

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben 16418 BR/1

***Erweiterte Funktionalität und höhere Performance von photochromen Textilien unter
Nutzung der Chemilumineszenz-Analytik***

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2010 – 30.11.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Forschungskuratorium Textil e.V.

Rudolstadt, 13.02.2013

Ort, Datum

Dr. Ralf Bauer

Geschäftsführender Direktor
an der Forschungsstelle

Monika Nicolai

Projektleiter

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Aufgabenstellung:

Photochrome Effekte in Polymeren - wiederholbare Farbwechsel nach Einfall von kurzwelligem Licht - bieten ein beträchtliches Potential, die Funktionalität eines Produkts zu bereichern. Gerade in der Textilindustrie besteht ein reges Interesse an diesen Materialien. Allerdings altert diese Funktionalität relativ schnell (Fatigue). Außerdem hängt der Farbumschlags in vielfältiger Weise von der unmittelbaren Mikro-Umgebung in der Matrix ab. Zielstellung im Projekt war, diese Zusammenhänge für textile wichtige Polymere zu untersuchen und das Fatigue-Verhalten durch werkstoffliche Modifizierung mittels geeigneter Stabilisatoren zu verbessern.

Erzielte Ergebnisse:

Im Projekt wurden zwei Prozesse betrachtet, photochrome Pigmente einzubringen - das Compoundieren/Einspinnen und das Foulardieren/Beschichten. Über beide Verfahren kann man Faserstoffe funktionalisieren und stabilisieren:

- Unter den für textile Anwendungen interessanten Polymeren lassen sich mittels Spinnfärbung nur Polypropylen und niedrig schmelzendes Polyamid photochrom ausrüsten, durch Foulardieren oder Beschichtung gelingt dies auch bei Polyester und Standard-Polyamid.
- Bei beiden Prozessen reichen Pigmentkonzentrationen $< 0,1$ % für intensive Photochromieeffekte aus.
- Ein als Bindemittel für das photochrome Pigment eingesetztes neues Beschichtungsprodukt vom Core-Shell-Typ ergab sehr gute photochrome Effekte.
- Die Fasermatrix hat nicht nur bei der Spinnfärbung, sondern auch beim Foulardieren einen großen Einfluss: die Photochromie ist bei PP immer deutlich höher als etwa bei PES
- Stabilisierende Agenzien lassen sich Eincompoundieren oder beim Foulardieren/Beschichten in der Binderflotte zusammen mit dem Pigment auftragen.
- Ausgewählte HALS-Produkte, aber auch einige UV-Absorber verbessern die Lebensdauer des photochromen Effektes bei mittlerer UV-Belastung um 100 bis 170 %.
- Kombiniert man wirksame Stabilisatoren mit einem geeigneten Top Coat, so lässt sich die Lebensdauer des Farbumschlags noch weiter steigern.

Anwendung:

Diese Erkenntnisse tragen dazu bei, die Beständigkeit photochromer Textilien an die der „normalen“ Färbungen anzunähern. Eine sehr wichtige Anwendung ist der technische Sonnenschutz mit selbsttätiger Verdunkelungsfunktion; solche Systeme bieten neben dem Lichtschutz auch ein beträchtliches Potential, Energie beim Klimatisieren von Räumen einzusparen.

Weitere innovative Produkte mit hoher Wertschöpfung sind photochrome Filter, die die Intensität und spektrale Verteilung der einfallenden Strahlung regulieren, etwa für funktionale textile Abdeckungen bei der Anzucht UV-empfindlicher Pflanzen oder zum Schutz von lichtempfindlichen Produkten (z.B. kulturgeschichtlich wertvolle Exponate).

Das Projektziel wurde erreicht.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1.	Ziel der Arbeiten.....	1
1.1.	Anlass für den Forschungsantrag.....	1
1.2.	Aufgabenstellung.....	1
2.	Kurzer Überblick zum Stand der Technik.....	2
2.1.	Photochrome Farbstoffe.....	2
2.2.	Stabilisatoren und Photochromie.....	3
2.2.1.	Allgemeines zur Funktionsweise von Stabilisatoren.....	3
2.2.2.	Photochromes Fatigue der funktionalisierten Polymere.....	4
2.2.3.	Photochromes Fatigue und Stabilisatoren.....	5
2.3.	Chemilumineszenz-Analytik.....	6
3.	Experimentelles.....	7
3.1.	Verwendete Materialien.....	7
3.2.	Extrusion von Folien.....	10
3.2.1.	Vorbereitung der Granulate.....	10
3.2.2.	Extrusion der Batches / Folien.....	10
3.3.	Beschichtungsprozesse.....	10
3.4.	Herstellung von Filamentgarn.....	11
3.5.	Bewertung der Photochromie.....	11
3.6.	Bewertung des Fatigue der photochromen Proben.....	12
3.7.	Messungen der Chemilumineszenz.....	12
4.	Ergebnisse zum Compoundieren / Einspinnen photochromer Pigmente.....	13
4.1.	Ablauf der Untersuchungen.....	13
4.2.	Photochrome Polymere ohne weitere Zusätze.....	13
4.2.1.	Matrix Polypropylen (Messungen an Folien).....	13
4.2.2.	Matrix Polyamid (Messungen an Folien).....	20
4.2.3.	Matrix Polyester (Messungen an Folien).....	22
4.2.4.	Photochrome Cellulose.....	24
4.3.	Photochrome Polymere mit Stabilisatoren.....	25
4.3.1.	Matrix Polypropylen mit Stabilisatoren.....	25
4.3.2.	Matrix Polyamid 12 mit Stabilisatoren.....	32
4.3.3.	Matrix Polyamid 12 mit Basisfärbungen.....	36
5.	Applikation photochromer Pigmente mittels Bindemitteln.....	37
5.1.	Hintergrund.....	37
5.2.	Herstellung der beschichteten Gewebe.....	37
5.3.	Einfluss der Binder auf die Photochromie der beschichteten Gewebe.....	39
5.4.	Einfluss der Faserstoffe auf die Photochromie der beschichteten Gewebe.....	40
5.5.	Nass-Permanenz der photochromen Beschichtung.....	42
5.6.	Löseversuche von photochromen Pigmenten.....	43
5.7.	Einfluss von Flottenaufnahme, Pigment- und Binderkonzentration.....	44
5.8.	Verbesserung Fatigue durch Stabilisierung.....	47
5.9.	Lacke zur Verbesserung des Fatigue.....	52

6.	Chemilumineszenz-Messungen an photochromen Proben.....	55
7.	Zusammenfassung.....	57
8.	Vergleich der ursprünglichen Zielstellung mit den Ergebnissen.....	60
9.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	61
10.	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher sowie innovativer Nutzen und industrielle Anwendungsmöglichkeiten für KMU.....	61
11.	Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen.....	63
12.	Angaben über gewerbliche Schutzrechte.....	63
13.	Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzepts.....	63
14.	Danksagung.....	65
15.	Literaturverzeichnis.....	66

1. Ziel der Arbeiten

1.1. Anlass für den Forschungsantrag

Photochrome Effekte in Polymeren - wiederholbare Farbwechsel nach Einfall von kurzwelligem Licht - bieten ein beträchtliches Potential, die Funktionalität eines Produkts zu bereichern: Man kann über eine Farbgebung, die auf Licht definiert und reversibel anspricht, ohne weitere aufwendige apparative Peripherie und ohne sensible Elektronik schnell und sicher Informationen zu Veränderungen in der Umgebung, ggf. auch im Gebrauchsverhalten der Artikel, selbst gewinnen. Gerade auch in der Textilindustrie gibt es ein reges Interesse an diesen Materialien [1-9].

In den letzten Jahrzehnten wurde eine große Anzahl organischer photochromer Verbindungen entdeckt bzw. gezielt synthetisiert; ständig kommen neue Substanzen hinzu [9-17]. Die wichtigsten Anwendungen dafür sind derzeit selbst verdunkelnde Kunststoffe, insbesondere für Brillen oder für modische Accessoires. Damit ist das innovative Potential dieser Substanzen aber längst nicht erschöpft, was sich in einer Vielzahl von Entwicklungen widerspiegelt, insbesondere auch als photochrome Polymere. Hervorgehoben seien hier Arbeiten aus der Kommunikations- und Informationstechnik für molekulare Schalter und Speichermaterialien oder aus der medizinischen Forschung bei der Entwicklung photoschaltbarer Biomaterialien [18-33].

Bei photochrom funktionalisierten Polymeren gibt es jedoch zwei Besonderheiten:

1. Die eigentliche photochrome Umsetzung ist mehr oder weniger von Nebenreaktionen begleitet. Dies führt zu einer kontinuierlichen Abschwächung des Farbumschlags (Fatigue).
2. Sowohl der reversible Farbwechsel selbst als auch das Abklingen der Photochromie durch Alterung wird in starkem Maße von der polymeren Matrix beeinflusst. Somit reagieren photochrome Verbindungen empfindlich auf ihre unmittelbare Mikro-Umgebung, auf die strukturelle Konstitution der polymeren Matrix, auf die Präsenz von Abbauprodukten sowie von zugesetzten oder von außen eingedrungenen Stoffen [9-14].

Während sich die anderen Phänomene durch geschickte Auswahl von Farbstoff, Polymer und Herstellungsverfahren weitgehend beherrschen lassen sollten, behindert die rasche Alterung des photochromen Farbumschlags jegliche Entwicklung neuer photochromer Produkte.

1.2. Aufgabenstellung

Vor diesem Hintergrund standen im Projekt die Ziele,

- die Beziehungen zwischen photochromem Pigment und den in der Textilindustrie wichtigen Polymeren und Prozessen darzustellen, vor allem aber
- die Permanenz photochromer Färbungen durch eine werkstoffliche Stabilisierung zu erhöhen.

Ansätze dafür waren

- die Verwendung unterschiedlicher Gruppen moderner organischer photochromer Pigmente und
- der Einsatz von geeigneten Stabilisatoren.

Neben der anwendungstechnischen Charakterisierung der entwickelten photochromen Polymere wurde auch versucht, die Effekte über die Chemilumineszenz-Analytik (CL) zu bewerten und so möglicherweise neue Zusammenhänge zu erkennen: Die hohe Empfindlichkeit der CL erlaubt, photooxidative oder thermische Einflüsse auf molekularer Ebene zu detektieren, lange bevor etablierte makroskopische Tests ansprechen.

2. Kurzer Überblick zum Stand der Technik

2.1. Photochrome Farbstoffe

Die (derzeit praktisch) wichtigsten Strukturen photochromer Farbstoffe sind die Benzo- und Naphthopyrane (Chromene) sowie die Naphthoxazine. Sie zeichnen sich durch eine relativ hohe Lebensdauer der photochromen Reaktion aus [14]. Allerdings liegen zu diesen Produkten relativ wenige veröffentlichte wissenschaftliche Untersuchungen vor - sicher eben wegen des kommerziellen Interesses und entsprechender Schutzrechte.

Die Grundstruktur dieser Farbstoffe zeigt Abb. 4; Abb. 1 deutet die typischen photochemischen Umsetzungen beispielhaft an: Nach UV-Anregung wird bei den Naphthoxazinen eine Spirobindung, bei den Naphthopyranen eine C-O-Bindung gebrochen [14,34-36].

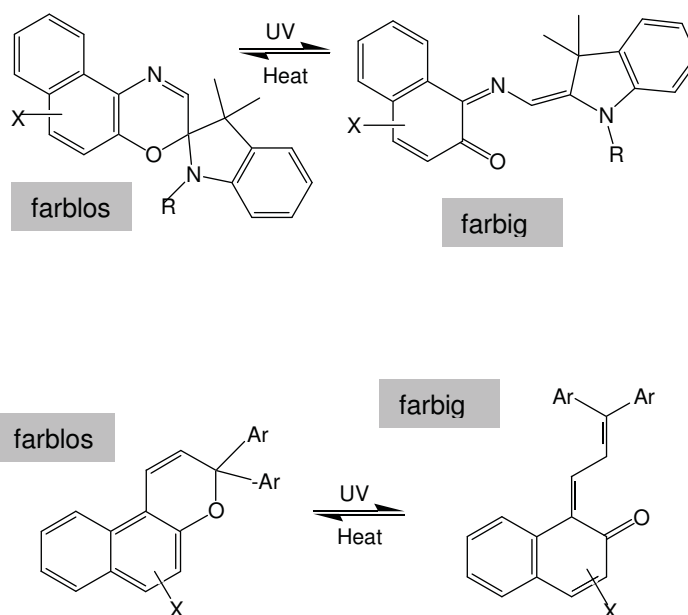


Abb. 1
Schematische Darstellung der photochromen Reaktion von Naphthoxazinen (oben) und Naphthopyranen (unten) [14]

Da sich farbige und farblose Form in ihrer Polarität und auch in ihrer Struktur signifikant unterscheiden, überrascht nicht, dass die Mikroumgebung der Farbstoffe deren photochrome Funktionalität beeinflusst [37-39]. Dieser allgemeine Matrixeffekt ist gerade auch für polymere Systeme auffällig:

- Der farblose Zustand des Farbstoffs ist nicht eben – bei den Produkten entsprechend Abb. 1 bzw. 4 und auch bei anderen photochromen Spiro-Verbindungen, etwa bei Indolinospirooxazinen; immer sind Molekülteile über ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom verbunden. Beim primären Prozess der Ringöffnung

spaltet sich nach Anregung mit UV-Licht die Bindung zwischen dem jeweiligen C-Atom und dem benachbarten (C- oder O-)Atom; dabei bildet sich ein nicht-planares Intermediat [40] (Abb. 1). Das farbige Merocyanin selbst dürfte weitgehend planar sein.

Im Vergleich zu „normalen“ Farbstoffen läuft also bei der photochromen Reaktion ein reversibler struktureller Wechsel mit enormem Raumbedarf ab, daher gibt es eine Beziehung zwischen der Kristallinität und dem photochromen Verhalten [14,41-43]. Die Beziehung zur Umgebung in der polymeren Matrix kann man sich (vereinfacht) mit der Theorie des freien Volumens erklären [44-46].

- Weiterhin unterscheiden sich farblose und farbige Zustände in der internen Ladungsverteilung. Entsprechend begünstigen unpolare Polymere wie Polypropylen eher den unpolaren (farblosen) Zustand des Farbstoffs, polymere Matrices wie Polyamid oder Polyester eher die polarisiertere Form (i.a. den farbigen Zustand); dies schlägt sich in der Eigenfärbung des unbelichteten Kunststoffes nieder [1,4,25,41-43,47-55].

2.2. Stabilisatoren und Photochromie

2.2.1. Allgemeines zur Funktionsweise von Stabilisatoren

Schädigungen des Polymers treten schon bei dessen Verarbeitung, vor allem aber im Gebrauch ein, verursacht durch Wärme, Licht, Sauerstoff und Wasser bzw. deren Kombinationen.

Die wichtigsten Reaktionen sind Oxidation und Photooxidation. Hier beobachtet man

- zunächst eine **Induktionsperiode**, in der sich die Eigenschaften nur wenig ändern; ggf. vorhandener Stabilisator wird verbraucht, die Konzentration der Oxidationsprodukte wächst nur langsam,
- dann die **Degradationsperiode**, bei der ein schneller Umsatz mit Sauerstoff erfolgt; die Konzentration an Oxidationsprodukten steigt rasch an und die werkstofflichen Eigenschaften verändern sich negativ.

Häufig, insbesondere bei Polymeren mit polaren Gruppen, spielt außerdem die Hydrolyse eine wichtige Rolle [56-60].

So lange Kunststoffe im technischen Maßstab produziert und angewendet werden, laufen auch Untersuchungen zu deren Alterung und zu Agenzien, mit denen man den Abbau verlangsamen kann. Einen groben Überblick gibt Tabelle 1 [56-64]:

Bei den Polyolefinen - und bei anderen Kunststoffen hinsichtlich der aliphatischen Kettensegmente – versucht man mittels Stabilisatoren, ein quasi dynamisches Gleichgewicht zwischen Radikalbildung und Radikalvernichtung zu installieren. Die unterschiedlichen strukturellen Gruppen haben verschiedene Angriffspunkte in diesem Geschehen (Abb. 2).

Tabelle 1 Vereinfachte Zusammenstellung zu wichtigen Stabilisatorgruppen

Stabilisator-gruppe	Hintergrund - Funktion	strukturelle Gruppen
Vor-stabilisierung	Schutz vor oxidativer Schädigung bei Herstellung und Lagerung	wurden im Projekt nicht berücksichtigt
Verarbeitungs-stabilisatoren	schützen das Polymer beim thermischen Umformen; wirken meist erst bei Verarbeitungstemperatur	phenolische Antioxidantien aminische Antioxidantien Phosphite / Phosphonite Hydroxylamine / Nitrone Thioether / Lactone
Wärme-stabilisierung	Schutz im Langzeitgebrauch	phenolische / aminische Antioxidantien aminische Antioxidantien Thioether Phenole Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)
Licht-stabilisierung	Schutz gegen photooxidative Schädigung	UV-Absorber (Benzophenone, Benzotriazole, Hydroxyphenyltriazine) Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)

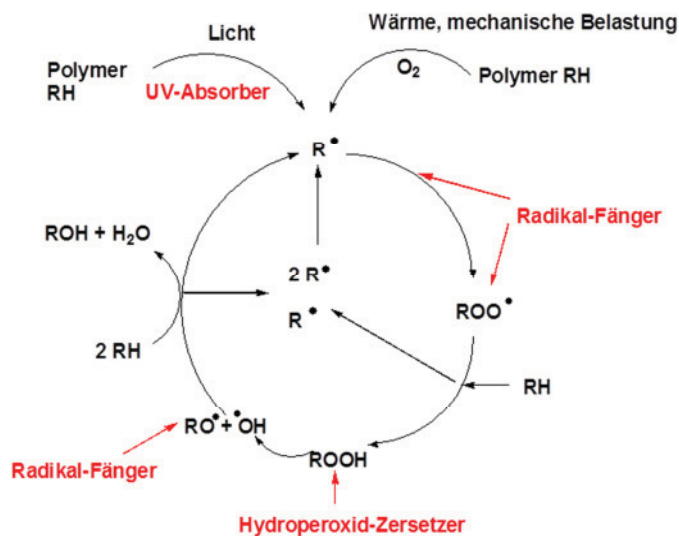


Abb. 2
Schematische Darstellung der Angriffspunkte der unterschiedlichen Gruppen von Stabilisatoren am alternden Kunststoff [63]

2.2.2. Photochromes Fatigue der funktionalisierten Polymere

Wie bereits angedeutet, wird die direkte photochrome Umsetzung mehr oder weniger von Nebenreaktionen begleitet. Solche Prozesse schwächen die coloristische Intensität des Farbwechsels ab; man bezeichnet dieses Phänomen als Fatigue.

Auch hinsichtlich des photochromen Fatigues sind die wichtigsten Reaktionen Oxidation und Photooxidation. Insbesondere zu Spiropyranen/Spirooxazinen liegen

eine Vielzahl von Untersuchungen vor, die zeigen, dass man beim Fatigue eine Kombination aus Photoabbau und thermischen Abbau in Erwägung ziehen muss:

Hinsichtlich Photoabbau demonstrierten verschiedene Arbeiten den schädigenden Einfluß von Sauerstoff, insbesondere im Singulettzustand [65], der mit der offenen Merocyanin-Form des Farbstoffs reagieren kann [66], und analysierten die aufgetretenen Spaltprodukte [67].

Zur thermischen Degradation konnte gezeigt werden, dass die Dunkelreaktion zu den gleichen Oxidations-Zwischenstufen führt wie beim Photoabbau [68] - immer spielen Radikale bei den Abbauvorgängen eine wichtige Rolle, und beide Formen der photochromen Umwandlung können mit freien Radikalen reagieren.

Überdies nehmen die Biradikale auch direkt H-Atome auf oder reagieren mit anderen Radikalen, wodurch ein Abbau ohne Oxidation auftritt [68,69]. Daneben sei auf den Überblick in [70] verwiesen - der Autor betrachtet ausführlich die beiden konkurrierenden Prozesse Photooxydation und Photodegradation beim Fatigue eines photochromen Moleküls.

Wenngleich bei den hier im Mittelpunkt stehenden Naphthopyranen und Naphthoxazinen andere Strukturen zugrunde liegen und eher zwitterionische Intermediate auftreten (Abb. 1), so dürften bei deren Nebenreaktionen doch ebenfalls radikalische Spaltprodukte eine wichtige Rolle spielen.

2.2.3. Photochromes Fatigue und Stabilisatoren

Der Bezug zwischen Stabilisierung der polymeren Matrix und photochromer Dotierung liegt auf der Hand – die zentrale Aufgabe bei der Entwicklung photochromer Systeme ist die Verlängerung der Lebensdauer, also die Erhöhung der Anzahl der reversiblen Farbumschläge. Alterungsschutzmittel (für den Kunststoff) sollten hierbei nützlich sein.

Zwar sind über strukturelle Modifizierungen der Farbstoffe in den letzten Jahrzehnten schon gewaltige Verbesserungen erreicht worden, z.B. indem der Charakter der photochromen Bindungsspaltung von einer Homolyse zu einer Heterolyse verschoben wurde. Für die Praxis reicht dies jedoch oft nicht aus. Außerdem beeinflussen die Substituenten des Farbstoffgerüsts die Verfärbung und den Photoabbau in gegensätzlicher Weise, was der Stabilisierung durch strukturelle Eingriffe eine gewisse natürliche Grenze setzt. Dennoch ist gerade dieses Gebiet von einer ganz besonderen Dynamik geprägt [14,70].

Stabilisatoren sollten genau dann positive Effekte bringen, wenn sie in der Lage sind, mit photolytisch oder thermisch erzeugten Spaltprodukten zu reagieren. Dazu gab es bereits eine ganze Reihe von Untersuchungen. So wurden vor allem Produkte, die Singulett-Sauerstoff und Radikale abfangen, diskutiert (Organo-Nickelkomplexe, sterisch gehinderte Phenole und HALS-Verbindungen [4,7,14,43,55,70-74]). Offensichtlich ist es möglich, dass einige Stabilisatoren den Mechanismus des photochromen Fatigue beeinflussen.

Daneben sei auch auf den meist weniger beachteten Einfluss aus der Verarbeitung von photochromen Kunststoffen hingewiesen, wichtig vor allem im thermoplastischen Bereich: Zum einen schädigen harte Prozessbedingungen den Kunststoff [75-77], zum

anderen auch den photochromen Farbstoff [7,14,41-43]; auch hier wäre der Effekt von Stabilisatoren zu überprüfen.

Auf Basis dieser Informationen und Überlegungen wurde ein breites Spektrum von Alterungsschutzmitteln beschafft und – nach Überführung in die entsprechenden Batches – in unterschiedlichen polymeren Systemen getestet (Tabelle 4 in Abschnitt 2.1.).

2.3. Chemilumineszenz-Analytik

Das Phänomen der Chemilumineszenz (CL) beruht darauf, dass ein Molekül, das durch chemische Vorgänge einen angeregten elektronischen Zustand erreicht hat, die aufgenommene Energie in Form von Strahlung abgibt [78,79].

Wie bereits angerissen, ist die Alterung von organischen Polymeren meist mit Oxydationsprozessen verbunden. Hier überschneiden sich nun CL und Alterung: Auto-Oxydationsvorgänge von Kohlenstoff-Ketten verlaufen über Radikale und sind eine seit langem bekannte Quelle von CL-Erscheinungen [80]. Dabei wird - neben anderen denkbaren Mechanismen [81] - vor allem die Kopplung von zwei Alkylperoxy-Radikalen [82,83] diskutiert.

