumluft mit definierter Temperatur und Feuchte durch die Klimakammer (3) geleitet. Das zu untersuchende Fragment wird in diese Klimakammer eingebracht und mit dem Licht eines Lasers bestrahlt. Dabei wird über eine CCD-Kamera (4), die mit einem Mikroskop (2) gekoppelt ist, eine Speckle-Aufnahme der zu untersuchenden Oberfläche aufgenommen. Durch die Überlagerung dieses Bildes mit einer Referenz-Welle, welche zuvor durch einen Strahlteiler vom Laserlicht abgetrennt wurde, entsteht ein Hologramm auf der Bildebene der Kamera. Mit Hilfe computergestützter Bild-Bearbeitung wird das Kamerabild digitalisiert und verarbeitet, wobei das Ergebnis auf einem Monitor dargestellt wird. Um die feuchteinduzierten Mikrodeformationen in der Form eines Ringsystems aus hellen und dunklen Ringen darstellen zu können, müssen jeweils zwei bei unterschiedlicher Feuchte aufgenommene Speckle-Aufnahmen voneinander subtrahiert werden. Dabei wird ein sogenanntes Modulo- $2\pi$  Bild oder Sägezahnbild erhalten. Ringe (Isolinien) mit gleicher Graustufe verbinden Orte auf der Oberfläche des Fragments, die durch die Feuchteänderung eine gleiche Verformung in Richtung der beobachteten Achse erfahren haben. Hierbei ist zu beachten, daß eine relative Verformung, nicht jedoch die Oberflächentopographie, abgebildet wird.

Vormessungen an ungefestigten, ungebunden Qi-Lackschollen der Terrakotta-Armee mit zweischichtigem Aufbau wurden bereits 1995 und 1997 mit dem Ziel durchgeführt, den Erfolg einer Festigungsmethode abzuschätzen. Die verwendeten Lackschollen zeigten eine ausgeprägte Verformung beim Austrocknen, die zum vollständigen Aufrollen führte. Dabei wurde bei einer Änderung der relativen Feuchte (r.F.) von 0.1 % im Meßbereich von 95 % r.F. eine Verformung von 16 µm auf einer Fläche von 5 mm x 5 mm gemessen.

### 3.5.2.1 Messung direkt nach der Festigung 1998

Zwei der Originalfragmente (F006/98 und F011/98) wurden wenige Tage nach ihrer Festigung durch Plex und Elektronenstrahlen einem drastischen Feuchtewechsel von 30 % nach 85 % rel. Feuchte ausgesetzt, der jedoch keine Schädigung der Probe hervorrief. Nach vier dieser Feuchtewechsel konnten selbst unter dem Mikroskop an den vor der Festigung vorhandenen empfindlichen Rißkanten keine neuen Risse entdeckt werden.



**Abbildung 76. Fragment F011/98 mit eingezeichneten Meßbereichen und Messung im Bereich A**  
links: Fragment F011/98 mit rot markierten Meßbereichen  
rechts: Sägezahnbild beim Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 70 % r.F. mit 75 % r.F.

Abbildung 76 links zeigt das Fragment F011/98 auf dem zwei verschiedene Meßbereiche digital eingezeichnet sind. Der Meßbereich A umfaßt  $6.6 \times 5.4 \text{ mm}^2$  und liefert bei der ESPI-Messung die Abbildung 76 rechts. Sämtliche folgenden Messungen wurden wie bereits erwähnt in der Dimension  $1.2 \times 1 \text{ mm}^2$  im Meßbereich B aufgenommen.

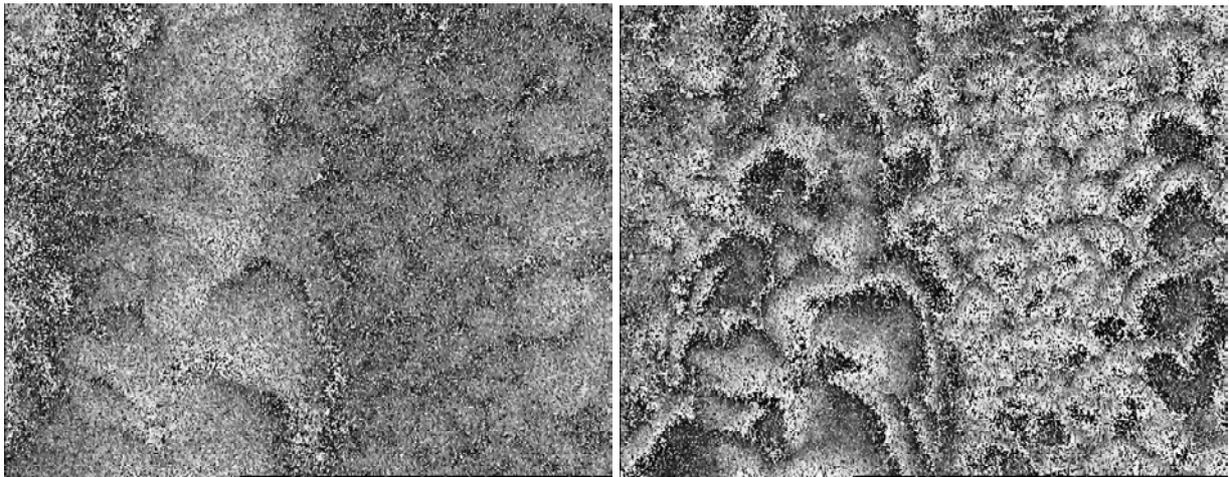


Abbildung 77. TV- Holographie Interferenzbilder des Fragments F011/98 während der dynamischen Feuchteänderung von 38 % r.F. bis 60 % r.F.

links: Sägezahnbild beim Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 38 % r.F. mit 50 % r.F.

rechts: Sägezahnbild beim Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 50 % r.F. mit 60 % r.F.

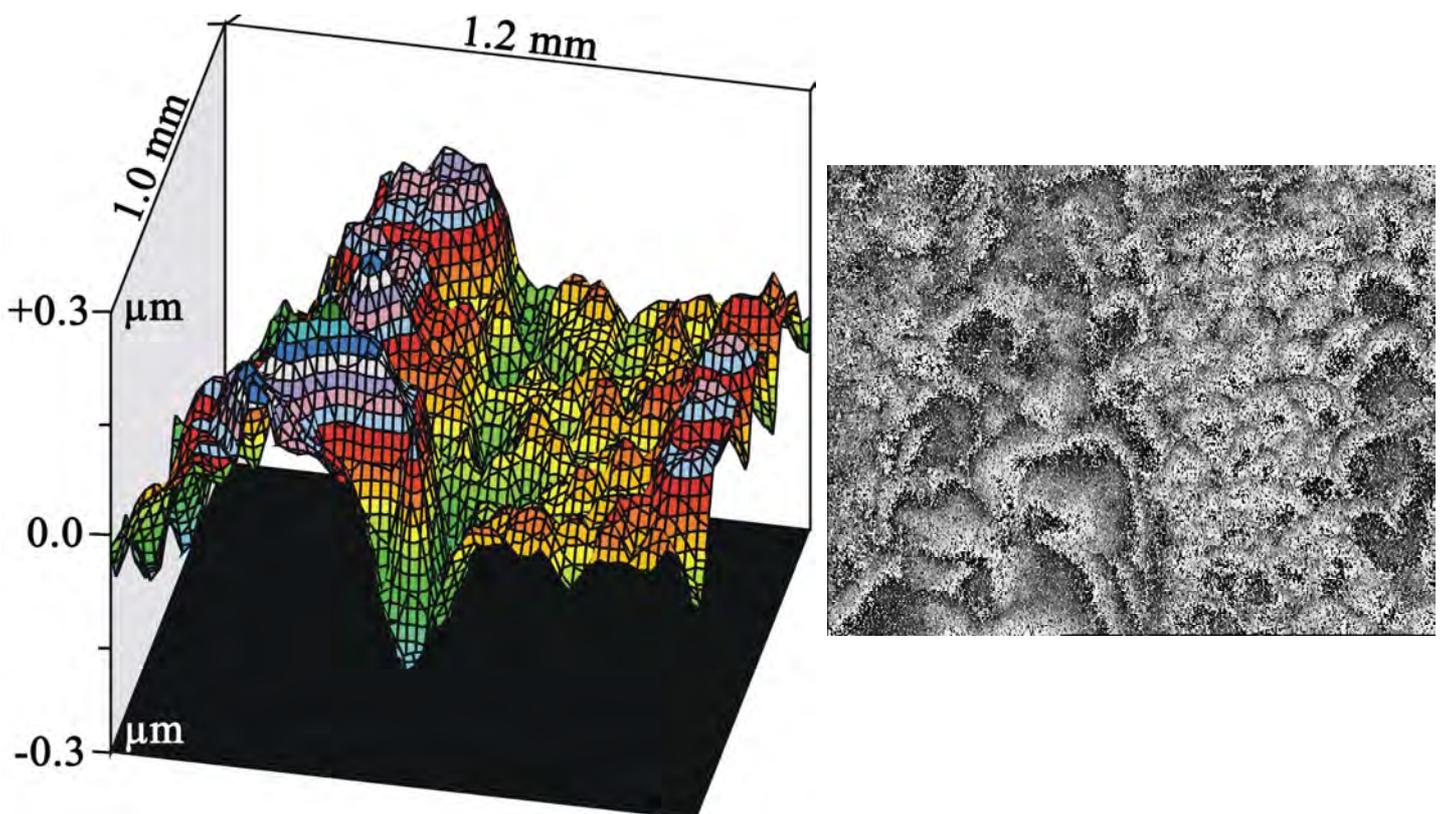


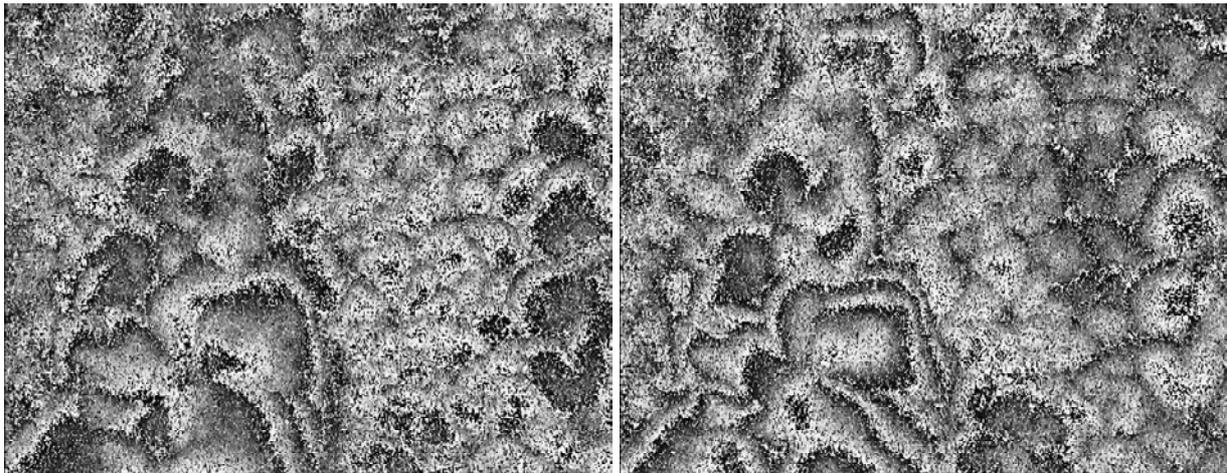
Abbildung 78. Fragment F011/98 Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 50 % r.F. mit 60 % r.F.

links: Farbabbildung Höhenprofil

rechts: Sägezahnbild

Bei beiden Fragmenten F006/98 und F011/98 sind kleine Verformungen in Art einer Schüsselbildung zu erkennen. Im Bereich 38 % - 50 % r.F. liegen die maximal erkennbaren Höhenunterschiede der Verformungen bei unter 400 nm. Die Auswirkung der Feuchtigkeitsänderungen sind vor allem im Bereich hoher relativer Luftfeuchten (70 % - 79 % r.F.) zu

erkennen, siehe Abbildung 77 und Abbildung 79. Die Verformungen haben einen Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$  und verformen sich unabhängig voneinander mit einem Höhenunterschied von bis zu 1.5  $\mu\text{m}$  bei einer Änderung der relativen Feuchte von 38 % auf 79 %. Die Abbildung 78 links zeigt eine mit dem Programm ISTRA [95] errechnete 3-dimensionale Darstellung der Verformungen. Über eine Demodulation aus dem median-gefilterten Sägezahnbild Abbildung 78 rechts wird dabei die relative Verformung berechnet und in einem Pseudo-3D-Bild dargestellt.



**Abbildung 79. TV- Holographie Interferenzbilder des Fragments F011/98 während der dynamischen Feuchteänderung von 60 % r.F. bis 79 % r.F.**

**links: Sägezahnbild beim Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 60 % r.F. mit 70 % r.F.  
rechts: Sägezahnbild beim Vergleich der Aufnahmen bei der Feuchte 70 % r.F. mit 79 % r.F.**

Wird auf der roten Pigmentschicht und nicht direkt auf der Grundierungsschicht gemessen, so wird der Betrag der Verformung kleiner. Daraus läßt sich schließen, daß die auf dem Qi-Lack aufliegende, rote Pigmentschicht die Bewegung dämpft und legt die Vermutung nahe, daß die Bewegungen im wesentlichen vom darunterliegenden Qi-Lack erzeugt werden.

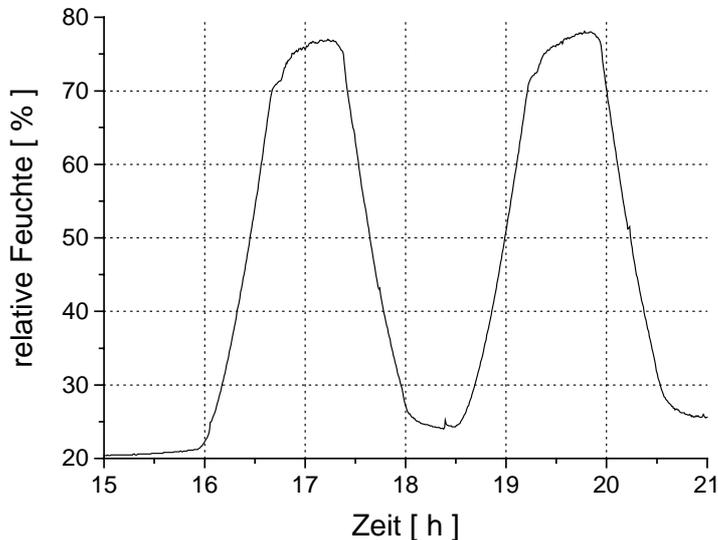
Im Vergleich zu den in den Vorversuchen vermessenen unbehandelten Qi-Lackschollen zeigt sich, daß das Festigungsmittel Plex sehr gut geeignet erscheint, einer starken Verformung entgegenzuwirken.

### **3.5.2.2 Nachkontrolle der Ergebnisse nach einem Jahr Lagerung**

Die beiden Fragmente F006/98 und F011/98 wurden zur Überprüfung der Ergebnisse des Jahres 1999, nach einem Jahr erneut einer TV Holographie Messung unterzogen.

An beiden Fragmenten wurden zwei Feuchtigkeitszyklen (~ 340 Minuten, siehe Abbildung 80) von 20 % - 30 % bis 70 % - 80 % r.F. durchgeführt und entstehende Verformungen

gemessen (in 80 Minuten Anstieg). Bei den Maxima und Minima der Luftfeuchte ist die Verformungsbewegung des Qi-Lacks jeweils weitgehend abgeschlossen, so daß ein fast stationärer Zustand erreicht wird.



**Abbildung 80. TV-Holographie, Darstellung der Feuchte-Zyklen für die Nachkontrolle**

Die Messung an der Probe F011/98 erfolgte 1999 an einer anderen Stelle, um in direkter Nachbarschaft eine Probenahme für REM-Untersuchungen zu ermöglichen. Es wurden, wie bereits in der Messung von 1998, schüsselartige Verformung festgestellt. Die Strukturen waren deutlicher abgegrenzt als bei der ersten Messung. Die Bewegung war reversibel. Die Stärke der maximalen Verformungen betrug rund 3  $\mu\text{m}$  Unterschied zwischen Schüsselrand und Schüsselmitte und war somit um den Faktor 2 größer als in der Vorjahresmessung. In beiden Feuchtigkeitsbereichsänderungen, von niedriger zu hoher Luftfeuchte und umgekehrt, war die Stärke der Verformung gleich. Beim Wechsel von niedriger zu hoher Luftfeuchte ist die Bewegung bei höherer r.F. stärker, bei dem umgekehrten Wechsel zu niedrigerer Luftfeuchte wird hingegen bei niedrigerer r.F. eine stärkere Bewegung registriert. Die Luftfeuchte wird in der Probenkammer gemessen, die Feuchte im Fragment bzw. in den Farbschichten reagierte demgegenüber etwas verzögert. Die Verformungen hatten ca. 100-200  $\mu\text{m}$  Schüsseldurchmesser. Einzelne Schüsseln sind auch durchgerissen und können in Unterstrukturen zerfallen. Die Entstehung des Rißsystems hat sich bereits in den Verformungsmessungen von 1998 angedeutet, obwohl zu diesem Zeitpunkt bei rein visueller mikroskopischer Betrachtung keine Risse erkennbar waren. Im Bereich mit roter Farbfassung wurde eine geringere Bewegung des Lackes festgestellt. Die mikroskopische Untersuchung

eines trockenen (22 % r.F.) und feuchten (92 % r.F.) Fragments erlaubt die Beobachtung des Ausbildens und des Schließens der Craquelé-Risse in Abhängigkeit von der relativen Feuchte.

### 3.5.2.3 Messung nach mehreren Feuchtigkeitszyklen

Um eine Abschätzung über die Haltbarkeit der gefestigten Proben gegenüber Feuchtwechseln für einen Zeitraum von mehreren Jahren zu erhalten, wurden Messungen mit einer größeren Anzahl an Feuchtwechseln an den Fragmenten F006/98 und F011/98 durchgeführt. Zur besseren Evaluierung der verschiedenen Behandlungsergebnisse ist geplant, auch einen Teil der im Jahr 1999 in Lintong unter unterschiedlichen Bedingungen elektronenstrahlgehärteten Fragmente, diesen Feuchtwechseln zu unterziehen. Die Behandlung der Fragmente bei diesen Langzeitmessungen erfolgte in rund 50 Feuchtezyklen bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C - 23 °C. Dabei wurde die relative

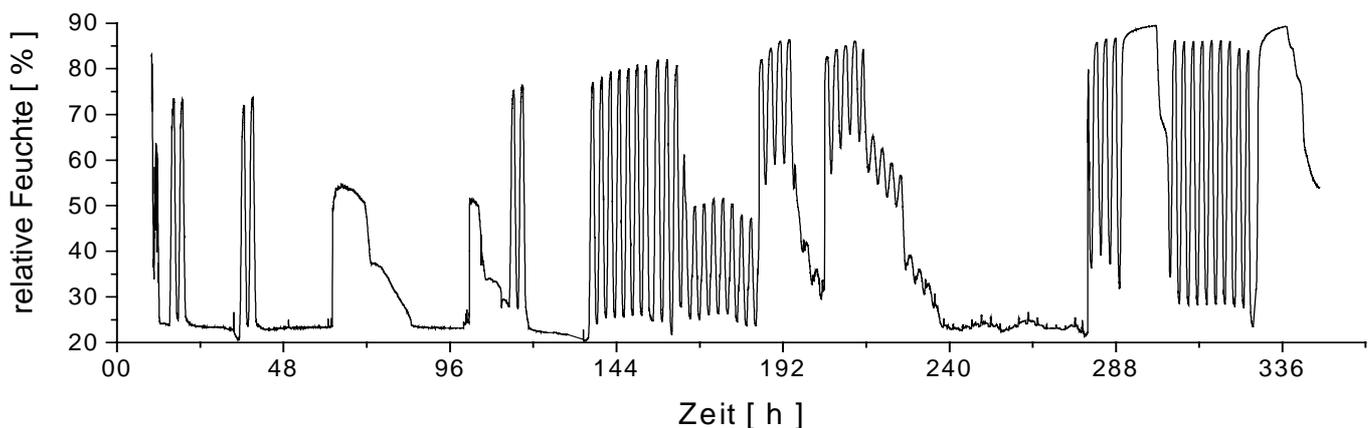


Abbildung 81. TV-Holographie, Darstellung der Feuchte-Zyklen über einen Zeitraum von 14 Tagen

Luftfeuchte r.F. von 20 % - 30 % bis 70 % - 80 % zyklisch auf- und absteigend verändert, siehe Abbildung 81. Der Anstieg der r.F. dauerte durchschnittlich 80 Minuten.

Nach der Dauermessung wurden die Verformungen stärker und erreichten Werte bis zu 4.5  $\mu\text{m}$ . In Bereichen mit roter Farbfassung wurden geringere Bewegung detektiert. Die schüsselförmigen Verformungsgebiete auf polychromen Stellen des Fragments waren von gleicher Größe wie auf Stellen, die nur mit Qi-Lack überzogen waren.

### **3.5.2.4 Fazit der Aussagen der TV-Holographie für Fragmente, die mit Plex gefestigt wurden**

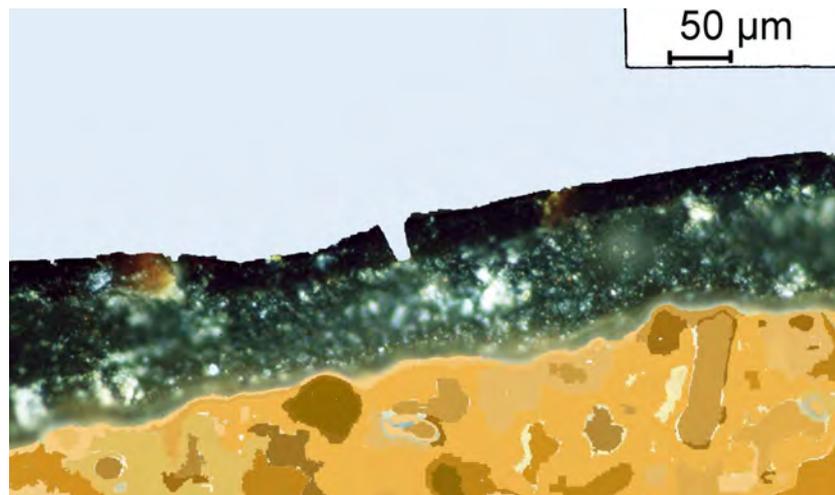
Die Laser-Video-Holographie ist in Kombination mit einer Klimakammer gut geeignet, um die, durch Feuchteänderungen hervorgerufenen, Verformungen nachzuweisen. Die direkt nach der Festigung durchgeführten TV-Holographie-Messungen hatten schon den Beginn einer Schollenbildung angezeigt, die zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht mikroskopisch nachgewiesen werden konnte. Nach einem Jahr ergab die Nachmessung, daß sich ein Riß-System ausgebildet hatte, welches den Qi-Lack in ein schollenförmiges Craquelé unterteilt hatte. Diese Beobachtung wurde allerdings nur an dem nicht ausreichend gefestigten Fragment (F011/99) beobachtet. Nach der Langzeitmessung wurde eine stärkere Verformung der einzelnen Schollen beobachtet. Sie ist gekennzeichnet durch eine vergrößerte Mobilität und könnte längerfristig möglicherweise zu einer Ablösungen von der Terrakotta führen. Bei den Stellen mit roter Farbfassung ist die Verformung weniger stark ausgeprägt. Mit der Plex / Elektronenstrahl-Festigungsmethode wurde bei diesem Fragment nicht erreicht, daß eine klimatisierte Lagerung vermieden werden kann. Plex gehärtete Proben unterliegen wie der Qi-Lack selber einem dynamischen Quellprozeß, der von der Luftfeuchte abhängt. Das Festigungsmittel kann dabei der Dynamik des Lackes nicht entgegenwirken. Die Lagerung und Ausstellung sollte klimatisiert erfolgen. Eine Ausstellung in der feuchten Grube ist nicht wünschenswert.

### **3.5.3 Nachweis der Elektronenstrahlfestigung durch mikroskopische Methoden**

#### **3.5.3.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen und Querschliffe**

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Eindringens des Härtungsmaterials in die Terrakotta und des Verbundes mit diesem Träger bietet die lichtmikroskopische Untersuchung [96] von Querschliffen. Dafür wurden mit Plex auf Terrakotta gefestigte Proben von originalem Qi-Lackschollen verwendet. Die Proben wurden mit einer Trennscheibe geschnitten und mit einer feuchten Schleifscheibe geglättet. Um die Untersuchung nicht zu beeinflussen, wurde die Terrakotta und die aufliegende, gefestigte Qi-Lackschicht nicht wie üblich in eine Polymermatrix eingebettet. Mit einem

Auflichtmikroskop ließ sich bei Vergrößerungen von 50fach und 100fach zeigen, daß die Lackscholle fest an die Terrakotta gebunden ist. Auch konnte eine farblose polymere Schicht von Plex zwischen Terrakotta und dem braunen Qi-Lack nachgewiesen werden. Dies ist deutlich in Abbildung 82 zu erkennen. Diese Schicht war bei diesen Versuchsfestigungen, bei denen die originale Qi-Lackscholle auf einem künstlichen Terrakotta-Träger fixiert wurde, zum Teil doppelt so dick (100 µm) wie die originale Lackscholle selbst. Auf der Oberfläche des Qi-Lacks konnte jedoch kein Polymerfilm nachgewiesen werden.



**Abbildung 82. Querschliff durch eine Qi-Lackscholle, die mit elektronenstrahlgehärtetem Plex auf Terrakotta gefestigt wurde**

Am Querschliff der elektronenstrahl-gefestigten Qi-Lackscholle wurden ebenfalls fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Bei dieser Untersuchungsmethode wird das Objekt mit UV- oder blauem Licht bestrahlt, um eine langwelligere Fluoreszenz anzuregen. Fluoreszierende Teile des Objektes erscheinen hell vor dunklem Hintergrund, dadurch wird eine Kontrastierung der Darstellung erreicht. Dünne Lackschichten und mehrschichtige Bindemittelpakete lassen sich bisweilen erst durch diese Methode differenzieren. Durch Farbe und Intensität des Fluoreszenzlichtes lassen sich jedoch nur zum Teil Rückschlüsse über die verwendeten Materialien ziehen, da Verunreinigungen die Fluoreszenz beeinflussen. Gegilbte Bindemittel fluoreszieren ebenso wie Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, die eine Probe befallen haben. Die Anregung erfolgte mit einer Quecksilberdampfampe, der ein Farbteiler im Strahlengang folgt, welcher die Anregungswellenlänge auf  $< 420$  nm begrenzt. Unter diesen Bedingungen wurde keine Fluoreszenz in der Qi-Lackschicht, der darunterliegenden Plex-Schicht und der Terrakotta festgestellt.

Bei Original-Fragmenten haftet die Lackschicht noch auf der darunterliegenden Terrakotta, so daß die polymerisierte Plex-Schicht zwischen Qi-Lack und Terrakotta bedeutend dünner ausfallen sollte. Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen im folgenden, daß sich bei den originalen Fragmenten keine Zwischenschicht aus Plex nachweisen läßt.

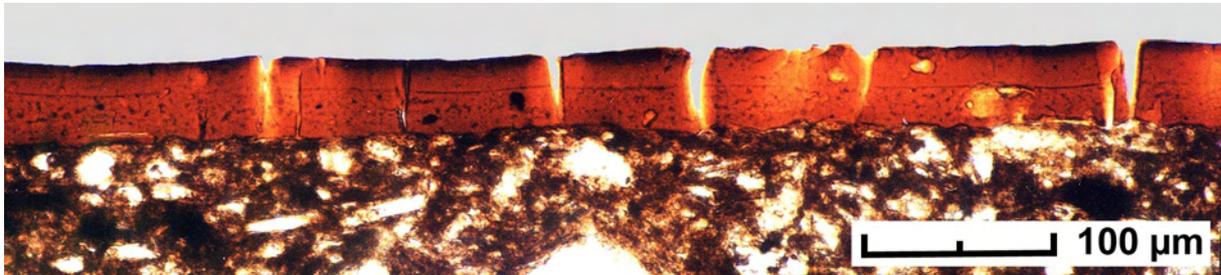


Abbildung 83. Mikroskopaufnahme eines Querschliffs des Fragments F011/99

Die Lichtmikroskopieaufnahme eines Dünnschliffs des gefestigten Fragments F011/99 sind in Abbildung 83 dargestellt. Zur Anfertigung des Dünnschliffs wurde ein Stück vom Fragment F011/98 abgebrochen, in einem lichtdurchlässigen Einbettmittel fixiert und plan geschliffen. Es ist deutlich zu sehen, daß der Qi-Lack fest auf der Terrakotta fixiert ist. Zwischen der Terrakotta und dem Qi-Lack hatte sich keine Plex-Schicht ausgebildet, woraus geschlossen werden kann, daß der Qi-Lack vor der Elektronenstrahl-Härtung noch eine Bindung an den Terrakotta-Grundkörper hatte.

Der zweischichtige Aufbau des Qi-Lacks ist gut sichtbar, wobei sich die grobporige untere Qi-Lackschicht, durch eine dunkle Linie sichtbar abgesetzt, von der darüberliegenden Lackschicht unterscheiden läßt. Alle Porenräume sind vollständig mit polymerisiertem Plex gefüllt. Es ist zu beobachten, daß der Qi-Lack auf der Oberfläche eine dunklere Farbe besitzt. Genauere Ergebnisse wurden durch die raster-elektronenmikroskopische Untersuchung des Originalfragments gewonnen, deren Ergebnisse im nächsten Kapitel dargestellt sind.

Innerhalb der Terrakotta befindet sich direkt unter dem Qi-Lack bis zu einer Tiefe von etwa 0.8 mm eine Zone, die sich von der darunterliegenden Terrakotta durch eine dunklere Farbgebung abgrenzt. In einer Tiefe von 1.5 mm wurden oberflächenparallele Risse nachgewiesen. Diese Ergebnisse wurden bis jetzt nur aufgrund der Untersuchung eines einzigen Querschliffes gefunden. Eine Verifizierung der Ergebnisse ist geplant.

Elektronen, die mit einer Spannung von 1 MV beschleunigt wurden, dringen maximal bis zu einer Tiefe von 2.4 mm in die mit Plex gefüllte Terrakotta (Dichte  $\approx 2.2 \text{ kg / dm}^3$ ) ein. Die größte Intensität wird dabei in einer Tiefe von 0.7 mm erreicht. Das Fragment F011/98 wurde unter folgenden Bedingungen gefestigt: 1 MeV, 4.2 mA und  $3 \times 20 \text{ kGy}$ .

Für Plex gefüllte Terrakotta wird ein  $c_p$  - Wert von  $1.17 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  durch Gleichung 4 errechnet. Dadurch läßt sich bei einer Absorption der Strahlungsdosis von je 20 kGy eine Erwärmung der Terrakotta um  $17 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Hilfe von Gleichung 3 abschätzen.

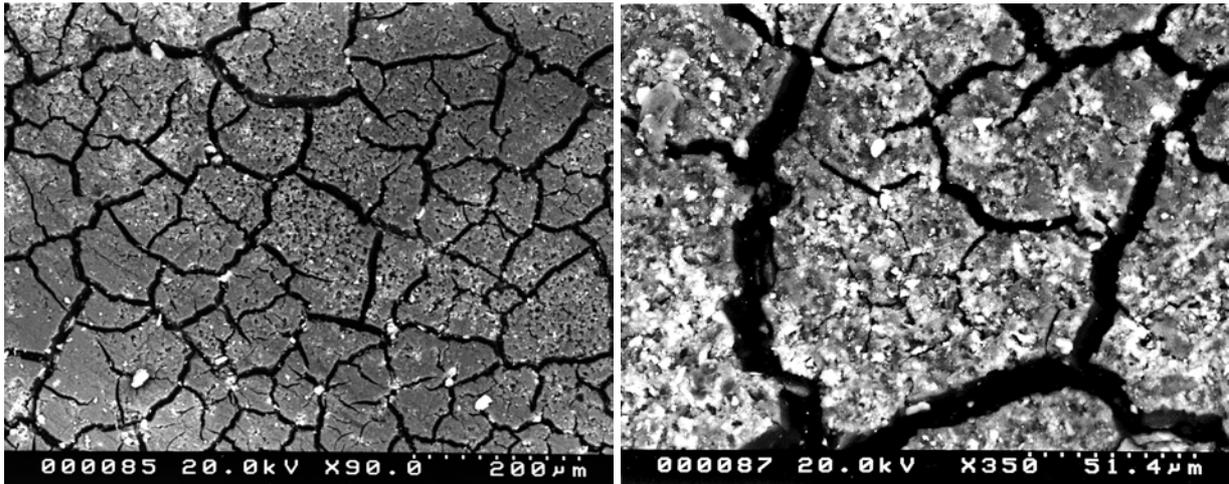
Die Erwärmung des Fragments durch die Behandlung wird in Kapitel: *3.3.1.3 Erwärmung eines Probenkörpers in Abhängigkeit von der Dosis* detailliert beschrieben.

Es kann ausgeschlossen werden, daß die oberflächennahe dunkle Verfärbung der Terrakotta durch die Bestrahlung mit Elektronen hervorgerufen wird. Diese dunkle Zone auf der Oberfläche der Terrakotta wird auch auf Querschliffen unbehandelter Terrakottascherben der Tonarmee gefunden. Bei allen Versuchen mit Originalfragmenten wurde auch nach Bestrahlung mit hohen Energiedosen visuell keine Verfärbung der Terrakotta beobachtet. Die Vermutung, daß die oberflächenparallelen Risse aufgrund thermischer Spannungen bei der Elektronenstrahlhärtung entstanden sein könnten und Teil einer Wärmeeinflußzone sind, wird durch die berechnete Temperaturerhöhung von nur  $16 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht bestätigt. Möglich ist die Bildung der Risse beim Brennvorgang bei der Herstellung der Terrakotta oder durch die mechanische Belastung beim Abtrennen des Probenstücks für den Querschliff vom Originalfragment.

