

Dissertation Dipl. Ing. Paul Gauss

Prüfer: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Gärtner

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Robert Liska

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Herbert Hutter

Advanced additives for radical photopolymerization

Photopolymerisation von (Meth)acrylat basierenden Harzen findet weltweit breite Anwendung im Bereich von dekorativen Beschichtungen und als Schutzschicht. Die schnelle und energieeffiziente Härtung von Formulierungen macht diese Technologie besonders attraktiv. Üblicherweise bestehen die verwendeten Photoinitiatoren aus aromatischen Ketonen mit einem Benzoylchromophor als zentraler funktioneller Gruppe. Die mittlerweile überall nachweisbaren aromatischen Überreste aus Initiatoren und deren Photoprodukten werden zunehmend als Gesundheitsgefahr wahrgenommen. Daher beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung neuer radikalischer Photoinitiatoren die ohne aromatische Substituenten auskommen.

Dazu wurden verschiedene aliphatische α -Ketoester ausgesucht und hergestellt. Einfache Ketoester wie Ethylpyruvat und zunehmend β -methylierte Oxobutanoate waren in der Lage sich mit klassischen Typ II Industrieinitiatoren zu messen oder diese sogar zu übertreffen. Die Reaktivität konnte zusätzlich durch Zugabe von aminischen Cointiatoren verbessert werden, allerdings zeigten die meisten Ketoester eine schlechte Lagerstabilität in zu basischen aliphatischen Aminen.

Zyklisierung der Ketoester sorgte für eine hohe Photoreaktivität auch im sichtbaren Bereich. Hier konnte der zyklische Ketoester DDFD sogar den Standard Thioxanthon Typ II Initiator ITX unter Bestrahlung bei 400 nm in den Schatten stellen. Ethylpyruvat und der zyklische Ketoester DDFD waren außerdem gut wasserlöslich und konnten erfolgreich zur Herstellung von Hydrogelen verwendet werden. Zudem zeigen die Initiatoren eine ausgezeichnete Biokompatibilität. Bei der UV-Alterung zeigte sich zusätzlich eine besonders hohe Farbbeständigkeit der mit Ketoestern gehärteten Proben. Damit wurde eine neue Klasse an ungefährlichen aliphatischen Photoinitiatoren gefunden die übliche aromatische Initiatoren in der Industrie ablösen könnten.

Um die Materialeigenschaften von spröden Photopolymeren zu verbessern wurde versucht neue Kettentransferreagenzien (CTA) basierend auf Additions Fragmentierungs Kettentransfer (AFCT) und Wassertsoffabstraktions Fragmentierungs Kettentransfer (HAFCT) zu finden.

Die neue Klasse an HAFCT CTAs basierend auf Dimethoxycyclohexadienen stellte sich vor allem synthetisch als herausfordernd da. Eine stabile Substanz t-Butyldimethylsilylcyclohexadien SiDCH konnte isoliert werden und in difunktionellen Methacrylaten wurde das Konzept des Wassertsoffabstraktions Fragmentierungs Kettentransfer erfolgreich bestätigt.