Messtechnisch läuft die CL-Prüfung so ab: Das Polymer wird in einem Stickstoff-Strom auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und dann einer Sauerstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Auf Grund der Präsenz von Radikalen beginnt die Probe nach einer bestimmten Zeit Licht zu emittieren, das ein hochempfindlicher Sensor registriert. Diese Zeit wird - in Anlehnung an vergleichbare DSC-Messungen - „Oxidation Induction Time“ OIT genannt. Die Dauer zwischen dem Umschalten auf Sauerstoff und dem starken Anstieg der CL hängt von den Besonderheiten des Polymers ab; ist es nicht gealtert oder sind Antioxidantien zugegen, so dauert es länger als im jeweils anderen Fall (Abb. 3).

Damit kann man

- entweder die thermooxidative Sensibilität der Probe direkt bewerten, also den Ausgangszustand,
- oder im Anschluss an eine konventionelle Alterung der Probe (Bewitterung, dynamische Tests o.ä.) den Zustand des Materials nach der Exposition beschreiben.

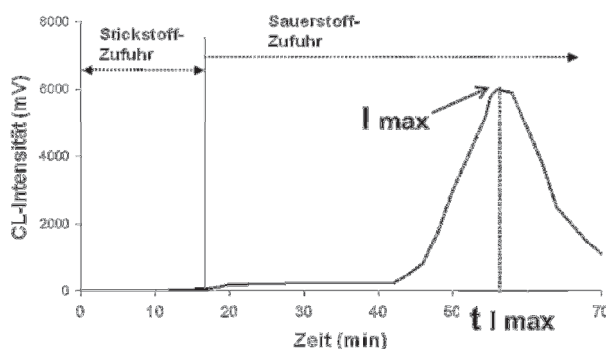


Abb. 3
Typische Meßkurve – CL-
Intensität in Abhängigkeit der
Testdauer bei einem Polymer

Zusammenfassend bleibt festzuhalten: Bei der Alterung von Polymeren, insbesondere von Polyolefinen, entstehen Radikale, und CL-Messungen werden möglich. Aber auch beim photochromen Fatigue spielen, wie oben angedeutet, radikalische Prozesse eine wichtige Rolle. Überdies bestehen Wechselwirkungen zwischen der Polymeralterung und dem photochromen Fatigue, gut darstellbar an Polypropylen (PP) [42,43]:

- Bei länger andauernder Belichtung altert PP, das photochrome Pigmente enthält, schneller als reines PP.
- Dieser Einfluss hängt stark vom konkreten Typ des Farbstoffs ab. Setzt man die chemische Grundstruktur der Pigmente in Beziehung zur PP-Alterung, so staffelt sich der negative Effekt (also die Verschlechterung der Polymereigenschaften) - gerade die Farbstoffe beschleunigen die Alterung von PP, die auch im Fatigue ungünstig liegen, d.h., deren Farbumschlag bei UV-Belichtung schnell ausbleicht.

Da die CL-Analytik schon dann einen Hinweis auf molekulare Veränderungen gibt, wenn man makroskopisch am Polymer noch gar keine Veränderungen beobachtet [84], war eine Untersuchung dieser Phänomene im Zusammenhang mit den umfassenden Arbeiten zur Stabilisierung interessant .

3. Experimentelles

3.1. Verwendete Materialien

Tabelle 2 Übersicht zu den verwendeten Polymeren

Polymer	Material	Hersteller	Eigenschaften
PP	C711-70 RNA	DOW	MVR 230°C/2,16 kg = 70 g /10 min
PA 6	Domamid D27	DOW	
PA12	Vestamid L1600	Evonik Marl	$F_p = 178^\circ\text{C}$
	GRILAMID L 16 nat.	EMS	$F_p = 178^\circ\text{C}$ MVR 230°C/2,16 kg = 32 g /10 min
PBT	BT POCAN B1305	LANXESS	
	Ultradur 2550	BASF	MVI = 40 cm ³ /10 min
PTT	Versuchsmaterial	LURGI	IV = 0,96 dl/g

Tabelle 3 Übersicht zu den verwendeten photochromen Farbstoffen

Bezeichnung im Bericht	Handelsname	Farbumschlag / Bemerkung	Hersteller
R	Reversacol Ruby	2,1-b Naphtopyran*	James Robinson / Vivimed
SF	Reversacol Sunflower		
BR	Reversacol Berry Red	1,2-b Naphtopyran*	
CA	Reversacol Cardinale		
CH	Reversacol Cherry		
AM	Reversacol Amber		
PR	Reversacol Plum Red	2,1-b Naphtoxazin*	
SP	Reversacol Storm Purple		
PP	Reversacol Palatinate Purple		
AG	Reversacol Aqua Green	1,2-b Naphtoxazin*	
SG	Reversacol Sea Green		
Photosol 0265		Blue	PPG / Photosol
Photosol 7-49		Red	
Photosol 5-3		Yellow	
Photosol 336-72		Blue	
Photosol 7-106		Wine Purple	
Photopia Color Yellow			Matsui Shikiso
Photopia Color Purple			Chemical / Photopia

* nach Angaben des Herstellers [14]

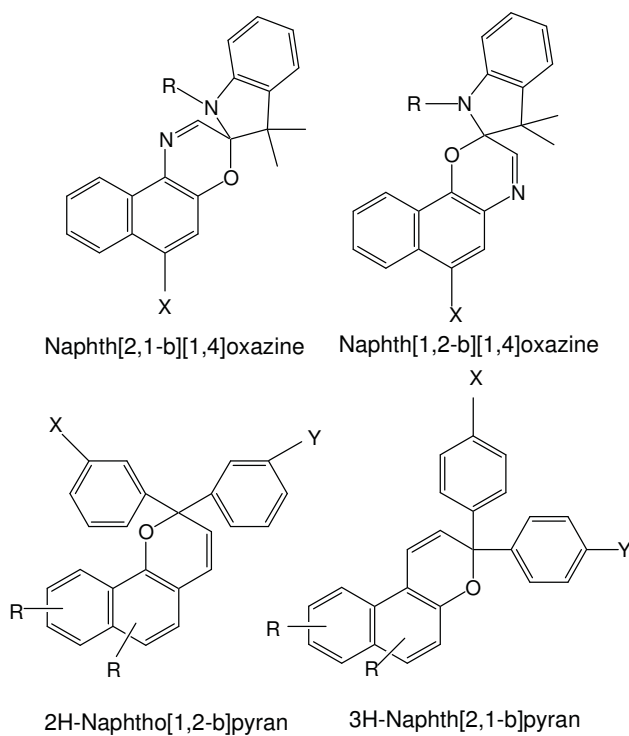
Abb. 4
Grundstrukturen der
Reversacol-Farbstoffe
(Fa. Vivimed) [14]

Tabelle 4 Übersicht zu den verwendeten Stabilisatoren

Bez.	Produkt	strukturelle Gruppe	Informationen des Herstellers*	Funktion
V1	Irganox PS 802 FL	Thioether-Antioxidant	CAS 693-36-7	Hitze-stabilisator
V2	Irgafos 168	Phosphit-Antioxidant	CAS 31570-04-4	Verarbeitungs-stabilisator
A1	Irganox 1010	phenolisches Antioxid.	CAS 6683-19-8	Wärme-stabilisator
A2	Irganox 3114	phenolisches Antioxid.	CAS 27676-26-6	
A3	PE Antioxidant M102 15%			
U1	Tinuvin 312	Anilid	CAS 23949-66-8	UV-Absorber
U2	Tinuvin 328	2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazole	CAS 25973-55-1	
U3	Tinuvin 405	2-Hydroxyphenyl-s-triazin	CAS 25973-55-1	
U4	Tinuvin 234	Benzotriazol	CAS 70321-86-7	
U5	Tinuvin 384-2	2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazol	CAS 127519-17-9	
U6	Tinuvin 400	2-Hydroxyphenyl-s-triazin	CAS 153519-44-9	
U7	Tinuvin 928	2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazol	CAS 73936-91-1	
U8	Tinuvin 1577	2-Hydroxyphenyl-s-triazin	CAS 147315-50-2	
U9	PE UV 10% 944			
U10	PP UV 326 10%			
H1	Tinuvin 770	HALS	CAS 52829-07-9	HALS
H2	Tinuvin 622	Oligomer - HALS	CAS 65447-77-0	
H3	(PA) Tinuvin 123	N-OR HALS	CAS 129757-67-1	
H4	Tinuvin 765	HALS	CAS 41556-26-7 + CAS 82619-37-7	
H5	Chimassorb 2020 FDL	Oligomer - N-H HALS	CAS 192268-64-7	
B1	Tinuvin PA 144	HALS + Antioxidant	CAS 63843-89-0	HALS + Wärmestabilis.
B2	Tinuvin 5151	Blend aus 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazol + basischem N-Alkyl HALS		UV-Absorber + HALS
B3	Blend PE UV 20% 944 + Antioxidant			Blends
B4	Blend PO + Stabi-Komplex + Treibmittel			
B5	Blend UV 15% 944 + Gleitmittel			

* Hersteller der Stabilisatoren: BASF, Lieferant z.T. Bodo Möller Chemie, außer A3, U9, U10, B3, B4, B5: Batches von Opti-Polymers Rudolstadt

3.2. Extrusion von Folien

3.2.1. Vorbereitung der Granulate

Vortrocknung der Materialien:

- Polyester- und Polyamid-Granulate unter Vakuum auf < 0,01 % Feuchtigkeit
- Farbstoffe und Zusätze im Umlufttrockenschrank > 3 h bei 105 °C

3.2.2. Extrusion der Batches / Folien

Gerät: Extruder Firma Thermo Fisher Scientific Karlsruhe, bestehend aus
 Antriebseinheit RheoDrive 16 für PolyLab OS,
 gleichlaufender Doppelschneckenextruder Rheomex PTW 16/25
 XL (25:1 L/D) mit 16 mm Schnecken mit horizontal geteiltem
 Extruderrohr, verlängert auf 40:1 L/D,
 Dosierschnecken sowie beheizbare Lochdüse Durchmesser
 2 mm bzw. Foliendüse 1 mm Dicke,
 Wasserbad zum Kühlen der Stränge,
 Granulator zum Schnitt der Stränge,
 Galettenwerk zum Abzug der Folien.

Ablauf/Parameter: je nach Werkstoff wurden Temperaturen, Fördergeschwindigkeit
 des Feeders und Drehzahl der Schnecken den jeweiligen
 werkstofflichen Gegebenheiten angepasst (Tabelle 5)
 Durchlaufzeiten 7...12 min

Tabelle 5 Verarbeitung der Polymere im PolyLab-Extruder zu Batches bzw. Folien

Polymer	Temperaturen der einzelnen Extruder-Zonen				Feeder [%]	Dreh- zahl [min ⁻¹]	Dreh- moment [Nm]
	TS1 - TS3 [°C]	TS4 - TS6 [°C]	TS7 - TS8 [°C]	TS9 - Düse [°C]			
PP	200	200	200	200	10	70	60...80
PA12	220	210	190	180	5	40	70...80
PA6	260...240	240...235	230	230	3	30	60...80
PBT	275	250	240	235	6	55...65	40...80
PTT	255...240	240	230	230...220	4...5,5	35...45	50...90

3.3. Beschichtungsprozesse

Wegen der Übersichtlichkeit bei der Diskussion der Arbeiten „Beschichtungen“ werden die experimentellen Einzelheiten zusammen mit den jeweiligen Ergebnissen in Abschnitt 5. dargestellt.

3.4. Herstellung von Filamentgarn

Tabelle 6 Erspinnen von Filamentgarn im TITK

		PA 6	PA 12	PTT
Gerät: FET-Schmelzspinnanlage	Spinnpumpe	4,0 cm ³ / U	4,0 cm ³ / U	2,4 cm ³ / U
	Düse	26L 300 µm	12L 400 µm	12L 400 µm
	Filter	15 / 40 µm + Glaskugeln		
Ablauf	Vortrocknung Granulat	8h 80°C	4 h 80°C	7h 120°C (Feuchte 0,006 %)
	Extruder	265...275°C	170...205°C	235...255°C
	Abzugsgalette	1660 m/min	290 m/min	1490 m/min
	1-Duo	1666 m/min	300 m/min	1500 m/min
	2-Duo	2950 m/min	1000 m/min	2000 m/min
	3-Duo	3000 m/min	1000 m/min	2500 m/min
	Wickler	3020 m/min	950 m/min	2500 m/min

3.5. Bewertung der Photochromie

Zur Prüfung der photochromen Funktionalität dienen

- ein Belichtungsgerät Suntest CPS (Firma ATLAS Material Testing) auf Basis eines Xenonstrahlers, der Sonnenlicht-ähnliches Licht liefert
 - o Bestrahlungsstärke im Bereich 300...700 nm = 760 W/m²
 - o Filter: **UV-Filter** - schneidet das Spektrum bei ca. 300 nm ab; die auf die Probe fallende Strahlung entspricht der **Sonnenstrahlung im Freien**
 - Fensterglas-Filter** - schneidet das Spektrum bei ca. 320 nm ab; die auf die Probe fallende Strahlung entspricht der **Sonnenstrahlung hinter Fensterglas**
- ein Spektralphotometer Datacolor SF 650 (Firma Datacolor)
 - o Messung der Remissionskurven 400...700 nm
 - o Auswertung entspr. CIELab-System; Farbumschlag = Farbdifferenz ΔE

Ablauf:

- Vermessung der Proben im nicht angeregten (unbelichteten) Zustand
- **Anregung** (Belichtung) im Suntest: wenn nicht anders vermerkt, **1 min mit dem UV-Filter** (entspricht dem Sonnenlicht im Freien)
- schnelle Entnahme der Probe aus dem Suntest und unmittelbar (praktisch möglich **nach 8 s) erste Messung** des Remissionsspektrums am Farbmeßgerät
-> dieser ΔE -Wert charakterisiert den photochromen Farbumschlag
- Lagerung der Probe 52 s im Dunkel
- danach wiederum Messung des Remissionsspektrums am Farbmeßgerät
-> ΔE -Wert „nach 1 min“ fällt an; Bezug ist wiederum die unbelichtete Probe; dieser ΔE -Wert charakterisiert die Relaxation der Probe über 1 min
- Lagerung der Probe 4 min im Dunkel
- danach erneute Messung des Remissionsspektrums am Farbmeßgerät -> der dritte ΔE -Wert „nach 5 min“ fällt an; Bezug ist wiederum die unbelichtete Probe
- ggf. analoge Fortführung bis 60 min oder 24 h

- Wenn nicht anders vermerkt, spiegelt der jeweils angegebene ΔE -Wert den Messmodus
- Probe im Ausgangszustand (nach hinreichender Lagerung im Dunkel) ->
 - Messung des CIELab-Wertes ->
 - Belichtung der Probe 1 min im Suntest (UV-Filter; Abb. 9 Fensterglas) ->
 - Wartezeit zwischen Belichtung und Messung = 8 s ->
 - Messung des CIELab-Wertes ->
 - Auswertung als ΔE zwischen Ausgangswert (dunkel) und Wert nach Belichtung wider (Abb. 5).

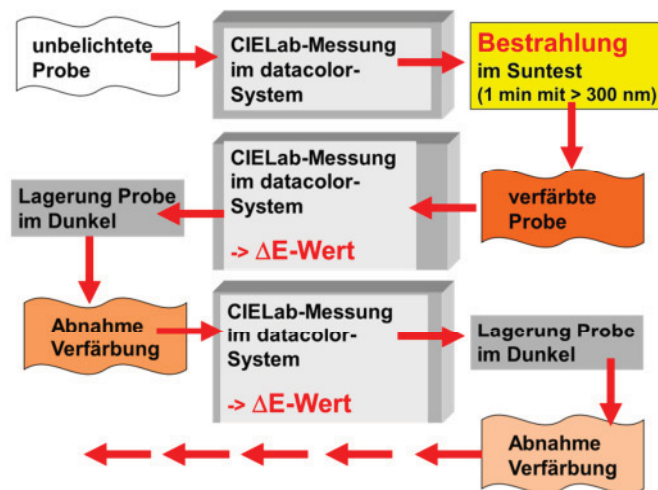


Abb. 5
Messung der photochromen Funktionalität (schematische Darstellung)

3.6. Bewertung des Fatigue der photochromen Proben

Zur Alterung der photochrom funktionalisierten Proben stand ein Suntest CPS plus - Strahlungsstärke 550 W/m^2 (300...700 nm) - der Firma ATLAS Material Testing Technologie zur Verfügung.

Die Exposition der Proben erfolgte mit Fensterglas-Filter.

Außerdem wurden Proben auf weißen Pappen befestigt und dann alternativ

- hinter Fensterglas gealtert; die Pappen waren senkrecht in Fenstern in Richtung Süden aufgestellt,
- im Freien gealtert; die Pappen wurden - nur bei wolkenlosem Himmel! - von 10 Uhr bis 14 Uhr auf den Erdboden in die Sonne gelegt.

3.7. Messungen der Chemilumineszenz

Die Chemilumineszenz-Messungen erfolgten an einem CL400 (MSS Elektronik Fröndenberg). Es besteht – an vier unabhängigen Messstellen - aus einem hochempfindlichen Licht-Detektor und einer Wärmekammer: Die Probe wird in einen Aluminium-Probenhalter gelegt, dort einem Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Strom ausgesetzt und erwärmt. Oberhalb der Probe befindet sich eine wassergekühlte Linse, die das emittierte Licht dem Photodetektor zuleitet.

Ausgewertet wurden das Intensitätsmaximum und die Zeit bis dorthin (Abschnitt 2.3. bzw. [84-86]). Die Messtemperatur betrug bei allen Proben 170°C .

4. Ergebnisse zum Compoundieren / Einspinnen photochromer Pigmente

4.1. Ablauf der Untersuchungen

Entsprechend des Arbeitsplanes wurden sämtliche photochrome Farbstoffe (Tabelle 2) in verschiedenen Polymeren (Tabelle 3) zunächst ohne weitere Zusätze in Form von Folien getestet. Danach folgten (ebenfalls an Folien) Untersuchungen zum Effekt einer Vielzahl von Stabilisatoren (Tabelle 4). Dem Gebiet „Photochrome Beschichtungen“ wird der Abschnitt 5. gewidmet; dort stehen Prozesse der Textilveredlung im Mittelpunkt.

4.2. Photochrome Polymere ohne weitere Zusätze

4.2.1. Matrix Polypropylen (Messungen an Folien)

Polypropylen (PP) verhält sich hinsichtlich photochromer Funktionalisierung sehr günstig [14,42,43], vermutlich vor allem wegen seiner geringen Polarität und seines niedrigen Schmelzpunkts; eine wichtige Rolle dürfte auch die (verglichen mit Polyamid und Polyester) relativ geringere Kristallinität spielen.

Ein kommerziell schon intensiv genutztes Sortiment an photochromen Pigmenten sind die **Reversacole** der Firma Vivimed (früher James Robinson). In PP erreicht man mit diesen Produkten ausgezeichnete Farbumschläge; die Kinetik von Farbumschlag und Relaxation hängt dabei erwartungsgemäß vom jeweiligen Farbstoff ab (Abb. 6).

Mit wachsender Konzentration wächst die Intensität des Farbumschlags zunächst an, was sich auch auf die Relaxation auswirkt; nach hinreichender Dauer gehen die Verfärbungen aller Varianten aber vollständig zurück (Abb. 7).

Ab einer bestimmten Konzentration beobachtet man keine weiteren Steigerungen der Farbumschläge. Bei den Reversacolen liegt diese Größenordnung bei etwa 0,2 %, je nach Farbstoff lassen sich (in PP) ΔE -Niveaus von 80...100 erreichen (Abb. 8).

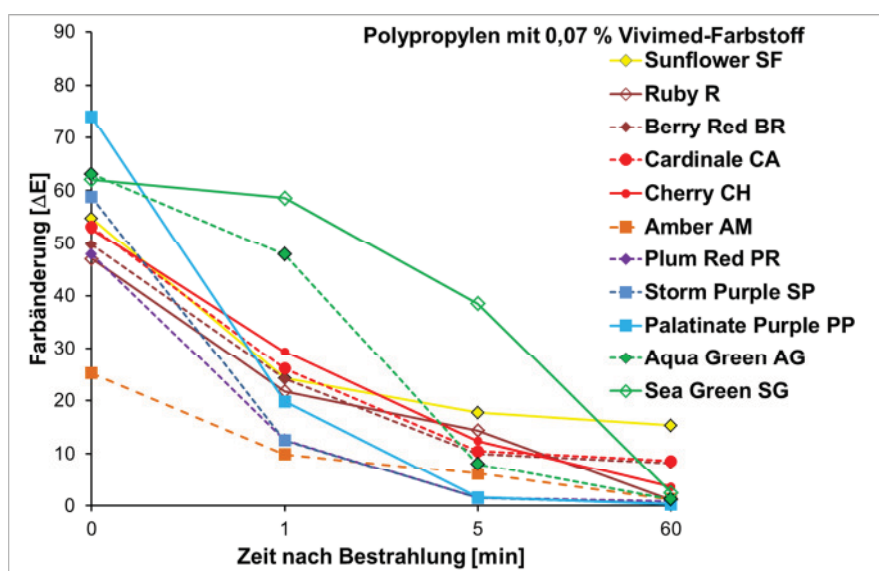


Abb. 6
Verschiedene Reversacole
in PP-Folie –
Intensität und Relaxation
der Farbumschläge

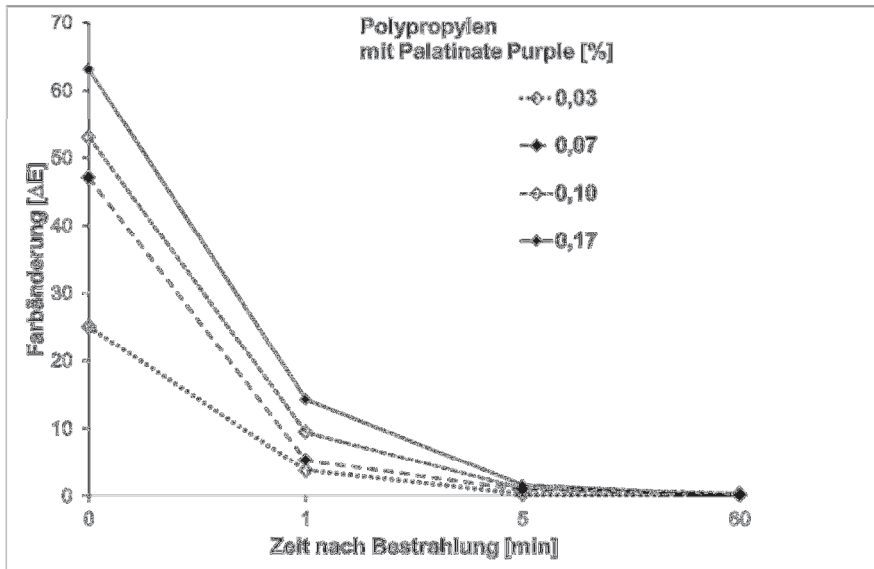


Abb. 7
Palatinate Purple in
PP-Folie – Verfärbung und
Relaxation in
Abhängigkeit der
Farbstoffkonzentration

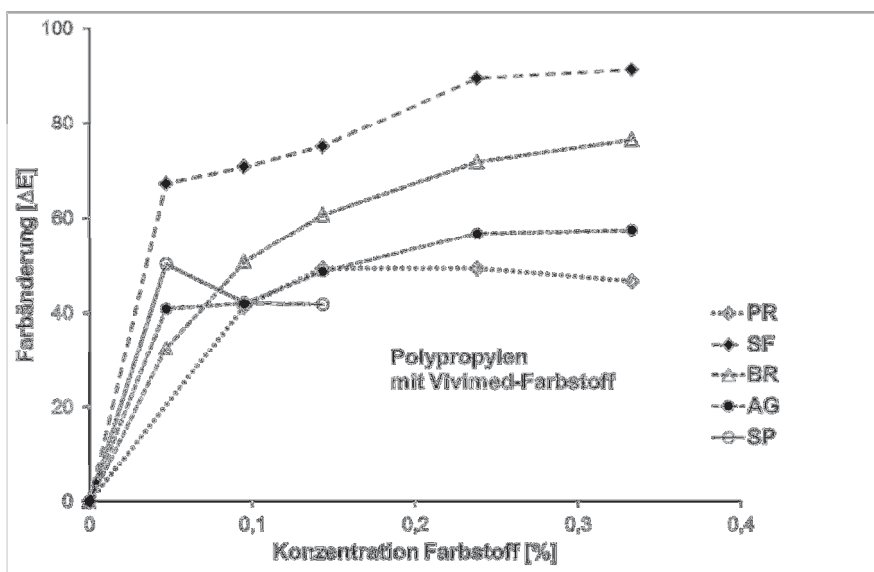


Abb. 8
Fünf Reversacol-
Farbstoffe in PP-Folie –
Verfärbung in
Abhängigkeit der Farbstoff-
konzentration bei sehr hohen
Gehalten

Es sei in diesem Zusammenhang auf ein Phänomen bei längerer UV-Einwirkung hingewiesen, das nicht mit Alterungsvorgängen zusammenhängt: Nach kurzzeitiger (hier 1 min) Bestrahlung sind die Proben tiefer verfärbt als nach längerer Bestrahlung! Die Ursache dürfte darin bestehen, dass in ein (noch) nicht verfärbtes Polymer sehr viel UV-Strahlung einfallen kann und entsprechend viel mehr photochrome Moleküle absorbieren. Hält die Einstrahlung an, so gibt es zwei gegenläufige Effekte – photochrome Moleküle relaxieren (kurzzeitig) in den Grundzustand, und Moleküle aus dem Grundzustand gehen in die farbige Form über. Da aber wegen der anhaltenden Einstrahlung die Umgebung der jeweiligen Moleküle bereits verfärbt ist, erreichen weniger UV-Quanten als zu Beginn der Einstrahlung das Polymer-Innere; die photochromen Teilchen konkurrieren quasi um das UV-Licht. Entsprechend fällt die Gesamt-Farbtiefe bei längerer Einstrahlung auf ein „Gleichgewichts“-Niveau ab. Bei größeren Schichtdicken fällt das besonders auf. Abb. 9 zeigt das beispielhaft für die beiden Farbstoffe Palatinate Purple und Aqua Green in einer 3 mm dicken Platte aus PP.