### **3.5.3.2 REM Untersuchungen**

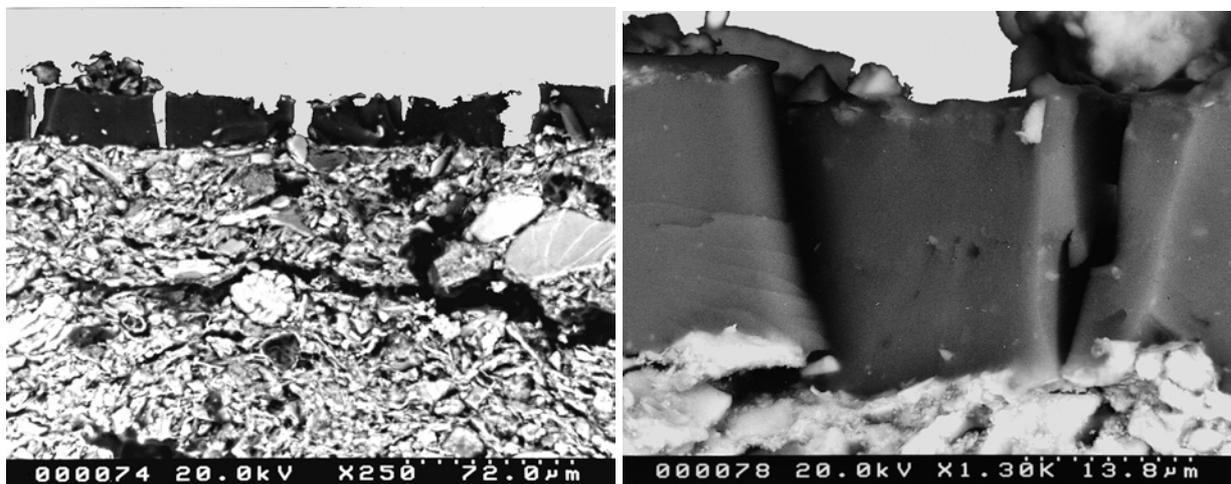
Für die Untersuchungen der Bindung des Qi-Lacks an die Terrakotta wurde das bereits im Kapitel: *3.1.2 Kryo-REM Untersuchungen des Qi-Lacks* beschriebene Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop verwendet. Eine Kryo-Präparation war für die vakuumbeständigen Proben der gefestigten Originalfragmente nicht notwendig. Die Methode erlaubt hochaufgelöste Einblicke in die Struktur gefestigter Fragmente. Nicht nur ist es möglich, die Elektronenstrahlfestigung des Qi-Lacks mikroskopisch nachzuweisen, vielmehr kann auch gezeigt werden, wo sich das Festigungsmittel befindet.

Ein Jahr nach der Elektronenstrahlfestigung zeigten sich beim Fragment F011/98 Risse in der Oberfläche des Qi-Lacks. Diese führten zu einem Craquelé mit schüsselförmigem Muster (ca.  $100 \text{ } \mu\text{m}$  -  $200 \text{ } \mu\text{m}$  Durchmesser), siehe Abbildung 84 links. Einzelne Schüsseln (siehe Abbildung 84 rechts) können in Unterstrukturen zerfallen und im Inneren Risse aufweisen.



**Abbildung 84.** Die Oberfläche des gefestigten Fragments F011/98 ein Jahr nach der Elektronenstrahlhärtung  
links: REM RE-Aufnahme (90fach vergrößert)  
rechts: REM RE-Aufnahme, Detail der linken Abbildung (350fach vergrößert)

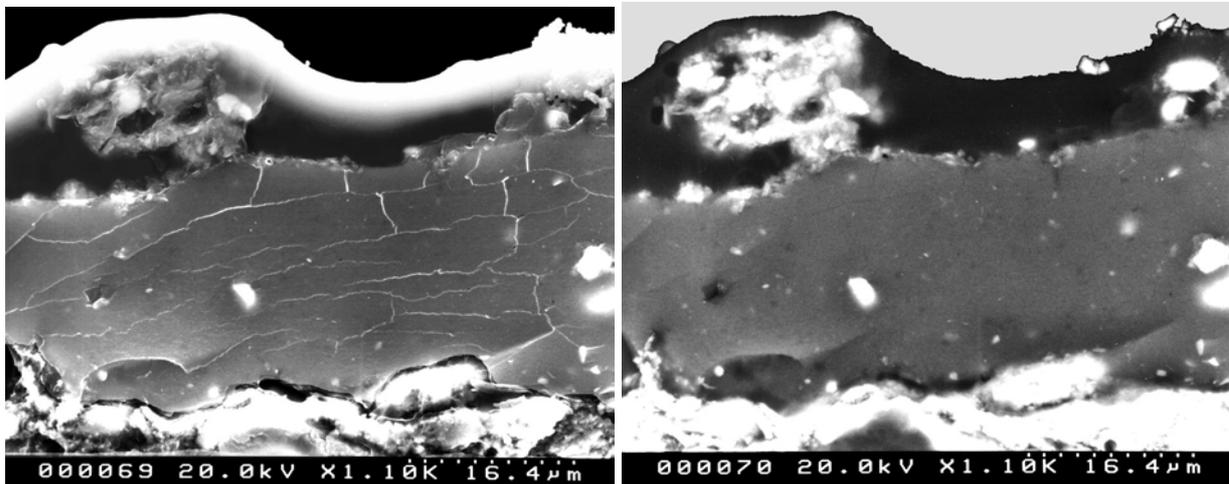
Auf einem Querbruch durch das Fragment F011/98 (Abbildung 85) ist zu sehen, daß die Risse bis auf die Oberfläche der Terrakotta durchgehen. Der zweischichtige Lackaufbau ist hier nicht zu erkennen. Der Qi-Lack ist komplett mit dem gefestigten Plex durchtränkt und ist fest mit der Terrakotta verbunden. Bei 1300facher Vergrößerung ist in Abbildung 85 rechts keine Zwischenschicht aus Plex zwischen Qi-Lack und Terrakotta festzustellen.



**Abbildung 85.** Querschnitt des gefestigten Fragments F011/98  
links: REM-Aufnahme Qi-Lack auf Terrakotta, keine Plex-Schicht zwischen Terrakotta und Qi-Lack  
rechts: REM-Aufnahme Detail, alle Poren im Qi-Lack sind mit polymerem Plex gefüllt

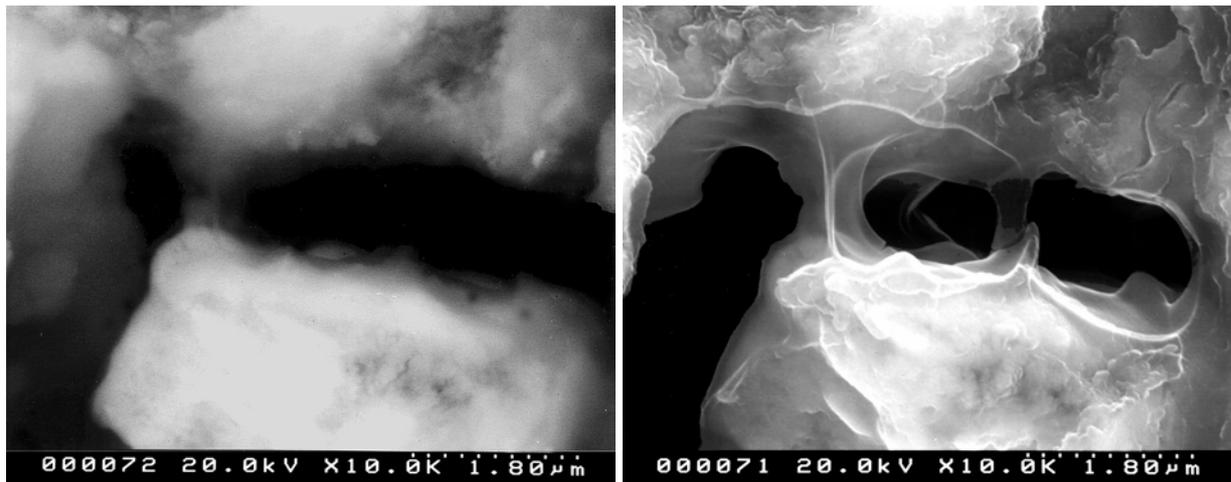
Abbildung 86 links und Abbildung 86 rechts zeigt einen Glanzfleck auf der Oberfläche des Qi-Lacks. Hier befindet sich eine bis zu 6 µm dicke Plexschicht über dem gefestigten Qi-Lack und der Terrakotta. Es sind keine Porenhohlräume, wie in Abbildung 29 links dargestellt, zu sehen, woraus geschlossen wird, daß in der Qi-Lackschicht alle Poren vollständig mit gefestigtem Plex ausgefüllt sind. Selbst bei einer Vergrößerung von 6000fach (Abbildung 88)

und 40000fach konnten keine ungefüllten Porenräume im Qi-Lack entdeckt werden. Der Lack erscheint als durchgehend feste Masse. Auf der Abbildung 86 rechts ist, durch den Materialkontrast der RE-Aufnahme, die Schichtenabfolge: Plex mit Einschlüssen über Qi-Lack über Terrakotta, gut zu erkennen. Die SE-Aufnahme (Abbildung 86 links) mit der gleichen Vergrößerung von 1100fach zeigt aufgrund des Kanteneffektes an den Rißflanken deutlich, daß sich an dieser Stelle im gefestigten Qi-Lack Risse mit einer Breite von rund 65 nm parallel und längs zur Terrakotta-Oberfläche ausgebildet haben. In den Riß-Kanälen und den Poren im Lack kann sich noch oligomeres Plex befinden, das durch die Elektronenstrahlen des REM weiter polymerisiert und damit gefestigt werden kann, siehe Abbildung 88. Die Herkunft des Riß-Systems ist nicht eindeutig geklärt. Es kann entweder bei der Herstellung des Querbruches oder ebenso wie das Craquelé auf der Oberfläche durch Feuchtwechsel bedingte Schrumpfung und Quellung entstanden sein.



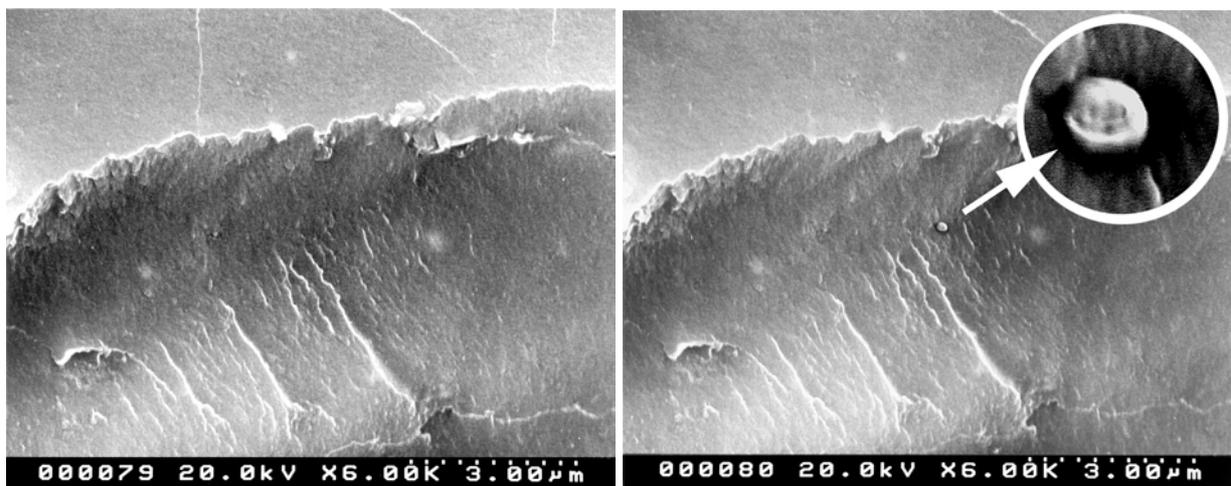
**Abbildung 86. REM Aufnahme Risse parallel zur Oberfläche und Plex-Schicht über der Lackschicht  
links: REM SE-Aufnahme, Risse im Qi-Lack  
rechts: REM RE-Aufnahme, Schichtenabfolge**

Abbildung 87 stellt eine  $\sim 2 \mu\text{m}$  große Pore in der Terrakotta dar, die sich  $120 \mu\text{m}$  unter der Oberfläche befindet. Im linken Rückstreu-Bild (zeigt den Materialkontrast) erscheint die Terrakotta hell. Die dunkle Pore ist ausgekleidet mit einem polymerisierten Plex, das im rechten Sekundärelektronen-Bild (zeigt die Oberflächentopographie) an seiner typischen Filmstruktur polymerisierter Schutzfilme zu erkennen ist. Dadurch wird belegt, daß das monomere Plex bis in die kleinen Poren der Terrakotta eindringen kann und dort durch die Elektronenstrahlen polymerisiert wird.



**Abbildung 87. Poren der Terrakotta ausgekleidet mit polymerisiertem Plex**  
 links: REM RE-Aufnahme, die hellere Terrakotta umgibt die dunkle Pore  
 rechts: REM SE-Aufnahme, die Pore ist ausgekleidet mit polymerem Plex

In der Elektronenmikroskopie wird das zur Festigung der Tonarmee eingesetzte Monomer HEMA neben Methylmethacrylat seit Jahren als Fixierungs- und Einbettungsmittel für Proben verwendet. Die Festigung der Einbettungsmittel erfolgt durch photochemische oder thermische Initiierung. Der Versuch, die Nano-Risse aus Abbildung 86 links mit höherer Vergrößerung aufzunehmen, scheiterte daran, daß sich der mit Plex gefestigte Qi-Lack unter dem Einfluß des Elektronenstrahls veränderte. Durch die bei höherer Vergrößerung stark ansteigende Elektronendichte des Elektronenstrahls wurde eine Reaktion im untersuchten Material ausgelöst. Dies zeigte sich dadurch, daß sich der Bildausschnitt verschob und das REM Bild verzerrt war, so daß keine aussagekräftige fotografische Aufnahme möglich war. Die Veränderung konnte durch einen sehr unkonventionellen Versuch bestätigt werden, in



**Abbildung 88. Härting von Plex durch die Elektronenstrahlen des REM, 6000fache Vergrößerung**  
 links: REM SE-Aufnahme Qi-Lack mit nicht vollständig polymerisiertem Plex, Detail aus Abbildung 86 links  
 rechts: REM SE-Aufnahme nach dem Härten, mit Detail (40000fache Vergrößerung der gebildeten Polymerkugel)

welchem nur teil-polymerisiertes Festigungsmittel Plex mit dem Elektronenstrahl des Raster-Elektronen-mikroskops im Hochvakuum des REM Probenraumes gehärtet wurde (20 keV, 10  $\mu$ A für 2 Minuten, auf ein Volumen von 1.7  $\mu\text{m}^3$ ). Die über zwei Minuten akkumulierte Dosis übertrifft die für die Aushärtung von Plex notwendige Energiedosis bei weitem. Es konnte somit gezeigt werden, daß unter bestimmten Umständen die zu untersuchende Probe durch die REM Aufnahme verändert wird, siehe Abbildung 88 rechts. Hocho aufgelöste Aufnahmen, auf denen Polymerstränge abgebildet sind, können deshalb bei diesem Fragment nicht erhalten werden.

Nach der Elektronenstrahlhärtung kann in Rißkanälen oder im Qi-Lack verbliebenes unpolymerisiertes Plex monomer oder oligomer als Flüssigkeit vorliegen. Dies ist ein Zeichen für eine unvollständige Polymerisationsreaktion unter den Härtungsbedingungen des Fragments F011/98 (1 MeV, 4.2 mA, 3 x 20 kGy). Diese Flüssigkeit kann unter Umständen in den Rißkanälen transportiert werden und stellenweise durch die auf der gefestigten Qi-Lackoberfläche vorhandenen Poren austreten. Sollte sich diese flüssige Substanz dort verfestigen können die, bereits in Abbildung 39 beschriebenen, Glanzflecken auftreten.

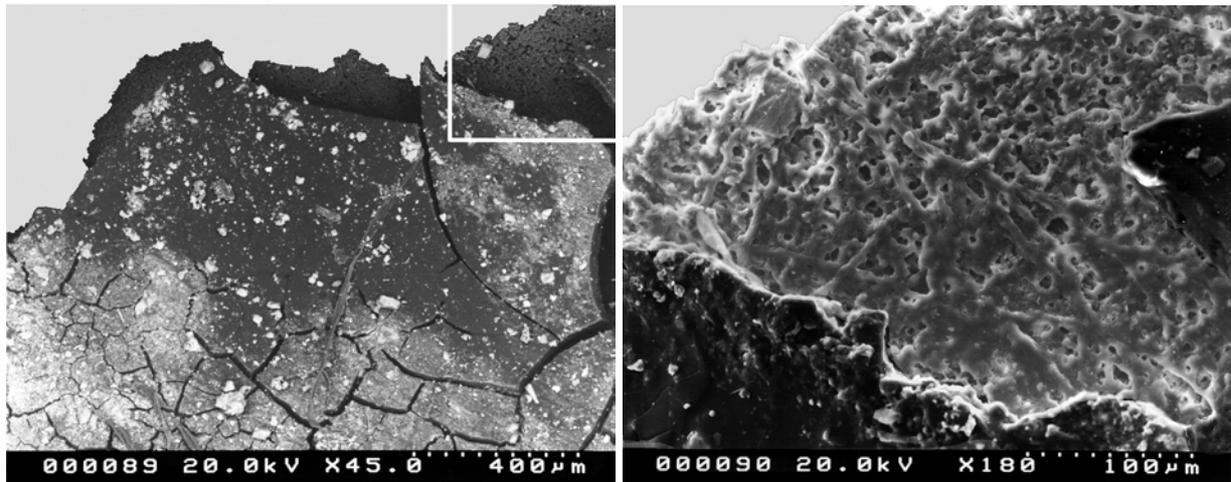
Die Untersuchung durch Raster-Elektronenmikroskopie zeigte deutlich, daß die Qi-Lackschicht ohne die Ausbildung einer Zwischenschicht aus Plex fest an den Terrakotta-Untergrund gebunden ist. Das Plex dringt in die mikrofeinen Poren ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) des Qi-Lacks ein und füllt diese im polymerisierten Zustand vollständig aus, so daß die Poren selbst bei einer 6000fachen Vergrößerung nicht erkannt werden. Die Festigung des Plex erfolgt auch in den Poren der Terrakotta, wobei die Porenwände durchgehend mit einem Film ausgekleidet werden. Innerhalb eines Jahres nach der Festigung bildeten sich Schäden in der Qi-Lackschicht des Fragments F011/98 durch unklimateisierte Lagerung aufgrund von Quellung und Schrumpfung durch Wasser. Die aufgetretenen Schäden wie die Craquelé-Bildung wurden beschrieben und dokumentiert. Selbst diese nach der Elektronenstrahlbehandlung aufgetretenen Schäden führten nicht zu einer Ablösung der Qi-Lackschicht. Wie bereits erwähnt, ist das Fragment F011/98 mit einer nicht ausreichend hohen Energiedosis gehärtet worden. Bei allen anderen Fragmenten die in Dresden im Jahr 1998 und in Lintong im Jahr 1999 gefestigt wurden, war die Dosis bei der Elektronenstrahlhärtung ausreichend groß. Bei neun dieser elf Fragmente entstand keine Neubildung von Mikrorissen nach der Festigung.

### 3.5.4 Verhinderung der Schimmelbildung

Auf praktisch allen Materialien der Ausgrabung in Lintong (Fassungen, Holz, Lehmerde) ist eine massive mikrobielle Kontamination zu beobachten. Diese stellt insbesondere für die Erhaltung der Fassung der Terrakottafiguren ein extremes Problem dar. Für das mikrobielle Wachstum ist die Luftfeuchtigkeit förderlich, die in den Grabungsbereichen zwischen 60 % und 80 % liegt und an manchen Stellen sogar den Taupunkt erreicht. Die Lackschichten sind gegenüber Feuchtigkeitsschwankungen sehr sensibel und müssen bis zur abschließenden Fixierung bei 90 % - 95 % r.F. gehalten werden. Diese hohe Luftfeuchte verstärkt die Probleme durch erhöhten mikrobiellen Befall.

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben Pilze als Hauptverursacher der mikrobiell bedingten Schäden an den Terrakotta-Fragmenten herausgestellt. Die angereicherte Mikroflora besitzt starke biokorrosive Aktivität, vornehmlich durch ihre Säurebildung und Mangan-Oxidation. Darüber hinaus verursacht die Mikroflora insbesondere in den Ausgrabungsstätten hygienische, gesundheitliche Probleme. Während der organische Qi-Lack selbst bislang nicht als unmittelbare Nährstoffquelle für die angereicherten Pilze ausgewiesen werden konnte, liegt die biogene Schädigung der Lackschichten in einer Unterwanderung der Fassungen mit möglicher Abhebung einzelner Lackschollen durch die mechanische Einwirkung der Pilzhyphen. Der Nachweis und die Bekämpfung dieser versteckten Kontamination und Schädigung ist für eine nachhaltige Konservierung der Lackschichten von entscheidender Bedeutung.

Die Abbildung 89 zeigt Pilzhyphen, die bei der feuchten Bodenlagerung zwischen dem Qi-Lack und der Terrakotta gewachsen waren und deswegen auch zum Ablösen der Lackschollen beitrugen. Diese Pilzhyphen wurden wie das restliche Fragment mit Plex getränkt und sind nach der Elektronenstrahlhärtung abgetötet in Plex konserviert. Die Detailaufnahme Abbildung 89 rechts stellt den Qi-Lack als dunklen Flächen dar, welche die Bildmitte umgeben. Die große, hellere Fehlstelle in der Bildmitte zeigt die in Plex eingebetteten Pilzhyphen auf der Terrakotta.



**Abbildung 89. Gefestigtes Fragment F011/98, Pilzhyphen eingebettet in Plex**  
links: REM RE-Aufnahme  
rechts: REM SE-Aufnahme, Detail der rechten oberen Ecke des linken Bildes

Die Behandlung mit Elektronenstrahlen erlaubt mit einer Dosis von 5 kGy - 10 kGy die vollständige Zerstörung von Schimmelpilzen und deren Sporen im durchstrahlten Volumen der Terrakotta und der aufliegenden Fassungen. In der Literatur wird im speziellen die Zerstörung von Schimmelpilzen auf Bildern und Papier durch Röntgen- oder Gammastrahlung beschrieben [97], [98]. Dabei werden je nach Pilzkultur unterschiedliche Strahlendosen vorgeschlagen, wobei die Obergrenze bei einer Dosis von 10 kGy liegt. Für die Vernichtung von Insekten reicht eine Dosis von  $< 0.5$  kGy. Zum Vergleich, die Letaldosis  $LD_{50/30}$  für den Menschen (50 % Todesfälle innerhalb von 30 Tagen) liegt bei nur 4.5 Gy.

## **4 Projektförderung, Projektteilnehmer, Projektveröffentlichungen**

### **4.1 Projektförderung**

Diese Doktorarbeit wurde finanziell gefördert durch das BMFT Projekt:

„Untersuchungen zur Erhaltung chinesischer Polychromien der Qin- und Han-Zeit mittels elektronenmikroskopischer, videoholographischer sowie ausgewählter biologischer und chemischer Methoden“

Projektträger: Forschungszentrum Jülich, Förderkennzeichen 03- SN9MU3-3.

### **4.2 Projektteilnehmer**

Folgende Personen haben an dem Forschungsprojekt teilgenommen:

Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Zentrallabor, München:

Ingo Rogner (Dipl. Chemiker), Prof. Snethlage (Dipl. Mineraloge),

Catharina Blänsdorf (Dipl. Restauratorin), Rupert Utz (Dipl. Geologe), Cristina Thieme (Dipl. Restauratorin), Dr. Christoph Herm (Dipl. Chemiker).

Museum der Tonkrieger und Pferde des Ersten Kaisers von China Qin Shihuangdi, Lintong, Shaanxi, China: Wu Yongqi (Direktor), Guo Baofa (Abteilungsleiter Restaurierung), Prof. Zhou Tie (Chemiker), Prof. Zhang Zhijun (Chemiker), Rong Bo, Xia Yin und He Fun.

Amtliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Bremen:

Dr.-Ing. Herbert Juling (Dipl. Physiker), Dr. Thomas Warscheid (Dipl. Biologe).

Universität Oldenburg, AG Angewandte Optik, FB 8 -Physik:

Dr. Gerd Gülker (Dipl. Physiker), Arne Kraft (Dipl. Physiker),

Akram el Jarad (Dipl. Physiker).

### 4.3 Projektveröffentlichungen

- 1) H. Langhals, I. Rogner, "Die Fixierung von Qi-Lack auf Oberflächen durch Elektronenstrahl-Polymerisation", *DE OS 198595492*, **22.12.1998**.
- 2) I. Rogner, H. Langhals, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem., Notes part* **1999**, A36, 461 - 469.
- 3) I. Rogner, H. Langhals, T. Zhou et al., in: "Consolidation and preservation of the polychrome qi-lacquer layers of the terracotta army of Qin Shihuangdi by treatment with methacrylic monomers and electron beam curing", *Arbeitsheft 83 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege: Die Tonarmee des Kaisers Qin Shihuangdi*, in Deutsch, Englisch und Chinesisch, im Druck (**2000**).
- 4) I. Rogner, in: "Characterisation of East Asian lacquers by laser desorption mass spectroscopy (LD-MS) ", *Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege: Ostasiatische und Europäische Lacktechniken*, in Deutsch und Englisch, im Druck (**2000**).

#### Vorträge:

- 1) Conférence Internationale sur la Conservation des Matériaux Archéologiques Organiques Humides, 19. - 23. Oktober 1998, Grenoble, Frankreich: „Fixation of the coloured and humid qi-lacquer layer of the Chinese terracotta warriors by electron beam curing of acrylic monomers“.
- 2) Internationale Konferenz: Ostasiatische und Europäische Lacktechniken, 11. - 13. März 1999, München: „Characterisation of East Asian Lacquers by Laser Desorption Mass Spectroscopy (LD-MS)“.
- 3) Internationaler Kongress: Polychromy of the Terracotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuangdi, 22. - 28. März 1999, Xi'an, China: „New Methods of characterising and consolidating the polychrome qi-lacquer of the terracotta army“.
- 4) Wacker Chemie, Abteilung Bauchemie, 30. Juli 1999, München:

„Festigung und Erhalt der Farbfassung der chinesischen Tonarmee“.

5) 7. Sitzung des Lenkungsausschusses der Deutsch-Chinesischen Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Kulturgüterschutzes, 20. September 1999, München: „Chemische und Physikalische Grundlagen der Festigung von wasserlöslichen Monomeren durch Strahlungspolymerisation“.

6) International Atomic Energy Agency (IAEA) Consultants Meeting über:  
The use of radiation for conservation of archaeological artefacts, 14. - 16. Juni 2000, Wien:  
“Electron beam chemistry penetrates Archaeology: Radiation polymerisation of methacrylic monomers for the conservation of 2000 year old artefacts”.

## Teil 2

### Untersuchungen zur Synthese der 6,6'-Bis(diorganylamino)-oxindigos



Verkaufsetikett für Indigo um 1898

## 1 Einleitung

### Vom Indigo zum Oxindigo

Indigo (span. "Indisches") kann als einer der ersten verwendeten organischen Farbstoffe angesehen werden. Analytisch belegt ist die Verwendung von Indigo in der altägyptischen Färberei der 18. Dynastie (ca. 1500 - 1300 v. Chr.). Aus China stammt die älteste schriftliche Überlieferung. In der Chemie bestand seit längstem die Notwendigkeit, Farben zu beschreiben. Die ältesten chinesischen Beschreibungen bestehen für rot (Zinnober), schwarz (Ruß), gelb (Gold, gelbe Jade), blau-schwarz (gefärbte Seide) und blau-grün. Die zuletzt genannte Farbe blau-grün (qing oder ching, 青) wird im chinesischen Altertum durch folgende Pictogramme dargestellt: 𦵏 𦵐 𦵑. Es gibt wenig Zweifel, daß eine Art Pflanze (höchstwahrscheinlich Indigo) abgebildet ist, deren Saft in einer Pfanne gesammelt wird [99]. Dies würde das Wissen über die Existenz und den Gebrauch von Indigo in China auf eine sehr frühe Zeit datieren. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Farben tauchten eigenständige Zeichen für grün und blau erst später auf. In einem Kommentar zum Buch der Veränderungen (ca. 3. Jh. v. Chr.) wird die Farbe des (blauen) Himmels noch mit dunkel (xuan) beschrieben erst, später wird blau-grün (qing ching, 青) verwendet [100]. Gelegentlich wird Indigo auch als Chinablau bezeichnet. In der römischen Antike wird von Plinius dem Älteren (23-79 A. D.) in seinem Werk *Naturalis Historia* (Handbuch der allgemeinen Naturkunde) über die Färbung von Wolle mit Purpur (6,6'-Dibromindigo) berichtet. Seit der Neuzeit wurde in Europa die hier beheimatete Pflanze Färberwaid und die Pflanze *Indigofera tinctoria* (Indien, Java, China) zur Blaufärbung durch Indigo verwendet. Aus diesen Pflanzen wird es aus dem farblosen Indican gewonnen [101]. In *Indigofera*-Pflanzen und im Färberwaid liegt es an Glucosid gebunden als reduziertes Indoxyl vor.

Die Konstitution der Verbindung wurde an der Ludwig-Maximilians-Universität in München 1870 - 1883 von A. v. Baeyer (1835 - 1917) aufgeklärt. Und ihm, dem späteren Nobelpreisträger, glückte 1878 die erste Indigosynthese im Labor [102]. K. Heumann gelang 1890 die erste technische Synthese, die 1901 bereits von der viel wirtschaftlicheren Synthese von Pfleger abgelöst wurde. Heutzutage wird eine Variante der Synthese nach Pfleger und Heumann [102] angewendet.

## Struktur und Eigenschaften indigoider Verbindungen

Die Klasse der indigoiden Verbindungen besitzt allgemein folgende Struktur:

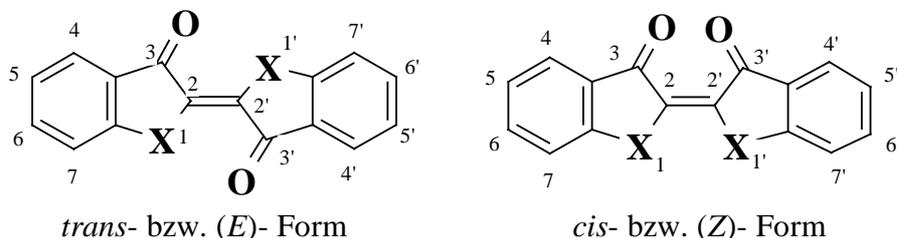
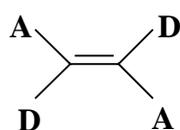


Abbildung 90. Struktur indigoider Verbindungen

Alle Verbindungen enthalten als farbtragendes Stammsystem ein doppelt gekreuztes, konjugiertes System aus je zwei Elektronen-Donatoren und Elektronen-Akzeptoren, siehe Abbildung 91.



mit **D** = Donor  
**A** = Akzeptor

X	Name	$\lambda$ max (nm) (Ethanol)
NH	Indigo	606
Se	Selenindigo	562
S	Thioindigo	543
O	Oxindigo	432

Abbildung 91. Gekreuztes Donor-Akzeptor System

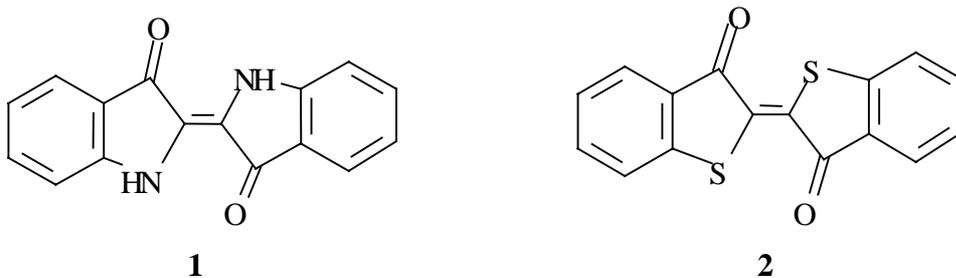
Tabelle 18. Einteilung der Indigo-Farbstoffe nach Elektronendonatoren

Die Indigo-Farbstoffe unterscheiden sich in den Elektronendonatoren X [103]. Indigo löst sich in unpolaren Lösungsmitteln in roter bis rotvioletter Farbe, in polaren Lösungsmitteln ist er blau. In der Reihe X = NH, (Se), S, O verschiebt sich das Absorptionsmaximum aufgrund schwächerer  $\pi$ -Elektronen Donor-Akzeptor Wechselwirkungen hypsochrom (vgl. Tabelle 18). Thioindigo besitzt eine rote Farbe [103]. Oxindigo ist als einzige indigoide Verbindung gelb [104].

Indigo-Farbstoffe	X	4,4'	5,5'	6,6'	7,7'
Indigo	NH	H	H	H	H
Dibromindigo	NH	H	H	Br	H
Indigocarmin	NH	H	SO <sub>3</sub> Na	H	H
Tetrabromindigo	NH	H	Br	H	Br
Tetrachlorindigo	NH	Cl	H	H	Cl
Thioindigo	S	H	H	H	H
Indanthrenbrillantrosa R	S	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H
Indanthrenrotviolett RH	S	H	Cl	H	CH <sub>3</sub>
Indanthrenrotviolett RRN	S	CH <sub>3</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>

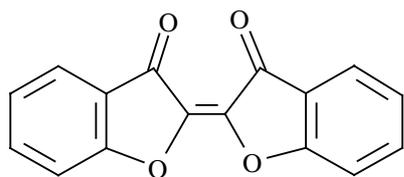
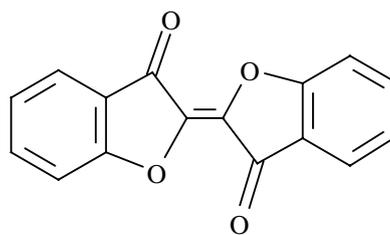
**Tabelle 19. Substituenten ausgewählter Indigo-Farbstoffe**

Diese Indigoide werden als Küpenfarbstoffe (0.1 - 0.2 % Lösung) für Wolle und Baumwolle verwendet. Zudem finden sie auch eine Anwendung als Pigmente in der Mikroskopie, der Medizin und für Kosmetika. Außer den obengenannten Verbindungen mit X = NH, (Se), S oder O sind auch unsymmetrisch substituierte Indigo-Verbindungen mit nur einem Elektronendonator (Halbindigoderivate), mit verschiedenem X = NH, S oder O in 1- und 1'-Stellung (gemischte Indigoderivate) und Strukturvariationen durch 2,3'-(Indirubinderivate) Indigorot sowie 3,3'-Verknüpfung (Isoindigoderivate) bekannt [103].



**Abbildung 92. Strukturformeln von Indigo (1) und Thioindigo (2)**

Indigo (1) und Thioindigo (2) werden als technische Farbstoffe vielfältig eingesetzt. Indigo wird schon seit langem zum Blaufärben von Textilien verwendet. Um den blaue Indigo zum Färben verwenden zu können, muß er durch Reduktion (Verküpfung) in Indigweiß (Leukoindigo) umgewandelt werden. Bei der Reoxidation zusammen mit Zellstoffasern entsteht der Farbstoff als feinverteiltes, unlösliches Pigment und zeigt dabei hohe Wasch- und Lichtechtheit [101].

**3Z****Abbildung 93. Z-Oxindigo****3E****Abbildung 94. E-Oxindigo**

Oxindigo besitzt nicht die färberischen Eigenschaften des Indigos und des Thioindigos. Auch kann es nicht nach den üblichen Verküpfungsverfahren zu einer dem Indigoweiß entsprechenden Verbindung reduziert werden. Die Reduktion verläuft langsamer als die Aufspaltung des Furanrings durch die verwendeten Alkalien [105]. Zur Unterscheidung von Z-Oxindigo (**3Z**) (*cis*-Oxindigo) und E-Oxindigo (**3E**) (*trans*-Oxindigo) können z. B. die unterschiedlichen Absorptionen der Carbonylgruppe herangezogen werden.

Indigo liegt wegen starker Wasserstoff-Brückenbindungen nur in der *E*-Form vor. Gemäß Molekülorbital (MO) Rechnungen erhöht sich bei den Indigofarbstoffen mit verschiedenen X in der Reihe  $N < S < O$  die  $\pi$ -Bindungsstärke der zentralen  $C = C$  Doppelbindung. In gleicher Weise nimmt die thermische Stabilität der *cis*-Form der Indigoverbindungen zu. So isomerisiert *cis*-Oxindigo in Benzol nicht während 4 Wochen, während sich z.B. *cis*-Thioindigo bereits in 32 h in die *trans*-Form umwandelt [104].

Die photochemische und thermische *cis-trans*-Isomerisierung der zentralen  $C = C$  Doppelbindung ist ein interessantes Forschungsgebiet. Diese Umwandlungen sind wegen ihrer Reversibilität für ihre potentielle Anwendung in Fluoreszenz-Solarkollektoren und in optischen Datenspeichern von Interesse [106]. Von Nachteil ist aber die geringere Stabilität der Oxindigoverbindungen aufgrund der leichten Öffnung des Furanrings. Die Stabilität läßt sich durch Einbau von Elektronendonoren, z. B. durch Aminogruppen, in 6- und 6'-Stellung [106] aber wesentlich steigern. Durch die Einführung von auxochromen Gruppen an die 6 Positionen der Aromaten können als Farbstoff verwertbare Derivate hergestellt werden. Elektronenspendende Gruppen wie z. B. Dialkylaminogruppen führen zu sehr intensiv gefärbten Oxindigos.

## 2 Problemstellung

Es sollen Untersuchungen zur Synthese der 6,6'-Bis(diorganylamino)-oxindigos durchgeführt werden, um als Grundlage für eine verbesserte Synthese von Oxindigo zu dienen. Dafür sind eine Reihe von Experimenten am unsubstituierten Oxindigo-Grundkörper durchzuführen. Die Synthese des Oxindigos bei der Herstellung als auch bei der Entschwefelung von Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3-dihydrobenzofuran-3-on)] (Tetrathian) ist dabei von Interesse.

Zudem soll die Synthese der Ausgangsverbindungen (3-Dialkylaminophenole) und der Zwischenprodukte für die Darstellung von 6,6'-Dialkylamino-oxindigos in verschiedenen Versuchsreihen untersucht werden. Dabei sollte auch ein technisch einsetzbares Reinigungsverfahren zur Abtrennung von Nebenprodukten entworfen werden.

Ein weiteres Problem ist die geringe Beständigkeit der Oxindigoderivate. Da der Zerfallsprozeß bis jetzt unbekannt ist, können detaillierte Untersuchungen möglichen Aufschluß bringen.

Bis jetzt sind neben einem aus 8-Hydroxy-julolidin synthetisierten Oxindigoderivat nur offenkettige aliphatische Diaminoderivate des Oxindigos bekannt. Die Farbigkeit und die Stabilität eines neuen alicyclischen Derivates ist zu überprüfen, wobei die Ergebnisse mit den bekannten Oxindigoderivaten verglichen werden sollen.

## Theoretischer Teil

### 3 Darstellung indigoider Verbindungen

Viele Indigo- und Thioindigo-Farbstoffe sind in den letzten Jahren des 19. Jahrhunderts sowie in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts untersucht worden. Heute sind mindestens dreißig Synthesen für Indigo-Farbstoffe bekannt. Praktisch alle Synthesen bestehen aus zwei Teilschritten: Als erstes erfolgt die Angliederung eines Fünfrings an ein Benzol- oder Naphthaleinsäurederivat unter Bildung eines (Thio-) Indoxyls. Im zweiten Schritt werden zwei Äquivalente des (Thio-) Indoxyls oxidativ verknüpft [103].

Heutzutage wird Indigo im großen technischen Maßstab [102], z. B. bei der BASF, durch die Synthese nach Heumann und Pflieger gewonnen, siehe Abbildung 95. Bei dieser Synthese wird Phenylglycin, das aus Anilin, Formaldehyd und Blausäure hergestellt wird, mit Natriumamid unter nichtwässrigen alkalischen Bedingungen geschmolzen. Durch Luftoxidation des Indoxyls wird Indigo erhalten.

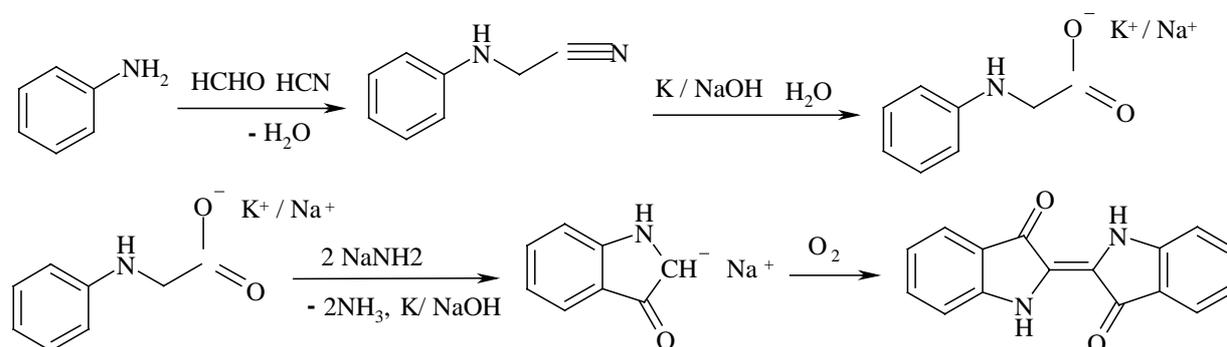


Abbildung 95. Synthese von Indigo nach Heumann / Pflieger

Bisher sind nur wenige Oxindigo-Synthesen bekannt. Der präparative Zugang von oxindigoiden Verbindungen unterscheidet sich von denen der verwandten indigoiden und thioindigoiden Derivate. Oxindigo-Verbindungen lassen sich bisher noch nicht durch ein in der Reihe der Indigoverbindungen erfolgreiches Verfahren gewinnen: Es ist bisher noch nicht möglich, Oxindigo durch alkalische Oxidation aus 3-Cumaranon (**4**) zu dimerisieren.

Auch scheiterte Friedländer daran, Oxindigo analog der Synthese der

Thioindigoverbindungen über Halogenderivate des 3-Cumaranons zu synthetisieren [107].

Eine mögliche Synthese wurde von Fries und Hasselbach [105] entwickelt. Oxindigo läßt sich durch Kondensation von Oxisatin-2-anil (**5**) mit 3-Cumaranon (**4**) gewinnen, siehe Abbildung

96. Oxisatin-2-anil (**5**) kann leicht durch Kondensation von 3-Cumaranon mit p-Nitrosodimethylanilin dargestellt werden.

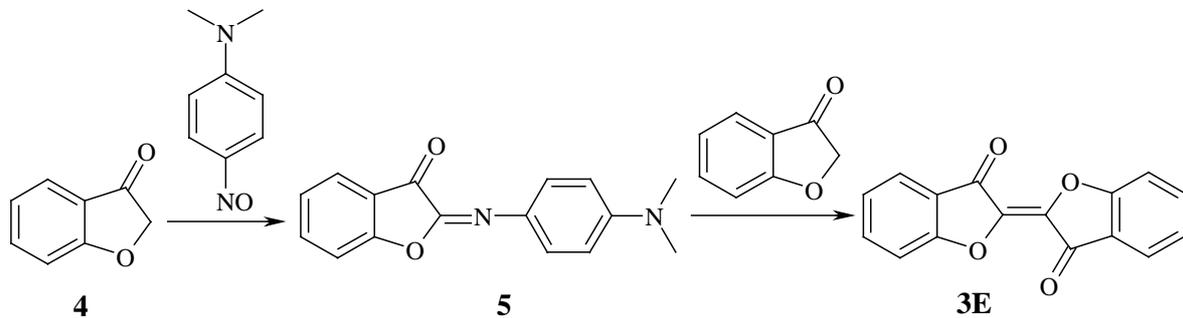


Abbildung 96. Darstellung von Oxindigo über das Oxisatin-2-anil (**5**)

Eine andere, von Stoermer et al. [108] entdeckte, Methode geht von der Monobrom-Verbindung des 3-Cumaranons aus. Durch Reaktion mit Natriumnitrit wird über das Acinitro-3-Cumaranon der gewünschte Oxindigo erhalten, siehe Abbildung 97.

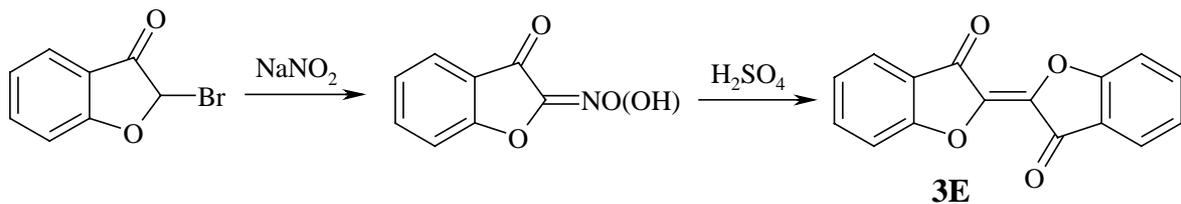


Abbildung 97. Darstellung von Oxindigo über Acinitro-3-cumaranon

Diese Methode wurde zuvor bereits bei substituierten Oxindigo-Derivaten angewendet [106]. Chovin [109] schlug eine sehr einfache Synthese, eine Einstufen-Kupplung von 3-Cumaranon (**4**) mit Dischwefeldichlorid zu Oxindigo (**3**) vor. B. Wagner konnte später zeigen, daß sich bei der Reaktion nicht Oxindigo, sondern Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2"-bis(2,3-dihydrobenzo-furan-3-on)] (**6**) (Tetrathian) [110] bildet.

Der *cis*-Oxindigo (**3Z**) kann durch photochemische Isomerisierung (Bestrahlung mit UV - Licht) aus den *trans*-Oxindigo (**3E**) dargestellt werden [104].

6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos lassen sich durch Umsetzung von 3-Dialkylaminophenolen mit Chloressigsäurederivaten im basischen Milieu [106] darstellen. Die Ausbeuten sind aber sehr gering (unter 1 %). Durch Einsatz von Aluminiumoxid, Polyphosphorsäure oder Kieselgel als Katalysator kann die Ausbeute erhöht werden. Durch die Umsetzung von 3-Dialkylaminophenolen mit Halogenessigsäurehalogeniden in Gegenwart geeigneter

Katalysatoren wie  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_3$ , können die 6,6'-Bis(dialkylamino)oxindigos in relativ guten Ausbeuten (ca. 19 %) erhalten werden [106].

## 4 Synthese des Oxindigo-Grundkörpers

### 4.1 Synthese von Oxindigo 3 als Nebenprodukt bei der Herstellung von Tetrathian 6

Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6, 2''-bis(2,3-dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) (Tetrathian) kann durch Umsetzung von 3-Cumaranon (**4**) mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in Diethylether oder Benzol bei Zimmertemperatur als Hauptprodukt erhalten werden, siehe Abbildung 98. Es konnte gezeigt werden, daß als Nebenprodukt [2,2']bibenzofuranyliden-3,3'-dion (Oxindigo) (**3**) entsteht, siehe Abbildung 99. Erfolgt die Synthese unter Schutzgas (Argon), so wird nur Tetrathian erhalten.

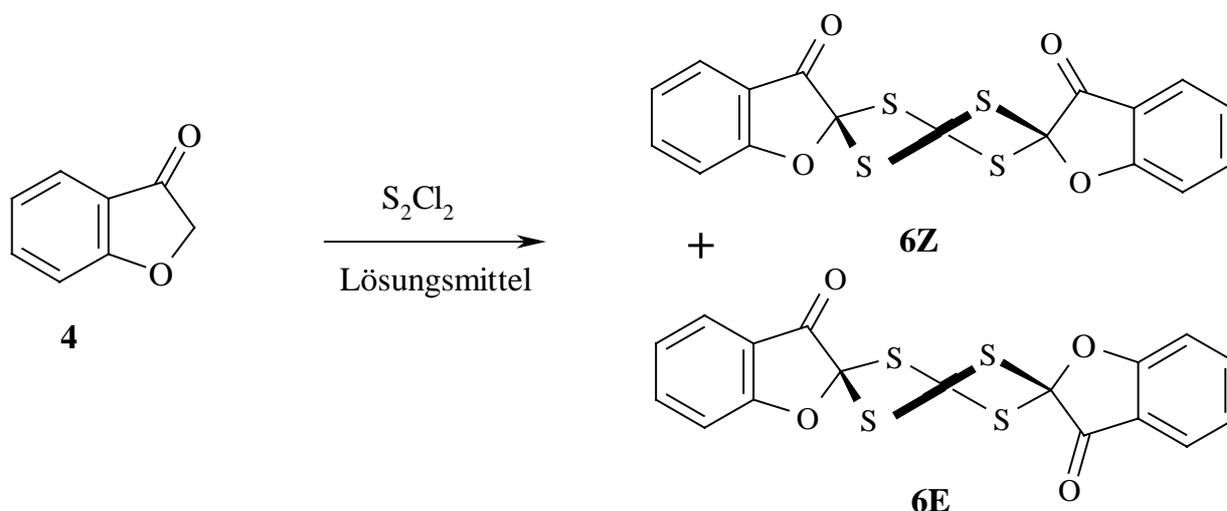


Abbildung 98. Synthese von Tetrathian

Durch die Umsetzung von 3-Cumaranon (**4**) zu Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3-dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) mit  $S_2Cl_2$  entsteht das *cis*-Tetrathian **6Z** und kein *trans*-Tetrathian **6E**, obwohl letzteres die stabilere Konfiguration besitzt [110]. Das *cis*-Tetrathian **6Z** muß also das kinetisch bevorzugte Produkt sein. Es wurde von B. Wagner als alleiniges Produkt der Umsetzung von 3-Cumaranon mit  $S_2Cl_2$  nachgewiesen (Röntgenstrukturanalyse).

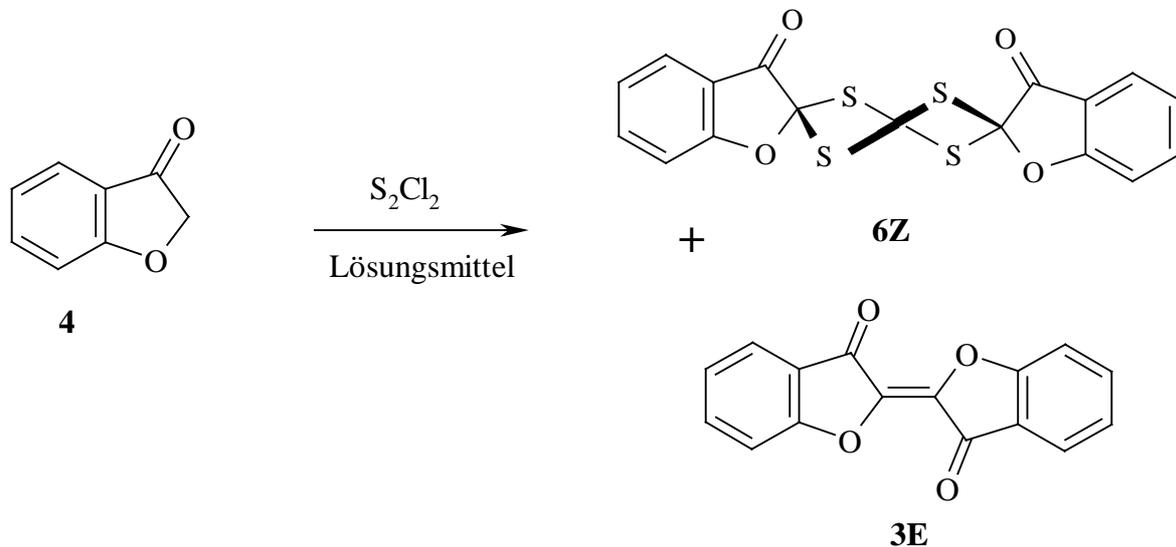


Abbildung 99. Synthese von *trans*-Oxindigo

Die Umsetzung von 3-Cumaranon (**4**) mit  $S_2Cl_2$  und mit Xylol als Lösungsmittel wurde schon von Fries [111] (1925) beschrieben. Er fand ein Reaktionsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 272 °C, der mit dem Schmelzpunkt bei 276 - 277 °C von reinem *trans*-Oxindigo (**3E**) [104] verglichen werden kann. Chovin (1944) hat einen Schmelzpunkt von 336 °C [109] gefunden und hat vermutet, daß es sich um *trans*- oder *cis*-Oxindigo handeln könnte. Mit der Methode Chovins hat B. Wagner das Tetrathian **6** erhalten [106 S.12-13]. Nach Umkristallisation aus  $CHCl_3$  (40 °C) konnte sie das *cis*-Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3-dihydrobenzo-furan-3-on)] (**6Z**) als gold-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 82 % gewinnen. Bei der Aufreinigung des Tetrathians **6Z** zersetzt sich dieses im Kontakt mit Kieselgel.

Das Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis-(2,3-dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) und der *trans*-Oxindigo (**3E**) werden leicht durch Spektroskopie unterschieden, siehe Tabelle 20.

	Tetrathian <b>6Z</b> [106]	<i>trans</i> -Oxindigo ( <b>3E</b> )
IR $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	1741, 1741	1692 [106] 858 [104]
UV $\lambda_{\max}$ [nm] (CHCl <sub>3</sub> )	262.8, 335.2	410 [106, S.13]
MS (70eV) m/z (%)	328 (11), 164 (100)	264 (100)

**Tabelle 20. Spektroskopische Daten von Tetrathian 6Z und *trans*-Oxindigo (3E)**

Als Nebenprodukt wird Oxindigo ausschließlich als *trans*-Oxindigo (**3E**) erhalten. Dieser ist thermodynamisch stabiler als *cis*-Oxindigo (**3Z**) [104]. *Cis*- und *trans*-Oxindigo sind spektroskopisch einfach zu unterscheiden, siehe Tabelle 21 [104].

	<i>cis</i> -Oxindigo ( <b>3Z</b> )	<i>trans</i> -Oxindigo ( <b>3E</b> )
IR $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	1724, 1681, 1647, 882	1692, 858
UV $\lambda_{\max}$ [nm] (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	396	413
Schmp. [°C]	252 - 254	276 - 278

**Tabelle 21. Physikalische Daten von *cis*-Oxindigo (3Z) und *trans*-Oxindigo (3E)**

Das *trans*-Oxindigo (**3E**) läßt sich allerdings nicht wie von Pandraud [112] beschrieben durch Sublimation abtrennen. Das erhaltene hellgelbe Sublimat weist einen Schmelzpunkt von 284 - 289 °C auf, enthält aber noch Tetrathian **6**, was durch Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Um Zersetzung des *trans*-Oxindigos beim Erhitzen zu vermeiden, muß unter Argon gearbeitet werden. In den bekannten Lösungsmitteln löst sich *trans*-Oxindigo (**3E**) nur in geringer Menge. Deswegen wird neben CDCl<sub>3</sub> das 1,1,2,2-Tetrachlorethan-D<sub>2</sub> als Lösungsmittel für NMR-spektroskopische Untersuchungen gewählt. In Toluol-D<sub>8</sub> und Aceton-D<sub>6</sub> ist die Verbindung **3E** wenig löslich. Dasselbe gilt auch für CHCl<sub>3</sub> und CDCl<sub>3</sub>, wobei sich hier der *trans*-Oxindigo (**3E**) innerhalb von drei Tagen zersetzt und die Zersetzungsprodukte aus dem Lösungsmittel ausfallen. In DMSO-D<sub>6</sub> zersetzt sich *trans*-Oxindigo unter Bildung eines roten Produktes.

Bei Synthese mit dem Lösungsmittel Benzol weist der als Nebenprodukt entstandene Oxindigo (**3**) einen Schmelzpunkt von 273 - 277 °C auf. Wenn Diethylether als Lösungsmittel verwendet wurde, dann konnte ein Oxindigo mit einem Schmelzpunkt von 278 - 280 °C isoliert werden. Diese Werte entsprechen dem von Güsten [104] beschriebenen *trans*-Oxindigo (**3E**), siehe Tabelle 21. Im IR-Spektrum konnte die für die C=O Bindung charakteristische Schwingung bei 1693 cm<sup>-1</sup>, ebenso wie die zweite von Güsten [104] bei 856 cm<sup>-1</sup> beschriebene Bande, gefunden werden. Im UV/VIS-Absorptionsspektrum wurde das

Maximum bei  $\lambda_{\max} = 413.4$  nm nachgewiesen. Das Signal für das Molekülion sowie eine Abspaltung von vier einzelnen CO konnten im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Charakterisierung durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lieferte eine Vielzahl von Multipletts, die für Oxindigo charakteristisch sind, und im nächsten Kapitel erläutert werden.

Es konnte gezeigt werden, daß nach der Methode von Chovin [109] *trans*-Oxindigo (**3E**) hergestellt werden kann, obwohl dies in der Literatur umstritten ist. Im Gegensatz zu Chovin gelang es, die Umsetzung nicht erst bei 170 °C, sondern bereits bei Zimmertemperatur in den Lösungsmitteln Benzol und Diethylether durchzuführen.

#### 4.2 Synthese von Oxindigo (**3**) durch Entschwefelung des Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) mit Cu-Pulver

In einer Reihe von Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß *trans*-Oxindigo (**3E**) durch Entschwefelung des von Wagner [106] beschriebenen Tetrathians **6** erhalten wird. Zur Entschwefelung wurde eine neuartige Methode von J. Rapp [113] verwendet. Dabei wird die schwefelhaltige Substanz durch Cu-Pulver vom Schwefel befreit. Diese Methode ist allerdings nur für das stabile 3,3,6,6-Tetraphenyl-tetrathian beschrieben. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß damit auch Moleküle mit komplexeren Bicyclen entschwefelt und durch eine Doppelbindung verknüpft werden können, siehe Abbildung 100.

Aus Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) (Tetrathian) kann durch Umsetzung mit Cu-Pulver in Diethylenglykoldiethylether (1 Stunde Erhitzen unter Rückfluß) der Schwefel aus dem Tetrathian als CuS abgeschieden und abfiltriert werden.

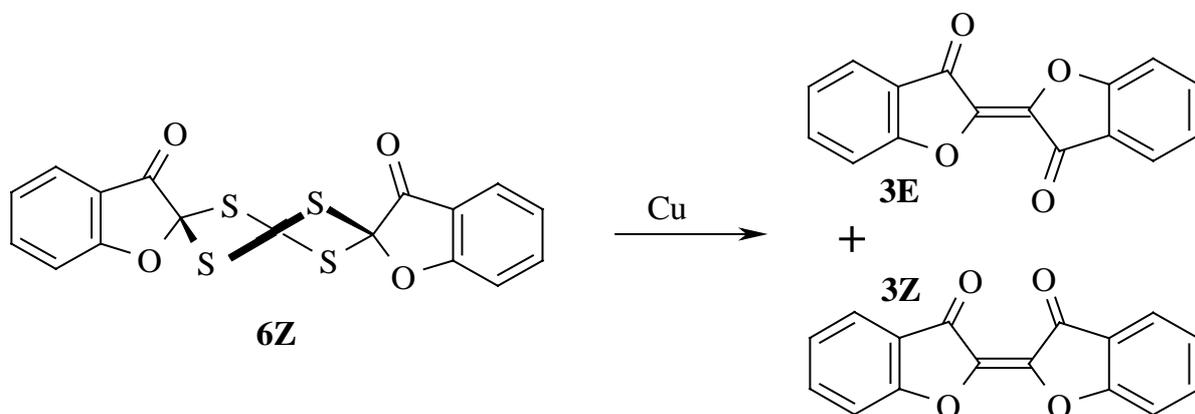


Abbildung 100. Darstellung von Oxindigo durch Entschwefelung von Tetrathian

Nach der Entschwefelung des Tetrathians entsteht ein dunkelbrauner *trans*-Oxindigo (**3E**), der aus einer Diethylenglykoldiethylether Lösung bei -20 °C in reiner Form mit einer Ausbeute von 7 % ausfällt. Durch IR-, UV/VIS-Absorptions- und Massenspektren wurde der dunkelbraune Oxindigo eindeutig als die Verbindung **3E** charakterisiert. Der *trans*-Oxindigo schmilzt bei 282 - 293 °C unter Zersetzung. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale des *trans*-Oxindigo bei 856 cm<sup>-1</sup> und 1693 cm<sup>-1</sup>, nicht jedoch Signale für die Carbonylgruppe des *cis*-Oxindigo. Die Werte der Elementaranalyse lagen innerhalb der Toleranz von 0.3 %. Alle bis jetzt beschriebenen Untersuchungen weisen darauf hin, daß bei der Entschwefelung ausschließlich das thermodynamisch stabilere *trans*-Oxindigo (**3E**) entsteht.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde mit dem Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> und dem Standard TMS aufgenommen. Es zeigt mehrere, sich überlagernde Multipletts. Die Anwesenheit von Tetrathian, 3-Cumaranon oder einer anderen Substanz kann definitiv ausgeschlossen werden. Die Analyse mittels 2D-<sup>1</sup>H-NMR-COSY Messungen ergab, daß z. B die Dubletts bei 7.38 und 7.46 nicht miteinander koppeln. Dies deutet auf das Vorhandensein zweier Verbindungen hin. Mit Hilfe der COSY Spektren war es möglich, die Signale zwei Verbindungen eindeutig zuzuordnen.

Bei den beiden Verbindungen handelt es sich um *cis*- und *trans*-Oxindigo. Es muß also davon ausgegangen werden, daß in CDCl<sub>3</sub> gelöster *trans*-Oxindigo (**3E**) isomerisiert. Bis jetzt sind <sup>1</sup>H-NMR Daten von *cis*- und *trans*-Oxindigo noch nicht literaturbekannt.

Für *cis*-Oxindigo (**3Z**) wurden folgende Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gefunden:

$\delta = 7.30$  (t, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.8 Hz, 1 H, 5-H),

7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>5</sup>J = 0.7 Hz, 1 H, 7-H),

7.70 (dt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.5 Hz, 1 H, 6-H),

7.88 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J<sub>4,7</sub> = 0.6 Hz, 1 H, 4-H).

Für *trans*-Oxindigo (**3E**) wurden folgende Werte gefunden:

$\delta = 7.30$  (t, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.8 Hz, 1 H, 5-H),

7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, 1 H, 7-H),

7.72 (dt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.3 Hz, 1 H, 6-H),

7.87 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J<sub>4,7</sub> = 0.6 Hz, 1 H, 4-H).

Es ist zu sehen, daß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *cis*-Oxindigo (**3Z**) das Signal für das 4-H Atom durch die sterische Beeinflussung der beiden Carbonylgruppen gegenüber dem *trans*-Oxindigo (**3E**) bei tieferem Feld zu finden ist. Noch deutlicher ist der Effekt auf das 7-H Atom zu beobachten. Im *cis*-Oxindigo (**3Z**) ist es bei 7.39 ppm zu finden. Im *trans*-Oxindigo (**3E**) wird das 7-H Atom durch den Einfluß der Carbonylgruppe des gegenüberliegenden 5-Rings zu einem Wert von 7.48 ppm verschoben.

*Trans*-Oxindigo soll nicht über 70 °C erhitzt werden, da er sich ansonsten zersetzt. Zudem muß unter Argon gearbeitet werden. Bereits nach 3 Tagen zersetzt sich eine Lösung von *trans*-Oxindigo in Chloroform, was durch UV/VIS-Absorptions- und NMR-Kontrolle nachgewiesen wurde. Grundsätzlich wäre es wünschenswert, die Reaktion als auch die Aufarbeitung bei möglichst geringen Temperaturen durchzuführen, da Oxindigo bei höheren Temperaturen instabil ist. Um unter Rückfluß zu erhitzen, muß allerdings bei dem verwendeten Lösungsmittel auf etwa 180 °C erhitzt werden. Der Diethylglykoldiethylether wurde bis jetzt nicht durch ein anderes, niedriger siedendes Lösungsmittel ersetzt, da der genaue Reaktionsverlauf der Entschwefelung noch nicht bekannt ist. Es ist denkbar, daß das Diethylglykoldiethylether bei der Reaktion komplexierende Wirkung besitzt. Für die Abtrennung des Ethers vom Reaktionsprodukt bedarf es einer verbesserten Methode. Wird die Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführt, so wird kein Umsatz des Tetrathians **6** zu Oxindigo (**3**) beobachtet.

Bei der reduktiven Entschwefelung von Tetrathian **6** kann sich ein Säure-Base-Indikator als leicht zersetzliches Nebenprodukt bilden. Dieser ist wasserlöslich, zeigt keine Fluoreszenz und besitzt im basischen Bereich eine rote ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}, 543 \text{ nm}$ ) und im sauren eine gelbe ( $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}, 436 \text{ nm}$ ) Farbe. Der  $\text{pK}_s$ -Wert des Indikators liegt bei etwa pH 12.

## 5 Synthese der 6,6'-Bis(organylamino)-oxindigos (7)

Für die Synthese der 6,6'-Bis(organylamino)-oxindigos wird als Edukt das jeweilige 3-Organylaminophenol eingesetzt. Die nachfolgend für 3-Diethylaminophenol (**8**) geschilderten Beobachtungen gelten auch für 3-Dimethylaminophenol und andere 3-Organylaminophenole.

Käuflich erworbenes 99 % 3-Diethylaminophenol (**8**) besitzt eine dunkelbraune bis schwarze Färbung. Dies wird bedingt durch eine Vielzahl farbiger, z. T. fluoreszierender, Verunreinigungen. Durch Destillation unter Schutzgas kann daraus bei 180 °C eine farblose bis leicht gelbliche, hochviskose Fraktion gereinigtes Edukt **8** erhalten werden. Im Kontakt mit Luftsauerstoff verfärbt sich diese Substanz, speziell nach einer dünnschichtchromatographischen Auftrennung (Kieselgel 60, Chloroform), rasch violett. Dieser Vorgang kann durch warme Luft beschleunigt werden. Der dabei entstandene Farbstoff zeigt ein UV/VIS-Absorptionsspektrum, das die für Oxindigos **7** typische Struktur aufweist. Das Maximum der Absorption wird bei 523.8 nm gefunden, dies ist das Maximum des *E*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigos (**9E**). Unabhängig von der Herstellerfirma sind in dem gekauften Edukt 3-Diethylaminophenol der Oxindigo **9E** und *Z*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9Z**) bereits als Verunreinigung bis zu maximal 0.4 - 0.5 % enthalten. Der Oxindigo **9** liegt dabei hauptsächlich als *E*-Isomer vor.

Eine weiterer Ansatz für die Synthese oxindigoider Verbindungen wäre, die Synthese des 3-Organylaminophenols dahingehend zu optimieren, daß die als Nebenprodukt auftretenden Oxindigos in größerer Ausbeute erhalten werden. Dafür ist jedoch eine genaue Kenntnis der Entstehung der Oxindigos unter diesen Bedingungen notwendig.

Das 3-Diethylaminophenol (**8**) läßt sich als Essigsäureester 3-(Diethylamino)phenylacetat (**10**) stabilisiert aufbewahren. Auch nach einem Jahr Lagerung treten keine farbigen Verunreinigungen auf. Eine stabilisierte Aufbewahrung als Ameisensäureester ist jedoch nicht möglich, da sich bei der Umsetzung mit dem gemischten Anhydrid der Essigsäure und der Ameisensäure das Aminophenol **8** unter Bildung eines blauen Produktes zersetzt.