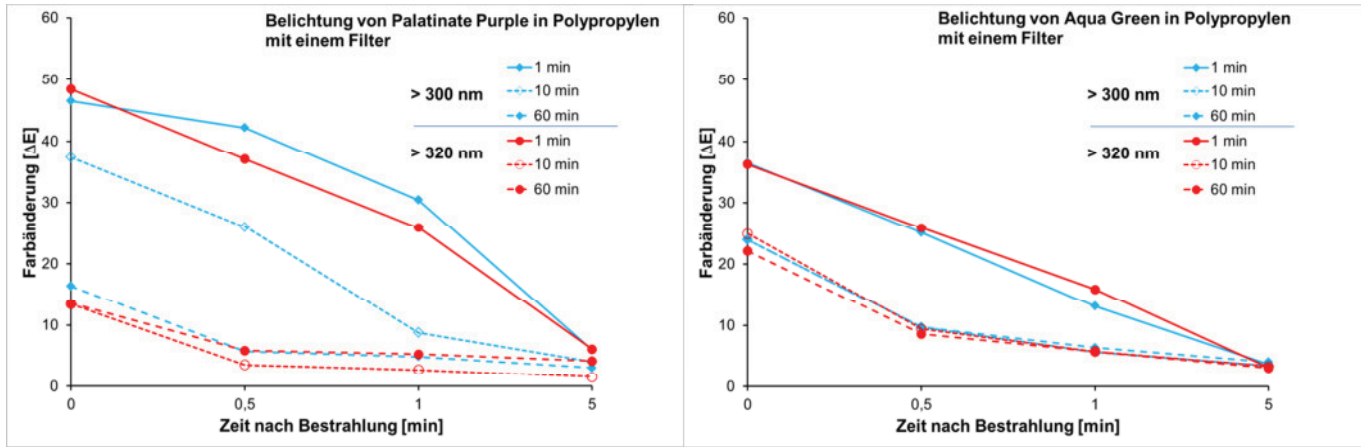


Abb. 9
 Palatinat Purple bzw. Aqua Green in Polypropylen-Platten (Dicke 3 mm) –
 Zusammenhang zwischen Belichtungsdauer und Farbumschlag

Bei kurzzeitiger UV-Alterung erkennt man große Unterschiede zwischen den Reversacolen (Abb. 10); es lässt sich ein Bezug zur jeweiligen Grundstruktur dieser Farbstoffe (Abb. 4) herstellen [42,43]. Diese Unterschiede gleichen sich allerdings bei längerer Belichtung aus – schon 24 Stunden im Sunstest führen meist zu einem weitgehenden Verlust der Photochromie, wobei höhere Konzentrationen relativ günstig sind (Abb. 11 für vier unterschiedliche Reversacole).

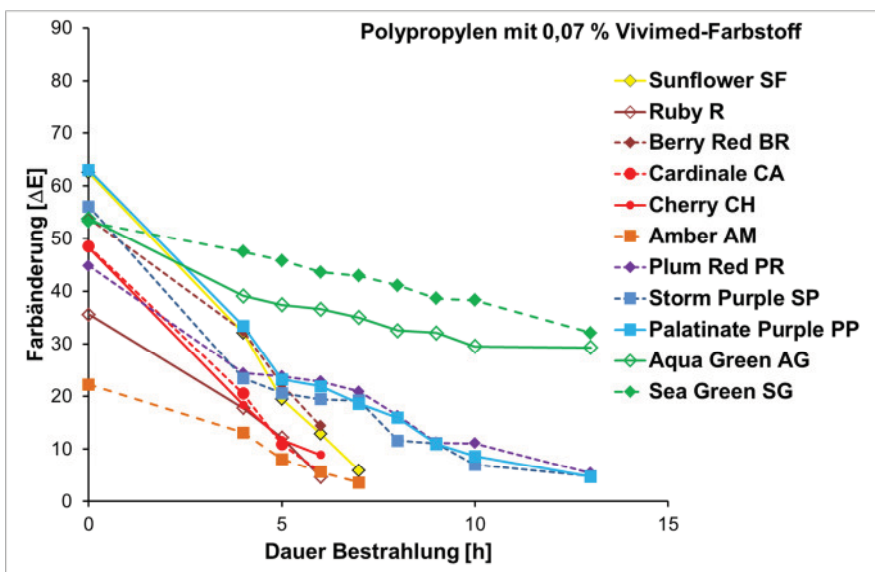


Abb. 10
 Reversacol-Farbstoffe
 in PP-Folie – Alterung
 im Sunstest bei kurzer
 Belichtung

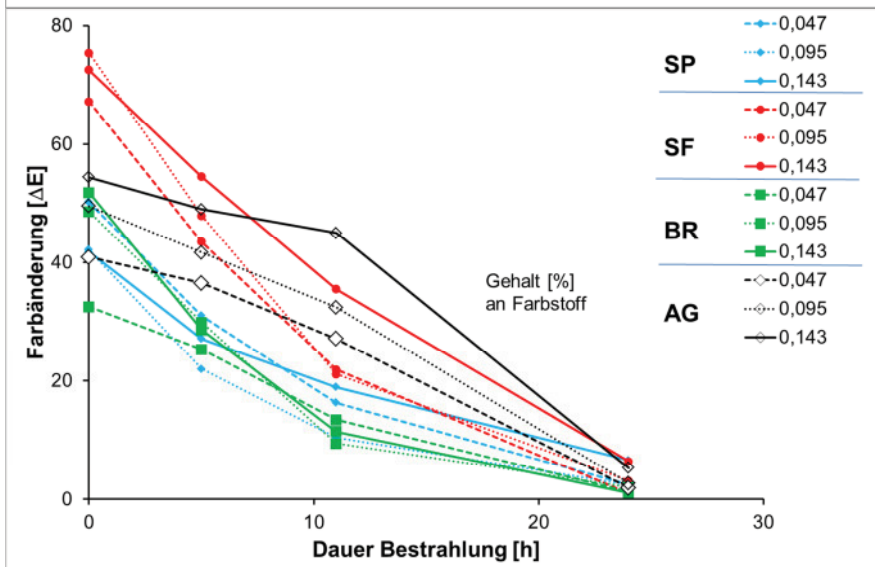


Abb. 11
 Reversacol-Farbstoffe
 in PP-Folie – Alterung
 im Sunstest in Abhängigkeit
 der Konzentration bei
 längerer Belichtung

Aus der Reihe der **Photosole** standen aus Anschauungsmustern nur geringe Mengen zur Verfügung; alle Versuche, mehr Material zu beschaffen, waren erfolglos.

Vergleicht man die mit den Photosolen erzielten Farbumschläge mit denen der Reversacole (Abb. 12 zu Abb. 6), so beobachtet man (massebezogen) deutlich niedrigere Farbumschläge und auch höhere Relaxationszeiten. Abgesehen vom Photosol 7-106 (bei dem die UV-Dauerbestrahlung aber eine gewisse Eigenfarbe hervorruft) hebt sich auch die UV-Alterungsbeständigkeit dieser Systeme nicht besonders heraus (Abb. 13).

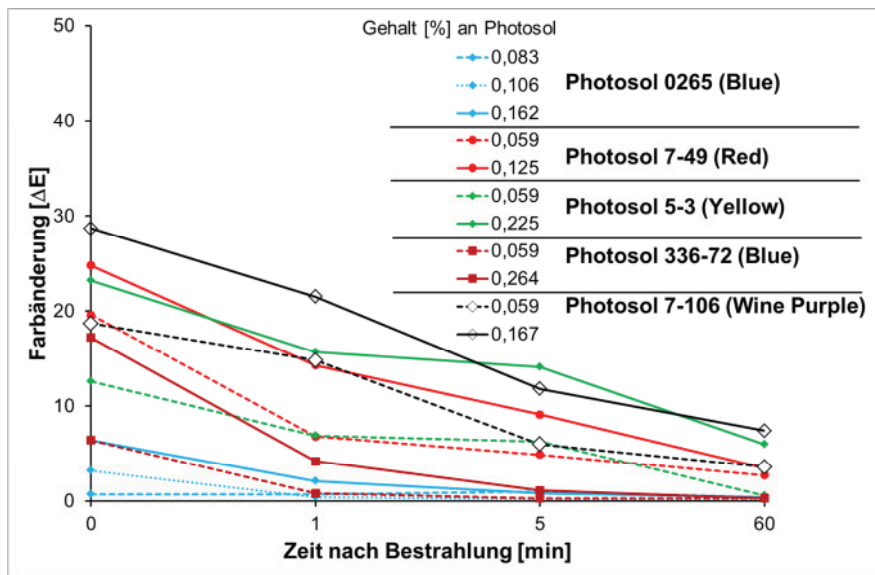


Abb. 12
Verschiedene Photosole in PP-Folie – Intensität und Relaxation der Farbumschläge in Abhängigkeit der Konzentration

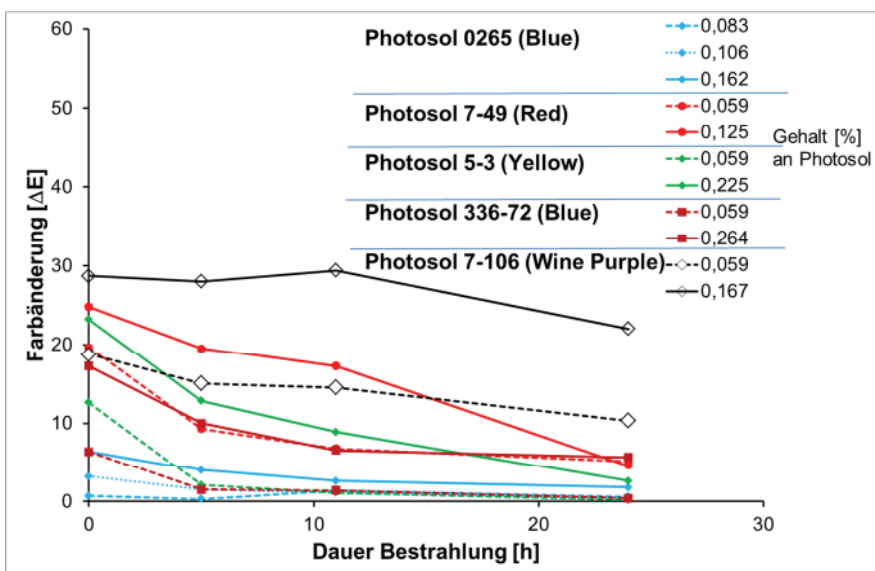


Abb. 13
Verschiedene Photosole in PP-Folie – Alterung im Sunstest – Abhängigkeit von der Konzentration

Die Firma Alfred Kochem vertreibt **Photopia-Produkte** des Matsui-Konzerns in Deutschland. Die getesteten Produkte bringen in PP eine intensive Photochromie (Abb. 14), fallen aber bereits nach relativ kurzer UV-Alterung recht stark ab (Abb. 15).

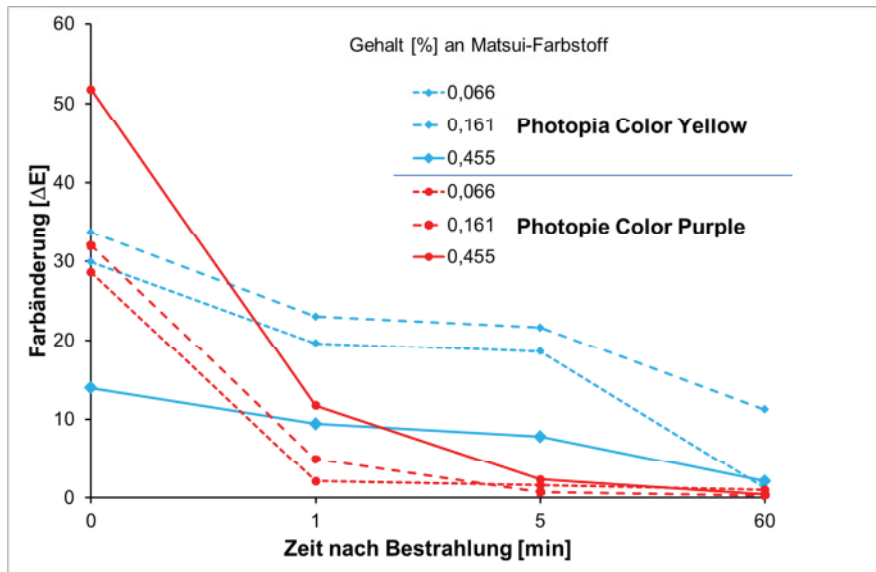


Abb.14
Verschiedene Photopia-Farbstoffe in PP-Folie – Intensität und Relaxation der Farbumschläge in Abhängigkeit der Konzentration

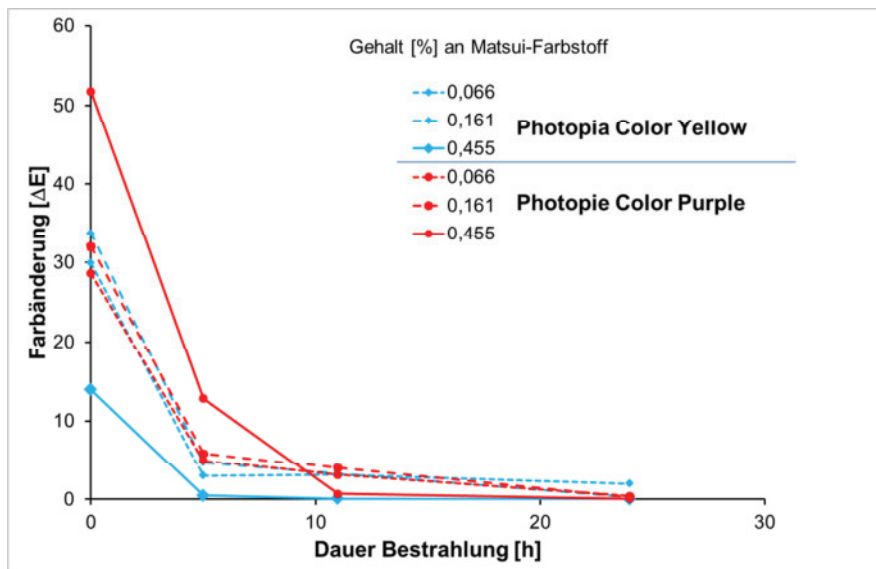


Abb. 15
Photopia-Farbstoffe in PP-Folie – Alterung im Suntest – Abhängigkeit von der Konzentration

Hinsichtlich **photochromem Fatigue** ist der wichtigste Punkt bei allen drei Farbstoff-Gruppen offensichtlich der Typ (die Struktur) des Farbstoffs (Abb. 10).

Ebenfalls wichtig erscheint der Gehalt an Farbstoff – mit wachsender Konzentration geht, genauso wie bei der Lichtechtheit der „normalen“ Farbstoffe auch, die Intensität des Farbumschlags langsamer zurück (Abb. 11, 13 und 15). Die Ursachen dürften darin zu sehen sein, dass bei höheren Konzentrationen

- nach einer bestimmten Bestrahlungsdauer einfach mehr nicht geschädigte Farbstoffmoleküle existieren und/oder
- die Farbstoffmoleküle sich durch die ihr Eigenabsorption gegenseitig vor der UV-Strahlung abschirmen.

Aus sicher dem gleichen Grund ist die Beständigkeit einer dünnen Schicht photochromer Folie niedriger als die einer dickeren Platte (Abb. 16; die jeweils durchgezogenen Linien verkörpern die stärkeren Proben).

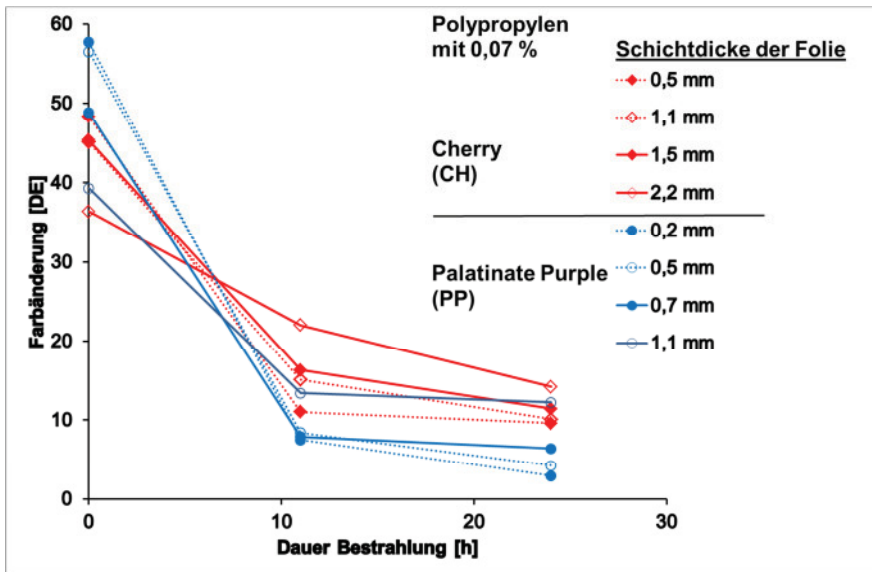


Abb. 16
Reversacol-Farbstoffe
in PP-Folie – Alterung
im Sunstest in Abhängigkeit
der Schichtdicke der Proben

Sehr geringen bzw. gar keinen Einfluss hingegen hat – bei diesen unstabilierten Mustern - die zeitliche Staffelung der UV-Alterung: Ob man die Dosis hintereinander oder verteilt in Paketen auf die Proben bringt, macht für den Abfall der Photochromie nur wenig aus. Dies gilt sowohl für PP als auch für PA 12 (Tabelle 8) zu.

Weiterhin war die Frage interessant, ob das Fatigue ausschließlich durch UV-Strahlung verursacht wird oder ob auch thermische Belastungen ähnliche Verfallserscheinungen auslösen.

Dazu lief ein umfangreicher Vergleich mit mehreren Farbstoffen, die überdies in abgestuften Konzentrationen eingesetzt wurden. Es zeigte sich für alle Systeme, dass höhere Temperaturen (hier 70 °C - bis zu 300 Stunden) bei Dunkelheit die photochrome Funktionalität nicht oder nur wenig beeinträchtigen; wenige Stunden im UV-Licht bei ca. 30 °C führen jedoch zur bekannten Ermüdung (Abb. 17 bis 19).