## 5.1 Synthese durch Umsetzung von 3-Organylaminophenolen mit Halogenessigsäurederivaten

Die Synthese von 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos (**7**) aus 3-Dialkylaminophenol und Halogenessigsäuremethylestern mit unterschiedlichen Basen wurde von B. Wagner näher untersucht. Dabei konnten Ausbeuten bis zu 10 % bei der Verwendung von LDA als Base erzielt werden. Der Einsatz von basischem Kieselgel lieferte vergleichbare Ausbeuten. Die Umsetzung von Dialkylaminophenol und Halogenessigsäuremethylester mit nur einem Mol Base führt nur zur Alkylierung. Durch Zugabe eines weiteren Mol Base wird die Cyclisierung zu Oxindoxylen und die Bildung von Oxindigoderivaten eingeleitet. Abbildung 101 zeigt die Synthese von *E*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9E**) und *Z*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9Z**) aus 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (**11**) oder 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester (**12**).

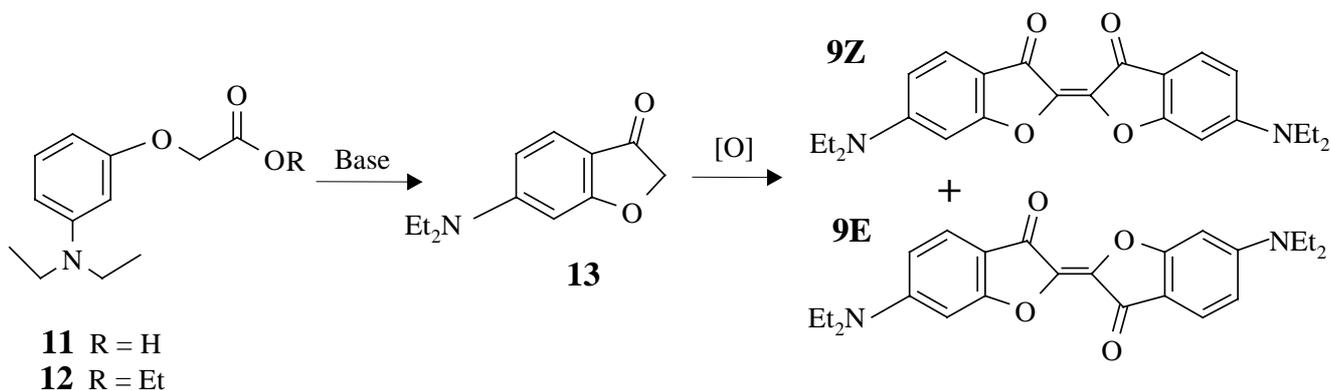


Abbildung 101. Synthese von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo über die Zwischenstufe **13**

Dabei konnte B. Wagner nachweisen, daß die Reaktion bei nichtnukleophilen Basen (wie z. B. LDA) über die reaktive Keten-Zwischenstufe **14** verläuft, siehe Abbildung 102.

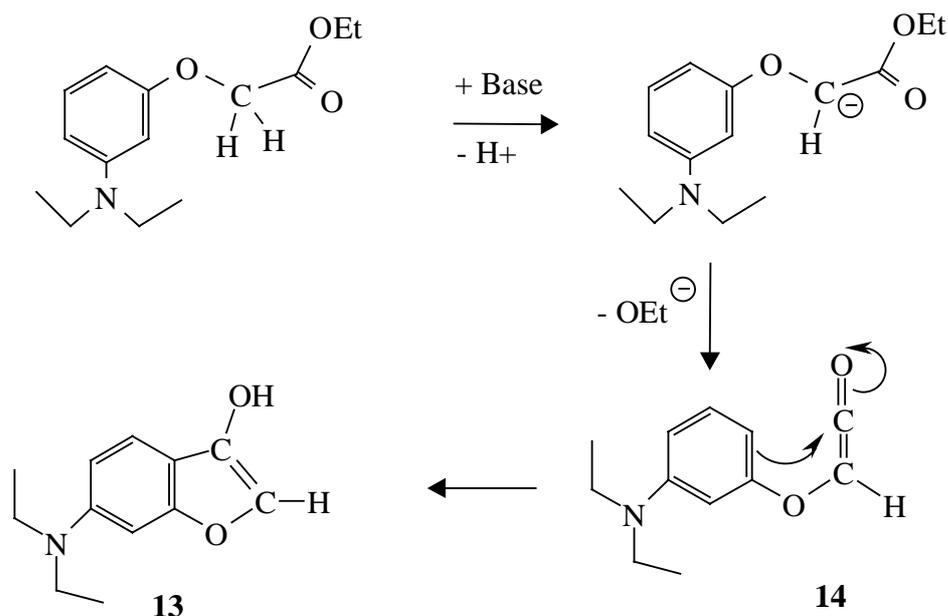


Abbildung 102. Herstellung des Oxindoxyls 13 über eine Keten-Zwischenstufe 14

Eine weitere von B. Wagner untersuchte Synthesemethode geht von 3-Dialkylaminophenol und Halogenessigsäurehalogeniden aus. Dabei wurden Kieselgel,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_3$  als Katalysatoren eingesetzt und neben einer Vielzahl von z. T. polymeren Nebenprodukten der entsprechende 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigo in Ausbeuten bis zu 19 % erhalten.

## 5.2 Synthese von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (9)

Wie in Kapitel: 9.2 *Untersuchung der Zersetzungsprodukte von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo* gezeigt wird, zersetzt sich 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (9) leicht unter Abspaltung der Ethylgruppen zu ungleichmäßig substituierten, oxindigoiden Produkten. Zur Verbesserung der Stabilität soll der 6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15) hergestellt werden. Hier sind die vier Kohlenstoff- und das Stickstoffatom der Diethylamino-Seitengruppe ringförmig im Pyrrolidin-1-yl-Rest angeordnet. Um Vergleiche der Ausbeute und der Spektren zu ermöglichen, war die Synthese von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo als Referenzsubstanz notwendig.

Für die Synthese wurde 3-Diethylaminophenol (8) in absolutem Ethanol gelöst und das Phenolat durch Zugabe von Natriumethylat und zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß hergestellt. Nach Zugabe von Chloressigsäuremethylester und Kieselgel 60 wurde die

Reaktionsmischung 86 Stunden erhitzt. Dabei konnte *E*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9E**) in einer Ausbeute von 3 % erhalten werden. Das *Z*-Isomer des Oxindigos wurde nur in äußerst geringen Mengen abgetrennt. Durch Ersetzen des Chloressigsäuremethylesters durch Chloressigsäurechlorid wurden bei gleicher Reaktionsführung nur Spuren des Oxindigoderivates erhalten. Bei einer Umsetzung mit Bromessigsäurebromid konnte zumindest eine Ausbeute von 2 % erzielt werden. Die gefundenen Oxindigos besitzen die in Abbildung 103 gezeigten Absorptionsspektren. Im Gegensatz zur Verbindung **9Z** zeigt der Oxindigo **9E** auch eine Emissionsbande, die ebenfalls in Abbildung 103 dargestellt ist.

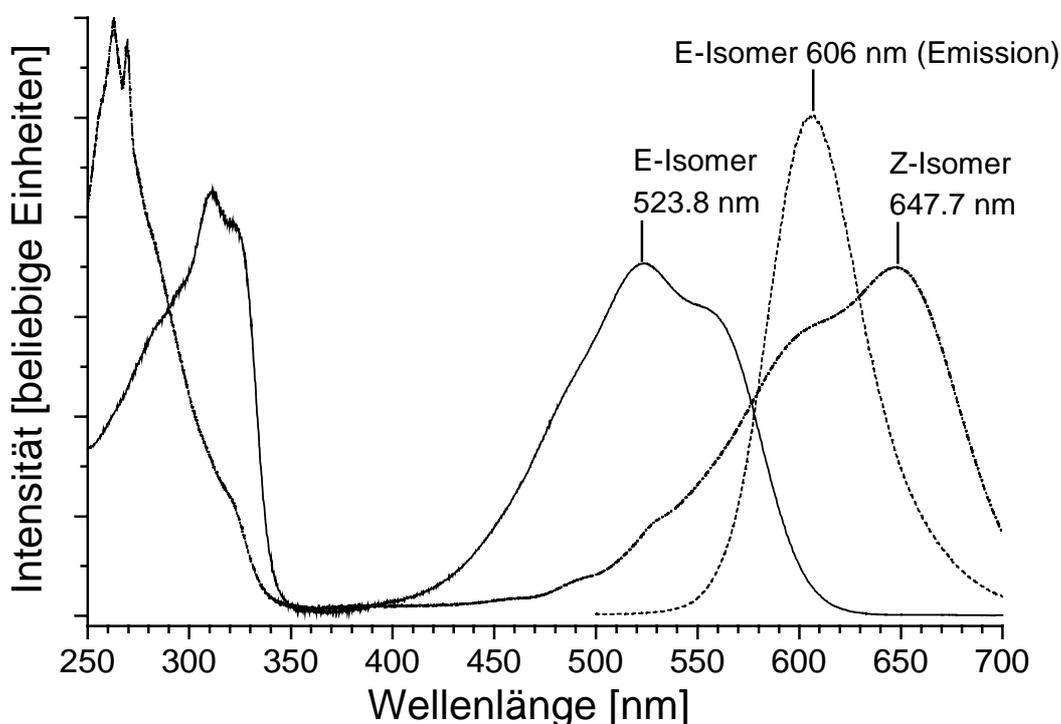


Abbildung 103. Absorptions- und Emissionsspektren des *Z*- und *E*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigos (**9Z**) und (**9E**)

### 5.3 Synthese von 6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (**15**)

Bei der Umsetzung von *N*-3-Hydroxyphenylpyrrolidin (**16**) mit Bromessigsäureethylester in der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Weise entsteht nicht die gewünschte oxindigoide Verbindung. Im Massenspektrum wird kein Oxindigo angezeigt. Neben dem eingesetzten Phenol **16** (163 u (100)) lassen sich jedoch die folgenden Zwischenstufen bei der Synthese des Oxindigos nachweisen: 6-Pyrrolidin-1-yl-3-cumaronon (C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>, 203 u (8))

und 3-Pyrrolidin-1-yl-phenoxyessigsäureethylester (**17**) ( $C_{14}H_{19}NO_3$ , 249 u (23)). Der Ester läßt sich ebenfalls IR-spektroskopisch (KBr) identifizieren und zeigt die Carbonylschwingungen bei  $1761\text{ cm}^{-1}$  und  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Diese stimmen mit den Carbonylschwingungen des strukturell ähnlichen 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester (**12**) überein. Das Produkt **17** zeigt zudem die von dem Ester **12** bekannte Blaufärbung (siehe Kapitel: 8 *Untersuchung der Farbreaktion des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12)*) auf Kieselgel bei Anwesenheit von Chloroform und UV-Licht. Dieses blaue Produkt ist jedoch nicht in  $CHCl_3$ , sondern nur in Essigsäure löslich.

Nach der Reaktion konnte eine rote Komponente ( $R_f(\text{Kieselgel}, CHCl_3) = 0.15$ ) chromatographisch erhalten werden. Diese besitzt im UV/VIS-Absorptionsspektrum jedoch nicht die Form eines typischen Oxindigospektrums. Der längstwellige Absorptionspeak bei 528.2 nm ( $E = 0.11$ ) ist viel intensitätsschwächer als die Absorption bei 250 nm ( $E = 1.56$ ). Die Verbindung zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 528 nm keine Fluoreszenz. Diese rote Fraktion zersetzt sich bei Bestrahlung mit UV-Licht auf  $CHCl_3$  / Kieselgel 60 und als Chloroform-Lösung irreversibel in eine blaue Fraktion ( $R_f(\text{Kieselgel}, CHCl_3) = 0.53$ ), welche ein typisches Oxindigospektrum zeigt, siehe Abbildung 104. Im UV/VIS-Absorptionsspektrum der blauen Substanz werden folgende Maxima beobachtet:  
 $\lambda_{\text{max}} = 275.6\text{ nm}, 309.6, 318.6\text{ sh}, 601.8\text{ sh}, 647.3.$

Das längstwellige Maximum bei 647.3 nm mit einer Schulter bei 601.8 nm entspricht dem Maximum des Z-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9Z**) (602.7 nm sh, 647.7 nm). Bei der Anregungswellenlänge 647 nm wird keine Fluoreszenz beobachtet. Jedoch zeigt die Substanz eine blaue Fluoreszenz bei Anregung mit 275 nm. Diese Fluoreszenz hat ein Maximum bei 387.2 nm mit einer Schulter bei 477.2 nm. Die blaue Fraktion besteht deshalb aus zwei Substanzen, wobei die blau fluoreszierende Substanz höchstwahrscheinlich die Leukoverbindung des Oxindigo ist.

Die Bildung des blauen Produktes konnte UV/VIS-absorptionsspektroskopisch verfolgt werden. Eine verlängerte Bestrahlung bei 275 nm führt zu einer Verringerung des Fluoreszenzmaximums bei 387.2 nm, während das Maximum bei 477.2 nm leicht an Intensität gewinnt und bei 433.6 nm ein neuer Emissionspeak entsteht. Gleichzeitig findet eine Farbvertiefung der blauen Substanz in der UV-Meßküvette statt, welche im Absorptionsspektrum verfolgt wird und ebenfalls in Abbildung 104 dargestellt ist. Es wurde vor der Bestrahlung sowie nach ein-, zwei- und dreimaliger Bestrahlung von jeweils gleicher

Dauer ein Absorptionsspektrum aufgenommen, siehe Abbildung 106. Die Bestrahlung erfolgte mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 275 nm.

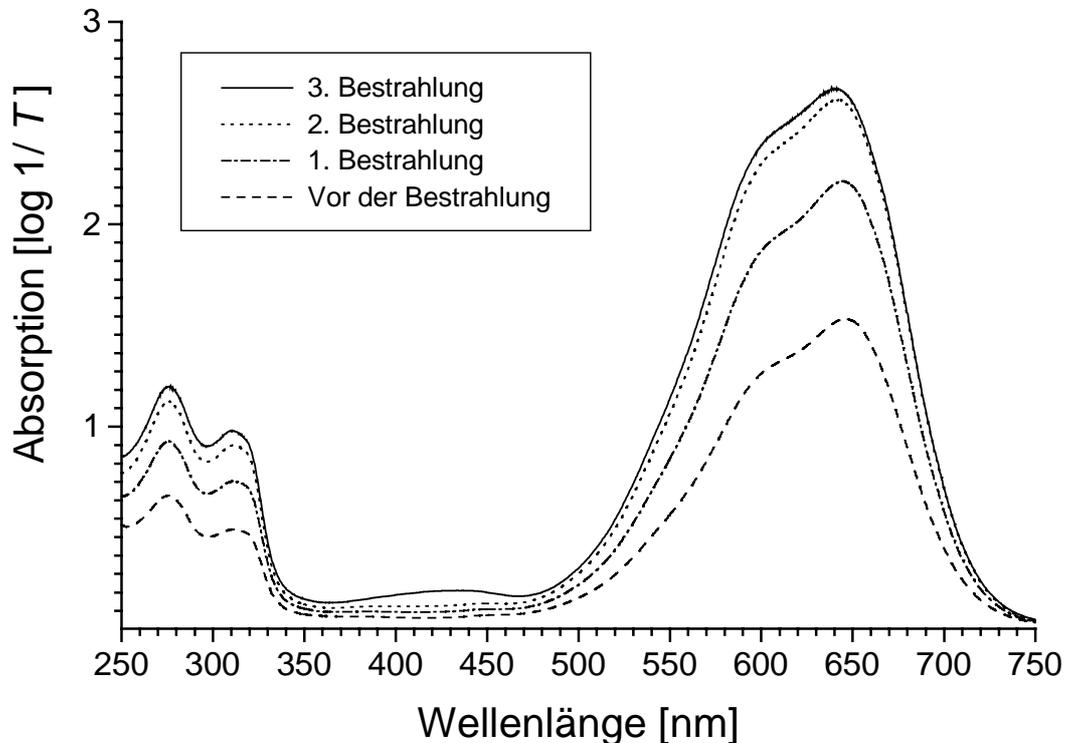


Abbildung 104. Absorptionsspektren des blauen Z-6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15). Zunahme der Extinktion durch mehrfache Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 275 nm

Die massenspektroskopische Untersuchung des blauen Produktes zeigt das Molekülion  $[\text{M}^+]$  bei 402 u als intensivitätsstärkstes Signal. Das Signal für  $[\text{M}^+ / 2]$  wird ebenfalls nachgewiesen. Im Gegensatz zu den 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos wird keine Abspaltung von Methyl-, Ethyl- oder anderen Alkylgruppen beobachtet. Auch wird keine Amineliminierung beobachtet. Gut zu sehen, ist jedoch die zweifache Abspaltung von CO aus dem Molekülion und die einfache Abspaltung von CO aus dem  $[\text{M}^+ / 2]$  Signal. Hieraus läßt sich schließen, daß

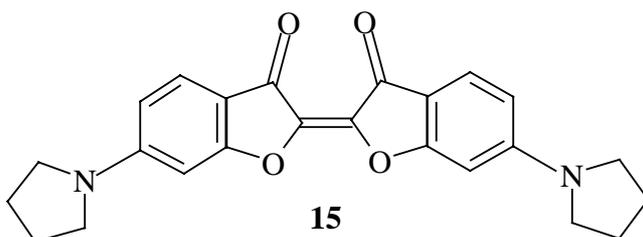


Abbildung 105. Struktur des blauen Z-6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15)

es sich bei dem blauen Produkt um *Z*-6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (**15**) handelt. Die Struktur (siehe Abbildung 105) wird durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Aufgrund der geringen Substanzmengen konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Lagerung des Oxindigos **15** unter Laborbedingungen führte selbst innerhalb von drei Jahren nicht zu einer nachweisbaren Bildung von Zersetzungsprodukten. Dies bestätigt, daß durch den Ersatz der Diethylamino-Seitengruppen durch die Pyrrolidin-1-yl-Gruppen ein Oxindigo mit nahezu gleicher Farbe aber größerer Stabilität erhalten wird.

Bei der Synthese wird ausschließlich das *Z*-Isomer, nicht allerdings das *E*-Isomer, erhalten. Die für den Oxindigo **9Z** beschriebene [106] schnelle Isomerisierung in die Verbindung **9E** wird beim Oxindigo **15** nicht beobachtet.

## 6 Eduktsynthese für die Darstellung verschiedener Oxindigos

### 6.1 Synthese von 3-Cumaranon (**4**)

3-Cumaranon (**4**) wird durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung von Phenoxyessigsäurechlorid mit  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator in 1,2-Dichlorethan dargestellt. Nach der Reaktion wird überschüssiges  $\text{AlCl}_3$  hydrolysiert und das entstandene 3-Cumaranon durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Hellgelbes, kristallines 3-Cumaranon wird in einer Ausbeute von 18 % durch Umkristallisation aus einem Wasser / Methanol Gemisch (3:1) erhalten.

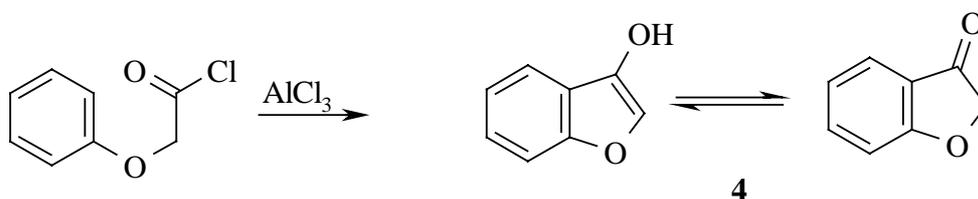


Abbildung 106. Darstellung von 3-Cumaranon

Die Synthese ist in Abbildung 106 dargestellt. Die Kernspinresonanzspektren belegen, daß 3-Cumaranon (**4**) in Chloroform nahezu vollständig in der Ketoform vorliegt. Die Methylengruppe erscheint im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 4.61 ppm. Das Integral entspricht zwei Protonen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird die Methylengruppe bei 75.0 ppm beobachtet. Das Carbonyl C-Atom erscheint bei 200.2 ppm.

## 6.2 Synthese von Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3 dihydrobenzofuran-3-on)] (6) (Tetrathian)

Bei der Umsetzung von 3-Cumaranon (**4**) mit  $S_2Cl_2$  in Xylol bei 170 °C erhielt B. Wagner nicht den von Chovin [109] beschriebenen Oxindigo (**3**), sondern das Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3 dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) (Tetrathian). Auch durch verschiedene Aufreinigungsmethoden konnte B. Wagner keinen Oxindigo gewinnen. Die Reaktion wurde von ihr auch mit einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die größte Ausbeute von 82 % erhalten wurde.

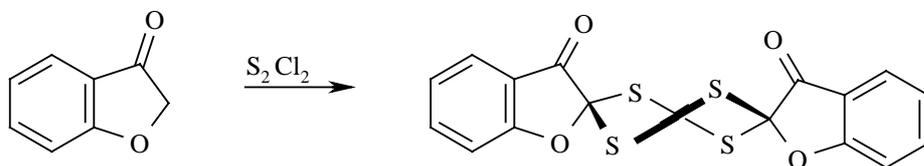


Abbildung 107. Darstellung von Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3 dihydrobenzofuran-3-on)] (**6**) (Tetrathian)

In der vorliegenden Arbeit wurde die größte Ausbeute von 100 % mit einer lösungsmittelfreien Umsetzung bei Zimmertemperatur mit einem rund vierfachen Überschuß an  $S_2Cl_2$  erzielt, siehe Abbildung 107. Die Reaktion erfolgt bevorzugt bei niedrigen Temperaturen, da hier das 3-Cumaranon (**4**) zu einem größeren Anteil als Enol vorliegt als bei höheren Temperaturen. Dadurch wird die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen während der Synthese ermöglicht, was die räumliche Koordination der Zwischenstufen und damit die Bildung des Tetrathians **6** ermöglicht. Nach der Zugabe von  $S_2Cl_2$  verläuft die Reaktion ohne Erwärmung, jedoch unter starkem Aufschäumen, wobei HCl entweicht. Das IR-Spektrum zeigt die literaturbekannten [106] Werte für die C=O Schwingung bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  und  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum werden keine dem 3-Cumaranon zugehörigen Signale mehr gefunden. Für alle vier Signale konnten genaue Kopplungskonstanten bestimmt werden: 7.20 (ddd,  $^3J_{4,5} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{5,6} = 7.9\text{ Hz}$ ,  $^4J_{5,7} = 1.5\text{ Hz}$ , 2 H, 5-H), 7.25 (ddd,  $^3J_{6,7} = 7.5\text{ Hz}$ ,  $^4J_{5,7} = 1.5\text{ Hz}$ ,  $^5J_{4,7} = 0.6\text{ Hz}$ , 2 H, 7-H), 7.74 (dt,  $^3J_{5,6} = ^3J_{6,7} = 7.9\text{ Hz}$ ,  $^4J_{4,6} = 1.5\text{ Hz}$ , 2 H, 6-H), 7.81 (ddd,  $^3J_{4,5} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{4,6} = 1.5\text{ Hz}$ ,  $^5J_{4,7} = 0.6\text{ Hz}$ , 2 H, 4-H). Im Massenspektrum des Tetrathians liegt der Basis-Peak bei 164 u. Ein Signal für das Molekülion bei 392 u wird nicht beobachtet, da das Molekül offensichtlich sofort zerfällt.

Außerdem erscheinen Signale mit Massenzahlen, die auf Radikalkationen des Schwefels {64 u ( $S_2^+$ ) bis 265 u ( $S_8^+$ )} zurückzuführen sind.

### 6.3 Synthese von 3-Aminophenolderivaten

In einer Reihe von Patenten wird die Synthese von 3-Dialkylaminophenol und des Aminophenols **8** beschrieben. Die Aufarbeitung und Reinigung ist dabei von besonderem Interesse. Hauptsächlich wird die Abtrennung farbiger Nebenprodukte und die Verhinderung der Bildung solcher Substanzen besprochen. H. Maki [114] schlägt hierbei vor, die Rohsubstanz, die nicht über 200 °C erhitzt werden darf, unter Inertgas-Atmosphäre mit einem Lösungsmittel und einem Reduktionsmittel zu versetzen. Das Lösungsmittel, es werden dafür Wasser oder aliphatische Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen, soll jedoch nicht das Aminophenol **8**, sondern die Nebenprodukte lösen. Als Reduktionsmittel werden Hydrogensulfite oder Dithionite in 0.5 - 7.5 Teilen pro 100 Teile 3-Diethylaminophenol (**8**) der geschmolzenen Verbindung zugesetzt. Nach der Entfärbung und Kristallisation verbleibt ein Teil des Reduktionsmittels im Aminophenol **8** und schützt es für mehrere Monate vor erneuter Verfärbung.

### 6.4 Synthese der 3-Dialkylaminophenole

Die 3-Dialkylaminophenole können durch Umsetzung von Resorcin mit dem entsprechenden Dialkylamin unter Zugabe katalytischer Mengen an Phosphorsäure im Autoklaven dargestellt werden.

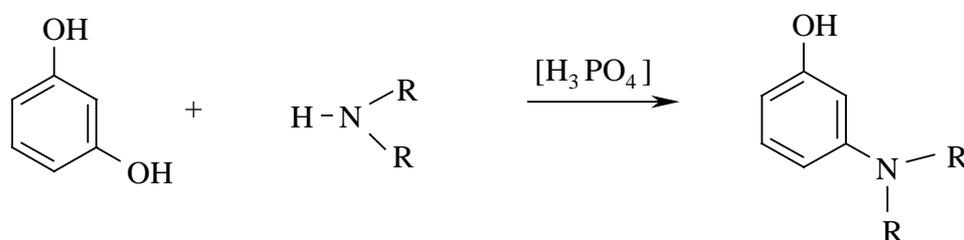


Abbildung 108. Darstellung der Dialkylaminophenole

Anschließend wird nicht umgesetztes Dialkylamin im Wasserstrahlvakuum entfernt. Die Reinigung von dem als Nebenprodukt entstehenden monoalkyliertem Aminophenol sowie von unumgesetzten Resorcin gestaltet sich schwierig. So ist eine versuchte Abtrennung von

3-Ethylaminophenol und von Resorcin bei der Darstellung von 3-Diethylaminophenol durch Ausschütteln des Reaktionsansatzes in einem Chloroform / Wasser-Gemisch bei verschiedenen pH-Werten nicht möglich. Resorcin und die Aminophenole besitzen zu ähnliche  $pK_s$  Werte ( $pK_s$  (Resorcin) = 9.44,  $pK_s$  (3-Diethylaminophenol) = 9.85).

Durch die geschilderte Methode konnte 3-Dimethylaminophenol und 3-Diethylaminophenol nicht aber 3-Dicyclohexylaminophenol hergestellt werden.

Da die 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos (**7**) leicht Zersetzungsprodukte unter Abspaltung der Alkylgruppen bilden, wurde das 3-Pyrrolidin-1-yl-phenol als Vorstufe zur Darstellung des 6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigos (**15**) synthetisiert. Hierbei wurde das Resorcin und das Pyrrolidin unter Zusatz von 30 proz. Salzsäure statt mit katalytischen Mengen an  $H_3PO_4$  umgesetzt.

Es konnte gezeigt werden, daß aus den selbst hergestellten 3-Dialkylaminophenolen die jeweiligen 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos und deren Zersetzungsprodukte durch längeres Stehen an Luft entstehen. Auch bei käuflich erworbenen 3-Dialkylaminophenolen sind die zugehörigen *Z*- und *E*-6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos enthalten.

Um zu verstehen, ob der Indigo **9** direkt in einer Einstufenreaktion entsteht, wurde die gleiche Reaktion nach Abbildung 108 unter Zusatz von  $CO_2$  in Form von Trockeneis durchgeführt. Dabei soll das  $CO_2$  als Kohlenstoffquelle bei der Synthese fungieren. Bei dieser Umsetzung bildete sich ein farbloser Niederschlag im oberen Bereich des Autoklaven. Das Kernresonanzspektrum ( $CDCl_3$ ) der Verbindung zeigt ein Triplett bei 0.96 ppm sowie ein Quartett bei 2.73 ppm mit einem Verhältnis der Intensitäten von 4 : 6. Im IR-Spektrum werden (N-H) und (C-H)-Valenzschwingungen sowie Carbonylabsorptionen beobachtet: die Verbindung läßt sich als Diethylammoniumcarbonat identifizieren. Dieses entstand bei der Synthese aus Diethylamin und der, sich aus dem freigesetzten Wasser und Kohlendioxid gebildeten, Kohlensäure. Durch die Verwendung von  $CO_2$  als  $C_1$ -Baustein können keine oxindigoiden Verbindungen in einer Einstufenreaktion hergestellt werden.

## 6.5 Synthese des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (**12**)

Bei der Synthese der 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigos (**9**) werden bis jetzt nur geringe Ausbeuten erhalten. Zur Optimierung der Umsetzung wird den Zwischenstufen der Reaktion

besondere Beachtung geschenkt. Insbesondere die Synthese des Phenolethers und dessen Cyclisierung zum Cumaranonderivat stellten sich als ausbeutebestimmender Schritt heraus.

Daher wurde in weiteren Versuchen das Hauptaugenmerk auf eine Verbesserung der Synthese von 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (**11**) und deren Ethylester **12** gelegt. Von besonderer Bedeutung war dabei auch die Aufarbeitung und Reinigung dieser Substanzen. Aus der Verbindung **11** oder der Substanz **12** soll nach Cyclisierung das 6-Diethylamino-3-Cumaranon (**13**) hergestellt werden, aus dem durch Oxidation der *E*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9**) gewonnen wird. Dies ist in Abbildung 101 schematisch dargestellt.

Wie im nächsten Kapitel erwähnt, ist die 3-Diethylaminophenoxyessigsäure nicht licht- und oxidationsstabil sowie synthetisch schwer zugänglich. Deshalb wurde der stabilere Ethylester synthetisiert. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Halogenessigsäureestern entsprechend Abbildung 109.



Abbildung 109. Synthese des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (**12**)

Bisher konnte diese Umsetzung nicht befriedigend ausgeführt werden, da hierbei eine massive Verharzung des Reaktionsproduktes eintritt und eine Reinigung äußerst aufwendig ist. Ein gewisser Teil reagiert gleich weiter zu den entsprechenden Oxindigoverbindungen. Durch sorgfältig ausgeführte fraktionierte Destillation konnte von B. Wagner ein geringer Anteil des homologen Methylesters (3-Diethylaminophenoxyessigsäuremethylester) analysenrein erhalten werden [106]. 3-Diethylaminophenoxyessigsäureester können durch weitere Umsetzung mit Basen oder durch Thermolyse über eine unbeständige und nicht isolierbare Cumaranon-Zwischenstufe **13**, siehe Abbildung 102, zum Farbstoff **9** umgesetzt werden.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen sowie durch Verbesserung der Aufarbeitungsmethode gelingt es nun, größere Mengen des Produktes 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester **12** rein darzustellen. Das für die Versuche verwendete 99 proz. 3-Diethylaminophenol enthält diverse Verunreinigungen. Auf eine

Vorreinigung wird jedoch verzichtet, da diese sehr aufwendig ist und die Verunreinigungen innerhalb von kurzer Zeit von selbst aus reinem Edukt entstehen (siehe Kapitel:

*9.1 Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie von 3-Diethylaminophenol (8) und 3-Dimethylaminophenol*). Die Verunreinigung stören den weiteren Reaktionsverlauf nicht. Für die Veretherung sind in der Literatur verschiedene Methoden bekannt [115]. Zudem finden sich Hinweise auf eine Alkylierung von Phenolen mit hohen Ausbeuten bei der Verwendung des einfachen Reagenzes aus DMSO und festem Kaliumhydroxid [116]. Die unterschiedlichen Basen werden in allen beschriebenen Versuchen äquimolar zum eingesetzten 3-Diethylaminophenol verwendet.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurden verschiedene Methoden getestet. Aufgrund des hohen Siedepunktes gelingt es nicht, das Rohprodukt nach der Darstellung durch Destillation im Feinvakuum zu reinigen. Die Aufarbeitung erfolgt deshalb in drei Schritten: Zuerst wird das Rohprodukt nach Zugabe von Ether mehrmals mit Natronlauge (1 N) extrahiert, um das polare Edukt abzutrennen. Das bei der Reaktion gebildete und vom Edukt mit eingebrachte Oxindigo wird durch Filtration der etherischen Lösung über Tierkohle entfernt. Anschließend wird das Produkt durch chromatographische Reinigung an einer lichtgeschützten Säule (Kieselgel 60 / Chloroform) isoliert. Durch diese Aufarbeitungsmethode lassen sich die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erzielten Ausbeuten der Umsetzungen von 3-Diethylaminophenol mit Halogenessigsäureethylester gut vergleichen.

Halogen	Reaktionszeit	Temperatur	Lösungsmittel	Base	Ausbeute
Cl	1.5 h	95 °C	Ethanol	NaOEt	7 %
Cl	17.0 h	80 °C	DMSO	KOH	23 %
Br	1.2 h	55 °C	DMSO	KOH	23 % (35 % Rohausbeute)
Br	1.5 h	65 °C	DMSO	KOH	26 % (55 % Rohausbeute)
Br	1.5 h	95 °C	Ethanol	NaOEt	12 %
Br	1.2 h	80 °C	Acetonitril	DBU	22 %
Br	1.2 h	55 °C	DMSO	DBU	25 %
Br	16.0 h	22 °C	Ethanol	DBU	30 %

**Tabelle 22.** Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Halogenessigsäureester

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 22 dargestellt. Durch geeignete Reaktionsbedingungen kann aus 3-Diethylaminophenol der 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester hergestellt werden, der durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie durch Elementaranalyse eindeutig identifiziert werden konnte. Für eine erfolgreiche Umsetzung sollte ein nichtwäßriges Lösungsmittel eingesetzt werden. Bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel wird das Produkt durch Reaktion mit dem UV-Anteil des Tageslichtes irreversibel umgewandelt. Der aus dem Produkt durch Lichtreaktion bei Anwesenheit von Kieselgel 60 und Chloroform erhaltene blaue Farbstoff ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Geringe Mengen lassen sich in konzentrierter Essigsäure aufnehmen. Die Bildung des blauen Farbstoffes ist ein idealer Indikator, der in Sekunden anzeigt, ob das Produkt **12** bei der Umsetzung entstanden ist.

Obwohl bei den Umsetzungen mit KOH in DMSO teils gute Ausbeuten erzielt wurden, sind hier einige Besonderheiten zu beachten. Die Konzentration der Base KOH ist von großer Bedeutung, da bei äquimolarem Zusatz zur Phenolkomponente Rohausbeuten von bis zu 55 % erhalten werden. DMSO solvatisiert das  $K^+$  Ion besonders gut, so daß das Hydroxylion als nacktes Anion besonders reaktiv ist. Reaktionen, bei denen das Phenolat anion mit einem zehnfachen Überschuß an Kaliumhydroxid in DMSO erzeugt wurde, zeigten nach der Umsetzung mit Chlor- oder Bromessigsäureethylester bei NMR- und IR-Untersuchungen keine Produktbildung an. Bei hohen KOH Konzentrationen wird der zugegebene Halogenessigsäureester hauptsächlich zum entsprechenden Hydroxyessigsäureester umgesetzt, bevor eine Reaktion mit dem Phenolat eintritt. Die Reaktion mit dem Chloroessigsäureester liefert eine Ausbeute von 23 % bei 80 °C. Durch Verwendung des Bromessigsäureesters wird schon bei 55 °C eine Rohausbeute von 35 % erhalten. Die Temperaturerhöhung auf 65 °C führt zu einer Vergrößerung der Rohausbeute auf 55 %. In beiden Fällen entsteht allerdings dabei auch ein eindeutig zu charakterisierendes Nebenprodukt **18**, siehe Abbildung 110. Bei der höheren Reaktionstemperatur entstehen nur 3 % zusätzliches Produkt, die Ausbeute des Nebenproduktes **18** wird jedoch um 17 % gesteigert.

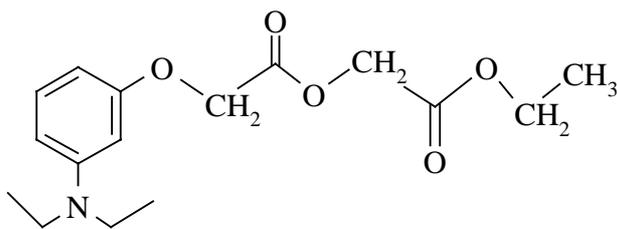


Abbildung 110. Nebenprodukt 3-Diethylamino-phenoxyessigsäure-ethoxycarbonylmethyl-ester (**18**)

Das Nebenprodukt **18** ( $R_f$  (Kieselgel 60 / Chloroform): 0.29) besitzt, wie zu erwarten, einen niedrigeren  $R_f$ -Wert als das Produkt **12** ( $R_f$  (Kieselgel 60 / Chloroform): 0.47). Es zeigt ebenfalls wie das Produkt bei Bestrahlung mit UV-Licht eine Blaufärbung in Gegenwart von Kieselgel 60 und Chloroform. Das Nebenprodukt **18** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zusätzliche Signale bei:

$\delta = 1.29$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.24 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.72 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.73 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). Im Spektrum des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (**12**) sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Essigsäureethylesterseitengruppe jeweils um einen gewissen Prozentsatz vermindert. Daraus wird geschlossen, daß das Nebenprodukt zu diesem Anteil an der Ausbeute beteiligt ist, so daß eine Ausbeute für das Produkt bestimmt werden kann. Im Massenspektrum MS (70 eV) sind folgende Signale zu beobachten:

$m/z$  (%) = 310 (4), 309 (23) [ $\text{M}^+$ ], 295 (14), 294(100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 264 (5) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ ].

Bei der Verwendung der Basen Natriumethylat ( $\text{NaOEt}$ ) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) wird dieses Nebenprodukt nicht nachgewiesen. Wird die Reaktion in Ethanol mit  $\text{NaOEt}$  durchgeführt, so wird mit dem Chloressigsäureethylester eine Ausbeute von nur 7 % erhalten. Wird jedoch der Bromessigsäureethylester eingesetzt, so steigert sich die Ausbeute aufgrund der besseren Abgangsgruppe auf 12 %. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkt keine zusätzliche Produktbildung.

Die Base DBU wurde mit Bromessigsäureethylester und dem Aminophenol **8** in den Lösungsmitteln Acetonitril ( $E_T(30) = 45.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Ausb. 21 %), DMSO ( $E_T(30) = 45.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Ausb. 25 %) und Ethanol ( $E_T(30) = 51.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Ausb. 30 %) umgesetzt. Auch hier wurde jeweils die Verbindung **12** als Hauptprodukt erhalten, Nebenprodukte bildeten sich nur in geringen Mengen. Grundsätzlich gilt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Lösungsmittelpolarität abnimmt, wenn bei der  $\text{S}_{\text{N}}2$  Reaktion einer oder beide Reaktanten als Ionen vorliegen. In den polar aprotischen Lösungsmitteln Acetonitril und DMSO ist das Phenolat nur unspezifisch solvatisiert und reagiert als Ionenpaar mit dem protonierten DBU. Die größte Ausbeute von 30 % wird mit dem polar protischen

Lösungsmittel Ethanol erhalten, da sich das Phenolatanion hierin am besten löst. Im Lösungsmittel Ethanol wird mit der Base DBU eine bessere Ausbeute erhalten als mit der Base Natriummethanolat. Dies liegt daran, daß DBU als sehr starke Base das Phenol besser deprotoniert und als nichtnukleophile Base weniger Nebenreaktionen eingeht.

## 6.6 Synthese der 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11)

Eine mögliche Zwischenstufe für die Synthese von Oxindigoderivaten ist die 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11). Während die Herstellung von Phenoxyessigsäure aus Phenol und Natriumchloracetat ohne Probleme verläuft, konnte B. Wagner [106] bei der Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Natriumchloracetat unter Verwendung verschiedener Basen die 3-Diethylaminophenoxyessigsäure nicht als Produkt erhalten. Auch in der vorliegenden Arbeit konnte das Produkt nicht durch eine Umsetzung von 3-Diethylaminophenol in wäßriger KOH-Lösung mit Chloressigsäure hergestellt werden. Diese Umsetzung lieferte als Hauptprodukt einen dunkelroten, aus Zersetzungsprodukten bestehenden Feststoff. Die Farbe wird unter anderem durch Spuren des Oxindigos **9** hervorgerufen.

Auf der Suche nach einer effektiven Herstellungsmethode wurde auch die Möglichkeit einer lösungsmittelfreien Synthese durch Mikrowellenstrahlung untersucht. Dabei wird ein Phenol direkt mit Chloressigsäure und NaOH versetzt und mit Mikrowellen (350–400 W) bestrahlt. Anschließend wird mit Salzsäure angesäuert, wobei für verschiedene Phenole Ausbeuten um die 90 % berichtet werden [117] [118]. Der Versuch einer direkten Umsetzung ohne Lösungsmittel in einem handelsüblichen Mikrowellegerät (beschrieben in [117]) liefert jedoch bei der Aufarbeitung nur Zersetzungsprodukte (stöchiometrisches Verhältnis von 3-Diethylaminophenol (**8**) und Chloressigsäure, festes KOH in doppelter Molmenge, Mikrowellenbehandlung bei 1000 W, eine Minute Reaktionszeit).

Die basische Hydrolyse des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (**12**) zur 3-Diethylamino-phenoxyessigsäure (**11**) liefert nach chromatographischer Auftrennung (Kieselgel 60, Ether / Methanol, 1:1) nur, zum Teil blaue, Zersetzungsprodukte. Wird das Produkt mit Chloroform auf Kieselgel 60 aufgebracht und mit UV-Licht bestrahlt, so entsteht wie beim 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester eine Blaufärbung. Diese geht innerhalb von wenigen Minuten in eine braune Farbe über.

Die Verseifung des Esters sollte bei niedriger Temperatur innerhalb kurzer Zeit erfolgen. Die massenspektroskopische Untersuchung ergibt, daß sich das Produkt 3-Diethylaminophenoxyessigsäure schon ab einer Temperatur von 55 °C merklich zersetzt. Ein Handversuch zeigt, daß die vollständige Verseifung innerhalb von 12 h schon bei Zimmertemperatur durch wäßrige NaOH (0.5 N) erfolgt. Durch die Neutralisation des bei pH 10 erhaltenen, braunen Produkts auf pH 7 erfolgt eine Rotfärbung durch Nebenprodukte. Das Produkt läßt sich nur schwer aus der wäßrigen Phase abtrennen, da es aufgrund seiner Säure- und Aminogruppe ampholytische Eigenschaften besitzt und nur am isoelektrischen Punkt unlöslich ist. Der isoelektrische Punkt kann durch eine Leitfähigkeitsmessung während der Titration mit HCl Lösung genau festgestellt werden. Wird auf pH 2 angesäuert, so wird eine tiefblaue Farbe erhalten. Bei Aufarbeitung des Produktes bei pH 10 kann das Natriumsalz der 3-Diethylaminophenoxyessigsäure IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Es war nicht möglich, das Säurechlorid der 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (**11**) durch Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  zu erhalten. Die Reaktion wurde mit der doppelten Molmenge an  $\text{SOCl}_2$  bei 90 °C innerhalb von einer Stunde durchgeführt und lieferte nur schwarze Zersetzungsprodukte.

## **7 Reaktionsmechanismus der selbständigen Entstehung oxindigoider Verbindungen aus dem Edukt**

Im kommerziell erhältlichen 99 proz. 3-Dimethylaminophenol und 3-Diethylaminophenol können blaue und rote oxindigoide Verbindungen nachgewiesen werden. Sogar bei selbst hergestellten 3-Dialkylaminophenolen werden nach einiger Zeit durch Lagerung unter Laborbedingungen oxindigoide Verbindungen bei der chromatographischen Reinigung (Kieselgel 60, Chloroform) gefunden, siehe Kapitel: 9.3 *Zersetzungsprodukte von 3-Dimethylaminophenol*. In der Industrie wird die Bildung der farbigen Nebenprodukte durch den Zusatz von Reduktionsmitteln verzögert. Bis jetzt ist kein Reaktionsmechanismus für die Bildung der komplexen oxindigoiden Verbindungen aus den Edukten bekannt. Der hier in Abbildung 111 gezeigte, mögliche Reaktionsmechanismus basiert auf den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen.

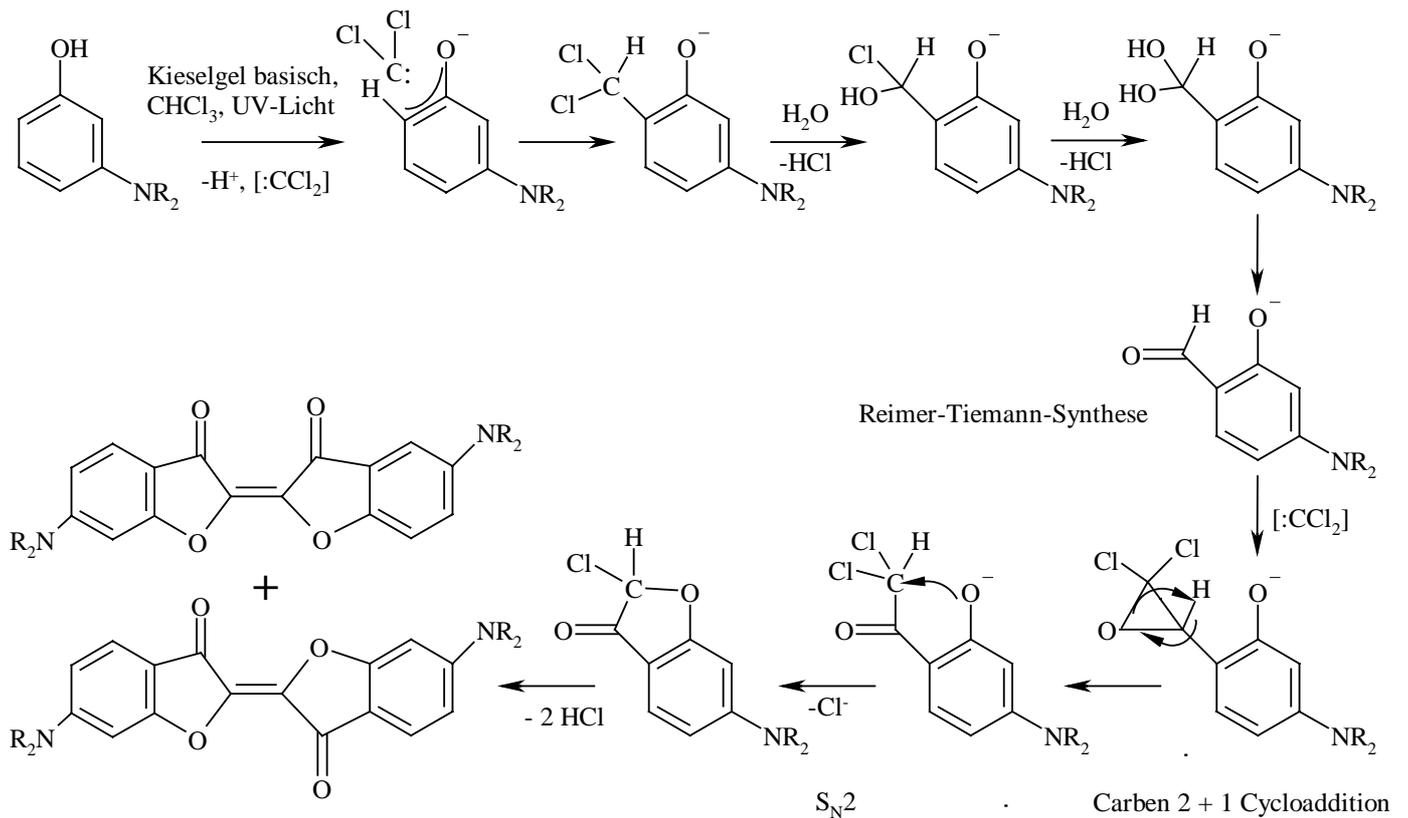
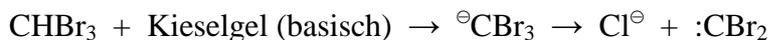
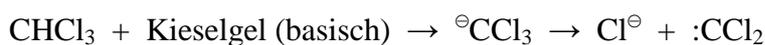


Abbildung 111. Reaktionsmechanismus der Entstehung oxindigoier Verbindungen aus 3-Dialkylaminophenol

Durch das basische Kieselgel wird ein Teil der 3-Dialkylaminophenole deprotoniert. Zudem wird durch die Bestrahlung mit UV-Licht Chloroform ebenfalls unter Mithilfe von basischem Kieselgel in das Dichlorcarben überführt:



Gleiches läßt sich auch für Bromoform oder  $\text{CDCl}_3$  formulieren. Aus Phenolen können im basischen Milieu mit Dichlorcarbenen  $\alpha$ -ständige Phenolaldehyde in geringer Ausbeute durch die Reimer-Tiemann-Synthese entstehen. Dabei kann eine sterische Abschirmung des zur Phenol- und zur Amingruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atoms mit zunehmender Kettenlänge des Dialkylamins von Bedeutung sein. Bei der Dimethylamino-gruppe sind Nebenprodukte wie 4,4'-Bis- und 6,4'-Bis(dialkylamino)-oxindigoide Verbindungen denkbar.

Die gebildeten Singulett-Carbene können stereoselektiv an Doppelbindungen addieren, wobei *cis*-Produkte entstehen. Anschließend an die Formylierung kann ein weiteres Carben in einer 2 + 1 Cycloaddition an die Carbonylfunktion addieren. Die 2 + 1 Cycloaddition von Carbenen

an die Carbonylgruppe ist für Ketone (Fluoren-9-on / Dimethoxycarben) [119] und Aldehyde (Benzaldehyd / Bis(methoxycarbonyl)carben) [120] in der Literatur bekannt. In beiden Fällen wurden die Carbene durch Thermolyse erzeugt. Dihalogencarbene insertieren nicht in die phenolische O-H Bindung. Aufgrund einer intramolekularen nukleophilen Substitution ( $S_N2$ ) entsteht durch die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes ein Cumaranderivat **13**. Dieses setzt sich durch Oxidation und Abspaltung von HCl in die oxindigoiden Verbindungen um. Hier ist ebenfalls eine carbenoide Zwischenstufe denkbar. Ein Hinweis darauf ist, daß bei allen Oxindigoverbindungen und deren Zerfallsprodukten neben dem Molekülion  $[M^+]$  immer der durch Carbendissoziation entstandene Massenpeak  $[M^+ / 2]$  nachgewiesen wird.

Zu Beginn der Untersuchungen stellte sich die Frage, woher die für die Bildung der oxindigoiden Verbindungen notwendigen, zusätzlichen C-Atome stammen. Die Vermutung, daß sie ihren Ursprung in den leicht abspaltbaren Alkylseitengruppen des Amins haben, wird dadurch widerlegt, daß für 3-Dimethylaminophenol (**19**) und 3-Diethylaminophenol (**8**) jeweils die selbständige Bildung von *Z*- und *E*-Oxindigos nachgewiesen wird. Der vorgestellte Reaktionsmechanismus erklärt, warum aus verschiedenen 3-Dialkylaminophenolen oxindigoide Verbindungen entstehen. Die zusätzlichen C-Atome stammen aus dem für die chromatographische Reinigung eingesetzten Chloroform. Die Bildung von Carbenen aus Chloroform und Bromoform sowie die Unterdrückung der Bildung durch Radikalfänger ist im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

Die Bildung oxindigoider Verbindungen aus 3-Dimethylaminophenol und 3-Diethylaminophenol, läßt sich durch 2-Dimensionale Dünnschichtchromatographie beweisen, siehe Kapitel: 9.1 *Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie von 3-Diethylaminophenol (8) und 3-Dimethylaminophenol*. Dabei werden jedoch nur geringe Mengen der oxindigoiden Verbindungen erhalten.

Der Reaktionsmechanismus ließe sich durch eine Umsetzung mit  $^{12}\text{CHCl}_3$  oder  $^{13}\text{CHCl}_3$  NMR-spektroskopisch nachweisen. Aufgrund der bereits erwähnten geringen Ausbeuten und der Flüchtigkeit von Chloroform wurden diese kostspieligen isotoopenmarkierten Chemikalien nicht verwendet. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, ob der in Abbildung 111 gezeigte Reaktionsmechanismus auch präparative Bedeutung für die Synthese von 6,6'-Bis(organylamino)-oxindigos **7** besitzt.

## 8 Untersuchung der Farbreaktion des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12)

Der auf der DC-Platte farblose 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester wird bei UV-  
Bestrahlung (Quecksilberdampf-Mitteldruck-UV-Lampe, 300-400 nm,  $\lambda_{\max} = 366$  nm)  
innerhalb weniger Sekunden intensiv blau. Nach einem Tag verändert sich die Farbe langsam  
in einen Braunton.

Da zuerst ein Zusammenhang zwischen dem verwendeten Kieselgel und dieser Farbreaktion  
vermutet wurde, wurden zu einer mit Chloroform versetzten Probe verschiedene Kieselgele  
und andere Trägersubstanzen zugegeben. Dazu wurde ein Tropfen des 3-Diethylamino-  
phenoxyessigsäureethylesters mit 1 bis 3 Tropfen Chloroform und einer Spatelspitze der zu  
untersuchenden Trägermaterialien auf eine Tüpfelplatte gegeben und mit der UV-Lampe  
wenige Sekunden bestrahlt. Alle Proben zeigten darauf die charakteristische Farbreaktion.  
Die intensivste Färbung wird mit Kieselgel 60 erhalten. Bei einigen Trägermaterialien  
verschwindet die Färbung nach dem Verdunsten des Chloroforms, läßt sich aber durch  
Zugabe von Chloroform und erneuter Bestrahlung wieder hervorrufen.

Die Blaufärbung wurde beobachtet bei Kieselgur 0.15 – 0.2 mm, Florisil (Fluka 46385),  
Cellulose F (Merck), Alox (Merck 31163), Alox (Merck 31181), Alox 90 aktiv neutral  
(Merck 1077) und Alox N/UV<sub>254</sub> (Polygram). Bei Kieselgel 60, Kieselgel 60 (für die  
Dünnschichtchromatographie), MN-SilcaGel N-HR/UV<sub>254</sub> und Sephadex LH20 blieb die  
Blaufärbung auch nach dem Verdunsten des Chloroforms bestehen. Ohne die Verwendung  
eines Trägermaterials wird auch bei höherer Konzentration des Esters **12** keine Blaufärbung  
beobachtet.

Es zeigte sich, daß diese Farbreaktion lösungsmittelabhängig ist. Bei den getesteten  
Lösungsmitteln trat diese Färbung bei Chloroform, Deuteriochloroform und bei Bromoform  
(blaugrüne Farbreaktion) auf. Bei Tetrachlormethan und Tetrachlorethan ließ sich ebenfalls  
eine leichte Blaufärbungen beobachten, was wohl auf eine geringe Verunreinigungen durch  
Chloroform zurückgeführt werden kann.

Bei folgenden Lösungsmitteln wurde keine Farbreaktion beobachtet:

Aceton, Dichlormethan, Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, 1-Bromhexan, 1,2-Dibromethan,  
1-Bromhexan, Bromethan, Ethyliodid, Chlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Eisessig,  
Methanol und Essigester. Die Zugabe von Benzophenon zu dem Produkt mit Chloroform und  
Kieselgel verhindert die Blaufärbung bei der UV-Bestrahlung.

Der auf der DC-Platte entstandene Farbstoff löst sich in geringen Mengen in Essigsäure, jedoch nicht in anderen bekannten organischen Lösungsmitteln. Die Blaufärbung verschwindet bei Zugabe von Methanol oder Ethanol. Im UV/VIS-Absorptionsspektrum (Eisessig) werden für die blaue Verbindung Maxima bei 355 nm, 559 nm, sh und bei 602 nm nachgewiesen. Der Ethylester **12** besitzt ein Maximum bei 400 nm und Chloroform absorbiert nur Licht mit Wellenlängen kleiner als 250 nm.

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluß der Strahlungsquelle untersucht. Erst bei eingestrahlenen Wellenlängen mit  $\lambda < 335$  nm stellte sich die Blaufärbung mit  $\text{CHCl}_3$  ein. Die Wellenlänge von 335 nm entspricht einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von 357 kJ/mol. Das bedeutet, daß nur Bindungen gespalten werden können, die eine niedrigere BDE aufweisen, wie z. B. die C-C, C-N, C-Cl oder C-Br Bindung [121].

Durch UV-Licht mit  $\lambda < 335$  nm bilden sich bei Anwesenheit von Chloroform oder Bromoform auf dem Kieselgel Dichlorcarbene, welche mit dem Produkt irreversibel weiterreagieren können. Für eine Carbenreaktion spricht, daß die Reaktion ausschließlich mit den unter basischen Bedingungen als Carbenbildner bekannten Verbindungen:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  auftritt.

Die Reaktivität der Carbene nimmt in der Reihenfolge ab:  $:\text{CH}_2 > :\text{CHCl} > :\text{CCl}_2 > :\text{CBr}_2$ . Das Dichlorcarben  $:\text{CCl}_2$  entsteht bei der Photolyse als Singulett Carben. Dihalogencarbene führen typischerweise nicht zu Insertionsreaktionen [122]. Diese elektrophilen Carbene wie  $:\text{CCl}_2$  und  $:\text{CBr}_2$  reagieren in 2 +1 Cycloadditionen mit Doppelbindungen.

## 9 Zerfallsmechanismus der Oxindigos bei Normalbedingungen

Bereits bei der Herstellung der Verbindung **12** fällt bei der Aufreinigung des Produktes auf, daß die  $^1\text{H-NMR}$  Signale der Diethylaminogruppe im Rohprodukt Überlagerungen zeigen. Deutlich ist das Quartett der Methylengruppe von einem zweiten, intensitätsschwächeren Quartett überlagert. Dies deutet auf das Vorkommen von Ethylmethylaminogruppen hin. Die Massenspektren des Esters **12** zeigen als ersten Zerfallsvorgang immer die Abspaltung von  $-\text{CH}_3$  (Aminspaltung) aus der Diethylaminogruppe an. Dieser Zerfallsvorgang kann bereits bei Zimmertemperatur beginnen, er erfolgt jedoch merklich ab 50 °C.

## 9.1 Zweidimensionale Dünnschichtchromatographie von 3-Diethylaminophenol (8) und 3-Dimethylaminophenol (19)

Die Stabilität der 3-Dialkylaminophenole und deren Zersetzungsprodukte werden durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie an Hand von 3-Dimethylaminophenol (19) und 3-Diethylaminophenol (8) untersucht. Im Dünnschichtchromatogramm beider Verbindungen werden blaue und rote Zersetzungsprodukte ähnlich den entsprechenden Oxindigos (6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigos (20E), (20Z) bzw. den Oxindigos (9E), (9Z)) beobachtet.

Für die Untersuchungen wird als feste Phase Kieselgel 60 und als Laufmittel Chloroform verwendet. Nach der ersten chromatographischen Trennung wird das Ergebnis dokumentiert. Anschließend wird das Chromatogramm mit UV-Licht bestrahlt und das Ergebnis ebenfalls dokumentiert. Nachfolgend wird der Chromatographieträger um 90 ° gedreht und die bereits in einer Dimension aufgetrennte Substanz erneut chromatographisch getrennt. Der Chromatographieträger sollte deshalb von quadratischer Form sein. Das erhaltene zweidimensionale (2D) Chromatogramm wird wie bereits zuvor dokumentiert. Für die Dokumentation empfiehlt es sich, das Chromatogramm der leicht feuchten Chromatographieträger mit Hilfe eines Computer-Farbscanners digital zu erfassen. Beim vollständigen Austrocknen des Kieselgels verblassen einige schwache Banden aufgrund des fehlenden Tiefenlichtes.

Die Methode der 2D-Chromatographie ermöglicht es, Umwandlungen und Zersetzungsprodukte der 3-Dialkylaminophenole nachzuweisen. Findet keine Zersetzung oder Umwandlung statt, so werden nach der zweiten chromatographischen Auftrennung auf dem Chromatogramm alle Produkte auf einer Diagonalen (siehe Abbildung 112, rechts) nachgewiesen. Alle anderen Banden zeigen eine chemische Reaktion an.

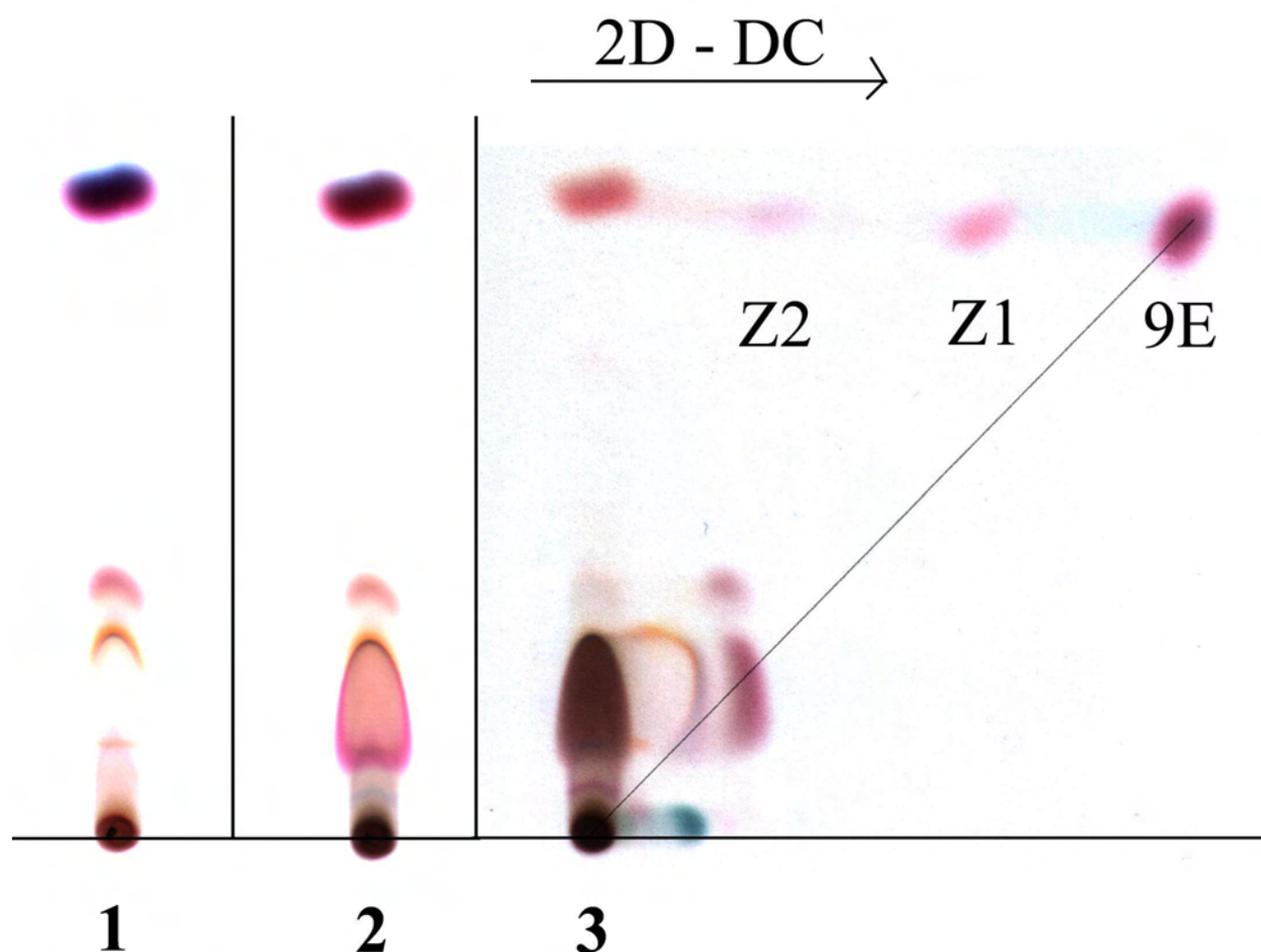


Abbildung 112. Chromatogramme von 3-Diethylaminophenol auf Kieselgel 60 mit  $\text{CHCl}_3$ , Schritte 1-3

Die Abbildung 112 zeigt drei Schritte des 2D-Chromatogrammes von 3-Diethylaminophenol (**8**). Im Schritt (1) ist das Chromatogramm nach der ersten Auftrennung zu sehen. Im oberen Teil kann neben dem roten Oxindigo **9E** noch der blaue Oxindigo **9Z** beobachtet werden. Direkt nach der Bestrahlung mit UV-Licht bei 366 nm und 280 nm für 10 Minuten wurde der Schritt (2) dokumentiert. Deutlich sind rote Verfärbungen des 3-Diethylaminophenols sichtbar.

Der blaue Z-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9Z**) ( $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.74$ ) wird durch die Einwirkung von Kieselgel irreversibel in das violette E-Isomer **9E** ( $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.70$ ) überführt. Die chromatographische Abtrennung des Z-Isomers muß deshalb rasch geschehen. Im Schritt (3) der 2D-chromatographischen Trennung ist die Bande des Indigos **9Z** nach der zweiten chromatographischen Trennung nicht mehr erkennbar. Dafür werden aus dem Oxindigo **9E** zwei Zersetzungsprodukte **Z1** und **Z2** abgetrennt, welche im folgenden Kapitel: 9.2 Untersuchung der Zersetzungsprodukte von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo näher behandelt werden.

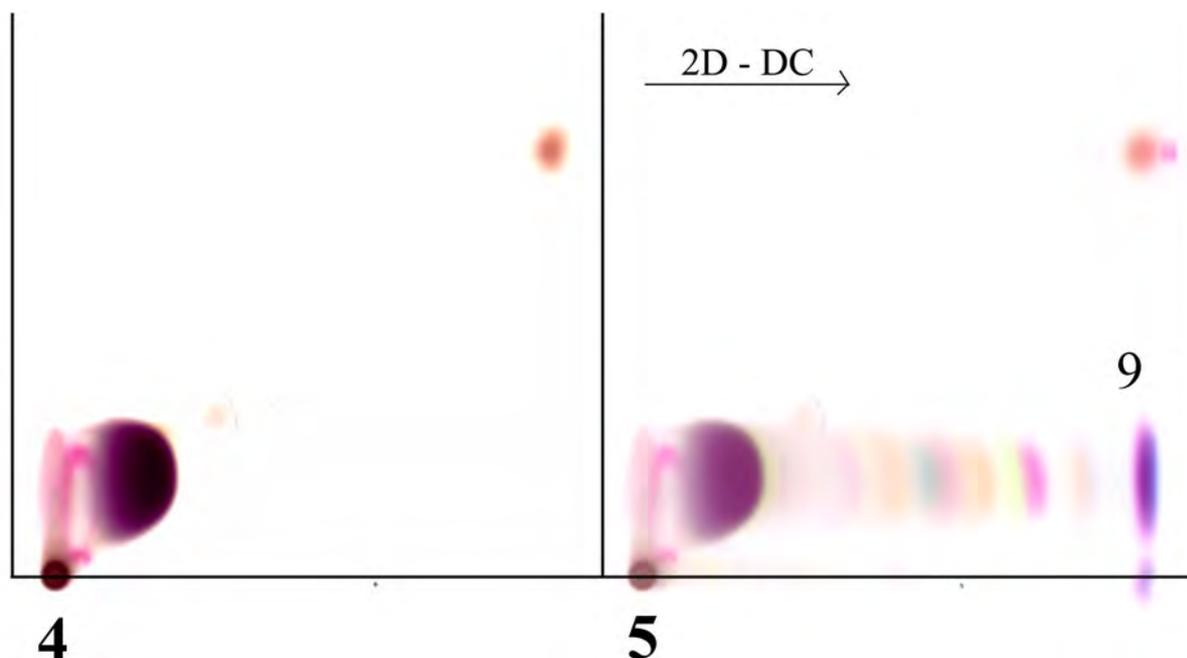


Abbildung 113. Chromatogramme von 3-Diethylaminophenol auf Kieselgel 60 mit  $\text{CHCl}_3$ , Schritte 4-5

Nach einer Woche unabgedunkelter Lagerung an Luft kann beobachtet werden, daß sich die Dialkylaminophenole dunkelviolett verfärbt haben. Diese Verfärbung wird mit der Zeit stärker bis ein Brauntön erreicht wird.