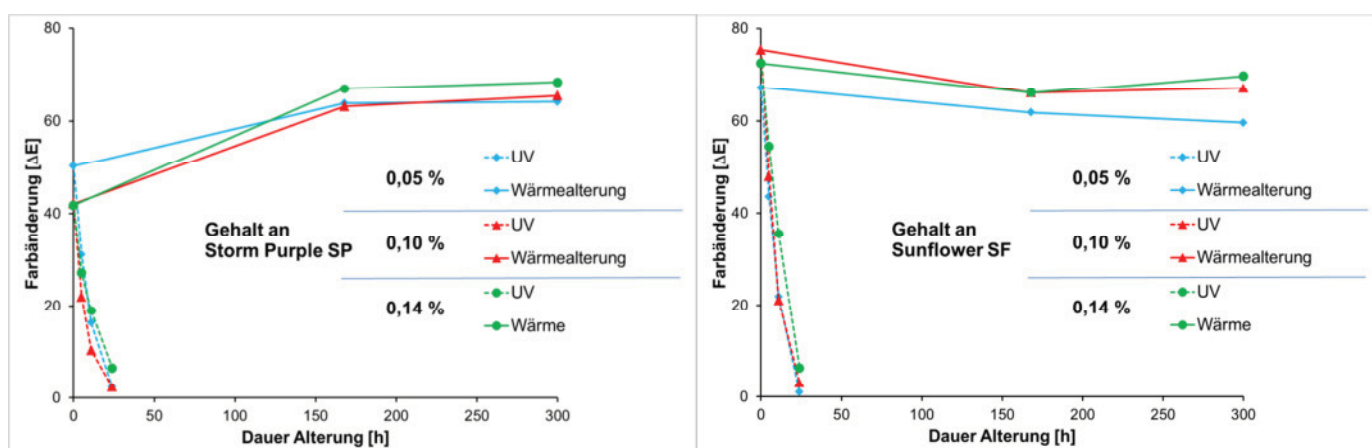


Abb. 17
Storm Purple bzw. Sunflower in PP-Folie -
Vergleich UV-Alterung im Sunstest / Alterung im Dunkel bei 70 °C im Umluft-Trockenschrank

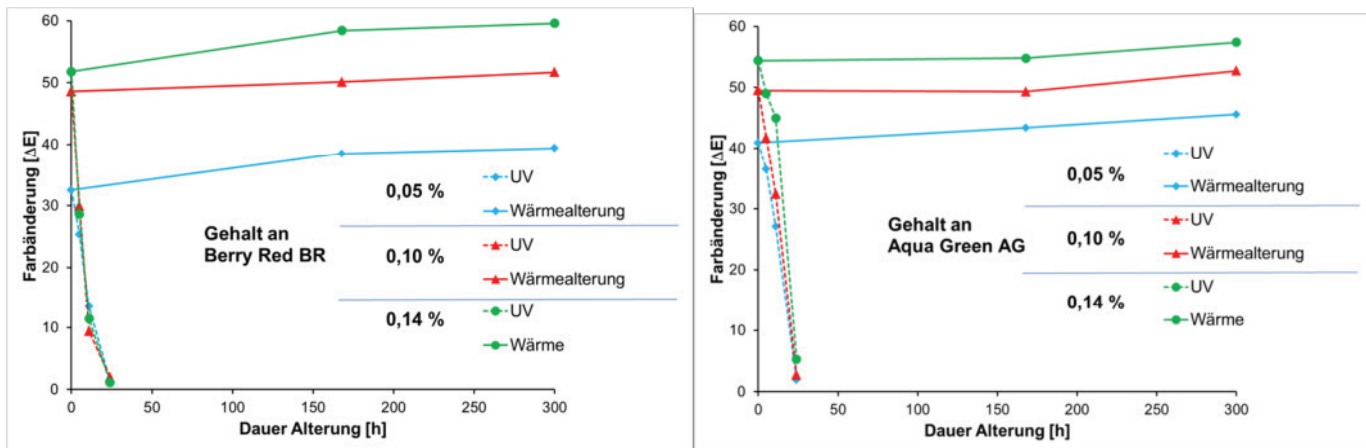


Abb. 18
 Berry Red bzw. Aqua Green in PP-Folie -
 Vergleich UV-Alterung im Suntest / Alterung im Dunkel bei 70°C im Umluft-Trockenschrank

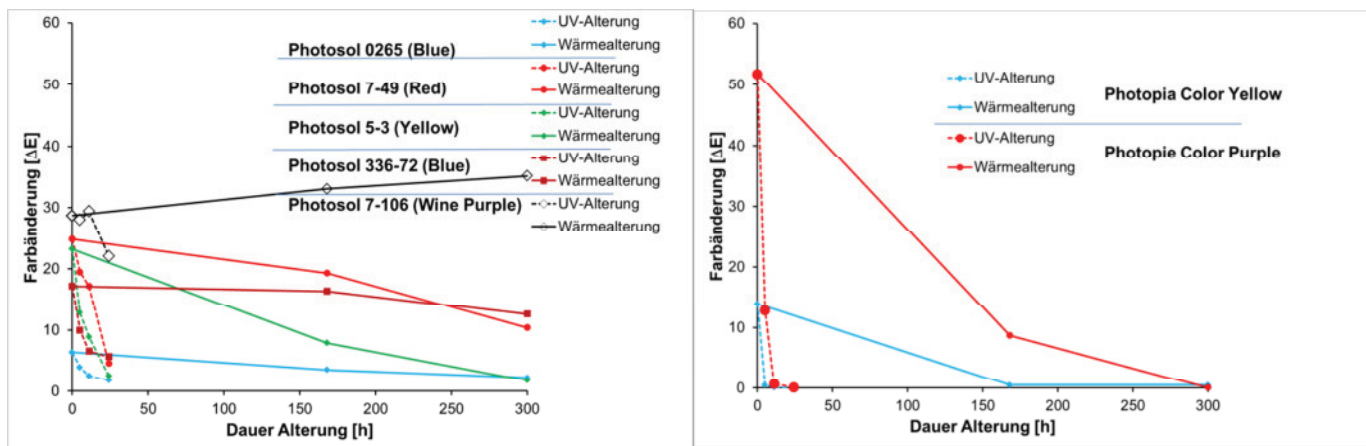


Abb. 19
 Photosole und Photopia-Farbstoffe in PP-Folie –
 Vergleich UV-Alterung im Suntest / Alterung im Dunkel bei 70°C im Umluft-Trockenschrank

Wärme allein verschlechtert die photochrome Performance (je nach Farbstoff) also nicht oder nur langsam. Andererseits ist bekannt, dass jegliche Wärmealterung gerade bei Polyolefinen zu Polymerabbau führt, dass also reaktive Spezies in der Matrix präsent sein sollten.

Dies zeigt auch ein einfacher Test: Belichtet man die (168 h) wärmegealterten Proben eine relativ kurze Zeit im Suntest (5 h), so verhalten sich einige Systeme weit sensibler als andere, und zwar genau die Farbstoffe (hier BR- und SF), die ohnehin weniger lichtbeständig sind (Tabelle 7).

Tabelle 7 Einfluss einer vorherigen Wärmealterung (168 h Umluft-Trockenschrank) auf den Effekt einer nachfolgenden UV-Alterung im Suntest (5 h)

Reversacol-Farbstoff	Konzentration [%]	ΔE -Wert		
		vor Alterung	<u>vor Suntest keine Wärmealterung</u>	<u>vor Suntest 168 h Wärmealterung</u>
BR	0,05	50,2	25,3	0,9
	0,10	42,1	29,9	1,4
	0,14	41,8	28,6	3,1
SF	0,05	67,2	43,5	18,8
	0,10	75,4	47,9	29,3
	0,14	72,5	54,5	29,3
SP	0,05	32,5	31,0	30,0
	0,10	48,6	22,0	34,4
	0,14	51,8	27,1	45,7
AG	0,05	40,9	36,5	22,8
	0,10	49,5	41,7	37,4
	0,14	54,4	49,0	47,4

Aus diesem Grund wurden bei der Auswahl der Stabilisatoren alle Gruppen einbezogen, also auch typische Antioxidantien und (Hitze-)Verarbeitungsstabilisatoren, die an sich lediglich thermische Belastungen abfedern.

4.2.2. Matrix Polyamid (Messungen an Folien)

Die für die Textilindustrie interessanten thermoplastischen Polymere sind Polyamid und Polyester. Allerdings war aus früheren Untersuchungen [41,42] bekannt, dass sich Kunststoffe mit Schmelzpunkten $>210...220^{\circ}\text{C}$ schon allein wegen der thermischen Belastung der Farbstoffe beim Compoundieren als photochrome Matrix nicht eignen. Damit erübrigen sich jegliche Arbeiten mit PA 6.6. oder PET.

Aber auch eigene Versuchsreihen zum Erspinnen von PA 6, funktionalisiert mit Reversacol Palatinate Purple bzw. mit Storm Purple, fürhten nicht zu photochromen Garnen!

Als Alternative für diese Faserstoffe bleiben

- Thermosol-Prozesse, die – wie verschiedene eigene, hier nicht vorgestellte Arbeiten zeigten – grundsätzlich mit allen Polyamiden und Polyestern funktionieren,
- Ausziehfärbungen, die zu interessanten photochromen Systemen führen [1], die aber angesichts der Aufmachung der derzeit verfügbaren Farbstoffe (als unlösliche Pigmente) und der unvollständigen Ausnutzung aus praktischer Sicht kaum interessant sind,
- Beschichtungsverfahren, die sich gut eignen (Abschnitt 5).

Ein Werkstoff, der bei unkritischen Temperaturen schmilzt und in den Eigenschaften dennoch den textil-üblichen Polyamiden nahekommt, ist Polyamid 12. Dieses Polymer lässt sich über Compoundier- und Spinnprozesse photochrom ausrüsten. Deshalb stand es ebenfalls als Schwerpunkt im Projekt.

Wie die beiden nachfolgenden Abb. 20 und 21 zeigen, führen jedoch nur einige der verwendeten Farbstoffe zu einer interessanten Farbtiefe; beispielsweise Amber und Sunflower brachten überhaupt keine Photochromie – hier wird wieder der in [41,42] diskutierte Zusammenhang zwischen Farbumschlag und polymerer Matrix sichtbar.

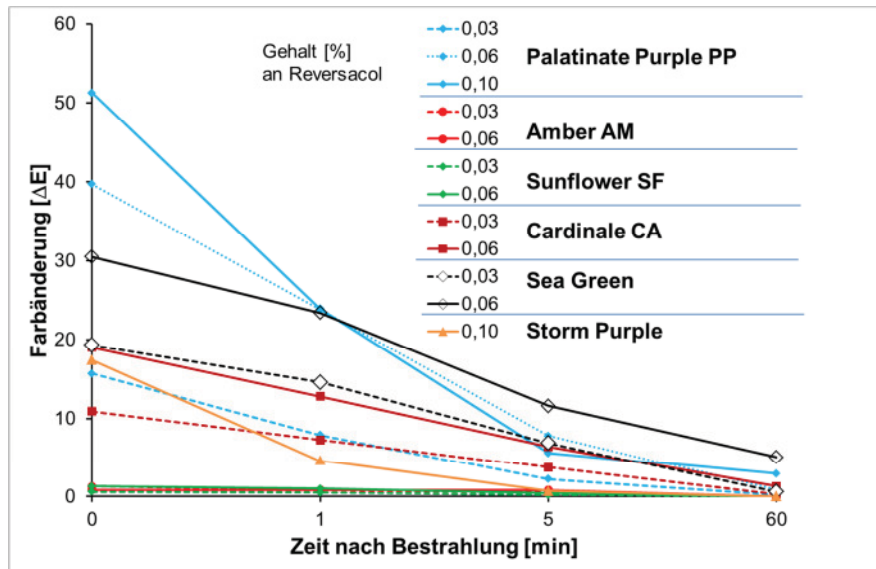


Abb. 20
Reversacol-Farbstoffe
in PA12-Folien –
Intensität und Relaxation
der Farbumschläge in
Abhängigkeit der
Konzentration

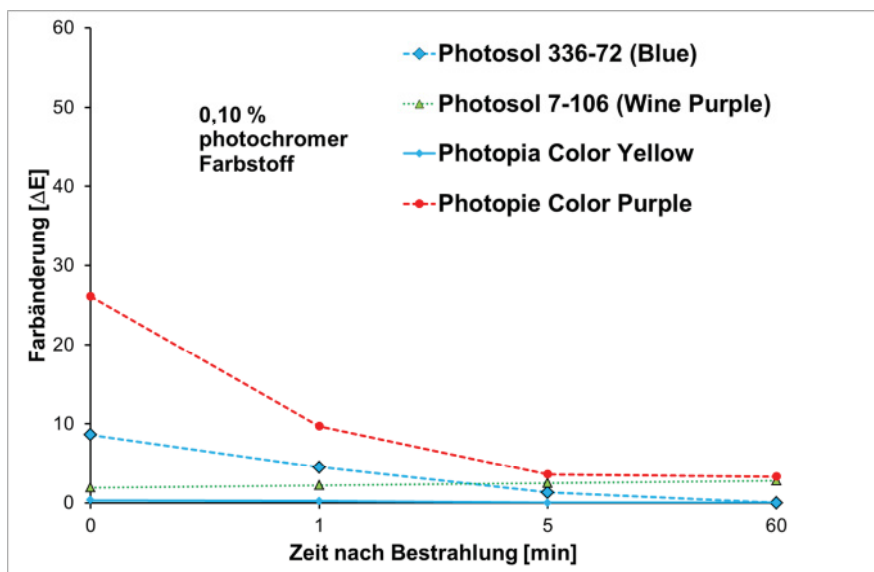


Abb. 21
Andere Farbstoffe
in PA12-Folien –
Intensität und Relaxation
der Farbumschläge

Altert man die Proben durch Belichtung im Suntest, so fällt die Photochromie auch bei PA 12 ab. Dieser Rückgang fällt jedoch moderater aus als bei analogen PP-Folien; auch nach 24 Stunden UV-Bestrahlung bleibt der Farbumschlag bemerkenswert intensiv (Abb. 22).

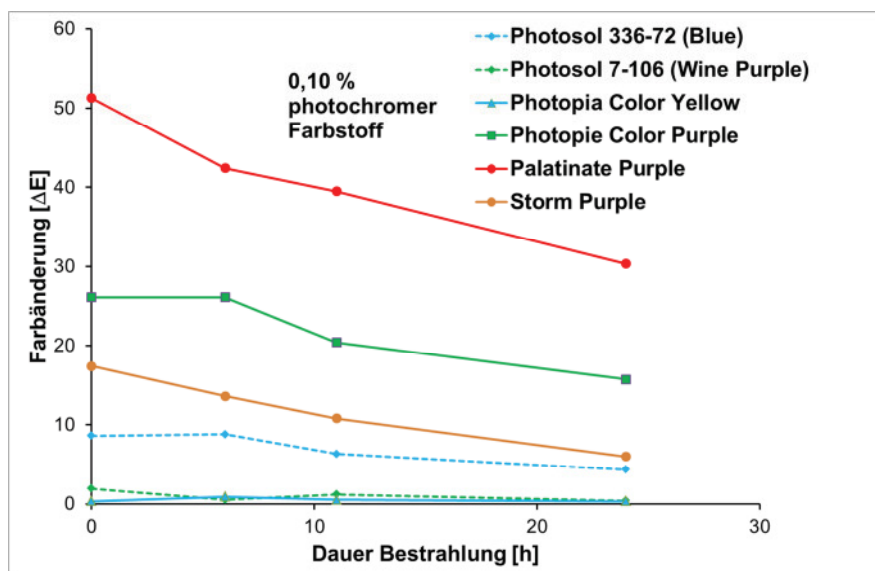


Abb. 22
Verschiedene Farbstoffe
in PA12-Folien
– Alterung im Suntest –

An einigen PA12-Proben wurde untersucht, ob sich eine zyklische Bestrahlung anders auswirkt als eine analoge UV-Alterung in einem Schritt. Dies scheint offensichtlich kaum der Fall zu sein (Tabelle 8).

Tabelle 8 Abfall des photochromen Farbumschlags nach UV-Alterung im Suntest:
- durchgehende UV-Bestrahlung oder alternativ
- zyklische Bestrahlung zu je vier Stunden, anschließend je 20 h im Dunkel

Farbstoff (0,10 %)	ungealtert	UV-Alterung im Suntest			
		ΔE-Wert nach 12 h		ΔE-Wert nach 24 h	
	ΔE-Wert	Belichtung		Belichtung	
		durch- gehend	zyklisch (je 4 h)	durch- gehend	zyklisch (je 4 h)
Rev. Storm Purple	37,6	32,1	23,4	23,6	24,7
Rev. Palatinate Purple	51,3	26,4	29,3	19,6	17,1
Photopia Color Purple	26,1	27,1	23,2	7,3	7,5

4.2.3. Matrix Polyester (Messungen an Folien)

Wie bereits oben angedeutet, war aus früheren Untersuchungen [41] bekannt, dass es nicht gelingt, Polyethylenterephthalat (PET) über Schmelzspinnprozesse photochrom zu funktionalisieren; Ursache dafür dürften vorrangig die notwendigen hohen Verarbeitungstemperaturen sein. Da aber andererseits gerade Polyester für die Textilindustrie interessant ist, wurde versucht, mit modifizierten Typen zu besseren Ergebnissen zu kommen.

Zunächst wurde **Polybutylenterephthalat (PBT)** beschafft und über den Zwischenschritt der Farbstoffbatches zu (photochromen) Folien compoundiert. Verwendet wurden die Typen *BT Pocan B1305* und *Ultradur 2550*, letztlich mit ähnlichen Ergebnissen: Nur mit einigen Farbstoffen und auch dort nur bei relativ hohen Konzentrationen beobachtet man eine auffällige Photochromie; die Relaxation verläuft deutlich langsamer als bei Polypropylen (Tabelle 9).

Tabelle 9 Photochromie von PBT-Folien (Abhängigkeit von Farbstofftyp / -menge)

Farbstoff	C Farbstoff [%]	ΔE -Wert, gemessen nach			
		8 s	1 min	5 min	60 min
Rev. Palatinate Purple PP	0,06	21,5	-	-	-
	0,13	30,4	21,3	10,1	5,5
Rev. Aqua Green AG	0,06	0,2	-	-	-
	0,13	4,2	-	1,8	0,9
Photopia Color Yellow	0,16	39,2	28,8	21,1	-
	0,65	50,6	42,4	31,0	24,7

Altert man die Proben, so sinken die ΔE -Werte scheinbar nur wenig ab. Allerdings wird das photochrome Fatigue überlagert von einem bleibenden Farbumschlag, der die Messwerte (hier) positiv beeinflusst (Tabelle 10).

Tabelle 10 Photochromie der PBT-Folien nach Alterung im Suntest

Farbstoff	C Farbstoff [%]	ΔE -Wert, gemessen nach 8 s		
		unbelichtet	10 h	24 h
Rev. Palatinate Purple PP	0,130	30,4	25,3	12,6*
Rev. Aqua Green AG	0,130	4,2	4,7	3,5
Photopia Color Yellow	0,652	50,6	45,8	49,1*

*Proben waren nach 24 h deutlich bleibend verfärbt

PBT wird vorrangig für Spritzgieß-Prozesse verwendet. Interessanter erschien daher das (ebenfalls niedriger als PET schmelzende) **Polytrimethylenterephthalat (PTT)**.

Mit diesem Material wurde eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt. Wegen der - für die industrielle Praxis - eher unbefriedigenden Ergebnisse sei hier auf die Darstellung der einzelnen Datenreihen verzichtet. Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten:

- Nur mit ganz wenigen Farbstoffen (Palatinate Purple, Photopia Color Yellow) ist überhaupt eine photochrome Funktionalität machbar, allerdings auf niedrigem Niveau; die meisten der anderen getesteten Pigmente bringen kaum sichtbare Farbumschläge.
- Verantwortlich für den geringen Effekt der photochromen Pigmente dürfte zum einen die recht hohe Verarbeitungstemperatur sein. Eine größere Rolle spielen aber offensichtlich die strukturellen Gegebenheiten: **Erwärmt man die photochromen PTT-Folien** (in Luft oder Wasser) auf bzw. über 40...50°C, **so zeigen** fast alle Muster **deutliche Farbumschläge!** Auch die Relaxation verläuft in diesem Temperaturbereich mit hinreichend schnell.
- Aus dieser Beobachtung heraus wurde untersucht, ob man durch geringe Beimengungen eines Zweitpolymers eine strukturelle Veränderung bewirken kann, die Farbumschläge schon bei Raumtemperatur gestattet. Getestet wurden Blends mit PP, PE, PA 12, PS und SAN. Doch auch die Blends zeigen ein Verhalten wie das reine PTT: bei Raumtemperatur gibt es keine signifikante Photochromie, bei höherer Temperatur dagegen recht tiefe Farbumschläge.

- Nachbehandlungen mit PET-typischen Carriern [87-90] verschlechterten die Photochromie der Proben noch.
- Hinsichtlich UV-Alterung ist die Situation unübersichtlich: Eine 24-stündige UV-Bestrahlung senkt die Photochromie deutlich ab, bei der Messung streuen die Werte von „kalter“ und „warmer“ Probe allerdings recht stark.

Zum Abschluss der Arbeiten wurden auch PTT-Filamentgarne mit Palatinate Purple ersponnen. Es entstanden Garne mit Reißfestigkeiten von 21...24 cN/tex, Reißdehnungen von 86...90 % und E-Moduli von ca. 3 GP. Die Photochromie dieser Materialien war allerdings noch geringer als die der adäquaten Folien.

4.2.4. Photochrome Cellulose

Der neben Polyester für die Textilindustrie wichtigste Fasertyp ist Cellulose, in Form von Baumwolle, Viskose oder Lyocell. Zu photochromer Cellulose findet man in der Literatur jedoch kaum Hinweise [9,91-93]. Ursache dafür wird vor allem der besondere Bindungsmechanismus der Farbstoffe in Cellulose sein, für die es noch keine maßgeschneiderten (zumindest wasserlöslichen) Photochromics gibt. Eine photochrome Funktionalisierung beim Viskoseverfahren dürfte an den harten Bedingungen in Spinnlösung und Spinnbad scheitern.

Der Lycoellprozeß [94-96] bietet dagegen sehr interessante Voraussetzungen. Nach einer ganzen Reihe von Vorversuchen gelang es, entsprechende stabile NMMO-Lösungen herzustellen. Allerdings konnte die photochrome Funktion nur für einen einzigen Farbstoff bis in die trockene Faser gerettet werden – für Reversacol Berry Red [97]. Die Gründe für diese Einschränkung konnten im Rahmen des Projekts nicht mehr aufgeklärt werden – Wechselwirkungen mit Abbauprodukten aus der Celluloselösung bzw. des Stabilisators kommen dafür genauso in Frage wie die Besonderheiten der Struktur in einer Lyocellfaser.

Weiterhin ließ sich darstellen, dass Klotz-Prozesse mit acetonisch gelösten Pigmenten zu intensiven und auch hydrolysestabilen Photochromien führen, vor allem mit spinnfeuchten Lyocellfasern und mit never-dried Bakteriencellulose (Abb. 23).

Eine ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungen ist ebenfalls in [97] zu finden.

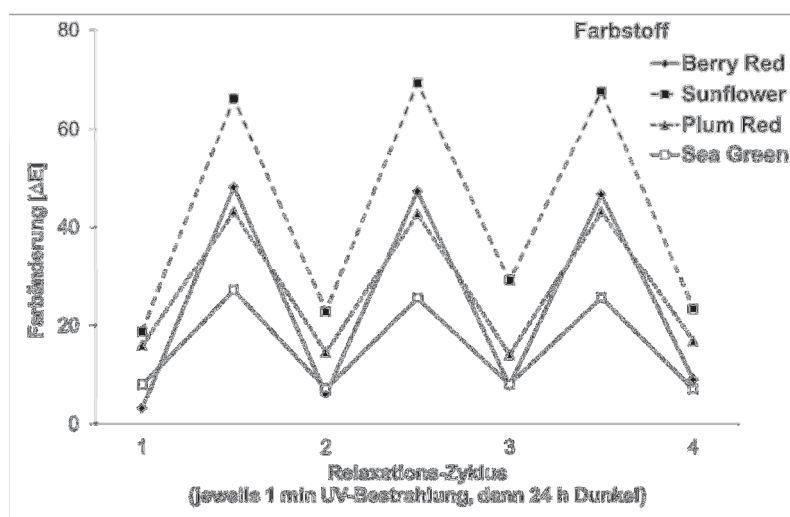


Abb. 23
Reversacol-Farbstoffe in
Bakteriencellulose: bei
wiederholter Bestrahlung (1 min)
und anschließender Lagerung
24 h im Dunkel ([97])

4.3. Photochrome Polymere mit Stabilisatoren

4.3.1. Matrix Polypropylen mit Stabilisatoren

Sehr umfangreiche Untersuchungen mit UV-Absorbern, Antioxidantien und HALS-Produkten liefen mit Reversacol-Farbstoffen.

Auf die Darstellung der umfangreichen Versuchsreihen mit geringen Konzentrationen (0,25 %) sei hier verzichtet. Festzuhalten bleibt: Einige Produkte haben bereits bei dieser Konzentration gewisse Effekte, allerdings in Abhängigkeit vom jeweiligen Farbstoff - bei den ohnehin instabileren Pigmenten (getestet wurden BR und SF) wirken die Alterungsschutzmittel nur wenig, bei den stabileren Farbstoffe (PR und vor allem AG) dagegen recht deutlich. Vor allem einige UV-Absorber und HALS heben sich aus den untersuchten Produkten heraus.

Auf Basis dieser ermutigenden Ergebnisse wurde – mit einem größeren Sortiment an Stabilisatoren - zu höheren Konzentrationen (0,8 %, wenn nicht anders vermerkt) übergegangen und das getestete Sortiment erweitert.

Die nachfolgenden Abb. 24 bis 29 zeigen die Effekte einzelner Zusätze bei Suntest-Alterung, aufgeteilt in die verschiedenen Wirkgruppen, für drei verschiedene Reversacole.

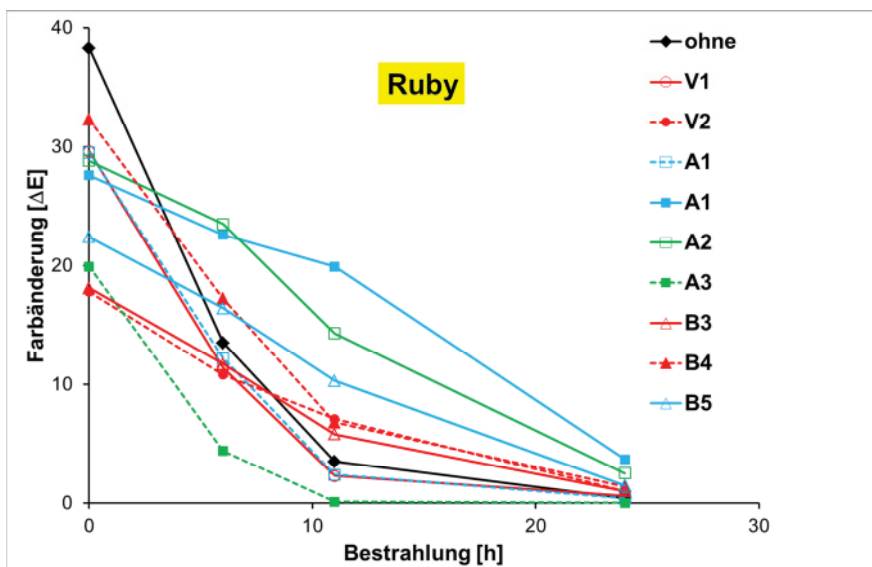


Abb. 24
Ruby (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen V-, A- und B-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Suntest

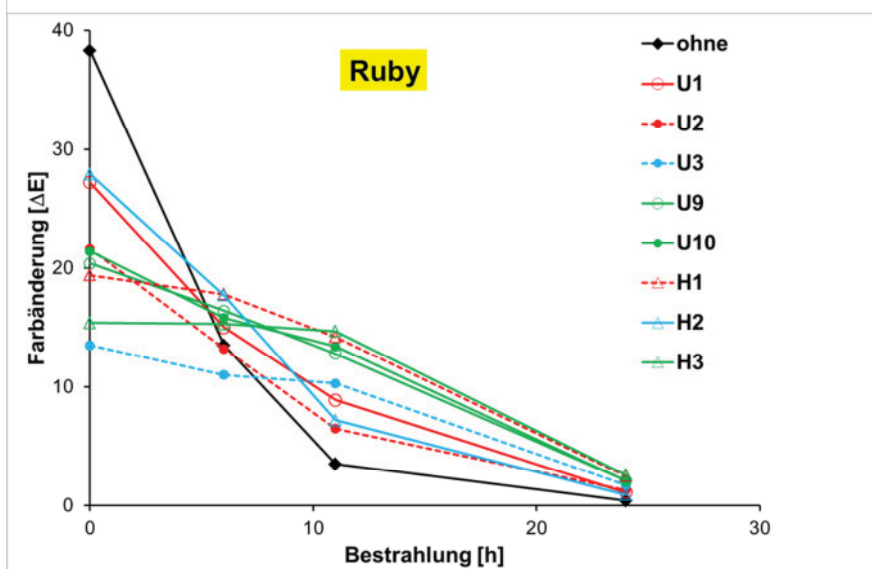


Abb. 25
Ruby (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen U- und H-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Suntest

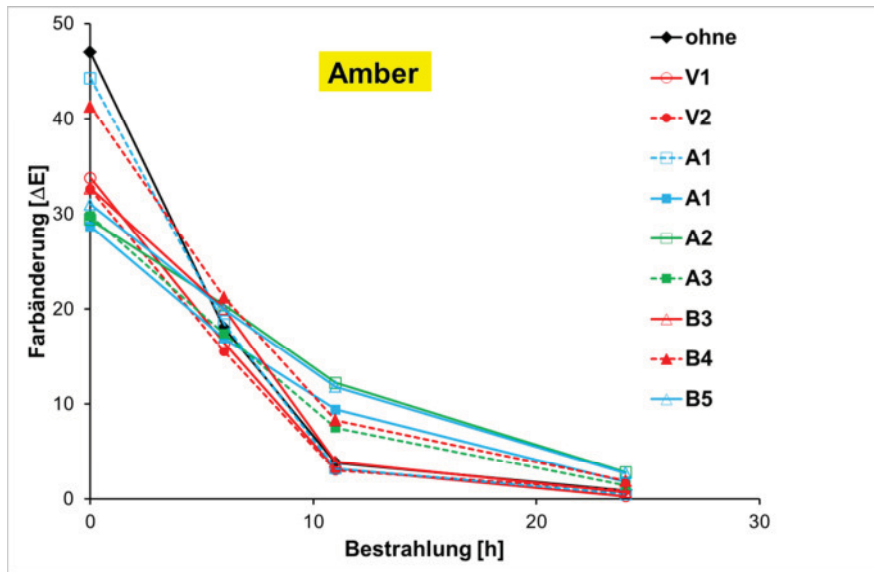


Abb. 26
Amber (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen V-, A- und B-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Sunstest

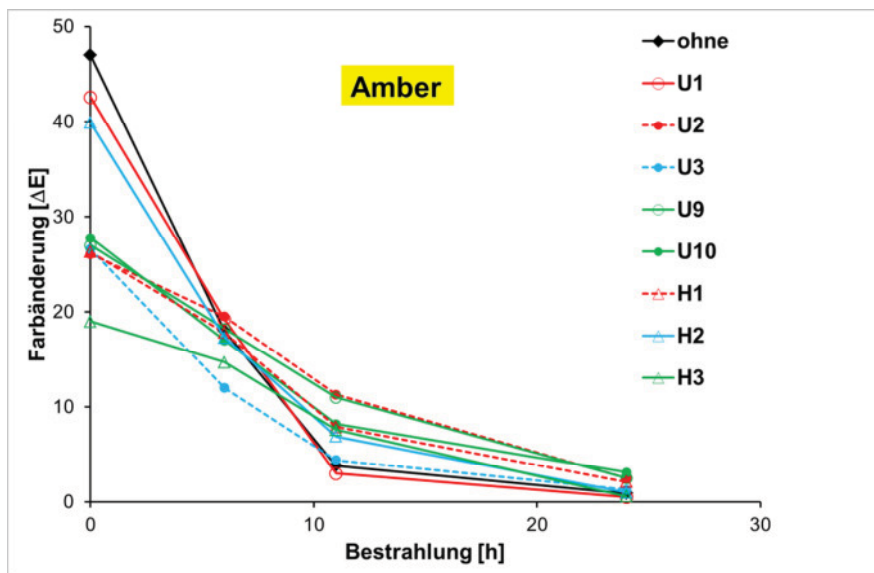


Abb. 27
Amber (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen U- und H-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Sunstest

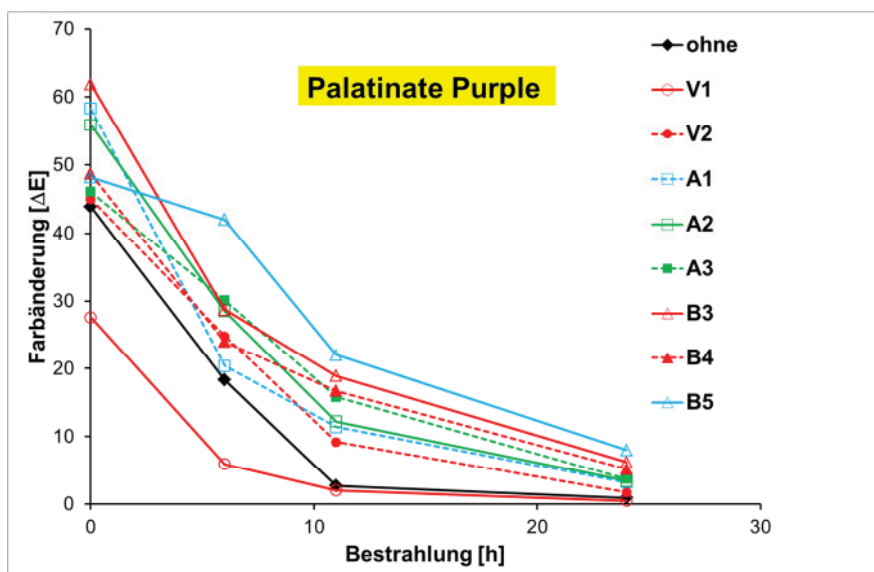


Abb. 28
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen V-, A- und B-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Sunstest

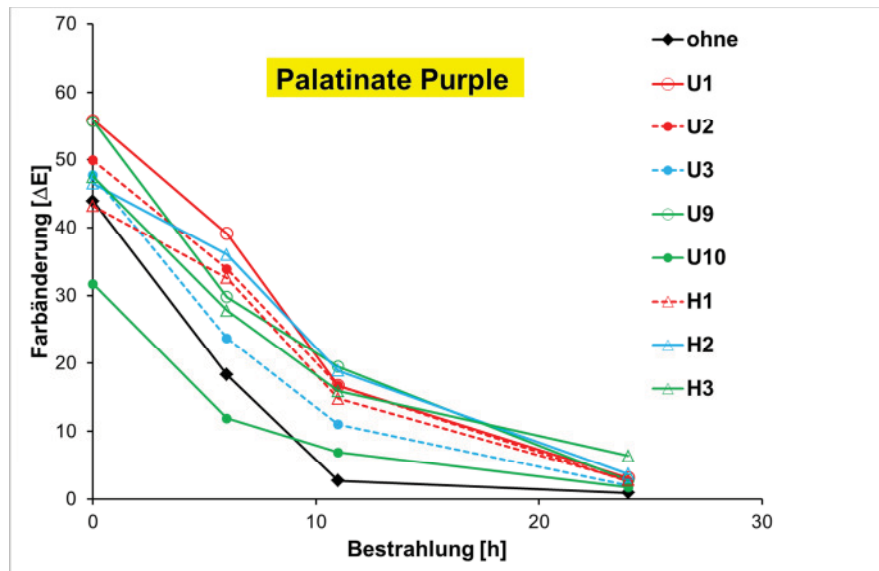


Abb. 29
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen U- und H- Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Suntest

Bei einer kurzzeitigen UV-Alterung (hier 11 h) heben die meisten der verwendeten Stabilisatoren die verbleibende Photochromie mehr oder weniger deutlich an. Die wirkungsvollsten Vertreter waren

- aus der Gruppe der UV-Absorber U1, U3, U9 und U10
- aus der Gruppe der Antioxidantien A1
- aus der Gruppe der HALS H1, H2 und H3

Nach einer Alterung, die bei den meisten Reversacolen in PP zum nahezu völligen Erlöschen der Photochromie führen (hier 24 h im Suntest), liegen die Effekte allerdings recht nahe beieinander.

Kombinationen dieser Produkte führten zu einem ähnlichen Bild: eine mittlere Alterung streicht die Compounds mit den Stabilisatoren sehr positiv heraus; nach einer längeren (normalerweise zerstörerischen) Alterung nivellieren sich jedoch alle Effekte (Abb. 30 und 31).

Die natürliche Belichtung (Proben im März/April 41 Tage senkrecht aufgehängt hinter Fensterglas) bestätigen die im Suntest gefundenen Differenzierungen.

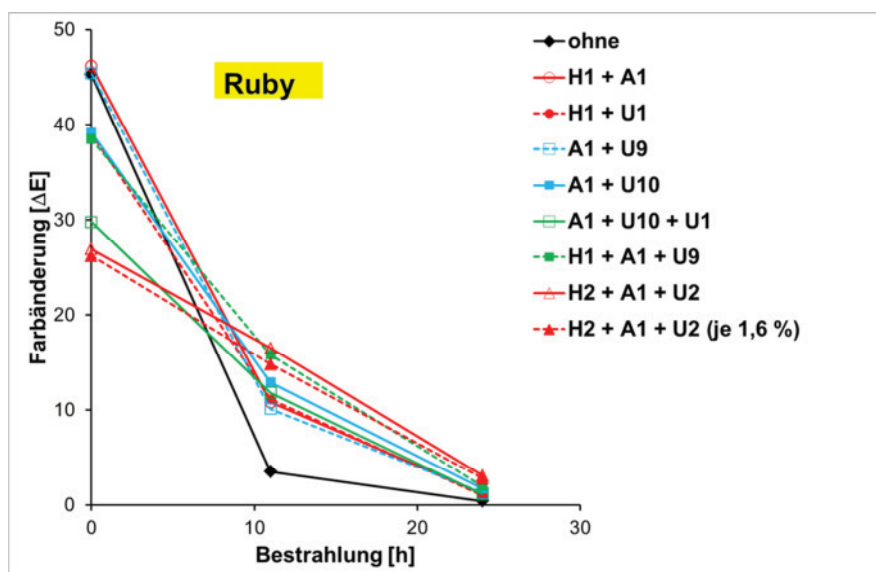


Abb. 30
Ruby (0,07 %) in PP-Folien mit Kombinationen aus verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Suntest

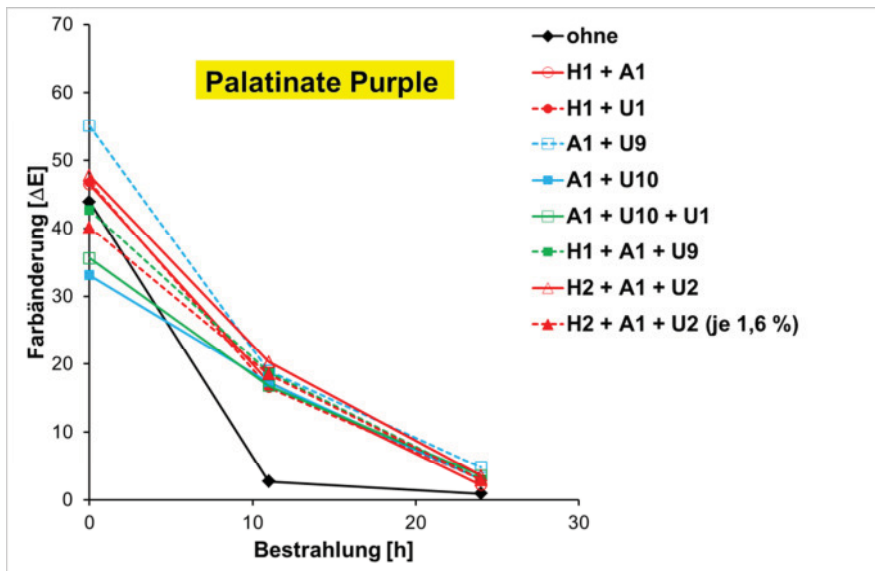


Abb. 31
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit Kombinationen aus verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Suntest

Um ein möglichst großes Spektrum an Stabilisatoren zu testen, wurden dann nochmals weitere Produkte beschafft und mit PP compoundingiert. Wie sich diese Agenzien – wiederum mit einem Gehalt von 0,8 % und zum Teil noch einmal im Vergleich mit bereits verwendeten Stabilisatoren – auf das Fatigue-Verhalten von Palatinate Purple auswirken, zeigen die Abb. 32 und 33 an Palatinate Purple.

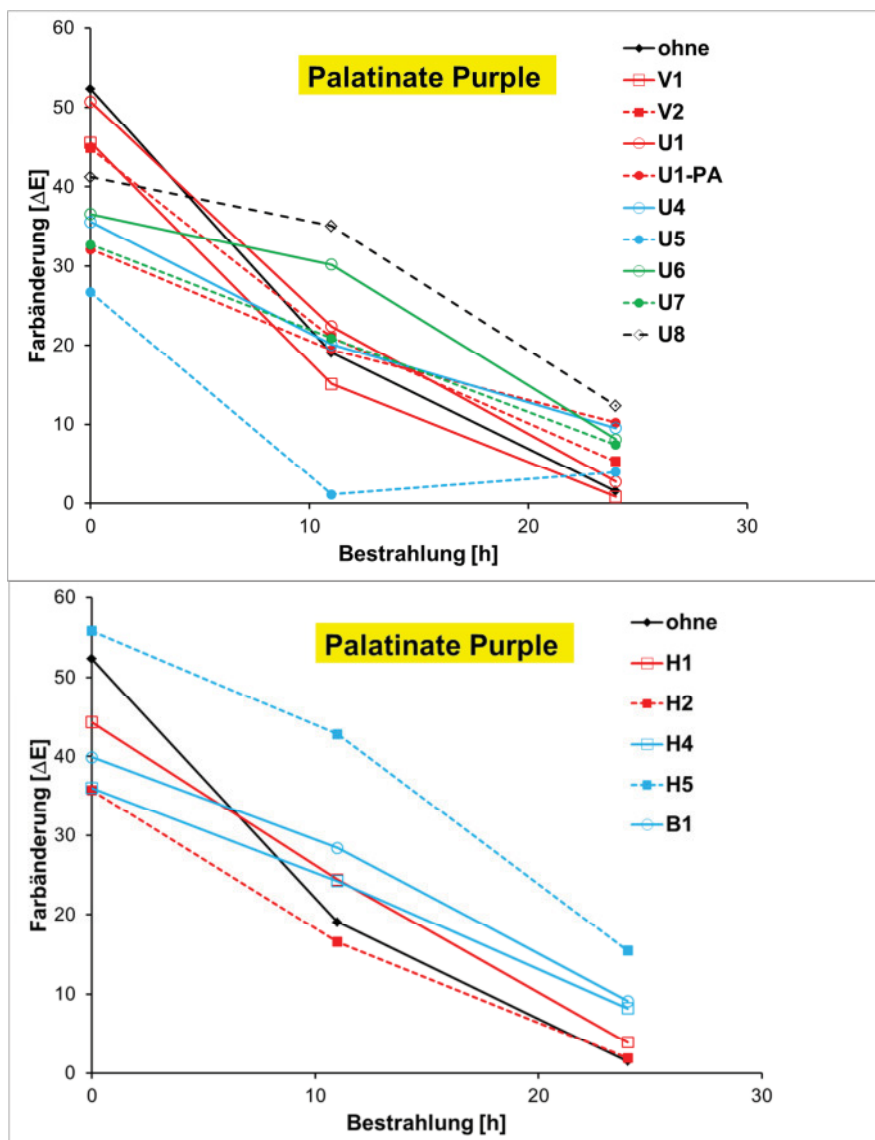


Abb. 32
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen V- und U-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Suntest

Abb. 33
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen H- und B-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Suntest

Man erkennt, dass es mit einigen Produkten recht deutliche Effekte gibt, sogar nach längerer Alterung. Diese Effekte lassen sich durch die Erhöhung der Konzentration allerdings nicht verstärken (Abb. 34 und 35).

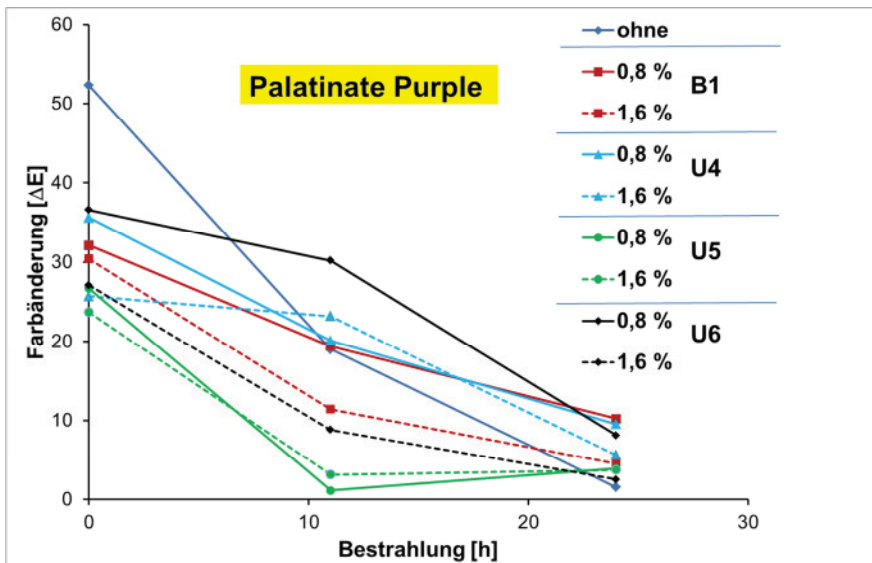


Abb. 34
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen Stabilisatoren
– Vergleich 0,8 % / 1,6 % Stabilisator –
Alterung im Sunstest

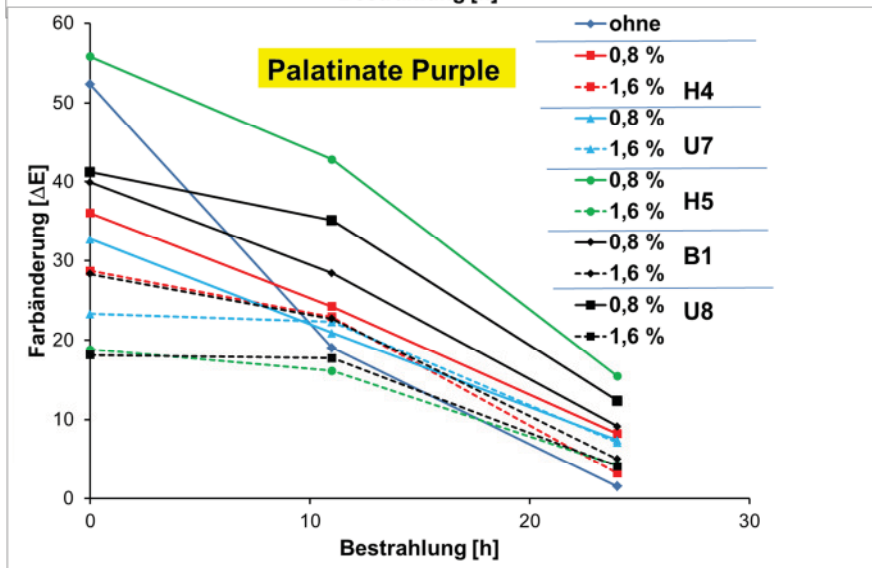


Abb. 35
Palatinate Purple (0,07 %) in PP-Folien mit verschiedenen Stabilisatoren
– Vergleich 0,8 % / 1,6 % Stabilisator –
Alterung im Sunstest

In einer Vielzahl von Versuchen wurde nun überprüft, ob sich die Effekte der (allein) wirkungsvolleren Stabilisatoren durch Kombination mit anderen Produkten noch steigern lassen. Dies scheint nur hinsichtlich mittlerer Alterung (hier 11 h) der Fall zu sein, wie am Beispiel Palatinate Purple herausgearbeitet wurde (Abb. 36 bis 38).