In Abbildung 113 ist im Schritt (4) das Chromatogramm aus Schritt (3) nach einer Woche Lagerung an Luft abgebildet. Wird dieses Chromatogramm nun nochmals einer chromatographischen Auftrennung unterzogen (Schritt(5)), so zeigt sich deutlich die Bildung der Oxindigos **9E** sowie **9Z** und weiterer Zersetzungsprodukte aus dem bereits zweimal chromatographisch gereinigten 3-Diethylaminophenol. Der in Abbildung 111 gezeigte Reaktionsmechanismus der Entstehung von oxindigoiden Verbindungen aus 3-Dialkylaminophenolen, bedingt als letzten Schritt, daß sich ein 6-Dialkylamino-3-cumaranon (**13**) unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  und Oxidation in die oxindigoiden Verbindungen umsetzt. Wie die 2D-chromatographischen Untersuchungen ergeben haben, bedarf es einer Reaktionsdauer von einigen Tagen, um die Oxidation durch Luftsauerstoff zu erzielen.

Das gleiche Ergebnis wird auch für die 2D-chromatographischen Untersuchungen des 3-Dimethylaminophenols erhalten.

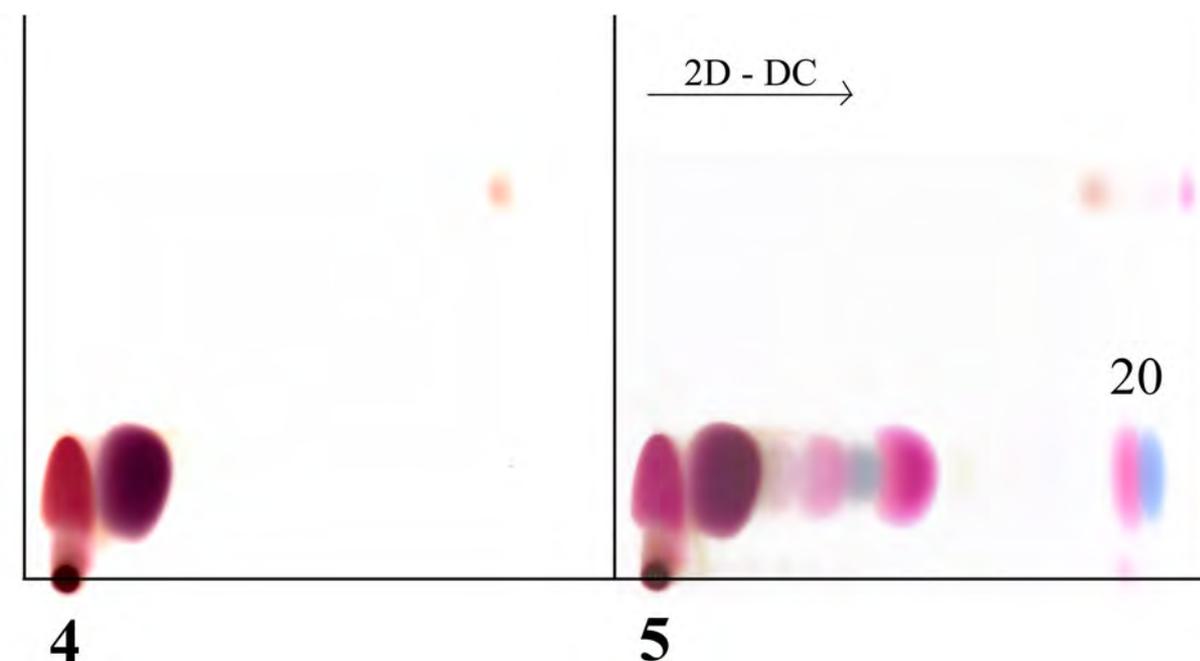


Abbildung 114. Chromatogramme von 3-Dimethylaminophenol auf Kieselgel 60 mit  $\text{CHCl}_3$ , Schritte 4-5

In Abbildung 114 ist das Chromatogramm von 3-Dimethylaminophenol nach dem Schritt (4), der einwöchigen Lagerung an Luft, und das Chromatogramm nach einer erneuten Auftrennung (Schritt (5)) dargestellt. Auch hier können die zugehörigen 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigos **20Z** und **20E** nachgewiesen werden. Gegenüber Abbildung 113, Schritt (5), werden weniger Nebenprodukte gefunden. Dies läßt sich durch die kürzere Alkylkette der Dimethyl- im Gegensatz zur Diethylaminogruppe begründen.

## 9.2 Untersuchung der Zersetzungsprodukte von 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo

Eine analysenreine Menge des Oxindigos **9** wurde zwei Monate in einem geschlossenen Präparateglas Tageslicht und Luftsauerstoff ausgesetzt. Die Abtrennung von Zersetzungsprodukten des Oxindigos **9** ( $R_f$  Kieselgel,  $\text{CHCl}_3 = 0.70$ ) bedingt eine langwierige chromatographische Trennung (Kieselgel 60, Chloroform). Dabei werden die *Z*-Isomere der Oxindigos zu den jeweiligen *E*-Isomeren umgewandelt. Es können also nur Zersetzungsprodukte als des *E*-Isomere nachgewiesen werden. Trotzdem handelt es sich bei den gefundenen Verbindungen **Z1** und **Z2** um Zersetzungsprodukte, die bei beiden isomeren Ausgangsmaterialien auftreten können. Für die Analytik erweist sich die Isomerisierung als vorteilhaft, da sie die Abtrennung der reinen Substanzen **Z1** ( $R_f$  Kieselgel,  $\text{CHCl}_3 = 0.48$ ) und **Z2** ( $R_f$  Kieselgel,  $\text{CHCl}_3 = 0.26$ ) erleichtert und eine größere Menge der jeweiligen

Verbindung erhalten wird. Die gegenüber dem **9E** verminderten  $R_f$ -Werte gehen parallel mit einer abnehmenden Löslichkeit von **Z1** und **Z2** in Chloroform. Die schlechtere Löslichkeit könnte durch eine kürzere Alkylseitenkette am Amin bedingt sein. Die Massenspektren der 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos zeigen wie erwartet bevorzugt die Abspaltung der Alkylgruppen der Amingruppe.

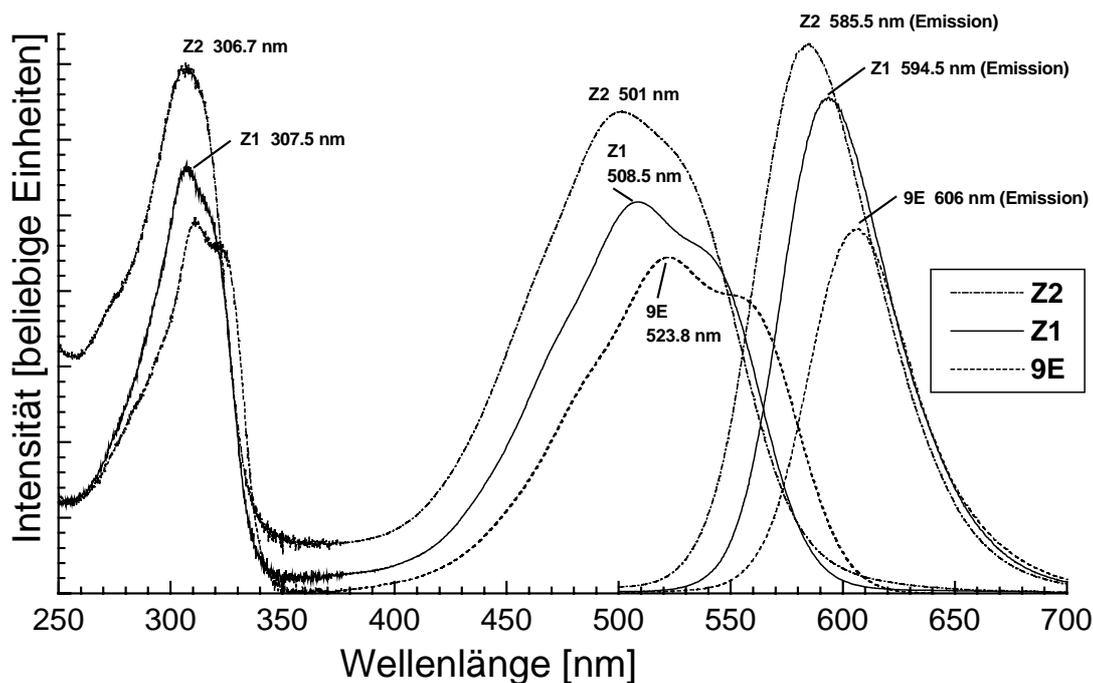


Abbildung 115. UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Oxindigos **9E** und der Zersetzungsprodukte **Z1** und **Z2**

Das **9E** weist ein Maximum im UV/VIS-Absorptionsspektrum bei 523.8 auf, die Zerfallsprodukte **Z1** (508.5 nm) und **Z2** (501.0 nm) haben Maxima bei niedrigeren Wellenlängen. Alle drei Substanzen besitzen die für oxindigoide Verbindungen übliche Spektrenform. B. Wagner konnte zeigen, daß mit abnehmender Kettenlänge eines Di(n-alkyl)aminrests auch das Maximum des UV/VIS-Absorptionsspektrums zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Für den *E*-6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigo wird das Maximum bei nur 511.7 nm gefunden.

Ähnliches gilt auch für die Fluoreszenzspektren, siehe Tabelle 23. Mit abnehmender Seitenkettenlänge sinkt hier das Maximum des Emissionsspektrums.

Verbindung:	UV/VIS-Absorptions- Maximum $\lambda_{\max}$ (abs.) [nm]	Fluoreszenz-Maximum $\lambda_{\max}$ (em.) [nm]
<b>9E</b>	523.8	606.0 (verunreinigt)
<b>Z1</b>	508.5	594.5
<b>Z2</b>	501.0	585.5
Literaturwerte [106]		
<i>E</i> -6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigo ( <b>20E</b> )	511.7	602.0
<i>E</i> -6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo ( <b>9E</b> )	523.8	610.0
<i>E</i> -6,6'-Bis(di-n-propylamino)-oxindigo	527.3	620.8

**Tabelle 23.** Spektroskopische Daten verschiedener *E*-Oxindigos und der gefundenen Zerfallsprodukte

Beides deutet darauf hin, daß die Zersetzungsprodukte **Z1** und **Z2** Substanzen mit einer kürzeren Seitenkettenlänge als die Ethylgruppe sind. Die Zersetzungsprodukte konnten allerdings nicht analysenrein erhalten werden.

Der Oxindigo **9E** besitzt eine Masse von 406 u ( $C_{24}H_{26}N_2O_4$ ), wobei das Signal des Molekülions die höchste Intensität besitzt. Darauf folgen die Massenpeaks: 391 (81) [ $M^+ - CH_3$ ], 362 (11) [ $M^+ - CH_3 - CH_2CH_3$ ] und 347 (35) [ $M^+ - 2 CH_3 - CH_2CH_3$ ]. Daran läßt sich erkennen, daß die Abspaltung der Alkylseitenketten der Aminfunktion bevorzugt abläuft. Das Zerfallsprodukt **Z1** besitzt den Molekülion-Peak 378 u. Dies entspricht der Verbindung **9E**, wobei eine Ethylgruppe durch Wasserstoff substituiert ist. **Z2** zeigt ein  $M^+$  Ion bei 350 u. Dies entspricht unter anderem der Massenzahl des 6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigos. Aufgrund der unterschiedlichen Absorptions- und Emissionsmaxima ist es jedoch wahrscheinlicher, daß im Zerfallsprodukt **Z2** zwei Ethylseitengruppen im Molekül **9E** durch ein H-Atom ersetzt sind. Dadurch wird ebenfalls ein Produkt mit der Masse 350 u erhalten.

Konkretere Hinweise auf die Struktur der Zerfallsprodukte waren durch NMR-spektroskopische Untersuchungen zu erhalten. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindung **9E** zeigt für die vier Ethylreste ein Signal bei 12.27 ppm für die  $CH_2$ -Gruppe und ein Signal bei 44.72 ppm für die  $CH_3$ -Gruppe. Bei der Verbindung **Z1** werden zusätzlich zu diesen Signalen noch weitere Signale bei 14.5 ppm und 38.1 ppm gefunden. Das Signal bei 14.5 ppm kann der Methylengruppe des Restes  $-NH(CH_2-CH_3)$  und das Signal bei 38.1 ppm der Methylgruppe  $-NH(CH_2-CH_3)$  des gleichen Restes zugeordnet werden. Aufgrund der unterschiedlichen

Substitution beider Aminreste wurden anstatt acht verschiedener Signale für die äquivalenten C-Atome des Oxindigo-Grundgerüsts 16 einzelne Signale gefunden. Die acht Signale der Verbindung **9E** wurden bei den literaturbekannten Werten gefunden. Zusätzlich gab es zu jedem Signal noch ein leicht verschobenes Signal. Dies bedeutet, daß bei dem Zersetzungsprodukt **Z1** eine Alkylabspaltung aus nur einem Aminrest erfolgte. Die zweite Diethylaminogruppe liegt unverändert vor.

Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **9E** werden für die Diethylaminogruppe zwei Signale gefunden: 1.23 ppm (t,  $J = 7.2$  Hz, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ) und 3.44 ppm (q,  $J = 7.2$ , 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ).

Das Zersetzungsprodukt **Z1** zeigt hingegen folgendes:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  ppm (t,  $J = 7.1$  Hz, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ) und 3.44 ppm (q,  $J = 7.0$ , 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ).

Außerdem wurden folgende zusätzliche Signale gefunden:

1.31 ppm (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 ppm (q,  $J = 7.0$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 ppm (s, 1 H, N-H).

Die beiden Ethylgruppen einer Aminogruppe können nachgewiesen werden. Bei der zweiten Aminogruppe ist nur noch eine Ethylgruppe vorhanden, die gegenüber den Signalen des Diethylamins verschoben ist. Zudem ist ein Singulett für die N-H Gruppe nachzuweisen.

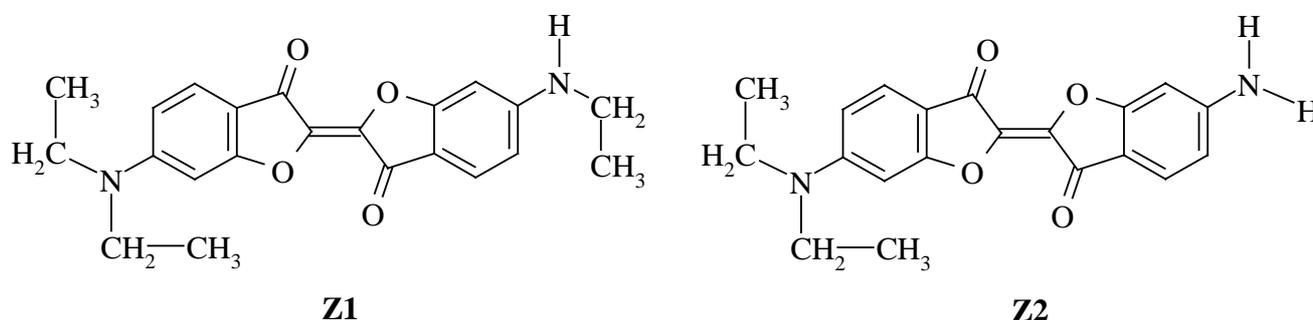


Abbildung 116. Strukturformeln der Zersetzungsprodukte **Z1** und **Z2**

Im IR-Spektrum von **Z1** ist die starke und schmalbandige N-H Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von  $3362\text{ cm}^{-1}$  gut sichtbar. Aufgrund der Ergebnisse läßt sich eindeutig belegen, daß es sich bei dem Zersetzungsprodukt **Z1** um die, in Abbildung 116 gezeigte, Verbindung handelt.

Das Zersetzungsprodukt **Z2** zeigt trotz gleicher Masse wie der 6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigo **20** im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) nicht das für diese Verbindung erwartete Signal: 3.12 (s, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ) der Methylgruppen. Die Signale der Methylgruppen werden in einem Bereich von 1.16 - 1.34 ppm gefunden. Trotz Überlagerungen kann das Signal bei 1.23 ppm (t,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ ) als intensivitätsstärkstes Triplett nachgewiesen werden. Das Quartett 3.44 ppm

( $N(CH_2-CH_3)_2$ ) ist deutlich nachzuweisen. Es wird jedoch kein Signal für eine Methylengruppe einer Gruppierung  $-NH(CH_2-CH_3)$  gefunden. Die Signale für die 6 aromatischen Wasserstoffe werden bei den erwarteten ppm-Werten gefunden. Allerdings werden nicht je zwei äquivalente H-Atome gefunden. Für **Z2** wird bei 4.15 ppm das bereits bei **Z1** gefundene Singulett der N-H Gruppe ebenfalls nachgewiesen. Daraus ergibt sich, daß die beiden Amine des Oxindigo-Grundkörpers bei der Verbindung **Z1** unterschiedlich substituiert sind. Nur ein Amin besitzt noch die beiden Ethylreste, während das andere Amin keine Alkylreste mehr aufweist und als  $-NH_2$  vorliegt. Das IR-Spektrum zeigt keine scharfbandige Streckschwingung von  $Ar(Et)N-H$  bei  $3363\text{ cm}^{-1}$ , sondern eine breite Schwingungsbande von  $Ar-NH_2$  bei  $3420\text{ cm}^{-1}$  mit einer schwachen Begleitbande bei  $3229\text{ cm}^{-1}$ . Die Auswertung der Analysen der Verbindung **Z2** läßt deshalb auf die in Abbildung 116 gezeigte Strukturformel schließen.

### 9.3 Zersetzungsprodukte von 3-Dimethylaminophenol (**19**)

Für die Untersuchungen zur Zersetzung wurde 3-Dimethylaminophenol im Autoklaven aus Resorcin und Dimethylamin hergestellt. Das Rohprodukt wurde 11 Monate an der Luft stehengelassen. Damit entspricht es in der Herstellung und der Zusammensetzung etwa dem großtechnisch hergestelltem, im Handel vertriebenen 3-Dimethylaminophenol (**19**). Im selbst hergestellten sowie beim käuflichen Produkt konnten die gleichen farbigen Nebenprodukte beobachtet werden. Diese wurden vom selbst synthetisierten 3-Dimethylaminophenol (**19**) in fünf Fraktionen chromatographisch (Kieselgel 60, Chloroform) abgetrennt. Die Eigenschaften dieser Zersetzungsprodukte sind in Tabelle 24 den Eigenschaften der 6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigos (**20**) [106] gegenübergestellt.

	UV/VIS-Absorptions-Maximum $\lambda_{\max}$ (abs.) [nm]	Fluoreszenz-Maximum $\lambda_{\max}$ (em.) [nm]	Farbe	Rf (CHCl <sub>3</sub> )
Oxindigos				
Z-6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo ( <b>20Z</b> )	271.0, 307.9, 595.6 sh, 629.1	-	blau	0.67
E-6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo ( <b>20E</b> )	307.4, 315.9 sh, 511.7, 542.2 sh	602.0	rot	0.66
Zeretzungsprodukte				
<b>F1</b>	273.2, 312.2, 593.2 sh, 630.0	-	blau	0.27
<b>F2</b> (wandelt sich bei Stehen in <b>F4</b> und <b>F5</b> um)	305.5, 504.5, 534.2 sh	602.0	rot	0.20
<b>F3</b>	302.8, 561.0 sh, 594.1	-	blau	0.16
<b>F4</b>	304.5, 500.3, 531.0 sh	598.0	rot	0.10
<b>F5</b>	300.2, 490.2, 518.5 sh	-	rot	< 0.10

Tabelle 24. Eigenschaften der 6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigos (**20**) und der Zeretzungsprodukte von 3-Dimethylaminophenol (**19**)

Wie in Abbildung 117 zu sehen ist, zeigen die Absorptionsspektren aller Zersetzungsprodukte **F1** - **F5** die für 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos (**7**) typische Form.

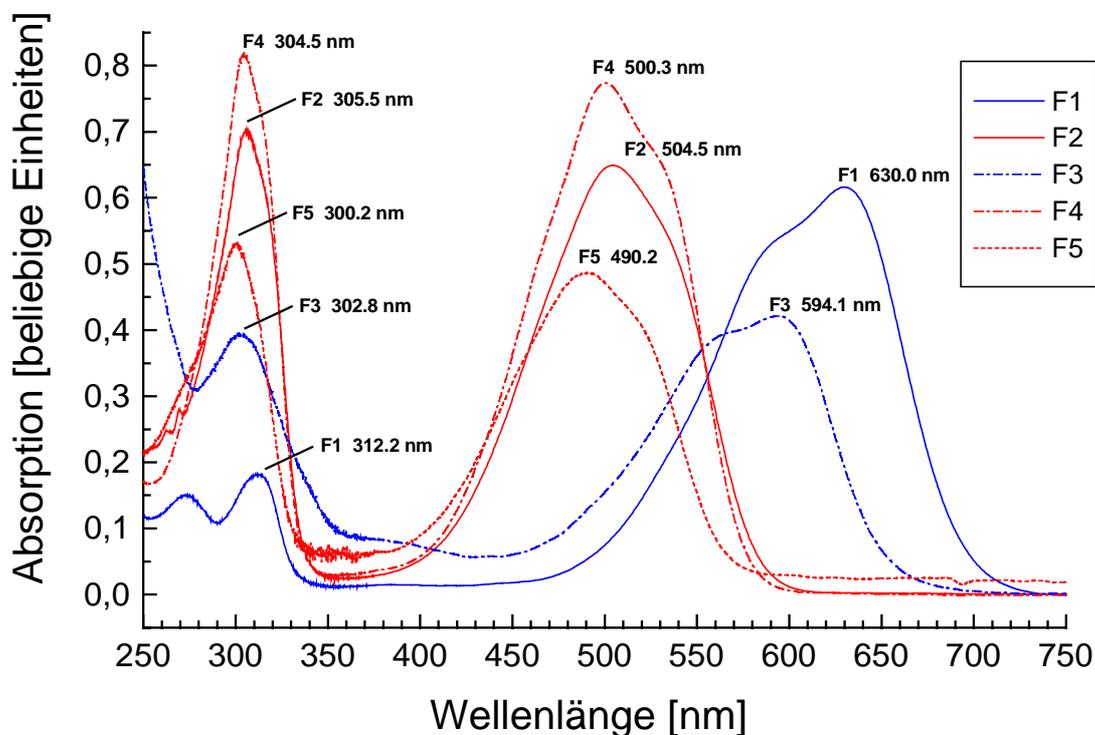


Abbildung 117. Zersetzungsprodukte des 3-Dimethylaminophenol (**19**)

### Spektroskopische Untersuchung von **F1**:

Für das blaue Nebenprodukt **F1** wird im UV/VIS-Absorptionsspektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) ein  $\lambda_{\text{max}}$  von 630,0 nm gefunden. Die weiteren Maxima stimmen ebenfalls mit denen des Z-6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigo überein. **F1** zeigt keine Fluoreszenz. Für **F1** wird folgendes Massenspektrum erhalten:

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 351 (22), 350 (100) [ $\text{M}^+$ ], 335 (6) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 322 (3) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 307 (3) [335 - CO], 279 (3) [307 - CO], 251 (2) [307 - CO], 223 (2) [251 - CO], 176 (3), 175 (16) [ $\text{M}^+/2$ ].

Das typische Zerfallsmuster des 6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo (**20**) kann im Massenspektrum des Nebenprodukts **F1** nachgewiesen werden. Dabei ist die mehrfache Abspaltung von CO und das Auftreten eines starken Signals der Masse  $\text{M}^+/2$  von Bedeutung.

Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) finden sich mit  $\delta = 3.11$  (s, 12 H), 6.38 (s, 2 H), 6.48 (d J = 9.1 Hz, 2 H), 8.83 (d, J = 9.1 Hz) die Signale des Oxindigos **20**. Das Massen- und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen Verunreinigungen nach, die jedoch die geschilderten Signale nicht

überdecken. Für **F1** wird ein  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.27 gefunden, wohingegen B. Wagner für *Z*-6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo (**20Z**) von einem  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.66 berichtet. Es ist jedoch bekannt, daß die zur Dünnschichtchromatographie verwendeten Platten aufgrund langer Lagerung ein verändertes Laufverhalten an den Tag legen. Das Nebenprodukt **F1** der 3-Dimethylaminophenol (**19**) Synthese wird aufgrund der Untersuchungsergebnisse als *Z*-6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo (**20Z**), siehe Abbildung 118, identifiziert.

### Spektroskopische Untersuchung von **F2**:

Im UV/VIS-Absorptionsspektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) wird  $\lambda_{\text{max}}$  bei 504.5 nm gefunden, wohingegen *E*-6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo (**20E**) ein  $\lambda_{\text{max}}$  bei 511.7 nm besitzt. Das Emissionsspektrum zeigt hingegen für beide Verbindungen in Chloroform ein  $\lambda_{\text{max}}$  bei 602, woraus geschlossen wird, daß **F2** noch Verunreinigungen enthält. Das Massenspektrum von **F2** sieht folgendermaßen aus:

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 351 (24), 350 (100) [ $\text{M}^+$ ], 335 (10) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 313 (25), 299(11), 285 (12), 264 (10), 239 (18), 237 (13), 236 (27), 175 (13) [ $\text{M}^+/2$ ], 152 (7).

Es ist der Molekülion-Peak bei 350 u mit größter Intensität und der Peak für  $\text{M}^+ / 2$  zu erkennen. Obwohl dies typisch für oxindigoide Verbindungen ist, fehlt die charakteristische Abspaltung von CO. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) kann nur der intensitätsstarke Peak der N- $\text{CH}_3$  Protonen bei 3.08 ppm (s) eindeutig bestimmt werden. Die Verbindung **F2** zersetzt sich beim Stehen an Luft zu den Produkten **F4** und **F5**. Die analytischen Nachweise lassen für **F2** auf die Strukturformel von *E*-6,6'-Bis(dimethylamino)oxindigo (**20E**) schließen. Auch hier gilt wie bei **F1**, daß in der Literatur [106] für die Verbindung ein größerer  $R_f$ -Wert angegeben wird.

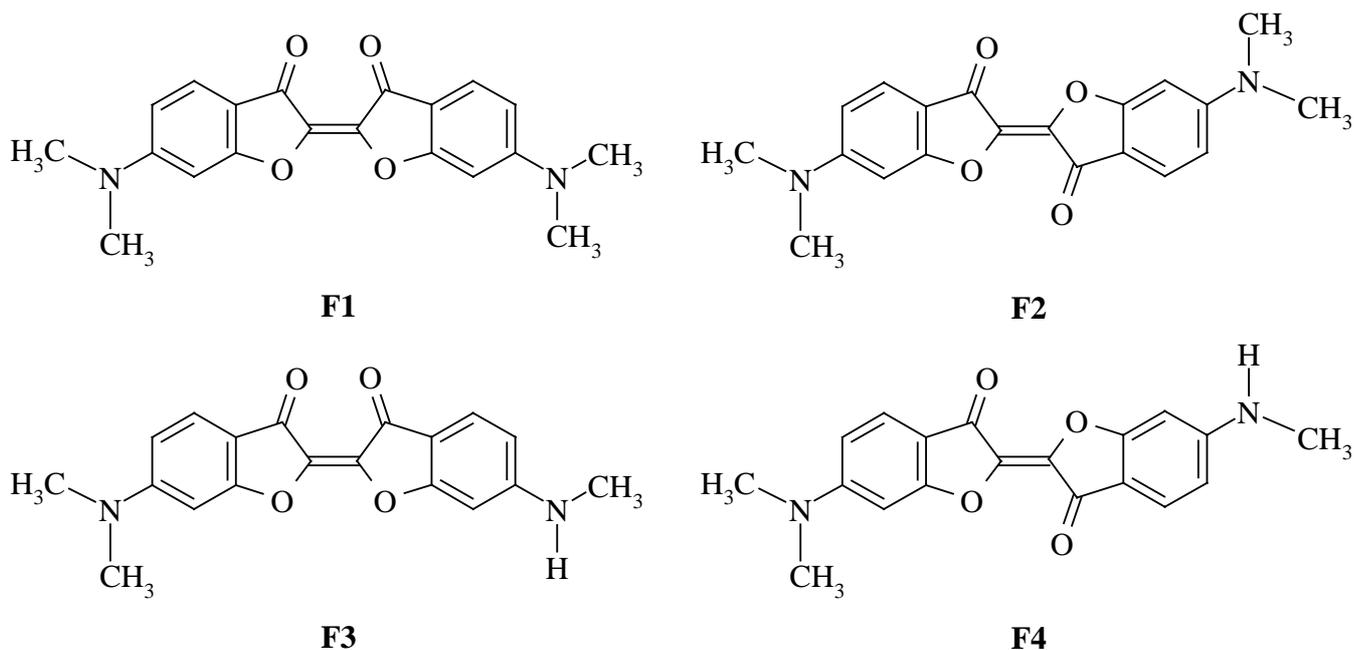


Abbildung 118. Strukturformeln der Zersetzungsprodukte **F1**, **F2**, **F3** und **F4**

### Spektroskopische Untersuchung von **F3**:

Gegenüber dem anderen blauen Zersetzungsprodukt **F1** ( $R_f(\text{Kieselgel}, \text{CHCl}_3) = 0.27$ ) ist bei der Verbindung **F3** ( $R_f(\text{Kieselgel}, \text{CHCl}_3) = 0.16$ ) die Löslichkeit erniedrigt. Ein Grund dafür kann der Verlust einer Methylgruppe am Aminrest sein.

Das Massenspektrum von **F3** zeigt folgende Peaks:

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 337 (21), 336 (100) [ $M^+$ ], 321 (6) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ], 313 (6), 293(7), 239 (7), 167 (7) [ $M^+ / 2$ ]. Der Molekülpeak  $M^+$  und das Signal bei  $M^+ / 2$  konnten nachgewiesen werden. Die geringe Substanzmenge erlaubt leider keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen. Aufgrund der Ergebnisse wird für **F3** die in Abbildung 118 gezeigte Strukturformel vorgeschlagen.

### Spektroskopische Untersuchung von **F4**:

Im Massenspektrum des Zersetzungsproduktes:

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 337 (22), 336 (100) [ $M^+$ ], 321 (9) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ], 293(4), 239 (4), 183 (4), 167 (12) [ $M^+ / 2$ ] wurden der Molekülpeak  $M^+$  und  $M^+ / 2$  gefunden.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt für die aromatischen H-Atome statt drei Signalen für je zwei H-Atome für jedes aromatische H-Atom ein separates Signal. Dabei sind zwei Signalgruppen à 3 H-Atomen zu beobachten, was auf einen ungleichmäßig substituierten Oxindigo-Grundkörper schließen lässt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.93$  (s, 3 H, 3-NH- $\text{CH}_3$ ), 3.08 (s, 6 H, 3'-N-( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 5.27 (s, 1 H, 3-NH- $\text{CH}_3$ ), 6.49 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1 H, 7-H), 6.56 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1 H, 7'-H), 6.61 (dd,  $J = 2.4$  Hz,  $J = 9.1$  Hz, 1 H, 5-H), 6.73 (dd,  $J = 2.5$  Hz,  $J = 9.6$  Hz, 1 H, 5'-H), 8.94 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1 H, 4-H), 8.97 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1 H, 4'-H).

Die Signale für die  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  Methylgruppen bei 3.08 ppm und für die  $-\text{HN-CH}_3$  Methylgruppe bei 2.93 ppm bestätigen die unterschiedliche Substitution beim Zerfallsprodukt **F4**. Die Form des UV/VIS-Absorptionsspektrums, das Maximum bei 500.3 nm und die Fluoreszenz bei 598.0 nm bestätigen die *E*-Konfiguration von **F4**. Für **F4** ergibt sich die in Abbildung 118 gezeigte Strukturformel.

### Spektroskopische Untersuchung von **F5**:

Das rote Nebenprodukt **F5** wurde nur in geringen Mengen erhalten und konnte deshalb nur UV/VIS-absorptionsspektroskopisch in Chloroform untersucht werden. Dabei wurde ein  $\lambda_{\text{max}}$  von 490.2 nm gefunden. Die Form des Spektrums stimmt wie bei **F4** mit der oxindigoider Verbindungen überein. Im Gegensatz zu **F4** ist  $\lambda_{\text{max}}$  um etwa 10 nm hypsochrom verschoben. Auch ist aufgrund eines geringeren  $R_f$ -Wertes die Löslichkeit in  $\text{CHCl}_3$  gegenüber **F4** verringert. Wie bereits erwähnt sind **F4** und **F5** aus dem Zersetzungsprodukt **F2** (*E*-6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigo (**20E**)) entstanden. Zusammengefaßt erlauben diese Beobachtungen den Schluß, daß **F5** durch die Abspaltung einer weiteren Methylgruppe aus **F4** entstanden ist.

Ebenso wie beim Oxindigo **9E** werden für den Oxindigo **20** eine Reihe von Zersetzungsprodukte nachgewiesen, die durch die Abspaltung einzelner Alkylgruppen desamins entstanden sind. Dies ist bei der Synthese stabilerer Oxindigoderivate zu beachten. Die Stabilität der Oxindigoverbindungen kann z. B. durch den Ersatz der Dialkylamingruppe durch ein stabileres ringförmiges Amin gesteigert werden. Dies ist Exemplarisch in Kapitel: 5.3 *Synthese von 6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo* gezeigt.