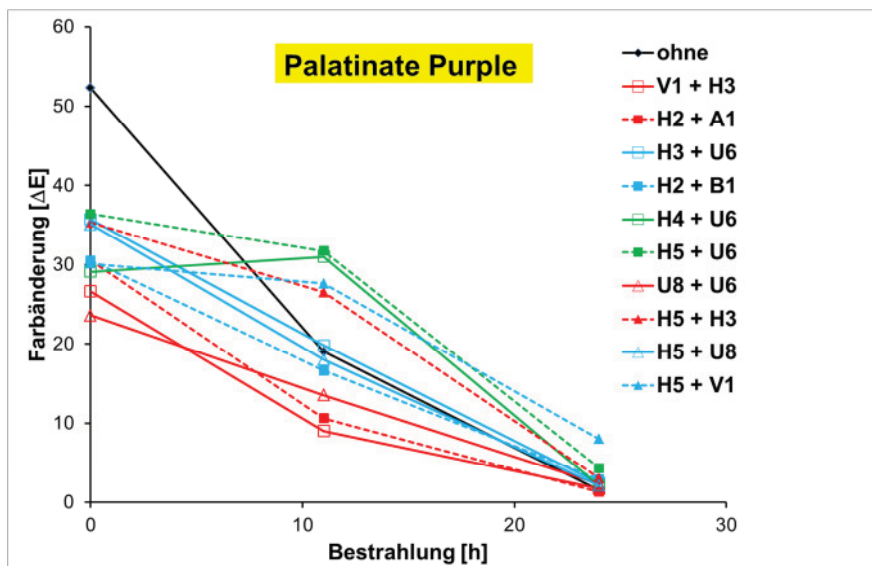


Abb. 36
Palatinate Purple (0,07 %) in PP mit Kombinationen aus verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) –
Alterung im Sunstest

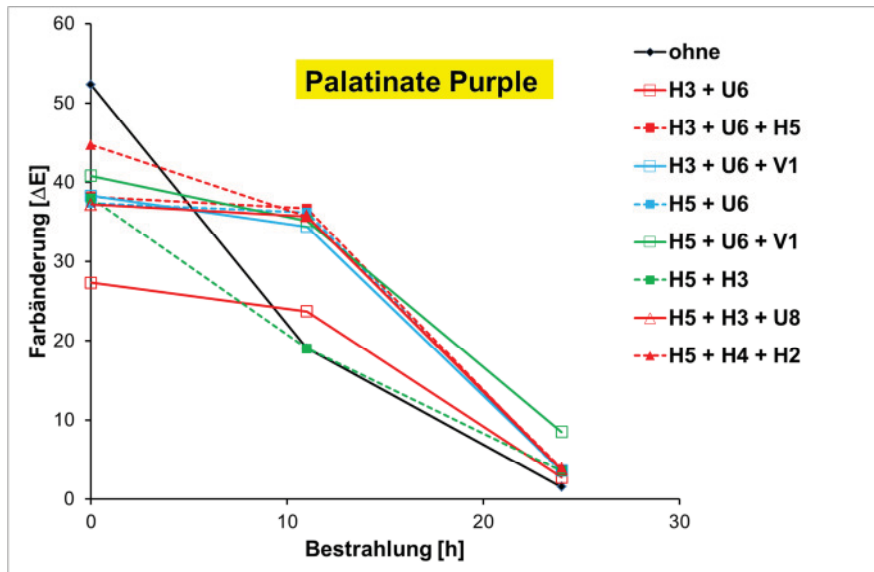


Abb. 37
Palatinate Purple (0,07 %) in
PP-Folien mit weiteren
Kombinationen aus
verschiedenen Stabilisatoren
(jeweils 0,8 %) –
Alterung im Suntest

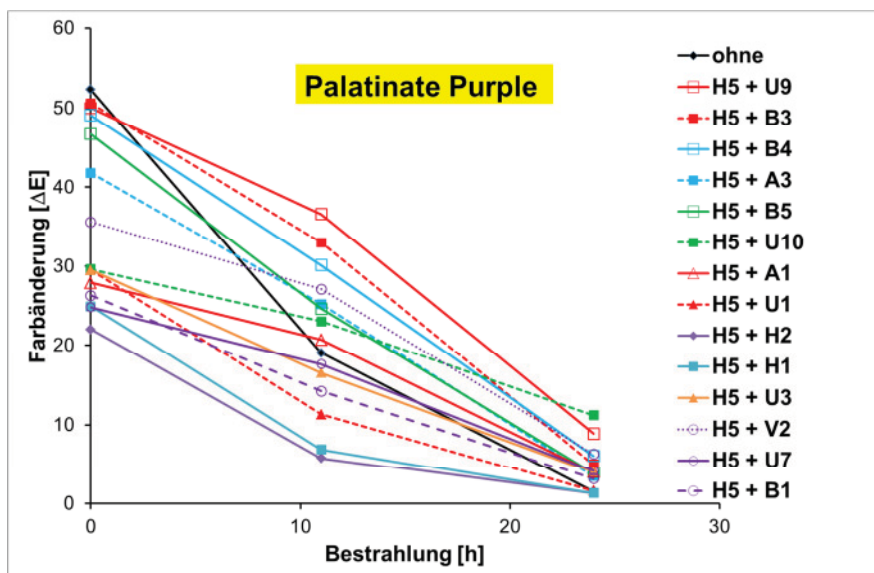


Abb. 38
Palatinate Purple (0,07 %) in
PP-Folien mit weiteren
Kombinationen aus
Chimassorb 2020 (H5) und
verschiedenen Stabilisatoren
(jeweils 0,8 %) –
Alterung im Suntest

Insgesamt zeigt sich, dass verschiedene Stabilisatoren dem photochromen Fatigue entgegenwirken. Hervorzuheben sind die verwendeten HALS H1 bis H5, aber auch einige der UV-Absorber (z.B. U2, U6, U7, U8, U9); sogar bei den Antioxidantien kann man einen gewissen Effekt erkennen. Die Kombination dieser Produkte führt zu einer weiteren, allerdings eher geringfügigen Verbesserung. Bei längerer UV-Alterung nähern sich aber die Wirkungen dieser Produkte einander an - nach 24 Stunden Bestrahlung im Suntest (und auch nach über viele Wochen ausgedehnter natürlicher Belichtung im Fenster) liegen sämtliche Varianten wieder recht nah beieinander.

Für die Praxis wichtig ist auch die Erkenntnis, dass ein und derselbe Stabilisator bei unterschiedlichen Farbstoffen differenzierte Effekte hat. Die Versuchsreihen hinterlassen den Eindruck, als ob die (überhaupt effizienten) Stabilisatoren nur dann dem Ermüden der Photochromie entgegenwirken, wenn auch der Farbstoff eine gewisse Qualität aufweist. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die weniger widerstandsfähigen Farbstoffe auf die Stabilisierung ansprechen, wenn man die Alterung nur frühzeitig genug abbricht. Die Abb. 39 und 40 untersetzen diese Beziehungen.

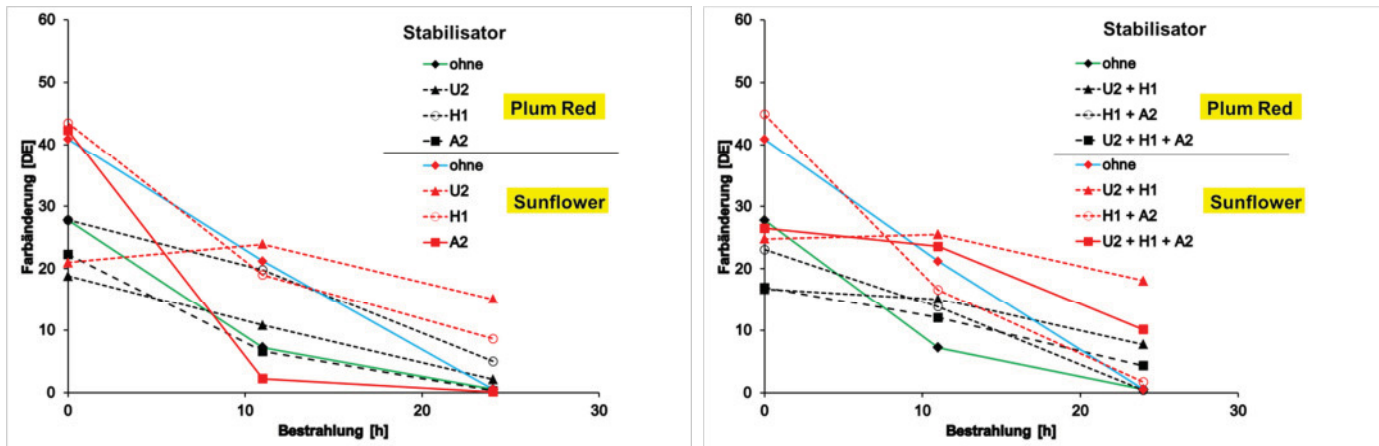


Abb. 39

Plum Red bzw. Sunflower (0,07 %) in PP-Folien mit Kombinationen aus drei Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Sunstest

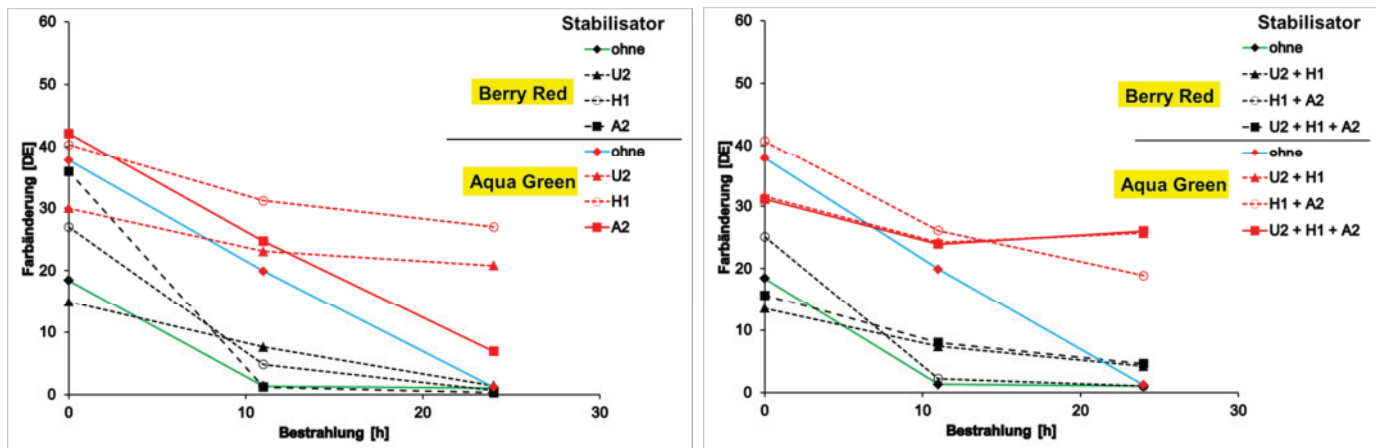


Abb. 40

Berry Red bzw. Aqua Green (0,07 %) in PP-Folien mit Kombinationen aus drei Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Sunstest

Daneben wurden noch **andere Ansätze** verfolgt, auf deren ausführliche Darstellung hier verzichtet wird. Hervorgehoben werden sollen nur drei Arbeitsrichtungen:

1. Stabilisatoren entfalten ihre Wirkung bei Einwirkung äußerer Faktoren (Wärme, Licht, Sauerstoff, ggf. Wasser). Es wäre denkbar, dass die Alterungsschutzmittel für den Schutz der photochromen Farbstoffe „zu spät“ kommen – vielleicht sind die Farbstoffe schon geschädigt, bevor in den Stabilisatoren überhaupt die entsprechenden Schutzmechanismen „anspringen“.

Um dies abzuklären, wurde an Stabilisator-haltigen PP-Folien untersucht, ob ein **vorangehendes Tempern** zu einem verzögerten Fatigue führt.

Entsprechende Versuchsreihen liefen über die Exposition der Proben 5, 20 bzw. 100 h bei 70°C im Dunkel und nachfolgende UV-Alterung im Sunstest; verwendet wurden die Muster aus den Abb. 41 und 42.

Tatsächlich zeigten sich für einige der Stabilisatoren positive Trends; eine signifikante Eindämmung des Fatigue war aber nicht zu beobachten.

2. **Titandioxid** findet als Weißpigment umfangreiche Anwendung. Die beiden wichtigsten Modifikationen sind Rutil und Anatas. Aus Sicht der hier bearbeiteten Probleme war Rutil als UV-Absorber, Anatas wegen seiner photokatalytischen Aktivität interessant; bei beiden Verbindungen stand die Frage, inwieweit eine Wechselwirkung mit den photochromen Pigmenten bzw. deren Abbauprodukten auftritt.

Entsprechende Versuchsreihen (PP mit jeweils 0,05 % Storm Purple und verschiedenen Stabilisatoren) ließen jedoch keine positiven Effekte auf das Fatigue erkennen.

3. Jeder Farbstoff hat ein eigenes Absorptionsprofil und entfaltet bei UV-Einwirkung eine gewisse Kaskade an Nebenreaktionen. Es erschien lohnend, den Gedanken nachzugehen, ob

- sich **zwei photochrome Farbstoffe durch ihre unterschiedliche UV-Absorption** gegenseitig vor Schädigung schützen können, und
- **Farbstoffe, die auf UV-Einstrahlung besonders sensible reagieren**, benachbarte photochrome Spezies stabilisieren können.

Um diese Ideen abzuklären, wurden eine Vielzahl von

- **Kombinationen zweier photochromer Pigmente** mit unterschiedlichem und auch mit ähnlichem Fatigue-Verhalten sowie
- Kombinationen **aus verschiedenen photochromen Farbstoffen jeweils mit Methylenblau, Eosin B und Eosin Y**

mit PP über Batches zu Folie extrudiert und hinsichtlich UV-Alterung geprüft.

Keiner der getesteten Kombination führte jedoch zu einem verbesserten Fatigue-Verhalten.

4.3.2. Matrix Polyamid 12 mit Stabilisatoren

Analog der Untersuchungen an PP wurde auch an PA 12 zunächst ein Screening mit verschiedenen Stabilisatoren durchgeführt. Mit einigen dieser Produkte gibt es recht deutliche Effekte (Abb. 41 und 42), sogar über die relativ harte 24-stündige Belichtung. Diese Effekte lassen sich jedoch - genau wie bei PP - durch die Erhöhung der Konzentration nicht verstärken (Abb. 43 und 44).

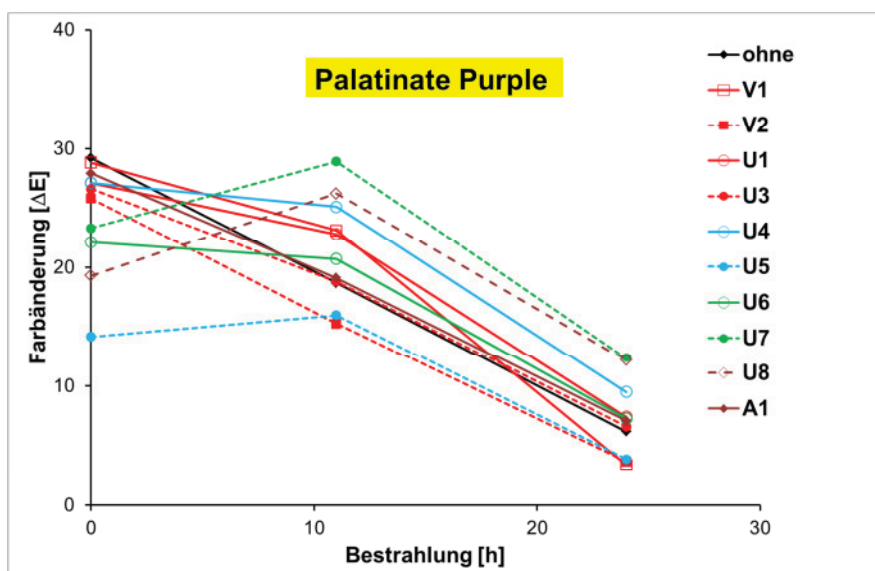


Abb. 41
Palatinate Purple (0,07 %) in
PA12-Folie mit verschiedenen
V-, U- und A-Stabilisatoren
(0,8 %) – Alterung im Suntest

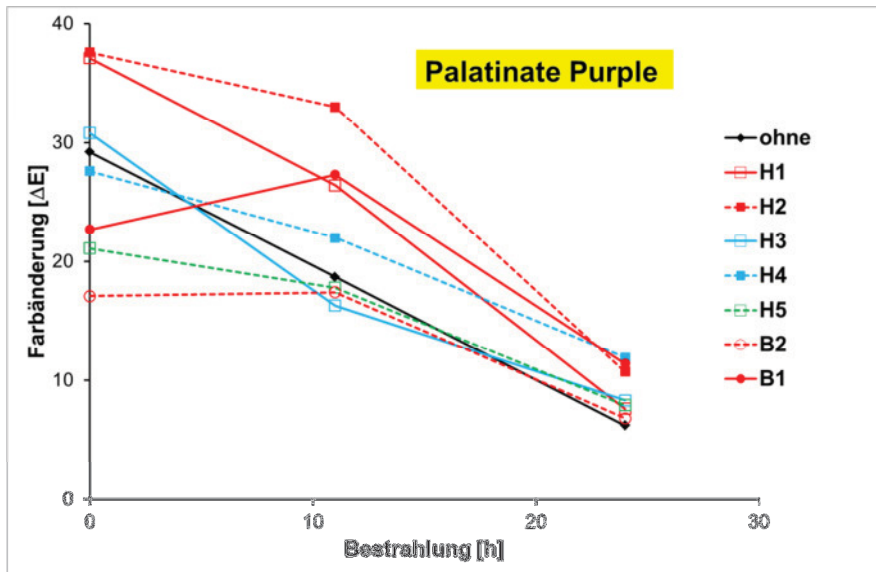


Abb. 42
Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit verschiedenen H- und B-Stabilisatoren (0,8 %) – Alterung im Sunstest

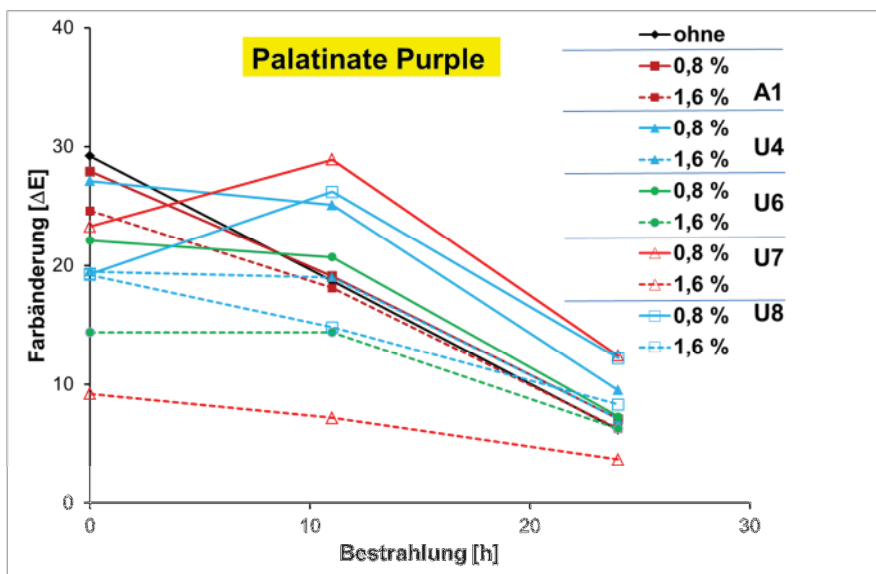


Abb. 43
Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit verschiedenen A- und U-Stabilisatoren – Vergleich 0,8 % / 1,6 % Stabilisator – Alterung im Sunstest

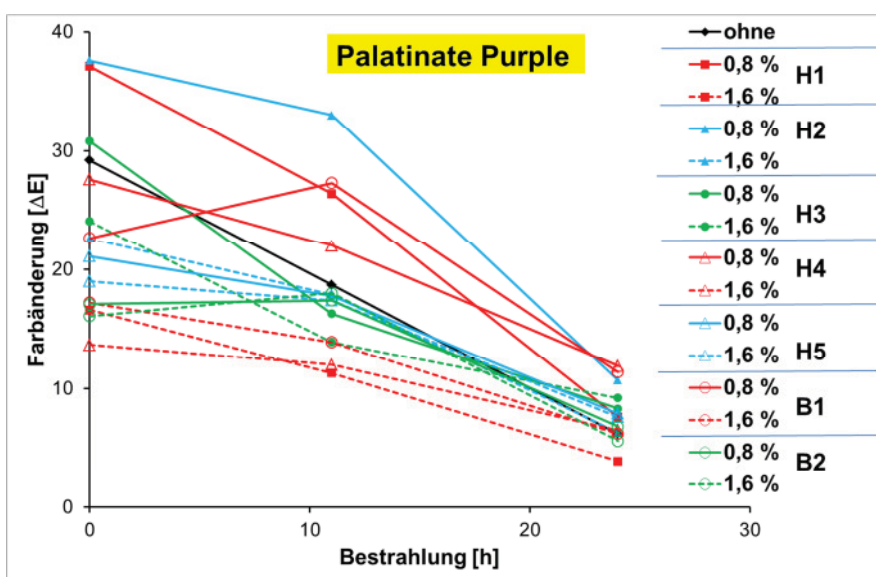


Abb. 44
Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit verschiedenen H- und B-Stabilisatoren – Vergleich 0,8 % / 1,6 % Stabilisator – Alterung im Sunstest

Anders als bei PP wirken sich Kombinationen der besten Produkte deutlich positiver aus (Abb. 45 bis 47); mit einigen Variationen kann das Niveau des Farbumschlags nach 24 h Suntest bei > 50 % des Ausgangswertes gehalten werden!

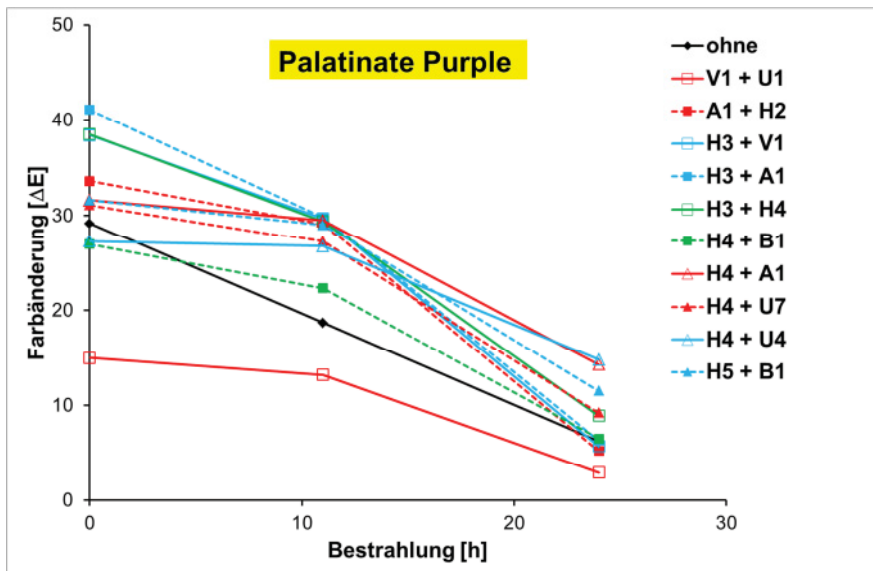


Abb. 45
Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit Kombinationen aus verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Suntest

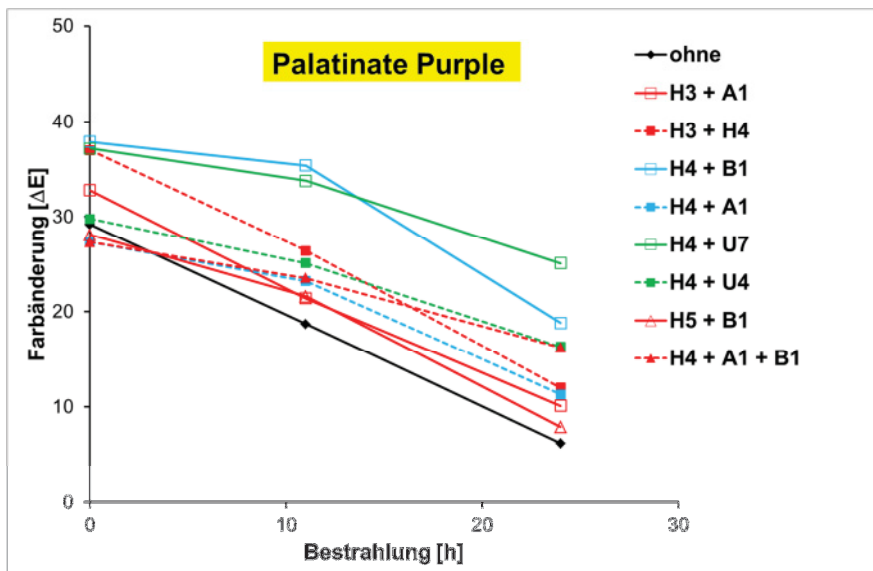


Abb. 46
Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit weiteren Kombinationen aus verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Suntest

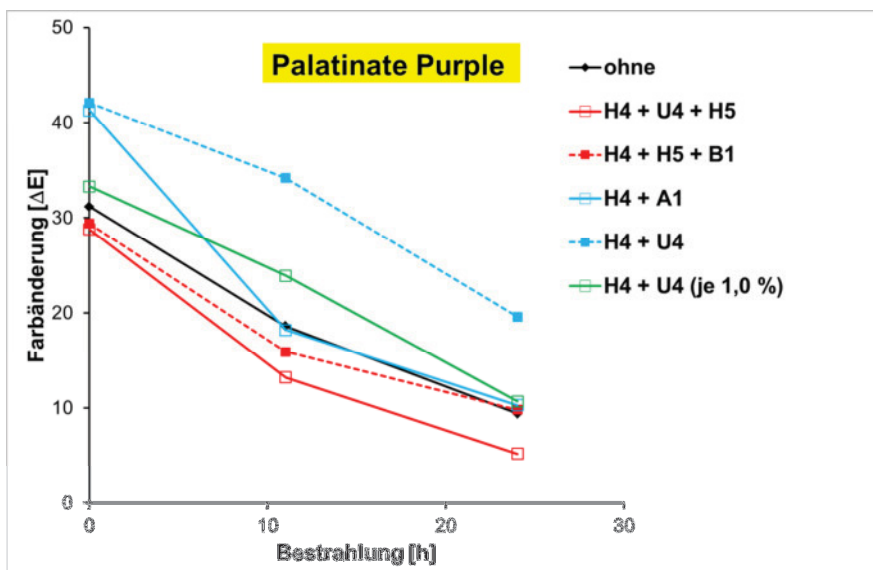


Abb. 47
Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit weiteren Kombinationen aus verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – Alterung im Suntest

Überprüft wurde an einigen der stabilisierten Varianten auch, welchen Einfluss der Verlauf der UV-Exposition hat. Wie bereits in Tabelle 8 für die unstabilisierten Folien demonstriert, deutet sich – unabhängig vom Alterungsschutz – erneut kein signifikanter Zusammenhang an: Der Abfall der Photochromie scheint nicht vom Ablauf, sondern lediglich von der kumulierten Dauer der UV-Exposition abzuhängen (Abb. 48).

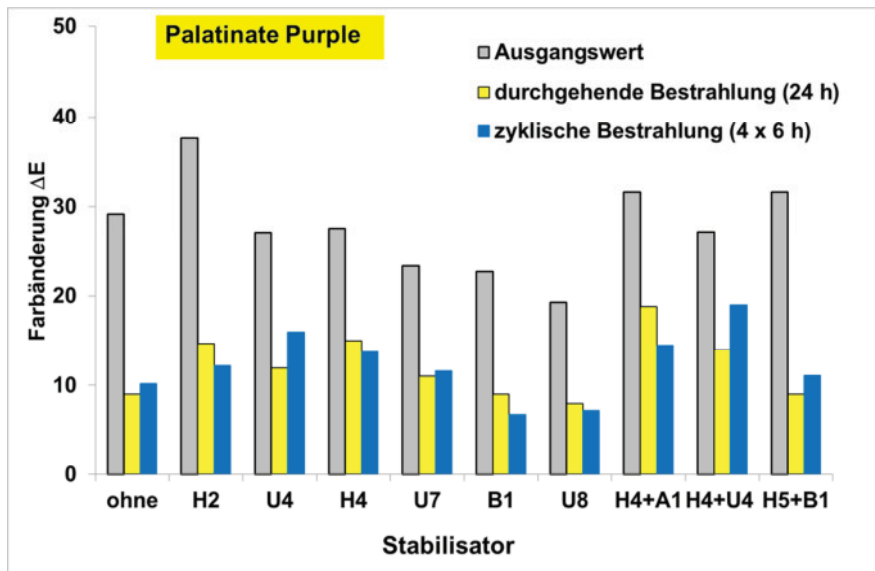


Abb. 48

Palatinate Purple (0,07 %) in PA12-Folie mit verschiedenen Stabilisatoren (jeweils 0,8 %) – 24 h Alterung im Suntest – Vergleich durchgehende und zyklische (4 x 6 h) Bestrahlung

Versucht man, aus der Vielzahl der Ergebnisse (von denen hier wiederum nur ein Teil vorgestellt wurde) die für PA 12 effizientesten Stabilisatoren zu extrahieren, so sind es wieder die HALS-Produkte, die besonders auffallen, insbesondere die Tinuvine 765 und 770. Gute Effekte lassen sich aber auch mit einigen UV-Absorbern (U4, U7, U8) und Blends (B1) beobachten.

Hervorgehoben werden sollen auch noch einmal die Kombinationen aus HALS und UV-Absorbern (Abb. 46 und 47). Über derartige Ansätze gelingt es, mit dem hinsichtlich Fatigue ohnehin günstigen PA 12 photochrome Systeme zusammenzustellen, die schon eine für praktische Belange interessante Lebensdauer aufweisen.

Zum Abrundung der Arbeiten wurde versucht, **PA12-Filamentgarn (mit 0,07 % Palatinate Purple)** zu **erspinnen**. Dies war grundsätzlich möglich (Tabelle 6); die Garne wiesen Reißfestigkeiten von 55 cN/tex, Reißdehnungen von 24 % und E-Moduli von über 3 GPa auf. Damit ist der Nachweis der Verspinnbarkeit für diese Type erbracht.

Die Photochromie der Garne und deren Fatigue-Verhalten lagen auf ähnlichem Niveau, wie die extrudierten Folien aus PA 12.

4.3.3. Matrix Polyamid 12 mit Basisfärbungen

Stabilisatoren dienen dazu, UV-Strahlung und/oder entstandenen Abbauprodukte abzufangen bzw. zu neutralisieren. Eine andere Substanzgruppe, die ähnlich wirken könnten, sind Farbstoffe: Auch Farbstoffe wechselwirken mit UV-Strahlung, und auch Farbstoffe werden durch reaktive Addukte aus dem Polymer angegriffen. Allerdings muss man hier von vornherein eine gewisse Einbuße an Intensität des Farbumschlags in Kauf nehmen (vgl. auch Seite 33, Punkt 3).

Bei Polyamid kann man einen solchen Ansatz recht einfach umsetzen: Polyamide lassen sich über Prozesse der Textilveredlung leicht mit Säurefarbstoffen färben.

Dazu wurden die photochromen Folien in einem Färbapparat mit verschiedenen Säurefarbstoff-Typen bzw. -Konzentrationen 30 min bei 80 °C gefärbt.

Erste orientierende Konzentrations-Reihen mit den Nylosan-Farbstoffen Gelb E-GR, Rot F-2BL und Blau PRL (0,1...1,0 %) zeigten, dass Gelb die Photochromie eher unterdrückt, Rot und Blau sich hinsichtlich Farbumschlag weniger störend auswirken.

Eine quantitativ ausgewertete Versuchsreihe mit zwei Blau-Farbstoffen deutet aber darauf hin, dass – zumindest mit den hier ausgewählten Zusätzen – keine positiven Effekte erreicht werden:

- der photochrome Farbumschlag verringert sich mit zunehmendem Gehalt an Farbstoff (Abb. 49),
- die nachgefärbten Proben heben sich im Fatigueverhalten nicht von der ungefärbten Variante ab (Abb. 50).

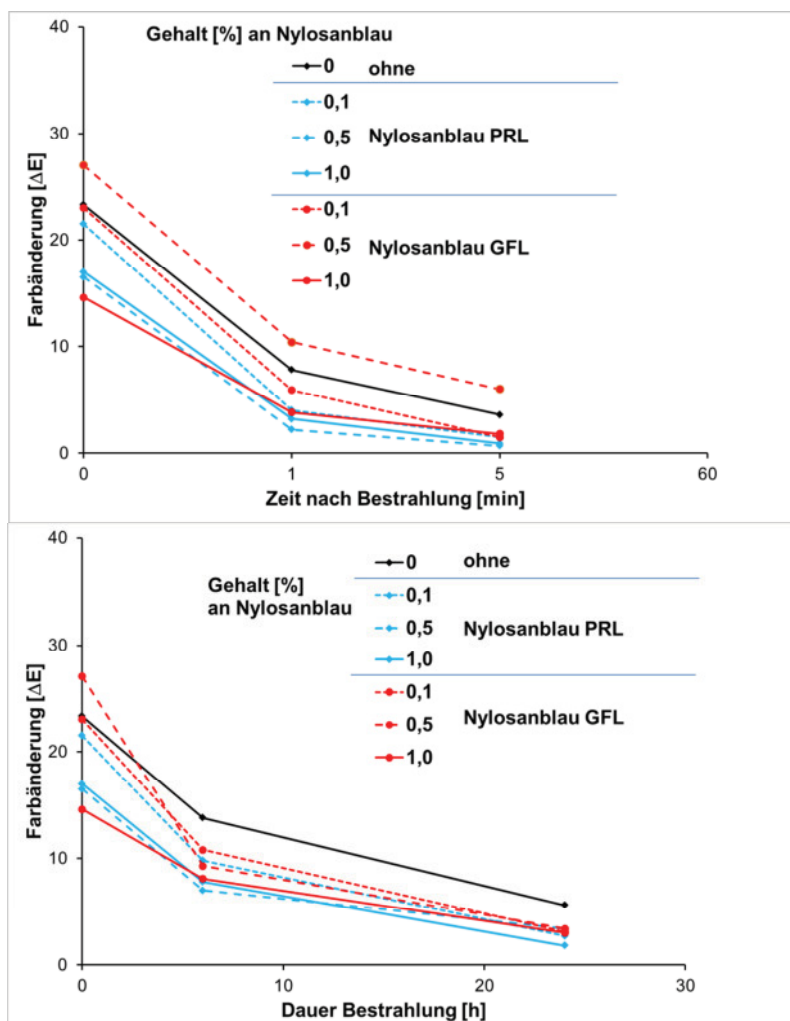


Abb. 49
Palatinate Purple in PA12-Folien: Nachfärbung mit zwei Blau-Säurefarbstoffen – Zusammenhang zwischen Konzentration der Nachfärbung und Farbumschlag

Abb. 50
Palatinate Purple in PA12 – Nachfärbung mit zwei Blau-Säurefarbstoffen – Alterung im Suntest –

5. Applikation photochromer Pigmente mittels Bindemitteln

5.1. Hintergrund

Unter dieser Überschrift wurde ein ganz anderer Weg verfolgt, photochrome Farbstoffe in ein Textil einzubringen und zwar über Foulardier-Verfahren (Klotzprozesse). Darunter versteht man Auftragsverfahren, bei denen das Textil in eine wässrige Flotte getaucht, anschließend mittels eines Walzenpaares gleichmäßig abgequetscht und auf definierte Flottenaufnahme gebracht wird.

Die Vorteile dieser Verfahrensweise gegenüber Auszieh- und Spinnfärbung bestehen

1. in einem niedrigen Flottenverhältnis und damit sparsamem Einsatz von Pigment,
 2. in der niedrigen Temperatur bei der Applikation des Pigments,
 3. in die Freiheit hinsichtlich Auswahl des Faserstoffes sowie
 4. in der Möglichkeit, zusammen mit dem Pigment weitere Zusatzstoffe zu applizieren
- Gegenüber den bisher beschriebenen Untersuchungen war vor allem der zweite Punkt interessant: Der Nachteil der Extrusion bzw. Spinnfärbung, wo man die Schmelztemperatur des jeweiligen Faserpolymers überschreiten muss, entfällt, und damit auch die thermische Vorab-Schädigung der photochromen Pigmente. Somit gestatten Klotzprozesse, sogar Polyestertextilien photochrom zu funktionalisieren.

5.2. Herstellung der beschichteten Gewebe

Umfangreiche Vorarbeiten zeigten, dass man photochrome Pigmente unter geeigneten Bedingungen ohne weitere Zusätze als Dispersion in eine textile Fläche einbringen kann. Auf die Darstellung dieser Ergebnisse sei hier verzichtet.

Höhere Nass-Echtheiten resultieren jedoch, wenn die Flotte neben dem Pigment auch ein Beschichtungsmittel enthält, das die photochromen Pigmente bindet. Getestet wurden kommerzielle Substanzen auf Basis Polyacrylat und Polyurethan.

Polyacrylate sind Copolymerisate mit einem breiten Eigenschaftsspektrum.

Typisches Comonomer bei der Mischpolymerisation ist Acrylsäureethylester. Als Weichmacherkomponente werden häufig Acrylsäurebutylester und Acrylsäure-2-ethylhexylester verwendet. Alkalische Dispersionen dieser Produkte enthalten bestimmte Anteile freier Carboxylgruppen, zumeist in Form von einpolymerisierter Acryl- oder Methacrylsäure. Je nach chemischem Aufbau ergeben Polyacrylsäureester Filme zwischen „weich“ und „spröd hart“ sowie unterschiedlicher Beständigkeit gegenüber Wäschen oder chemischer Reinigung. In Tabelle 11 sind die im Forschungsvorhaben verwendeten Polyacrylat-Produkte aufgeführt.

Polyurethane (PU) entstehen aus di- oder trifunktionellen aromatischen oder aliphatischen Isocyanaten durch Polyaddition von Komponenten mit aktiven H-Atomen, vornehmlich Polyolen. Die zahlreichen Typen von PU unterscheiden sich je nach eingesetztem Polyol in Ether-Typ und Ester-Typ sowie entsprechend dem für die Polyadditionsreaktion verwendeten Isocyanat in aromatische oder aliphatische Polyurethane. Durch den Einbau hydrophiler Gruppen in das PU-Molekül bzw. den Einsatz externer Emulgatoren entstehen wässrige Dispersionen. Tabelle 11 zeigt auch die getesteten PU-Produkte.

Tabelle 11 Getestete Beschichtungs-Produkte

Bezeichnung	Produktklasse	Angaben des Herstellers	Härte	pH-Wert Binderflotte
<i>Polyacrylate</i>				
Binder A	Co-Polymer auf Basis Acrylsäureester und Styrol	56 % Feststoff, anionisch, thermoplastisch, $T_g = -7^\circ\text{C}$	mittelweich	7,0
Binder B	Co-Polymer auf Basis Acrylsäureester (Butylacrylat) und Styrol	50 % Feststoff, anionisch, thermoplastisch, $T_g = +25^\circ\text{C}$	mittelhart	8,7
Binder D	Acrylatdispersion	selbstvernetzend	weich	7,0
<i>Polyurethane</i>				
Binder E	Co-Polymer auf Basis Methylmethacrylat; Core-Shell Produkt	45% Feststoff, selbstvernetzend	mittelweich	7,5
Binder C	Polyester-Polyurethan-dispersion	40% Feststoff, anionisch, thermoplastisch, $T_g = -47^\circ\text{C}$,	weich (Shore A)	8,0
Binder F	Polyester-Polyether Polyurethan-Dispersion		weich	7,8
Binder G	Polyester-Polyurethan-Dispersion	teilvernetzt	weich	7,9

Bei sämtlichen im Projekt durchgeführten Untersuchungen erfolgte der Auftrag der Binder mit einem Zweiwalzen-Foulard der Firma Mathis AG (Bild 51).

Die in Wasser unlöslichen photochromen Pigmente lassen sich bei direkter Zugabe zur Flotte nicht zufriedenstellend verteilen; es bilden sich Ausfällungen und in Folge fleckige Färbungen. Deshalb wurden (in allen Versuchen) die Pigmente vorab in 10 ml Lösungsmittel (Aceton, wenn nicht anders erwähnt) unter leichtem Erwärmen gelöst und erst dann der kalten Flotte zugemischt. Nach dem Foulardieren erfolgten Trocknung (bei 90°C) und Fixierung (3 min bei 150°C) der Gewebe. Alle derart photochrom beschichteten Gewebe besitzen bereits im nicht angeregten Zustand eine leichte Grundfärbung.

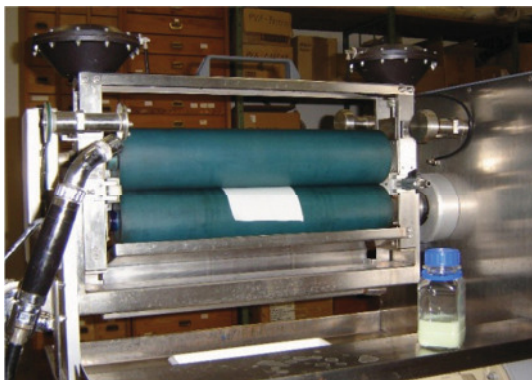


Abb. 51
Für die Klotzversuche verwendeter
Zweiwalzen-Foulard (Mathis AG/Schweiz)

Aus der Fülle der untersuchten Gewebe werden hier nur vier Materialien diskutiert:

PP-Gewebe	Stapelfaser	Leinwandbindung	170 g/m ²	= <i>PP-Gewebe</i>
PES-Gewebe	Filamentgarn	Leinwandbindung	76 g/m ²	= <i>PES-I-Gewebe</i>
PES-Gewebe	Stapelfaser	Panamabindung	272 g/m ²	= <i>PES-II - Gewebe</i>
PA6.6-Gewebe	Filamentgarn	Leinwandbindung	125 g/m ²	= <i>PA6.6-Gewebe</i>

5.3. Einfluss der Binder auf die Photochromie der beschichteten Gewebe

Erste Versuchsreihen widmeten sich dem Zusammenhang zwischen Art des Binders und photochromem Farbumschlag.

Bei Binderkonzentrationen von 50 g/l und Flottenaufnahmen von 50 % wurden mit Auflagen von jeweils 0,28 % Palatinate Purple die in Abb. 52 bis 54 dargestellten Farbumschläge erzielt:

- Überraschenderweise hängt der Farbumschlag deutlich von der Faserart ab – er geht in der Reihenfolge PP – PA6.6 – PES-I zurück, also analog der Beobachtungen beim Compoundieren!
- Vergleicht man die einzelnen Binder, so ergaben die PU-Beschichtungsprodukte C und G auf PA6.6 und PES-I geringere Farbumschläge als die Acrylatbinder. Hohe photochrome Umschläge wurden mit der Acrylatdispersion E erzielt. Bei E handelt es sich um ein so genanntes Core-Shell-Polymer. Core-Shell-Systeme weisen einen weichen, dehnfähigen Kern und eine härtere äußere Schicht auf, sie werden in einer mehrstufigen Polymerisation hergestellt. Für die photochrome Reaktion scheint diese Konstitution besonders geeignet zu sein.
- Beim PP-Gewebe fällt die Differenzierung zwischen den verschiedenen Bindern beim Farbumschlag durchweg geringer aus; alle Produkte zeigen ähnlich hohe Effekte.

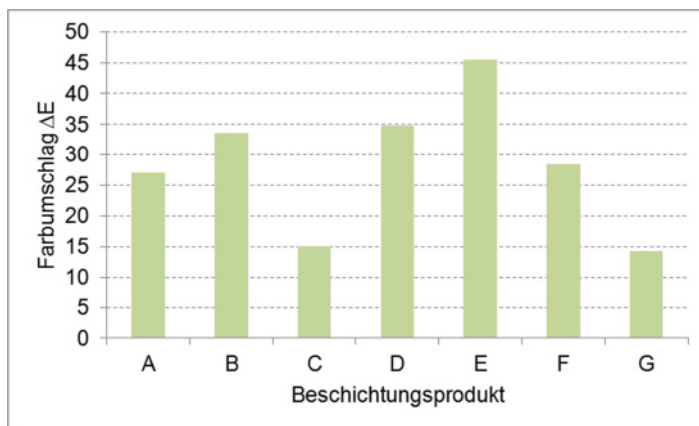


Abb. 52
Foulevardieren mit
5 g/l Palatinate Purple
auf PES-I - Gewebe

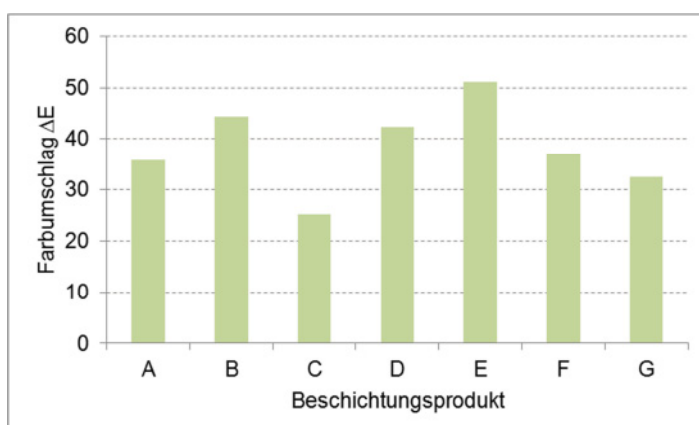


Abb. 53
Foulevardieren mit
5 g/l Palatinate Purple
auf PA6.6 - Gewebe

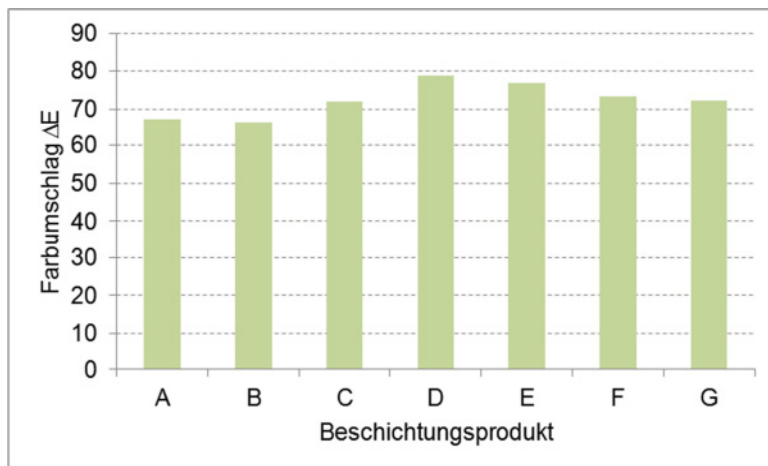


Abb. 54
Foulardieren mit
5 g/l Palatinate Purple
auf PP - Gewebe

5.4. Einfluss der Faserstoffe auf die Photochromie der beschichteten Gewebe

Wie bereits angedeutet, beeinflusst nicht nur die Beschichtung, sondern auch die textile Matrix die Photochromie (Vergleich Abb. 52 bis 54). Dies war so nicht zu erwarten, da beim Auftrag eines Agenzes mittels Binder eigentlich eine oberflächliche Funktionalisierung stattfinden sollte.