## 10 Zusammenfassung

- In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß *trans*-Oxindigo (**3E**), obwohl dies in der Literatur umstritten ist [110], grundsätzlich nach der Methode von Chovin [109] hergestellt werden kann. Im Gegensatz zu Chovin gelang es, die Umsetzung nicht erst bei 170 °C, sondern bereits bei Raumtemperatur in den Lösungsmitteln Benzol und Ether durchzuführen.
- Es konnte gezeigt werden, daß es mit Hilfe einer neuartigen, von J. Rapp beschriebenen Methode möglich ist, Tetrathian **6** zu entschwefeln, wobei *trans*-Oxindigo (**3E**) entsteht. Das Tetrathian wird dabei durch Cu -Pulver vom Schwefel befreit. Bisher ist diese Methode nur für das stabile 3,3,6,6-Tetraphenyl-tetrathian beschrieben. Es konnte gezeigt werden, daß damit auch Moleküle mit komplexeren Bicyclen, wie die Verbindung **6**, entschwefelt und durch eine Doppelbindung verknüpft werden können.
- Die Verbindung *trans*-Oxindigo (**3E**) isomerisiert in CDCl<sub>3</sub>, so daß in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die Signale der beiden Isomeren *cis*-Oxindigo (**3Z**) und *trans*-Oxindigo (**3E**) nachgewiesen werden. Mit Hilfe von 2D-<sup>1</sup>H-NMR-COSY Messungen war es möglich, die Signale der jeweiligen Verbindung zuzuordnen. Bis jetzt sind <sup>1</sup>H-NMR Daten von *cis*- und *trans*-Oxindigo nicht literaturbekannt.
- Der Zerfallsmechanismus von 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos (**7**) wurde beispielhaft an den 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigos (**9**) und den 6,6'-Bis(dimethylamino)-oxindigos (**20**) anhand von 2D-Dünnschichtchromatographie und durch Analyse der Zerfallsprodukte untersucht. Für beide Oxindigos **9** und **20** wurden Zersetzungsprodukte nachgewiesen, die durch die Abspaltung einzelner Alkylgruppen des Amins entstanden sind.
- Da sich 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos **7** leicht unter Abspaltung von Alkylgruppen zu ungleichmäßig substituierten, oxindigoiden Zersetzungsprodukten umsetzen, wurde der Z-6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (**15**) synthetisiert. Er ist dem Z-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (**9**) strukturell recht ähnlich. Aufgrund einer vergleichbar starken Donorwirkung der Diethylamino- und der Pyrrolidin-1-yl-gruppe besitzen beide Farbstoffe nahezu das gleiche Maximum im UV/VIS-Absorptionsspektrum. Im Gegensatz zum relativ instabilen Oxindigo **9** zersetzt sich der Oxindigo **15** an Luft innerhalb von drei Jahren nicht in Nebenprodukte. Auch wird der Oxindigo **15** nicht durch Kieselgel in das *E*-Isomer umgewandelt. Dies bestätigt, daß durch den Ersatz der Diethylamino-

Seitengruppen durch die Pyrrolidin-1-yl-Gruppen ein Oxindigo mit nahezu gleicher Farbe und größerer Stabilität erhalten wird.

- Es konnte gezeigt werden, daß aus selbst synthetisierten und großtechnisch hergestellten Dialkylaminophenolen die jeweiligen 6,6'-Bis(dialkylamino)-oxindigos (**7**) und deren Zersetzungsprodukte nach einer chromatographischen Trennung (Kieselgel, Chloroform) durch längeres Stehen an Luft in geringen Mengen entstehen. Die für die Bildung der Oxindigos notwendigen Kohlenstoffatome stammen nicht aus der Alkylseitenkette der Dialkylaminophenolen, sondern aus dem Chloroform. Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, welcher erklärt, warum aus verschiedenen 3-Dialkylaminophenolen oxindigoide Verbindungen entstehen. Durch basisches Kieselgel und durch die aus Chloroform freigesetzten Carbene entstehen aus den Alkylaminophenolen durch eine Reimer-Tiemann-Synthese geringe Mengen  $\alpha$ -ständiger Phenolaldehyde. Anschließend an die Formylierung erfolgt, durch ein weiteres Carben, eine 2 + 1 Cycloaddition an der Carbonylfunktion. In einer intramolekularen nukleophilen Substitution entsteht ein Cumaranderivat, welches durch Luftsauerstoff zu den jeweiligen Oxindigos **7** reagiert.
- Bei der Synthese der 6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigos (**9**) wurden bis jetzt nur geringe Ausbeuten erhalten. Zur Optimierung der Umsetzung wurde die, als ausbeutebestimmender Schritt bekannte, Synthese des Phenolethers am Beispiel des 3-Diethylaminophenoxy-essigsäureethylesters (**12**) näher untersucht. Dabei wurde durch Variation der eingesetzten Base, des Lösungsmittel und des Halogenessigsäureethylesters eine optimale Ausbeute von 30 % unter Verwendung der Base DBU, des Lösungsmittels Ethanol und von Bromessigsäureethylester erhalten. Zudem wurde eine Methode zur Abtrennung und Aufreinigung des nicht lichtstabilen Produktes **12** entwickelt.
- Die bei Anwesenheit von UV-Licht, Chloroform und Kieselgel auftretende Farbreaktion des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (**12**) wurde näher untersucht. Die Blaufärbung wird durch UV-Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda < 335$  nm initiiert. Mit Carbenbildnern wie  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$  wird bei Bestrahlung der Verbindung **12** eine Blaufärbung des Kieselgels erzielt. Die Methode eignet sich als schneller Nachweis der Produktbildung bei der Synthese der Verbindung **12**. Die farbige Substanz ist nicht beständig gegenüber Luftoxidation.

## Experimenteller Teil

### 11 Analytik, Bezugsquellen der Chemikalien, Arbeits- und Reinigungsmethoden

Dünnschicht-Chromatographie: auf Kieselgel 60 und mit  $\text{CHCl}_3$  als Laufmittel.  
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden in  $\text{CDCl}_3$  mit Tetramethylsilan als interner Standard bevorzugt bei 300 MHz gemessen.

#### 11.1 Analytik

Infrarot-Spektren:	IFS 45 Bruker, IR 1420 Perkin-Elmer, IR Spektrum 1000 Perkin-Elmer.
UV/VIS-Absorptionsspektren:	Omega 20 Bruins Instruments.
Fluoreszenz-Spektren:	FS 3000 Perkin-Elmer.
300 MHz-Kernresonanz-Spektren:	ARX 300 Bruker.
400 MHz-Kernresonanz-Spektren:	VKX 400 S Varian.
600 MHz-Kernresonanz-Spektren:	AMX 600 Bruker.
Massenspektren:	SM 1 B Varian MAT, Finnigan MAT 90, Finnigan MAT 95 Q.
Schmelzpunkte bis 200 °C (unkorrigiert):	Schmelzapparatur Büchi 530.
Schmelzpunkte ab 200 °C (unkorrigiert):	Kupferblockgerät.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikrochemischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München erstellt.

## 11.2 Reinigungsmethoden

### 11.2.1 Dünnschicht-Chromatographie

Für analytische Zwecke werden Fertigfolien Alugram SIL G/ UV<sub>254</sub> (Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator, Schichtdicke 0.25 mm) von Merck und Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub> von Macherey-Nagel verwendet.

### 11.2.2 Säulen-Chromatographie / Flash-Chromatographie

Für die präparative Reinigung werden Glassäulen von 30, 60 oder 80 cm Länge und 4.5 cm bzw. 1 cm Durchmesser verwendet. Als stationäre Phase dienen Kieselgel 60 (Korngröße 0.0063-0.2 mm) der Firma Merck oder Aluminiumoxid Aktivität I (Fluka Typ 507 C neutral, Typ 5016 A basisch und Typ 506 C schwach sauer).

Bei der chromatographischen Reinigung durch Flash-Chromatographie werden die oben genannten Glassäulen mit einem Stickstoff-Überdruck von 2-4 bar eluiert.

## 11.3 Bezugsquellen der Chemikalien

Wenn nicht anders angegeben, sind die eingesetzten Chemikalien im Fachhandel erhältlich. Für Synthesen wurden flüssige Reagenzien zuvor in der angegebenen Weise destilliert und getrocknet. Zum Teil wurden feste Reagenzien nach Standardmethoden umkristallisiert und getrocknet.

## 11.4 Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden, sofern nicht extra vermerkt, nach den üblichen Standardvorschriften absolutiert. Für Synthesen und Reinigungsoperationen wurden destillierte Lösungsmittel technischer Qualität verwendet. Zur Elementaranalyse wurden die Produkte, falls nicht anders beschrieben, im Feinvakuum bei einer Maximaltemperatur von 100 °C getrocknet. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Quantitative und qualitative UV/VIS-Absorptionsspektren wurden in Uvasol-Lösungsmitteln der Firma Merck durchgeführt.

## 12 Synthese der Vorstufen

### 12.1 3(2H)-Benzofuranon (4) (3-Cumaranon)

Zu Aluminiumchlorid (90.0 g, 675 mmol) in 1,2-Dichlorethan (600 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Phenoxyessigsäurechlorid (58.2g, 341 mmol) in 1,2-Dichlorethan (200 ml) getropft. Die erhaltene dunkelbraune Suspension wird weiterhin für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Eiswasser hydrolysiert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Eine erste organische Phase wird bei 84 °C und eine zweite wäßrige Phase bei 98 °C abdestilliert. Die organische Phase der Destillationsvorlage wird im Wasserstrahlvakuum eingedampft und in Ether aufgenommen. Die wäßrige Phase der Wasserdampfdestillation wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphasen werden vereinigt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum erhält man ein sattgelbes, etwas öliges Rohprodukt. Dieses wird aus einem Lösungsmittelgemisch (H<sub>2</sub>O / MeOH 3:1 , 120 ml) umkristallisiert, wobei die Verunreinigungen noch heiß von der Lösung abgetrennt werden. Das orange Filtrat wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt, wodurch sich gelbe Kristalle (8.09 g) bilden. Diese werden nach Filtration von der Lösung im Wasserstrahlvakuum sowie im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird zweimal mit je 100 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei wird eine zweite Fraktion in Form eines gelben Öls (0.825 g) gewonnen, welche verworfen wird.

*Anmerkung: Das Rohprodukt sollte nicht erhitzt werden, da es sich beim Trocknen im Vakuum-Trockenschrank bei 60 °C verflüssigt und sich in einen dunkelbraunen Feststoff umwandelt. Wird die Umkristallisation aus Methanol / Wasser 1:1 durchgeführt, entstehen braune Nebenprodukte.*

**Ausb.** 8.09 g (18 %).

**Schmp.** 98.5 - 100 °C (Lit. [123] 97 °C).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3402 cm<sup>-1</sup> w, 3068 w, 3041w, 3028 w, 2932 m, 2854 w, 1724 s, 1614 s, 1590 s, 1474 s, 1465 s, 1404 m, 1332 m, 1318 m, 1302 s, 1211 m, 1192 s, 1154 m, 1104 m, 1044 w, 1015 m, 988 s, 874 w, 842 s, 766 s, 665 m, 566 m, 548 s, 502 s.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 4.61$  (s, 2 H), 7.08 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H), 7.13 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.59 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.66 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H).

**$^{13}\text{C} - \text{NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 75.0$  (C-2), 114.0 (C-7), 121.5 (C-3a), 122.3 (C-5), 124.4 (C-4), 138.2 (C-6), 174.3 (C-7a), 200.2 (C=O).

**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 135 (8), 134 (100) [ $\text{M}^+$ ], 133 (14), 106 (4) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 105 (62), 104 (14), 78 (4), 77 (19), 76 (32), 75 (3), 74 (3), 67 (2), 51 (3), 50 (11).

## 12.2 Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3-dihydrobenzofuran-3-on)] (6) (Tetrathian)

3-Cumaranon (0.90 g, 6.7 mmol) wird mit frisch destilliertem Dischwefeldichlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (4.75 g, 35.2 mmol) bei Raumtemperatur eine Stunde unter Rühren umgesetzt. Dabei schäumt die Reaktionsmischung durch freigesetztes HCl auf. Ein Erwärmung kann nicht festgestellt werden. Nach beendeter Reaktion wird das  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Reste von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  werden durch mehrfaches Aufschlänmen und Abziehen mit  $\text{CHCl}_3$  entfernt. Es wird gelbes Dispiro[1,2,4,5-tetrathian-3,2'-6,2''-bis(2,3-dihydro-benzofuran-3-on)] (Tetrathian) (1.32 g) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 100 %.

*Anmerkung: Wird die Umsetzung in den Lösungsmittel Ether oder Benzol bei Zimmertemperatur durchgeführt, wird Tetrathian zwar als Hauptprodukt erhalten, jedoch entsteht als Nebenprodukt [2,2']bibenzofuranylidin-3,3'-dion (Oxindigo). Erfolgt die Synthese in den genannten Lösungsmitteln unter Schutzgas (Argon), so wird nur Tetrathian mit einer Ausbeute von 82 % erhalten. Die chromatographische Aufreinigung mit Kieselgel 60 und Chloroform führt zu Zersetzungsprodukten.*

**Ausb.** 1.32 g (100 %).

**$R_f$**  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.58 (Zersetzung).

**UV / VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} = 263$  nm, 338.

<b>IR (Film):</b>	$\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$ w, br, 3219 w, 3094 w, 3071 w, 3049 w, 3025 w, 1742 m (C=O), 1721 s (C=O), 1612 s (C=C), 1597 s (C=C), 1475 s, 1459 s, 1376 w, 1323 m, 1296 s, 1224 m, 1192 s, 1147 m, 1103 m, 1010 m, 993 m, br, 869 s, 836 m, 802 w, 756 s, 694 m, 668 w, 646 w, 623 w, 582 w, 511 w, 459 m.
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>):</b>	$\delta = 7.20$ (ddd, $^3J_{4,5} = 7.8 \text{ Hz}$ , $^3J_{5,6} = 7.9 \text{ Hz}$ , $^4J_{5,7} = 1.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 5-H), 7.25 (ddd, $^3J_{6,7} = 7.5 \text{ Hz}$ , $^4J_{5,7} = 1.5 \text{ Hz}$ , $^5J_{4,7} = 0.6 \text{ Hz}$ , 2 H, 7-H), 7.74 (dt, $^3J_{5,6} = ^3J_{6,7} = 7.9 \text{ Hz}$ , $^4J_{4,6} = 1.5 \text{ Hz}$ , 2 H, 6-H), 7.81 (ddd, $^3J_{4,5} = 7.8 \text{ Hz}$ , $^4J_{4,6} = 1.5 \text{ Hz}$ , $^5J_{4,7} = 0.6 \text{ Hz}$ , 2 H, 4-H).
<b>MS (70 eV):</b>	$m/z$ (%) = 328 (1), 265 (3), 264 (12), 260 (4), 258 (3), 256 (10), 228 (4), 226 (2), 224 (6), 196 (1), 194 (3), 192 (12), 166 (5), 165 (10), 164 (100), 162 (6), 161 (1), 160 (28), 130 (1), 128 (8), 121 (3), 120 (16), 105 (3), 104 (37), 98 (1), 96 (9), 76 (43), 66 (3), 64 (31).

## 12.3 Synthese von 3-Dialkylaminophenolen

### 12.3.1 3-Dimethylaminophenol (19)

Resorcin (5.00 g, 45.5 mmol) wird mit einer 60 proz. wäßrigen Lösung von Dimethylamin (6.82 g, 91 mmol) und katalytischen Mengen an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 Tropfen, 0.4 mmol) im Autoklaven unter Magnetrühren bei 110 °C 78 Stunden umgesetzt. Das Wasser und nicht umgesetztes Dimethylamin wird anschließend im Teilvakuum bei 110 °C abgetrennt. Die Rohausbeute zeigt eine vollständige Umsetzung des Resorcin an.

*Anmerkung: Die Abtrennung von Nebenprodukten kann weder durch Ausschütteln bei verschiedenen pH-Werten (pKs-Werte zu ähnlich, Betainstruktur), noch durch Destillation (Zersetzung) erreicht werden. Die industrielle Aufreinigung erfolgt durch Zusatz von Reduktionsmitteln.*

<b>Ausb.</b>	7.25g (quantitativ, leicht feucht)
<b>Schmp.</b>	74 °C (Lit. [124] 76 - 80 °C).
<b>IR (KBr):</b>	$\tilde{\nu} = 3248 \text{ cm}^{-1}$ br, w, 2747 br, m, 2403 br, m, 1620 s, 1293, s, 1095 s, 905 s.

### 12.3.2 3-Diethylaminophenol (8)

Resorcin (3.01 g, 27.3 mmol) wird mit wäßriger Diethylaminlösung (60 %, 6.66 g, 54.7 mmol) und mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 Tropfen, 0.2 mmol) als Katalysator versetzt. Das Gemisch wird 14 Stunden auf 200 °C im Autoklaven erhitzt. Anschließend wird überschüssiges Wasser und Diethylamin unter vermindertem Druck abgetrennt. Durch Destillation im Ölpumpenvakuum bei 170 °C wird das entstandene 3-Diethylaminophenol (2.1 g, 47 %) aus der dunkelbraunen Rohmasse gewonnen.

*Anmerkung: Wird die Reaktion mit reinem Diethylamin und nicht mit der 60 proz. wäßrigen Lösung durchgeführt, so wird nur eine Ausbeute von 33 % erhalten. Das Produkt sollte unter Argon lichtgeschützt aufbewahrt werden. Im heißen Zustand reagiert es rasch mit Luftsauerstoff unter Bildung vieler Nebenprodukte. Eine ethanolische Lösung des 3-Diethylaminophenols kann mit Tierkohle nicht entfärbt werden.*

**Ausb.** 2.1 g (47 %).

**R<sub>f</sub>** (Kieselgel, Ethanol) = 0.58.

**Schmp.** 76 °C (Lit. [125] 78 °C).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3322 s, br  $\text{cm}^{-1}$ , 3072 w, 3019 w, 2971 m, 2933w, 2872 w, 1605 s, 1504 w, 1377 w, 1358 w, 1280 m, 1214 m, 1168 m, 1147 s, 1080 w, 1022 w, 962 s, 845 m, 766 m, 688 m.

#### <sup>1</sup>H-NMR

**(Aceton-D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.15 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 4 H, N- $\text{CH}_2$ ), 6.22 (m, 1 H, 2-H), 6.35 - 6.39 (m, 2 H), 7.01 (dd  $^3J_{4,5} = ^3J_{5,6} = 8$  Hz, 1 H, 5-H).

**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 166 (9), 165 (52) [ $\text{M}^+$ ], 151 (12), 150 (93) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 138 (13), 137 (25) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ], 123 (20), 122 (46) [137 -  $\text{CH}_3$ ], 111 (7), 110 (100) [ $^+\text{H}_3\text{N-Ph-OH}$ ].

### 12.3.3 3-Pyrrolidin-1-yl-phenol

Pyrrolidin (9.30 g, 131 mmol) wird zusammen mit Resorcin (6.60 g, 60 mmol), destilliertem Wasser (20 ml) und Salzsäure (30 proz., 6 ml) unter Magnetrühren im Autoklaven 19 Stunden auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das nun feste Produkt entnommen, der Überstand mit Natronlauge (1 N) neutralisiert und abgetrennt. Es wird eine Rohausbeute von

7.95 g (81 %) erhalten. Der Feststoff darf nicht in der Hitze getrocknet werden, da sich sonst schwarze Zersetzungsprodukte bilden. Die Aufreinigung erfolgt deshalb durch Umkristallisieren aus einer siedenden Methanol-Wasser-Mischung (1:1, 200 ml), wobei ein tiefschwarzer Rückstand abgetrennt werden kann. Es wird 3-Pyrrolidin-1-yl-phenol (4.1 g, 42 %) als grauer Feststoff erhalten.

**Ausb.** 4.1 g (42 %).

**Schmp.** 125 - 128 °C (Lit. [126] 125 - 128 °C).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3419 s, br, 2971 m, 2852 m, 1617 s, 1578 s, 1510 m, 1489 m, 1462 m, 1380 m, 1351 w, 1314 w, 1246 w, 1216 s, 1170 s, 1124 w, 1314 m, 988 w, 871 w, 842 w, 817 w, 755 w, 689 m.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.98 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.26 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4 H, N-CH<sub>2</sub>), 6.06 (dd,  $^4J_{2,4}$  =  $^4J_{2,6}$  = 2.3 Hz, 1 H, 2-H), 6.15 (m, 2 H, 4-H, 6-H), 7.07 (dd,  $^3J_{4,5}$  =  $^3J_{5,6}$  = 8.1 Hz, 1 H).

## 12.4 3-(Diethylamino)phenylacetat (10) zur stabilisierten Aufbewahrung des Eduktes 3-Diethylaminophenol (8)

Frisch destilliertes, leicht gelbes 3-Diethylaminophenol (16.14 g, 97.7 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre in Acetanhydrid (32.4g, 317 mmol) gelöst und nach Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12 Tropfen) eine Stunde auf 100 °C erhitzt. Danach wird die Heizung abgestellt und noch weitere 12 Stunden weitergerührt. Das überschüssige Anhydrid wird durch Zugabe von Ethanol (100 ml, 96 %) zersetzt, so daß Ethanol und Acetessigester bei 78 °C abdestilliert werden können. Das verbleibende Rohprodukt wird über eine Vigreuxkolonne (20 cm) fraktioniert destilliert (17 mbar), wobei das Produkt bei 160 °C abgetrennt wird. Es werden 15.70 g 3-Diethylaminophenolessigsäureester erhalten.

**Ausb.** 15.70 g (78 %).

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup> w, 2945 s, 2905 m, 2850 w, 1751 s, 1600 s, 1562 m, 1489 s, 1438 w, 1355 s, 1261 m, 1202 s, 1160 w, 1128 s, 1068 m, 1012 m, 980 w, 895 w, 829 w, 751 m, 677 m.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.24$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.40 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.45 (s, 1 H), 6.46 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 6.61 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1 H), 7.27 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 1 H).

**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 208 (2), 207 (53) [ $\text{M}^+$ ], 193 (8), 192 (82) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 165 (5), 164 (4) [ $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$ ], 151 (8), 150 (100), 136 (10), 122 (17), 120 (3), 94 (4), 93 (4).

## 12.5 Synthese des 3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylesters (12)

### 12.5.1 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Chloressigsäureethylester in NaOEt / Ethanol

3-Diethylaminophenol (3.00 g, 18.2 mmol) wird in absolutem Ethanol (25 ml) gelöst. Nach der Zugabe von Natriumethanolat (2.48 g, 36.4 mmol) wird unter Rückfluß die Temperatur eine Stunde bei 95 °C gehalten. Die Zugabe des Chloressigsäureethylesters (2.23 g, 18.2 mmol), gelöst in absolutem Ethanol (3 ml), erfolgt innerhalb einer halben Stunde. Anschließend wird unter weiterem Rühren die Temperatur eine Stunde bei 95 °C gehalten. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels wird Ether (100 ml) zugegeben und die etherische Phase mit NaOH (1N, 4 x 100 ml) ausgeschüttelt. Zur Entfernung von Resten der Lauge wird die etherische Phase mit destilliertem Wasser (2 x 100 ml) ausgeschüttelt. Anschließend wird die organische Phase durch  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und durch zweimalige Filtration über Tierkohle von Verunreinigungen befreit. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Ether / Petrolether, 2:1) gereinigt. Das Produkt kann durch Besprühen mit  $\text{CHCl}_3$  und anschließende UV-Bestrahlung aufgrund der charakteristischen Blaufärbung detektiert werden.

**Ausb.** 0.30 g (7 %).

**Erscheinung:** gelbes, zähflüssiges Öl

$R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.47.

$R_f$  (Kieselgel, Ether / Petrolether, 2:1) = 0.68.

**UV / VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):**  $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3079$  cm $^{-1}$  w, 2973 s, 2931 m, 2872 w, 1761 s, 1735 s, 1613 s, 1573 s, 1502 s, 1447 w, 1394 w, 1376 m, 1358 m, 1328 w, 1276 m,

1202 s, 1145 s, 1094 m, 1078 w, 1022 m, 988 w, 949 w, 830 m, 788 w, 748 m, 687 m, 598 w.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1.15 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.27 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.59 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.14 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H), 6.29 (s, 1 H), 6.34 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H), 7.09 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H).

**$^{13}\text{C}$  - NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 12.98 (2C, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 14.57 (O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 44.81 (2C, N- $\text{CH}_2$ ), 61.51 (O- $\text{CH}_2$ ), 65.84 (CO- $\text{CH}_2$ ), 99.66 (CH arom.), 100.81 (CH arom.), 106.37 (CH arom.), 130.67 (CH arom.), 149.59 (Cq), 159.71 (Cq), 169.60 (C=O).

**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 252 (4), 251 (28) [ $\text{M}^+$ ], 237 (15), 236 (100) [ $\text{M}^+$  -  $\text{CH}_3$ ], 208 (7) [ $236 \text{ u} - \text{C}_2\text{H}_2$ ], 206 (3) [ $\text{M}^+$  -  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ], 192 (4), 178 (2) [ $206 \text{ u} - \text{CO}$ ], 165 (3), 162 (3), 150 (5), 149 (12), 148 (5), 134 (7), 122 (3), 104 (5), 92 (4), 91 (8), 77 (5), 57 (6).

<b><math>\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3</math> (251.3):</b>	Ber.	C 66.95	H 8.43	N 5.58;
	Gef.	C 66.91	H 8.32	N 5.53.

## 12.5.2 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Chloressigsäureethylester in KOH / DMSO

3-Diethylaminophenol (3.00 g, 18.2 mmol) wird in DMSO (27 ml) gelöst. Nach Zugabe von gepulvertem KOH (1.02 g, 18.2 mmol) wird die Reaktionsmischung eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird Chloressigsäureethylester (2.24 g, 18.3 mmol) innerhalb von zehn Minuten zur Lösung zugegeben, und es wird 17 Stunden weitergerührt. Nach Zugabe von Wasser (80 ml) und Ether (40 ml) bilden sich zwei Phasen, von denen die wäßrige Phase mit Ether (3 x 40 ml) ausgeschüttelt wird. Die dunkelbraunen, vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Von der am Rotationsverdampfer eingedampften Phase wird der Hauptteil chromatographisch (Kieselgel 60 / Aceton) abgetrennt. Das erhaltene Produkt wird chromatographisch (Kieselgel 60 / Chloroform) gereinigt.

*Anmerkung: Das ursprünglich gelbe Reaktionsprodukt zersetzt sich durch Tageslicht irreversibel bei der chromatographischen Reinigung mit dem Laufmittel Chloroform. An der*

*Säulenwand findet ein Farbumschlag von Gelb nach Grün statt. Ein Teil der Ausbeute geht deshalb verloren.*

**Ausb.** 1.04 g (23 %). (Spektroskopische Daten siehe Kapitel: 12.5.1)

### **12.5.3 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in KOH / DMSO**

Die Umsetzung wird unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zu gepulvertem KOH (1.05 g, 18.7 mmol) in DMSO (13 ml) wird 3-Diethylaminophenol (3.00 g, 18.2 mmol) gegeben. Nach Erwärmen auf 55 °C wird Bromessigsäureethylester (3.11 g, 18.6 mmol) innerhalb von 10 Minuten zugetropft und mit DMSO (7 ml) nachgespült. Nach 60 Minuten Rühren wird die Reaktionsmischung eine Stunde lang abkühlen lassen. Danach wird destilliertes Wasser (100 ml) zugegeben und der pH-Wert falls nötig mit NaOH (1N) oder HCl (1N) auf 7.5 eingestellt. Das Produkt wird durch Ausschütteln mit Ether (4 x 100 ml) abgetrennt. Die Etherphase wird mit gesättigter Kochsalzlösung (100 ml) DMSO-frei geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether am Vakuumsrotationsverdampfer abdestilliert. Um restliche Edukte abzutrennen, wird Ether (100 ml) zugegeben und die Lösung mit Natronlauge (1N, 4 x 100 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch (Kieselgel 60, Chloroform) unter Lichtausschluß gereinigt.

*Anmerkung: Wird der Ansatz anstatt bei 55 °C bei 65 °C durchgeführt, so erhöht sich die Rohausbeute auf 55 %. Die Produktausbeute erhöht sich allerdings nur um 3 % auf 26 %. Die Temperaturerhöhung führt zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten, die schwierig abzutrennen sind.*

**Ausb.** Rohausbeute 1.60 g (35 %),  
davon Produkt: 1.05 g (23 %).  
(Spektroskopische Daten siehe Kapitel: 12.5.1)

#### 12.5.4 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in DBU / CH<sub>3</sub>CN

Die Umsetzung wird unter Argonatmosphäre durchgeführt. 3-Diethylaminophenol (3.09 g, 18.7 mmol) werden in Acetonitril (15 ml) gelöst. Dann wird DBU (2.79 g, 18.3 mmol) zugegeben und der Ansatz auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird Bromessigsäureethylester (3.07 g, 18.4 mmol) zugetropft und mit Acetonitril (5 ml) nachgespült. Unter weiterem Heizen wird eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von etwas Eis wird der pH-Wert auf 7.5 durch Zugabe von HCl (2N) und NaOH (2N) eingestellt. Das Produkt wird mit Ether (4 x 100 ml) aus dem Ansatz ausgeschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und das Produkt chromatographisch (Kieselgel 60, Aceton) vorgereinigt. Die Aufreinigung erfolgt dann ebenfalls chromatographisch (Kieselgel 60, Ether) unter Lichtausschluß. Zur Abtrennung von Eduktverunreinigungen wird das Produkt in Ether (100 ml) aufgenommen und mit NaOH (1N, 4 x 100 ml) ausgeschüttelt. Die Etherphase wird vom Lösungsmittel befreit, in Chloroform aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Verbliebene rote Verunreinigungen werden durch Zugabe von 2 Spateln Tierkohle und Filtration über ein doppeltes Faltenfilter abgetrennt. Abschließend wird das Produkt lichtgeschützt chromatographisch (Kieselgel 60, Chloroform) gereinigt.

**Ausb.** 0.99 g (22 %). (Spektroskopische Daten siehe Kapitel: 12.5.1)

#### 12.5.5 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in DBU / DMSO

Die Umsetzung wird unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zu 3-Diethylaminophenol (3.01 g, 18.2 mmol) gelöst in DMSO (15 ml, getrocknet über Molekularsieb) wird DBU (2.78 g, 18.3 mmol) gegeben. Nach Erwärmung auf 55 °C wird Bromessigsäureethylester (3.05 g, 18.3 mmol) zugetropft. Der Ansatz wird eine Stunde gerührt und anschließend abgekühlt. Es wird destilliertes Wasser (100 ml) zugegeben und ein pH-Wert von 7.5 durch Zugabe von HCl (2N) und NaOH (2N) eingestellt. Das Produkt wird durch Ausschütteln mit Ether (4 x 100 ml) abgetrennt. Die Etherphase wird mit gesättigter Kochsalzlösung (100 ml) DMSO-frei geschüttelt. Von der eingengten Etherphase wird das Hauptprodukt durch eine

kurze chromatographische Säule (Kieselgel 60, Aceton) abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgt die chromatographische (Kieselgel 60, Ether) Reinigung unter Lichtausschluß. Restliche Verunreinigungen werden durch eine weitere chromatographische Trennung (Kieselgel 60, Chloroform) unter Lichtausschluß entfernt.

**Ausb.** 1.15 g (25 %). (Spektroskopische Daten siehe Kapitel: 12.5.1)

### 12.5.6 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in DBU / Ethanol

Die Umsetzung wird unter Argonatmosphäre durchgeführt. 3-Diethylaminophenol (3.02 g, 18.3 mmol) wird in absolutem Ethanol (25 ml) gelöst. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, 2.78 g, 18.3 mmol) wird äquimolar zum 3-Diethylaminophenol zugetropft. Es wird mit absolutem Ethanol (10 ml) nachgespült, worauf langsam Bromessigsäureethylester (3.10 g, 18.6 mmol) zugegeben und mit absolutem Ethanol (5 ml) nachgespült wird. Nach weiterem Rühren bei Zimmertemperatur für 17 Stunden wird der Ethanol abdestilliert und Lösungsmittelreste im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wird in Ether (100 ml) aufgenommen und mit Natronlauge (1N, 4 x 100 ml) ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und zwei Mal über Tierkohle gefiltert. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt chromatographisch (Kieselgel 60, Chloroform) unter Lichtausschluß.

**Ausb.** 1.36 g (30 %). (Spektroskopische Daten siehe Kapitel: 12.5.1)

### 12.5.7 Umsetzung von 3-Diethylaminophenol mit Bromessigsäureethylester in NaOEt / Ethanol

3-Diethylaminophenol (3.00 g, 18.2 mmol) wird in absolutem Ethanol (25 ml) gelöst, worauf Natriumethanolat (2.48 g, 36.4 mmol) zugegeben wird. Das Phenolat wird durch einstündiges Erhitzen unter Rückfluß auf 95 °C erzeugt. Die Zugabe des Bromessigsäureethylesters (3.00 g, 18.0 mmol), gelöst in absolutem Ethanol (3 ml), erfolgt innerhalb von 30 Minuten. Anschließend wird unter weiterem Rühren die Temperatur eine Stunde auf 95 °C gehalten. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels wird Ether (100 ml) zugegeben und die etherische

Phase mit NaOH (1N, 4 x 100 ml) ausgeschüttelt. Zur Abtrennung von Resten der Lauge wird die etherische Phase mit destilliertem Wasser (2 x 100 ml) ausgeschüttelt. Anschließend wird die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und durch zweimalige Filtration über Tierkohle von Verunreinigungen befreit. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt durch Säulen-Chromatographie (Kieselgel 60, Ether / Petrolether, 2:1) gereinigt. Das Produkt kann durch Besprühen mit CHCl<sub>3</sub> und anschließende UV-Bestrahlung aufgrund der charakteristischen Blaufärbung detektiert werden.

*Anmerkung: Die chromatographische Trennung sollte in kurzer Zeit geschehen, da sich sonst das Produkt zersetzt. Wird die Umsetzung mit der zehnfachen Menge durchgeführt, der Bromessigsäureethylester innerhalb von 60 Minuten zugegeben und drei Stunden bei 90 °C weitererhitzt, so wird ebenfalls nur eine Ausbeute von 5.42 g (12 %) erhalten.*

**Ausb.** 0.53 g (12 %). (Spektroskopische Daten siehe Kapitel: 12.5.1)

## 12.6 Synthese von 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11)

### 12.6.1 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11) aus 3-Diethylaminophenol (8)

KOH (56.1 g, 1.00 mol) wird in destilliertem Wasser (400 ml) gelöst. Unter Argonatmosphäre wird 3-Diethylaminophenol (50.3 g, 304 mmol) zugegeben und eine Stunde bei 80 °C gerührt. Anschließend wird Chloressigsäure (36.75 g, 389 mmol), gelöst in destilliertem Wasser (50 ml), innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Darauf wird weitere drei Stunden bei 80 °C gerührt. Eine dünnschichtchromatographische und infrarotspektroskopische Kontrolle ergab zu diesem Zeitpunkt und auch nach weiteren 24 Stunden keine Produkt-Bildung.

### 12.6.2 3-Diethylaminophenoxyessigsäure (11) durch Esterverseifung

3-Diethylaminophenoxyessigsäureethylester (1.5 g, 6.0 mmol) wird in Ethanol (7.5 ml) gelöst und mit wäßriger NaOH (0.5 N, 25 ml, 12.5 mmol) in 60 Minuten bei 80 °C verseift. Der Ansatz wird in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil wird aufgearbeitet, wobei nach Neutralisation

auf pH 7 mit HCl Lösung (1.0 N) und Abtrennen der Lösungsmittel bei reduziertem Druck das trockene Produkt mit Aceton vom ausgefallenen NaCl abgetrennt wird. Dabei wird eine Ausbeute von 36 % 3-Diethylaminophenoxyessigsäure erhalten. Der zweite Teil wird weitere 60 Minuten bei 80 °C verseift und anschließend ebenso wie der erste Teil aufgearbeitet. Nun wird allerdings nur eine Ausbeute von 12 % 3-Diethylaminophenoxy-essigsäure gewonnen.

*Anmerkung: Die Verseifung des Esters sollte bei niedriger Temperatur innerhalb kurzer Zeit erfolgen. Die massenspektroskopische Untersuchung ergibt, daß sich das Produkt 3-Diethylaminophenoxyessigsäure schon ab einer Temperatur von 55 °C merklich zersetzt. Ein Handversuch ergibt, daß die vollständige Verseifung innerhalb von 12 h schon bei Zimmertemperatur durch wäßrige NaOH (0.5 N) erfolgt. Durch die Neutralisation des bei pH 10 braunen Produkts auf pH 7 erfolgt eine Rotfärbung durch Nebenprodukte. Das farbige Produkt läßt sich nur schwer aus der wäßrigen Phase abtrennen, da es aufgrund seiner Säure- und Aminogruppe ampholytische Eigenschaften besitzt und nur am isoelektrischen Punkt unlöslich ist. Bei Ansäuern auf pH 2 wird eine tiefblaue Farbe erhalten. Das Natriumsalz der 3-Diethylaminophenoxyessigsäure kann bei der Aufarbeitung des Produktes bei pH 10 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.*

<b>Ausb.</b>	36 %.
<b>R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>)</b>	= 0.48.
<b>IR (KBr):</b>	$\tilde{\nu}$ = 3418 cm <sup>-1</sup> s, br, 3090 w, 2972 s, 2930 w, 2487 m br, 1732 m, 1614 s, 1574 w, 1504 m, 1467 w, 1447 w, 1418 w, 1375 w, 1357 w, 1283 m, 1211 s, 1179 w, 1145 s, 1075 m, 1022 w, 988 w, 948 w, 831 w, 788 w, 749 m, 688 m, 590 w.
<b><sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):</b>	$\delta$ = 1.04 (t, $J$ = 7.5 Hz, 6 H, CH <sub>3</sub> ), 3.21 (q, $J$ = 7.0 Hz, 4 H, CH <sub>2</sub> ), 4.33 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 6.12 (d, $J$ = 8.5 Hz, 1 H), 6.26 (s, 1 H, 2-H), 6.27 (d, $J$ = 8.0 Hz, 1H), 6.95 (t, $J$ = 8.0 Hz, 1H, 5-H), 10.53 (s, 1 H).
<b>MS (70 eV):</b>	$m/z$ (%) = 223 (2) [M <sup>+</sup> ], 208 (5) [M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ], 192 (2), 191 (6) [M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - OH], 177 (3), 176 (23) [M <sup>+</sup> - 2 CH <sub>3</sub> - OH], 166 (8), 165 (77) [MH <sup>+</sup> - CH <sub>2</sub> COOH], 164 (9), 151 (21), 150 (100) [HN <sup>+</sup> (Et) <sub>2</sub> Ph], 148 (7), 136 (16), 134 (7), 122 (70) [H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (Et)Ph], 121 (11), 120 (16), 94 (15), 93 (16), 91 (7), 77 (7), 65 (19), 44 (25).

### 13 Synthese von *E*-[2,2']bibenzofuranylidin-3,3'-dion (3E) (*trans*-Oxindigo)

Unter Argon werden Tetrathian **6** (2.75 g, 7 mmol) und Kupfer-Pulver (3.84 g, 60.4 mmol) in Diethylenglykoldiethylether (100 ml) eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Durch ein doppeltes Faltenfilter wird anschließend das gebildete CuS und restliches Kupfer-Pulver von der erkalteten Lösung abgetrennt. Der schwarze Filtrerrückstand muß mehrfach mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen werden, bis das Filtrat farblos erscheint. Anschließend wird das Chloroform bei 40 °C unter vermindertem Druck abdestilliert. Die braune Produktlösung wird bei -30 °C im Gefrierschrank stengelassen. Nach acht Tagen ist ein brauner Niederschlag in sehr kleinen, unregelmäßigen Kristallen (Länge: 0.5 mm) aus dem Diethylenglykol-diethylether ausgefallen. Der Niederschlag wird abfiltriert und nicht gewaschen, da er auch in kaltem CHCl<sub>3</sub> löslich ist. Die Lösungsmittelreste werden im Ölpumpen-Vakuum bei 50 °C innerhalb von zwei Tagen abgetrennt.

*Anmerkung: Der Diethylenglykoldiethylether läßt sich nicht chromatographisch abtrennen, da sich das Produkt auf den Trägermaterialien Kieselgel 60 und Aluminiumoxid in zum Teil farbige Zersetzungsprodukte umwandelt. Aufgrund des hohen Siedepunktes scheidet auch eine destillative Abtrennung aus. Die Abtrennung des Diethylenglykoldiethylether aus der Chloroformlösung des Oxindigos ist nicht durch Ausschütteln mit Wasser möglich, da sich der Ether sowohl in Wasser als auch in Chloroform löst. Das Produkt *trans*-Oxindigo bildet bereits rote Zersetzungsprodukten, wenn es bei 90 °C in Kontakt mit Luftsauerstoff kommt. Eine Lösung von *trans*-Oxindigo in Ethanol zersetzt sich innerhalb von drei Tagen. Wird das Produkt nicht durch Ausfällung abgetrennt, so besitzt es immer geringe Beimengungen des Tetrathians. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) werden Signale für *cis*- und *trans*-Oxindigo gefunden, welche sich überlagern. Durch 2D-<sup>1</sup>H-NMR-COSY-Spektren konnte dies zusätzlich belegt werden. Im Lösungsmittel Diethylenglykoldiethylether findet anscheinend eine Isomerisierung des *trans*-Oxindigos statt.*

**Ausb.** 0.13 g (7 %).

**Schmp.** 282 - 293°C (Lit. [104] 276-278 °C).

**R<sub>f</sub>**(Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.67.

**UV / VIS (Ethanol):** λ<sub>max</sub> = 257 nm, 284.2 sh, 292.4, 413.4.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3436 cm<sup>-1</sup> m br, 1794 w, 1693 s, 1676 w, sh, 1615 s, 1596 m, 1475 m, 1458 m, 1321 w, 1293 m, 1216 w, 1187 w, 1144 s, 1100 m, 1065 s, 856 m, 755 m, 689 w, 572 w.

***cis*-Oxindigo**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.30$  (t,  $^3J_{4,5} = 7.8$  Hz, 1 H, 5-H),  
7.39 (d,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^5J = 0.7$  Hz, 1 H, 7-H),  
7.70 (dt, 1H,  $^3J_{5,6} = ^3J_{6,7} = 7.8$  Hz,  $^4J_{4,6} = 1.5$  Hz, 1 H, 6-H),  
7.88 (ddd,  $^3J_{4,5} = 7.7$  Hz,  $^4J_{4,6} = 1.5$  Hz,  $^5J_{4,7} = 0.6$  Hz, 1 H, 4-H).

***trans*-Oxindigo**

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.30$  (t,  $^3J_{4,5} = 7.8$  Hz, 1 H, 5-H),  
7.48 (d,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^5J = 0.6$  Hz, 1 H, 7-H),  
7.72 (dt, 1H,  $^3J_{5,6} = ^3J_{6,7} = 7.9$  Hz,  $^4J_{4,6} = 1.3$  Hz, 1 H, 6-H),  
7.87 (ddd,  $^3J_{4,5} = 7.7$  Hz,  $^4J_{4,6} = 1.5$  Hz,  $^5J_{4,7} = 0.6$  Hz, 1 H, 4-H).

**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 266 (6), 265 (19), 264 (100) [M<sup>+</sup>], 238 (2), 237 (8), 236 (12) [M<sup>+</sup> - CO], 209 (2), 208 (9) [M<sup>+</sup> - 2 CO], 180 (4) [M<sup>+</sup> - 3 CO], 152 (8) [M<sup>+</sup> - 4 CO], 151 (2), 121 (2), 120 (2), 118 (2), 104 (6), 92 (1), 76 (7), 50 (2).

**C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (264.2):** Ber. C 72.73, H 3.05;  
Gef. C 72.48, H 3.10.

## 14 Synthese der 6,6'-Bis(diorganylamino)-oxindigos

### 14.1 (E)- und (Z)-6-Diethylamino-2-(6-diethylamino-3-oxo-2(3H)-benzofuranylidene)-3(2H)-benzofuranon (9E), (9Z)

Unter mechanischem Rühren wird 3-Diethylaminophenol (5.10 g, 30.9 mmol) in absolutem Ethanol (50 ml) gelöst und mit Natriumethylat (4.75 g, 60.8 mmol) versetzt. Durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluß wird das Phenolat erzeugt. Anschließend wird Chloressigsäuremethylester (3.36 g, 31.0 mmol), gelöst in absolutem Ethanol (10 ml), innerhalb einer Stunde zugetropft und Kieselgel 60 (15 g) zugegeben. Unter leichtem Rückfluß wird die Reaktionsmischung weitere 86 Stunden erhitzt. Der Überstand wird vom Lösungsmittel befreit und zusammen mit dem Chloroform-Eluat des Kieselgels chromatographisch (Kieselgel 60, Chloroform) gereinigt, wobei *E*-6,6'-Bis(diethylamino)-oxindigo (0.20 g) in einer Ausbeute von 3 % erhalten wird. Zu einem geringen Teil wird auch das *Z*-Isomer des Oxindigos erhalten.

#### (*E*)-6-Diethylamino-2-(6-diethylamino-3-oxo-2(3H)-benzofuranylidene)-3(2H)-benzofuranon (9E)

**Ausb.** 0.20g (3 %).

**R<sub>f</sub>**(Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.70.

**UV / VIS (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\max}$  = 311.1 nm, 322.7, 523.8, 556.1 sh.

**Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\max}$  = 606 nm.

**IR (C=O / KBr):** Lit. [106] 1727 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.23 (t, *J* = 7.1 Hz, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 3.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 6.54 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 2.6 Hz, 2 H, 7-H), 6.69 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 9.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 2.6 Hz, 2 H, 5-H), 8.93 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 9.3 Hz, 2 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C - NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 12.53 (CH<sub>3</sub>), 44.72 (CH<sub>2</sub>), 97.26 (C-7), 105.37 (C-3a), 109.69 (C-5), 121.22 (C-2), 128.34 (C-4), 149.58 (C-6), 154.14 (C-7a), 159.58 (C-3).

**MS (70 eV):** Lit. [106] *m/z* (%) = 406 (100) [M<sup>+</sup>], 391 (81) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 362 (11) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 347 (35) [M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 319 (10)

**(Z)-6-Diethylamino-2-(6-diethylamino-3-oxo-2(3H)-benzofuranyliden)-3(2H)-benzofuranon (9Z)****Ausb.** n. b..**R<sub>f</sub>**(Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.74.**UV / VIS (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\max}$  = 262.8 nm, 269.4, 602.7 sh, 647.7.**IR (C=O / KBr):** Lit. [106] 1763 cm<sup>-1</sup>.**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 408 (5), 407 (28), 406 (100) [M<sup>+</sup>], 392 (10), 391 (37) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 377 (2) [M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 363 (4) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - CO], 362 (13) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 348 (4) [M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 347 (16) [M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 320 (2) [M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> - CO], 319 (4) [M<sup>+</sup> - 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 317 (3), 291 (2) [M<sup>+</sup> - 3 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> - CO], 290 (1) [M<sup>+</sup> - 4 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 263 (1) [290 - CO + H], 204 (9) [M<sup>+</sup>/2 + H], 203 (4) [M<sup>+</sup>/2], 188 (7) [M<sup>+</sup>/2 - CH<sub>3</sub>], 174 (2) [M<sup>+</sup>/2 - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 160 (2) [M<sup>+</sup>/2 - CH<sub>3</sub> - CO], 97 (2).**14.2 6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15)**

N-3-Hydroxyphenylpyrrolidin (2.80 g, 17.2 mmol) wird in absolutem Ethanol (50 ml) gelöst und mit Natriumethylat (2.93 g, 43.1 mmol) versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung drei Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Der Chloressigsäuremethylester wird tropfenweise innerhalb von 45 Minuten zugegeben. Nachfolgend wird das Kieselgel 60 (15 g) eingebracht und die entstandene Suspension weitere 150 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Chloroform) des Rohproduktes erlaubt eine geringe Menge einer blauen Komponente abzutrennen, die UV/VIS-absorptionsspektroskopisch untersucht wird. Die Substanz zeigt keine Fluoreszenz. Aufgrund der geringen Menge wird keine Ausbeute bestimmt.

**Z-6,6'-Bis(pyrrolidin-1-yl)-oxindigo (15Z)****Ausb.** n. b..**Schmp.** 292 °C (Zersetzung)**R<sub>f</sub>**(Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.53.

**R<sub>f</sub>**(Kieselgel, Toluol) = 0.38.

**UV / VIS (CHCl<sub>3</sub>):**  $\lambda_{\text{max}} = 275.6 \text{ nm}, 309.6, 318.6 \text{ sh}, 601.8 \text{ sh}, 647.3.$

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 2.06 \text{ (m, 2 CH}_2\text{)}, 3.43 \text{ (t, } J = 6.8 \text{ Hz, 2 N-CH}_2\text{)}, 6.26 \text{ (d, } ^4J_{5,7} = 2.2 \text{ Hz, 7-H)}, 6.35 \text{ (dd, } ^3J_{4,5} = 9.1 \text{ Hz, } ^4J_{5,7} = 2.3 \text{ Hz, 5-H)}, 8.82 \text{ (d, } ^3J_{4,5} = 9.0 \text{ Hz, 4-H)}.$

**MS (70 eV):**  $m/z$  (%) = 404 (5), 403 (26), 402 (100) [M<sup>+</sup>], 401 (7), 400 (2), 398 (2), 374 (1) [M<sup>+</sup> -CO], 373 (2) [M<sup>+</sup> -CO -H], 346 (1), 345 (1) [373 -CO], 317 (1), 276 (1), 203 (4), 202 (10) [M<sup>+</sup> /2 +H], 201 [M<sup>+</sup> /2], 200 (3), 180 (1), 174 (1) [202 -CO], 173 (1) [M<sup>+</sup> /2 -CO].

## Lebenslauf

Name: Ingo Rogner  
geboren am: 17.07.70 in Kösching / Landkreis Eichstätt  
Eltern: Günter und Lotte Rogner  
Nationalität: Deutsch  
Familienstand: ledig

### Schulbildung

09/76 - 08/80 Grundschule auf der Schanz, Ingolstadt  
09/80 - 06/89 Christoph Scheiner Gymnasium, Ingolstadt  
06/89 - 08/90 Grundwehrdienst Luftwaffe, Hauptgefreiter im Ausbildungsbüro

### Hochschulbildung / Chemiestudium

11/90 - 09/92 Universität Regensburg, Vordiplom  
10/92 - 04/93 University of Leeds, England  
05/93 - 11/95 Universität Regensburg,  
01/95 - 11/95 Externe Diplomarbeit am Max Born Institut und am Institut für Angewandte Chemie Adlershof, Berlin: „Matrix-unterstützte Laserdesorption und Ionisierung (MALDI) von hydrierten und halogenierten Fullerenen“  
02/96 - Promotion an der Ludwig Maximilians Universität, München, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie  
Betreuer: Prof. Dr. Heinz Langhals

### Arbeitserfahrung:

15.05. - 26.05.89 Deutsche BP, Raffinerie Bayern, Vohburg, petrochemische Analysen  
23.07. - 28.08.90 Weidner Kunststofftechnik, Baar-Ebenhausen, Werkstudent  
03.09. - 28.09.90 Wacker Chemie, Burghausen, Forschungslabor, Duftstoff-Synthese  
09.03. - 10.04.92 Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, Abt. Prof. Dr. Robert Huber, Strukturanalyse, Protein Expression, PAGE  
30.08. - 01.10.93 Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin Adlershof, Programmierung und Aufbau einer Laseransteuerung  
25.07. - 05.08.94 British Museum Research Laboratory, London, archäologische Analysen, XRF, SEM-EDX  
16.01. - 15.10.95 Max-Born-Institut und Institut für Angewandte Chemie Adlershof (ACA) Synthese von Fullerenderivaten, Aufbau und Verwendung verschiedener Laserapparaturen, externe Diplomarbeit bei Prof. Dr. Ingolf Hertel  
15.03.97 - 30.09.98 Fachhochschule München, Fachbereich Physikalische Technik, Lehrbeauftragter für Physikalische Chemie  
07.05.99 - 04.06.99 Xi'an Radiation Research Center (NINT), Lintong, China, Aufbau und Optimierung der Elektronenstrahlhärtung von Methacrylaten.  
12.02.96 - 31.12.00 Teilzeit-Anstellung (19.25h) als Diplom-Chemiker am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, Zentrallabor, Chinaprojekt: „Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi / VR China  
07.06.98 - Aktiven Senior bei der Akademischen Chemiker Verbindung, München

---

## Literatur

---

- 1 C. Herm, C. Thieme, E. Emmerling, Wu Yonqi, Zhou Tie, Zhang Zhijun, *The Ceramics Cultural Heritage* **1995**, 675 - 684.
- 2 U. Ring, H. Langhals, in: "Simulationsuntersuchung der Grundierung der Polychromie der Terrakottaarmee des Ersten Kaisers von China, Qin Shihuangdi" (Ed.: Museum der Terrakottaarmee des Ersten Kaisers von China, Qin Shihuangdi), *A Reserach in the studies of the Terracotta warriors in the Mausoleum of the Emperor Qin Shi-Huang*, 1. Aufl., Verlag für Volkserziehung der Provinz Shaanxi, Xi'an, **1996**, 1309.
- 3 N. Niimura, T. Miyakoshi, in: "Identification of oriental lacquer films using pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry" (Ed.: M. Kühenthal), *Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege: Ostasiatische und Europäische Lacktechniken*, in print (**2000**).
- 4 C. Thieme, *Jahresbericht 1993*, Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China, BMFT BAU 5028 A, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, **1993**.
- 5 H. Mommsen, *Archäometrie*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1986**, 79.
- 6 W. Noll, *Alte Keramiken und ihre Pigmente - Studien zu Material und Technologie*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele u. Obermiller, Stuttgart, **1991**.
- 7 Persönliche Kommunikation mit Herrn Li Shi, Dunhuang Universität, Promotion auf dem Thema: "Nachweis und Analyse von Aminosäuren und Proteinen durch HPLC als Bindemittel in den Dunhuang Wandmalereien".
- 8 L. Masschelein-Kleiner, *Ancient binding media, varnishes and adhesives*, ICCROM - International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property, Rom, **1995**.
- 9 Y. Zhongyi, in: "The costume colour of Qin Terracotta Warriors", *International Congress on the Polychromy of the Terrakotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang*, Xi'an, China, **22. - 28.03.1999**.
- 10 L. Shier, *Shang-Zhou shiqi de qiqi*, 24 - 31.
- 11 Das im Harz von Anacardiaceen enthaltene 5-Pentadeca-8(cis),11(cis),dienylresorcin ist eng verwandt mit dem im Qi-Lack vorkommenden Urushiol und wird auf Java als Vergiftungsmittel für Tiere benutzt. Der Tod tritt nach 1 - 2 Tagen auf. J. Falbe, M.

- Regitz, *Römpp Chemielexikon 10. Aufl. auf CD-ROM*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**, Cardol.
- 12 G. Dupuis, *Br. J. Dermatol.* **1979**, *101*, 617 - 624.
- 13 Mündliche Mitteilung Prof. Zhang Jizu, Direktor des Botanischen Gartens in Xi'an und chinesischer Lackexperte, Mai 1996.
- 14 O. v. Mänchen-Helfen, in: "Zur Geschichte der Lackkunst in China", *Wiener Beiträge zur Kunst- und Kulturgeschichte Asiens* **1937**, *XI*, 32 - 64.
- 15 Y. Du, R. Oshima, H. Iwatsuki, J. Kumanotani, *J. Chromatogr.* **1984**, *295*, 179.
- 16 persönliche Kommunikation mit Prof. Ju Kumanotani vom 05.07.1997.
- 17 J. Kumanotani, *Progress in Organic Coatings* **1995**, *26*, 163 - 195.
- 18 N. Umney, *Conservation News* **1987**, *32*, 23.
- 19 M. Webb, *Lacquer: Technology and Conservation*, 1. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, **2000**.
- 20 H. F. Jaeschke, in: *Polymers in Conservation* (Eds.: N.S. Allen, M. Edge, C. V. Horie), 1<sup>st</sup> ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**, 58.
- 21 W. Zhimin, Mantan gu qiqi de chuli, *Wenwu* **1959/57**, 45 - 47.
- 22 Kommunikation Prof. Ju Kumanotani vom 06.08.1997 an Herrn Dr. Herm (BLfD). Er berichtet, daß eine Elektronenstrahlen-Polymerisation von Urushi Rohlack nicht möglich war unter den Bedingungen bei denen kommerzielle Acryllacke ausgehärtet werden. Auch die Verwendung von höheren Energiedosen führte nicht zur Härtung.
- 23 W. A. Whitaker III, marketing manager for the polymer division of ICI Acrylics, Inc. (Memphis, TN), <http://www.devicelink.com/mpb/archive/96/01/001.html>, **06.11.1997**.
- 24 R. Schaudy, in: "Zur Problematik der festigenden Holzkonservierung", *Naturwissenschaften in der Kunst* (Ed. M. Schreiner), 1. Aufl., Böhlau Verlag, Wien, **1995**.
- 25 International Atomic Energy Agency (IAEA) Consultants Meeting on: The use of radiation for conservation of archaeological artefacts, Wien, **14. - 16.06.2000**.
- 26 R. Mehnert, Radiation Chemistry, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., **1993**, Vol A22, 481.
- 27 G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **1997**.

- 
- 28 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, Radiation Chemistry, table 1.
- 29 J. Pacansky, R. J. Waltman, *Journal of Radiation Curing* **1988**, *10*, 12 - 25.
- 30 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, Hydrogen, 4.4.1 Thermolytic and Radiolytic Processes.
- 31 A. Chapiro, *Radiat. Phys. Chem.* **1979**, *14*, 101.
- 32 *Encyclopedia of Chemical Technology* (Ed.: Kirk-Othmer), 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York, **1978 - 1984**, *15*, 346 - 376.
- 33 J. W. Nemeec, W. Bauer, Jr., in: "Acrylic and Methacrylic Acid Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., J. Wiley and Sons, New York, **1985**, vol. 1, 211 - 234.
- 34 W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder, U. S. *US 4147718*, **1979**, Röhm, Deutschland, [*Chem. Abstr.* **1979**, *91*, 38932x].
- 35 S. Besecke, G. Schroeder, H. Siegert, *DE-OS 3213395*, **1983**, U. S. *US 4452999*, **1984**, Röhm, Deutschland, [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 34163d].
- 36 M. Murayama, K. Abe, *DE-OS 2027444*, **1970**, Japan Gas-Chemical, Japan, [*Chem. Abstr.* **1971**, *74*, 63938k].
- 37 Y. Tanizaki, Y. Kubo, *JP 7251328*, **1972**, Japan Oil and Fats, Japan, [*Chem. Abstr.* **1973**, *79*, 19377f].
- 38 U. S. *US 2129722*, **1934**, Du Pont De Nemours & Co., Frankreich.
- 39 L. P. Raskina, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1968**, *41*, 1470-1474.
- 40 B. I. Charelshvili, L. V. Vladimirov, R. P. Tiger, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, *54*, 610-614.
- 41 O. G. Lewis, *Physical Constants of Linear Homopolymers*, Springer Verlag, Berlin, **1968**.
- 42 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1998** Electronic Release, Textile Auxiliaries, Table 48.
- 43 HyperChem(TM), Hypercube Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- 44 B. Magny, H. Cavalié, *Proceedings of the Conference RadTech Europe99*, Vincentz Verlag, Hannover, **1999**, 71 - 76.

- 
- 45 A. R. Khare, N. A. Peppas, *Polymer* **1993**, *34*, 4736.
- 46 J. A. Bouwstra, *Thermochimica Acta* **1995**, *248*, 319 - 327.
- 47 Beilstein Commander 4.0, online-Chemiedatenbank, Beilstein Chemiedaten und Software GmbH.
- 48 *Storage and Handling of Acrylic and Methacrylic Esters and Acids*, Bulletin 84C7, Rohm and Haas Co., Philadelphia, **1987**.
- 49 D. Burgess, in: *Chemical Science and Conservation* (Ed.: J. J. Thompson), Macmillan Education LTD, London, **1990**, 67.
- 50 N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, *37*, 199 - 209.
- 51 F. R. di Brozolo, Laser Ionization Mass Spectrometry, in: *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films* (Ed.: C.R. Brundle), Butterworth - Heinemann, Boston, **1992**.
- 52 R. D. Beck, P. Weis, J. Rockenberger, M. Kappes, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3990 - 3999.
- 53 R.C. Beavis, B. T. Chait, *Chem. Phys. Letters* **1991**, *181*, 479 - 484.
- 54 R. E. Johnson, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1994**, *139*, 25 - 38.
- 55 M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *78*, 53 - 68.
- 56 F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193A - 1203A.
- 57 R. J. Cotter, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1589A - 1605A.
- 58 C. R. Beavis, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 864.
- 59 A. Vertes, G. Irinyi, R. Gijbels, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2389.
- 60 I. Rogner, P. Birkett, E. E. B. Campbell, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *156*, 103 - 108.
- 61 Wiley, McLaren, *The Review of Scientific Instruments* **1995**, *26*, 1150 - 1157.

- 
- 62 C. Thieme, *Jahresbericht 1996*, Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China, BMFT BAU 5028 A, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, **1996**.
- 63 E. King, in: *Library Conservation News*, The British Library, London, **1986**, 12.
- 64 Huber & Suhner AG, Pfäffikom, Switzerland, in: "Possibilities and limits of electron beam cross-linking of wire, cable and tubing", *Electron Beam Workshop at RadTech Europe 1999 conference*, Berlin, **08. - 10.11.1999**.
- 65 J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg Verlag, Braunschweig / Wiesbaden, **1997**, 85 - 86.
- 66 ELV-2, 20 kW, 635 000 US\$, State Scientific Center of the Russian Federation, Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia.
- 67 H. Dorschner, U. Lappan, K. Lunkwitz, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1998**, 139, 495 - 501.
- 68 A. K. Davies, in: "Experimental Techniques to Monitor the Degree of Cure in Radiation-cured Coatings", *Radiation Curing of Polymers II* (Ed.: D. R. Randell), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, 379 - 399.
- 69 J. K. Sears, J. R. Darby, *The Technology of Plasticizers*, Wiley and Sons, New York, **1982**.
- 70 G. Widmann, R. Riesen, *Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden*, 2. Aufl., Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, **1987**.
- 71 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, polymethacrylates, 2. properties.
- 72 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, paints and coatings, 2.5. acrylic coatings.
- 73 C. G. de Koster, M. C. Duursma, G. J. van Rooij, R. M. A. Heeren, J. J. Boon, *Rapid communications in mass spectrometry* **1995**, 9, 957 - 962.
- 74 C. Krebs, K. W. Leu, *Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit*, Carl Hanser Verlag, München, **1999**.
- 75 G. Scott, *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, **1965**.
- 76 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, plastics: properties and testing, 2.7.3. Effects of Heat, Light, and Weathering.

- 
- 77 Professor John Leach, Research Co-ordinator, Manchester Metropolitan University, Department of Chemistry, [http://www.mmu.ac.uk/Prospectus/Faculties/Science\\_Eng/Chem/Research/Contents.htm](http://www.mmu.ac.uk/Prospectus/Faculties/Science_Eng/Chem/Research/Contents.htm), **06.11.1997**.
- 78 R.D. Deanin, *Polymer structure, properties and applications*, Cahners Books, Boston, **1972**, 440.
- 79 ISO 5611 Plastics - Determination of the effects of exposure to damp heat, water spray and salt mist. ISO R62 Plastics - Determination of water absorption. DIN 53495 Prüfung von Kunststoffen, Bestimmung der Wasseraufnahme nach Lagerung in kaltem Wasser. DIN 53473 Prüfung von Kunststoffen, Bestimmung der Wasseraufnahme nach Lagerung in feuchter Luft. ISO/DIS 175 Plastics - Determination of the effects of liquid chemicals, including water.
- 80 Methode OECD 301D, Closed Bottle Test, leicht abbaubar. In 28 Tagen erfolgte ein Abbau von 84 %.
- 81 Information von Dr. Peter Quis, Leiter der Abteilung Forschung und Entwicklung der Firma Röhm, zuständig für Reaktionsharze wie Plex 6803-1.
- 82 D. C. McHerron, G. L. Wilkes, *Polymer* **1993**, *34*, 915 - 924.
- 83 Persönliche Kommunikation mit Diplom-Chemiker Dr. Werner Karmann. Verantwortlich für Elektronenstrahl-Härtung in der Forschung und Entwicklung der Firma TESA, die ihre Klebprodukte grundsätzlich durch Elektronenstrahlhärtung herstellt.
- 84 N. Stolow, *Conservation and Exhibitions*, Butterworths, London, **1987**.
- 85 M. Serra, *Quaderno de la Ricerca Scientifica* **1972**, *81*, 50.
- 86 V. Barcellona, G. Magaudda, P. Rossi-Doria Rota, *Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte*, Roma - Venezia, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, **1976**, 603.
- 87 *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. ed, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**, *Blei Teil C - Lieferung 2*, 699ff.
- 88 A. Geuther, *Liebigs Ann. Chem.* **1883**, *219*, 59.
- 89 J. Heintze, H. Fischbach, *Z. Physik* **1957**, *147*, 277 - 281.
- 90 *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. ed, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**, *Blei Teil A3 Vorkommen*, 80.

- 
- 91 Gao Hanyu, in: "Antique textiles in China - patterns and colours", *International Congress on the Polychromy of the Terrakotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang*, Xi'an, China, **22. - 28.03.1999**.
- 92 Persönliche Mitteilung von Ian Godfrey, Western Australia Maritime Museum, Fremantle.
- 93 *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, **1999** Electronic Release, plastics: properties and testing, 2.7.4. Effect of High-Energy Radiation.
- 94 R. Jones, C. Wykes, *Holographic and Speckle Interferometry*, Cambridge University Press, **1983**.
- 95 ISTR A Version 2.01, Firma Dr. Ettemeyer, Neu-Ulm.
- 96 S. Wülfert, *Der Blick ins Bild - Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten*, Ravensburger Buchverlag, Ravensburg, **1999**.
- 97 L. Belyakova, *Mikrobiologiya* **1960**, 29, 762.
- 98 M. Bonetti, *Studies in Conservation* **1979**, 24, 59.
- 99 J. Needham, *Science and Civilisation in China*, Cambridge University Press, Cambridge, **1954-1999**.
- 100 persönliche Mitteilung durch Prof. Hans van Ess, Institut für Ostasienkunde, Ludwig-Maximilians-Universität.
- 101 W. Kratzert, R. Peichert, *Farbstoffe*, Quelle und Meyer, Heidelberg, **1981**.
- 102 H. Schmidt, in: "Indigo - 100 Jahre industrielle Synthese", *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 3, 121 - 128.
- 103 P. Rys, H. Zollinger, *Leitfaden der Farbstoffchemie*, 1. Aufl., Verlag VCH, Weinheim, **1970**.
- 104 H. Güsten, *Chem. Commun.* **1969**, 133 - 134.
- 105 K. Fries, A. Hasselbach, *Ann. Chem.* **1925**, 442, 254 - 257.
- 106 B. Wagner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München **1991-1995**.
- 107 P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 772 - 777.
- 108 R. Stoermer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 199 - 202.

- 
- 109 P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1944**, *11*, 82 - 89.
- 110 H. Langhals, B. Wagner, K. Polborn, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1961 - 1964.
- 111 K. Fries, A. Hasselbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *442*, 124-128.
- 112 H. Pandraud, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 1131-1139.
- 113 J. Rapp, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1984-1988**.
- 114 H. Maki, *E.P.A. 0287277*, **1988**, Sumitomo Chemical Company, Japan.
- 115 R. G. Smith, A. Vanterpool, H. J. Kulak, *Can. J. Chem.* **1968**, *47*, 2015- 2017.
- 116 E. Langhals, H. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 859-862.
- 117 D. Villemin, M. Hammadi, *Synth. Commun.* **1996**, *23*, 4337 - 4341.
- 118 G. Nagy, *Synth. Commun.* **1997**, *21*, 3729 - 3736.
- 119 D. L. Pole, J. Warkentin, *Can. J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4065 - 4067.
- 120 P. de March, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4952.
- 121 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Wiley Interscience, New York, **1992**, 24.
- 122 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Wiley Interscience, New York, **1992**, 197 - 201.
- 123 D. C. Schroeder, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 586 - 591.
- 124 H. J. Quadbeck-Seeger, H. Hoch, *DE 2426186*, **1975**, BASF AG, Deutschland, [*Chem. Abstr.* **1975**, *84*, 89816].
- 125 W. Mueller, *DE 2402695*, **1975**, Hoechst AG, Deutschland, [*Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 73888].
- 126 F. Effenberger, G. Prossel, E. Auer, P. Fischer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1456 - 1460.