Denkbar ist nun, dass der photochrome Farbstoff aus der Beschichtung in die Faser wandert und sich dort so verhält, wie man es bei den Versuchen zum Eincompoundieren beobachtet (Teil 4).

Ein Indiz für diesen Gedanken wäre, dass die Photochromie von der Fixiertemperatur abhängt – eine höhere Temperatur sollte den Übergang des Farbstoffs von der Beschichtung in die Faser beschleunigen. Zwar könnte dieser Effekt durch temperaturabhängige Veränderungen in der Beschichtung überlagert werden, derartige Veränderungen sollten jedoch weitgehend unabhängig vom jeweiligen Gewebe-Untergrund sein.

Klotzt man dazu die Gewebe mit Palatinate Purple und Binder E, trocknet 5 min bei 90°C und fixiert dann bei abgestuften Temperaturen, so ist deutlich zu sehen, wie der Farbumschlag bei dem PES-Gewebe mit steigender Fixiertemperatur abnimmt, beim PP-Gewebe aber steigt (Tabelle 12).

Offensichtlich befindet sich bei niedriger Temperatur der überwiegende Farbstoff in der Binderschicht, mit steigender Temperatur wandert aber immer mehr Farbstoff in den Faser-Untergrund. Wegen der unterschiedlichen Gegebenheiten bei Polyester und Polypropylen (Struktur, Polarität) differenzieren sich die Farbumschläge dann entsprechend.

Einen weiteren Hinweis liefern REM-Aufnahmen (Auriga TM, Carl Zeiss Jena): Abb. 55 zeigt Unterschiede zwischen jeweils gleich photochrom funktionalisierten PP- und PES-Geweben (Acrylatbinder A). Im linken Bild auf dem PES erkennt man kleine Partikel auf der Oberfläche, möglicherweise rekristallisiertes photochromes Pigment, die bei PP (rechtes Bild) fehlen; dort scheint der Farbstoff tatsächlich besser in der Faser verteilt und gelöst zu sein.

Tabelle 12 Einfluss der Fixiertemperatur auf den photochromen Farbumschlag ΔE beim Klotzen mit 5 g/l Palatinate Purple und 50 g/l Binder E

Material	Fixiertemperatur	ΔE -Wert, gemessen nach 8 s
PES-II Gewebe	100 °C	48,8
	120 °C	49,2
	140 °C	40,0
	150 °C	40,3
	160 °C	40,0
	180 °C	30,6
	200 °C	28,8
PP-Gewebe	100 °C	51,2
	120 °C	58,5
	140 °C	65,0
	150 °C	61,3

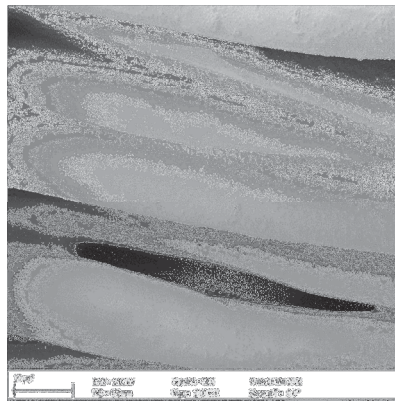
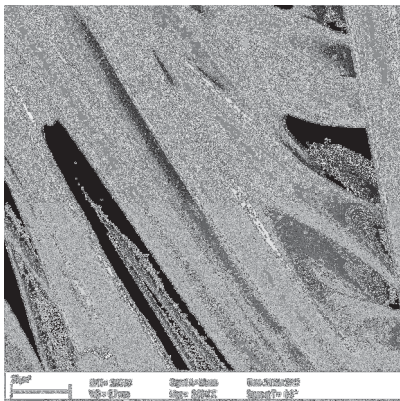


Abb. 55
REM-Aufnahmen von beschichtetem photochromem PES-I (links) und PP-Gewebe (rechts), ausgerüstet mit Acrylatbinder A und Palatinate Purple

Eine andere Idee, die Diffusion des Farbstoffs aus der Beschichtung in die Faser abzuschätzen, war, die Gewebeoberfläche gegenüber dem Binder durch eine Zwischenschicht abzuschotten.

Dazu wurden geeignete chemische Modifikationen der Faseroberfläche untersucht, und zwar Vorbehandlungen der Gewebe mit Silanen sowie mit Hydrophobierungsmitteln. Diese Substanzen sollten Barrierschichten aufbauen und so die Migration des photochromen Pigmentes aus dem Binder in die Faser behindern; gelingt dies, so könnte man den strukturellen Einfluss der Faser weitgehend ausblenden. Neben den Polyester- und Polypropylengeweben wurden auch Polyacrylnitril- und Viskosefasergewebe einbezogen.

Zum Einsatz kamen

- die Silane Vinyltriethoxysilan (VTEO) und Tetraethoxysilan (TEOS), gelöst in einem Ethanol-Wasser-Gemisch: Die Gewebe wurden in Ethanol/Wasser bei Raumtemperatur getränkt, abgequetscht, bei 90 °C getrocknet und anschließend 5 min bei 145 °C kondensiert. Anschließend erfolgte die Beschichtung mit einer Flotte aus 50 g/l Binder A und 1,5 g/l Reversacol Palatinate Purple (Flottenaufnahme etwa 50 % bei allen vier Geweben).
- das Hydrophobierungsmittel Oleophobol SL (Huntsman); der Auftrag von 60 g/l Oleophobol SL erfolgte bei pH 6,0 mittels Foulard, danach wurde wie bei den Silan-Behandlungen verfahren.

Allerdings führten diese Versuche nicht zu den erhofften Ergebnissen:

- Unabhängig von der Vorbehandlung zeigt wiederum das PP-Material jeweils die stärkste photochrome Verfärbung (Abb. 56 und Tabelle 13). Bei PP erkennt man - wie bei den compoundingierten Mustern (s.o.) auch - einen anderen Farbton, nach [4] verursacht durch eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums des farbigen Moleküls bei unpolarer Umgebung.
- Die Silane führen bei allen vier Geweben zu geringfügig höheren ΔE -Werten, die Vorbehandlung mit Oleophobol SL zu einem deutlich geringeren Niveau. Möglicherweise baut das Hydrophobierungsmittel doch eine gewisse Barrierschicht auf. In beiden Fällen ändert sich jedoch nichts am unterschiedlichen Niveau bei den verschiedenen Fasermatrices – die Migration des photochromen Farbstoffs findet offensichtlich dennoch statt.

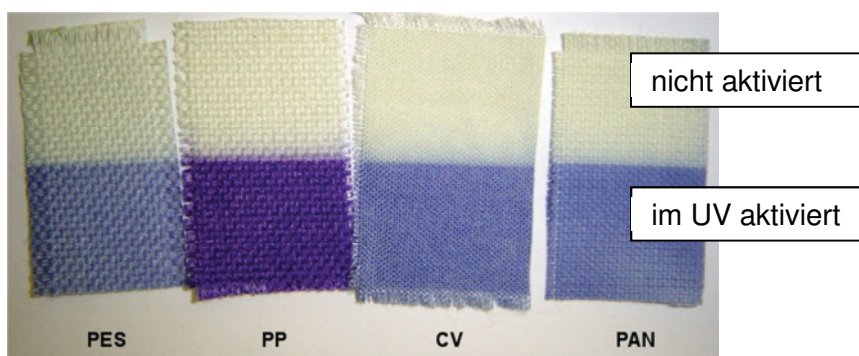


Abb. 56
Photochromie von mit
Acrylatbinder A und
Palatinate Purple
beschichteten Geweben

Tabelle 13 Einfluss von Vorbehandlungen auf den photochromen Umschlag beim Klotzverfahren

Gewebe- matrix	ΔE -Wert nach Vorbehandlung mit		
	ohne	Silan VTMO	Silan TEOS
PES II	30,0	32,3	33,7
PP	68,8	71,3	72,8
VIF	32,5	37,1	36,7
PAN	22,6	23,2	30,7
	ΔE -Wert nach Vorbehandlung mit		
	ohne	Oleophobol SL	
PES II	40,0	15,3	
PP	66,7	52,9	
VIF	41,1	27,1	
PAN	46,1	31,3	

5.5. Nass-Permanenz der photochromen Beschichtung

Ein wichtiges Kriterium für die praktische Brauchbarkeit der beschichteten photochromen Textilien ist deren Beständigkeit gegenüber Nassbehandlungen, insbesondere Wäschen.

Am PES-Gewebe (PES-II) erfolgte dazu der Test nach DIN EN ISO 105-C06 bei 40°C mit 0,5 g/l ECE-Testwaschmittel; die Proben wurden nach jedem Waschvorgang bei Raumtemperatur getrocknet.

Wie in Tabelle 14 dargestellt, ist bei Anwendung verschiedener Acrylatbinder die Permanenz der photochromen Beschichtung (auf PES-II) sehr gut. Abgesehen von (methodisch bedingten) Schwankungen der Messwerte bleibt der Farbumschlag von Palatinat Purple bei zwei verschiedenen Bindern auch nach fünf Wäschen auf hohem Niveau erhalten bzw. verstärkt sich sogar.

Die tendenzielle Zunahme könnte damit zusammenhängen, dass ein Teil des Bindemittels heruntergewaschen wird und dadurch der Farbumschlag intensiver erscheint.

Der durch Wäschen zunehmende Farbumschlag wäre ein weiterer Hinweis dafür, dass sich der photochrome Farbstoff größtenteils in der Faser befindet; er kann durch die Nassbehandlung nicht mehr herausgelöst werden.

Tabelle 14 Photochromie von PES-II-Gewebe, beschichtet mit 5 g/l Palatinat Purple, nach Wäschen bei 40 °C

PES-II mit	ΔE -Wert nach ... Wäschen					
	0	1.	2.	3.	4.	5.
Palatinat Purple + 50 g/l Binder E	43,1	41,8	49,2	45,8	48,9	44,5
Palatinat Purple + 50 g/l Binder E + 20 g/l Tinuvin 123	21,1	26,9	38,2	36,0	41,1	37,8
Palatinat Purple + 50 g/l Binder B	38,2	38,3	43,0	38,3	43,8	39,2
Palatinat Purple + 50 g/l Binder B+ 20 g/l Tinuvin 400	32,6	30,6	37,6	34,1	38,8	34,8

5.6. Löseversuche von photochromen Pigmenten

Die vorangegangenen Abschnitte zeigten, dass man über Beschichtungsprozesse interessante photochrome Systeme herstellen kann, sogar mit dem in der Textilindustrie besonders wichtigen Polyester. Probleme bereitet jedoch die Reproduzierbarkeit des Verfahrens.

Für eine gleichmäßige Applikation müssen die wasserunlöslichen Pigmente in eine Form überführt werden, die Klotzprozesse gestatten.

Zum direkten Auflösen bieten sich verschiedenen Lösungsmittel an, insbesondere Toluol [14]. Dessen Anwendung ist wegen der toxikologischen Eigenschaften, des Geruchs und der Nichtmischbarkeit mit Wasser in der Praxis natürlich nicht möglich. Gerade die Wasser-Mischbarkeit ist aber Voraussetzung für eine gute Dispergierbarkeit in der wässrigen Flotte.

Als mögliche Alternativen wurden Aceton, Ethanol, Dimethylaminoethanol und Essigsäureethylester getestet. Die Tests erfolgten unter Rühren und leichtem Erwärmen bei 40 °C.

Die unmittelbare Umgebung des photochromen Pigments – die Matrix – beeinflusst stark die Farbtiefe, Farbton und Geschwindigkeit des Farbumschlags. Dies gilt für das Matrixpolymer (s.o. sowie [1,4,5,41,42]), noch mehr aber für ein Lösungsmittel [10-14]. Dieses Phänomen zeigte sich eindrucksvoll auch bei den hier durchgeführten Löseversuchen (Tabelle 15).

Hinsichtlich Löslichkeit des praktisch wichtigen Farbstoffs Palatinate Purple (Tabelle 15) fallen Ethanol und 2-Dimethylaminoethanol ungünstiger aus. Entsprechend war mit diesen beiden Lösungsmitteln der photochrome Effekt der beschichteten PP-Gewebe niedriger. Des Weiteren zeigten Essigsäureethylester und Ethanol eine schlechte Mischbarkeit mit der Binderflotte.

Hoffnungsvoller waren die Versuche mit Aceton. Die Toxizität von Aceton liegt vergleichsweise niedrig, es ist gut mit Wasser und der Binderflotte mischbar. Ungünstig bei industriellen Anwendungen sind allerdings die leichte Entzündbarkeit und damit die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen. Dieses Problem könnte sich dadurch relativieren, dass man für eine praktische Anwendung nur geringe Konzentrationen und damit niedrige Mengen Lösungsmittel benötigt.

Tabelle 15 Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel für 5 g/l Palatinate Purple beim Klotzen von PP-Gewebe mit Binder A

Lösemittel	Löseverhalten Pigment	Stabilität nach Pigmentzugabe, pH-Wert der Flotte	Farbabstand ΔE^*		
			unbeleuchtet	1 min Suntest	Relaxation (24 h Dunkellagerung)
Essigsäureethylester	gut, Lösung <u>bräunlich</u>	Schichtentrennung, keine Mischung mit Binderflotte; pH 6	33,9	78,3 stumpf	35,0
Aceton	gut, Lösung <u>olivgrün</u>	gut vermischt; pH 6	11,7	73,6	11,6
Ethanol	schlecht, Lösung <u>hellgrün</u>	Schichttrennung, keine Mischung mit Binderflotte; pH 6	15,8	66,5	16,9
2-Dimethylaminoethanol	schlecht, Lösung <u>grün</u>	gut vermischt, Flotte wird heiß; pH 9	14,1	63,7	15,3

5.7. Einfluss von Flottenaufnahme, Pigment- und Binderkonzentration

Weitere Parameter, die den Erfolg des Klotzprozesses beeinflussen, sind die Flottenaufnahme sowie die Konzentrationen an Pigment und Binder in den Flotten.

Versuche mit 50 g/l Acrylatdispersion E und 5 g/l Palatinate Purple zeigten, dass – hier beim Polyestergerewebe - eine zunehmende **Flottenaufnahme**, realisiert durch geringeren Abquetschdruck, die photochromen Hin- und Rückreaktionen kaum verändert. Damit deutet sich wieder die Unabhängigkeit der Photochromie von der Farbstoffauflage bei höheren Konzentrationen an. Dies trifft auch auf die Waschbeständigkeit zu (Tabelle 16).

Tabelle 16 Einfluss der Flottenaufnahme bei Polyestergewebes (PES-II) mit Acrylatdispersion E und 5 g/l Reversacol Palatinate Purple auf den photochromen Farbumschlag und dessen Nassbeständigkeit

Flottenaufnahme des Gewebes [%]	ΔE nach Belichtung	ΔE nach Relaxation (24 h Dunkellagerung)	ΔE nach Wäsche 40 °C
40	45,3	5,5	44,8
60	41,5	4,8	40,2
80	45,8	4,1	45,1
100	49,6	5,2	48,8

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der **Farbstoff-Konzentration** kamen – mit gleichem Binder w.o. - die beiden Pigmente Photopia Color Purple und Reversacol Palatinate Purple zur Anwendung.

Visuell und auch aus den Remissionskurven bewirken beide Pigmente auf PES-II bereits im nicht aktivierten Zustand eine deutliche Grundfärbung, erkennbar in Abb. 57. Diese nimmt mit steigender Pigmentkonzentration erwartungsgemäß zu. Im aktivierten (d.h. UV-bestrahlten) Zustand ähneln sich die Farbtöne, Unterschiede bestehen aber in der Farbtiefe: Palatinate Purple fällt wesentlich intensiver aus als Photopia Purple (Abb. 57 und Tabelle 17).

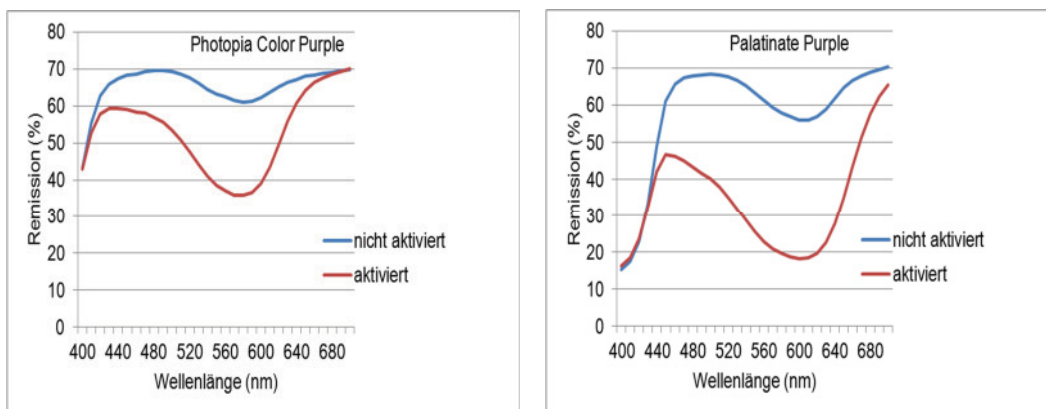


Abb. 57

Remissionskurven von unbelichtetem und UV-belichtetem PES-II-Gewebe, beschichtet mit 50 g/l Acrylatbinder E sowie Photopia Color Purple bzw. Reversacol Palatinate Purple (0,08 % Farbstoffgehalt)

Bedenkt man methodische Schwankungen bei Applikation und Messung, so gab es bei beiden Farbstoffen ab 1,5 g/l Pigmenteinsatz (in der Klotzflotte) praktisch keine weitere Steigerung des Farbumschlags (Tabelle 17). Dies fällt mit den Beobachtungen zur abgestuften Flottenaufnahme zusammen: Auf dem PES-II-Gewebe wird unter den hier angewandten Versuchsbedingungen bei einer Flottenaufnahme von 50 % mit 0,08 % Pigment (bzgl. Gewebe) der maximale photochrome Effekte erreicht; höhere Farbstoffkonzentrationen vermindern den Farbumschlag wieder und führen zu verlangsamer Entfärbung. Damit bestätigen sich die beim Compoundieren gefundenen generellen Trends zur Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 7 und 8).

Tabelle 17 Einfluss der Pigmentkonzentration beim Beschichten von PES-II-Gewebe mit Binder E

Farbstoff	Konzentration Auftragsflotte [g/l]	Farbabstand ΔE vor/nach Beschichtung = Grundton	Farbabstand ΔE vor/nach Belichtung	ΔE nach Relaxation (24 h Dunkellagerung)
Photopia Color Purple	0,5	4,3	17,4	0,4
	1,5	5,6	19,5	0,4
	2,5	5,7	18,2	0,4
	5,0	4,7	15,7	0,6
	7,5	4,0	16,0	0,5
Reversacol Palatinate Purple	0,5	5,0	23,8	1,0
	1,5	10,1	35,1	1,7
	2,5	12,0	34,0	1,5
	5,0	14,7	32,7	2,2
	7,5	16,4	34,8	3,1

Eine weitere Frage war, inwieweit die **Konzentration des Binders** den photochromen Effekt beeinflusst.

Hierzu erfolgten Versuche mit den beiden Acrylat-Bindern A und B, dem Polyurethan-Produkt C sowie jeweils 5 g/l photochromem Pigment auf PES-I, PA6.6- und PP-Geweben. Bei keinem Versuch war (bis 80 g/l) ein Effekt der Bindermenge erkennbar, erst ab 100 g/l Binder nahm die Photochromie leicht ab (Abb. 58 bis 60).

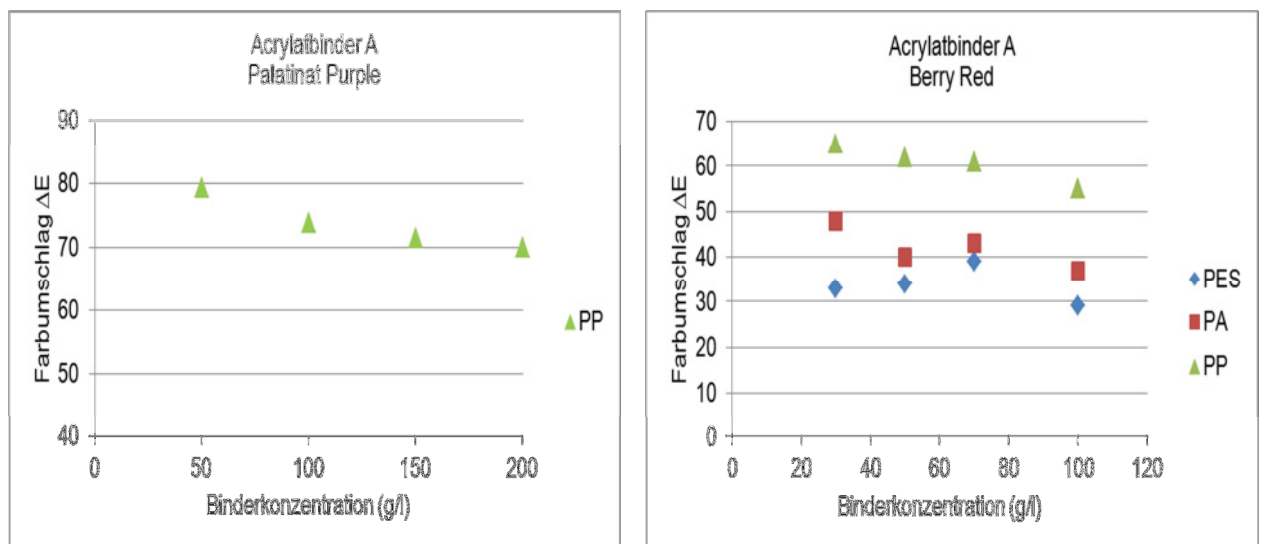


Abb. 58

Zusammenhang zwischen der Konzentration des Binders A und der Photochromie (jeweils 5 g/l Reversacol Berry Red bzw. Palatinate Purple)

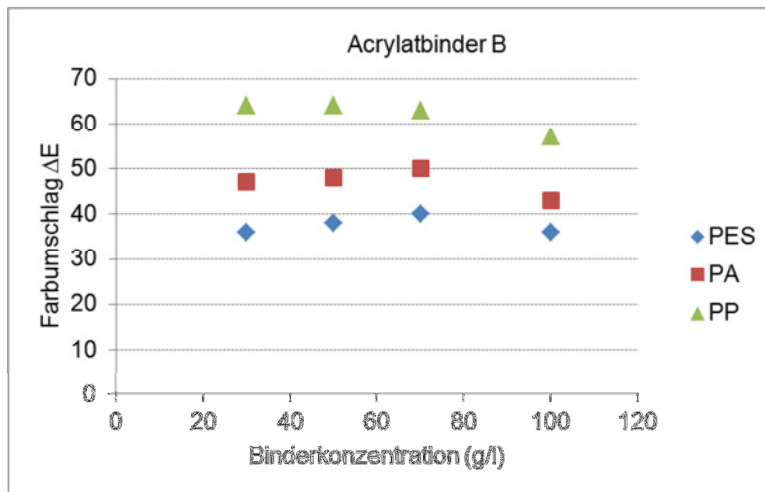


Abb. 59
Zusammenhang zwischen der Konzentration des Binders B und der Photochromie (5 g/l Reversacol Berry Red)

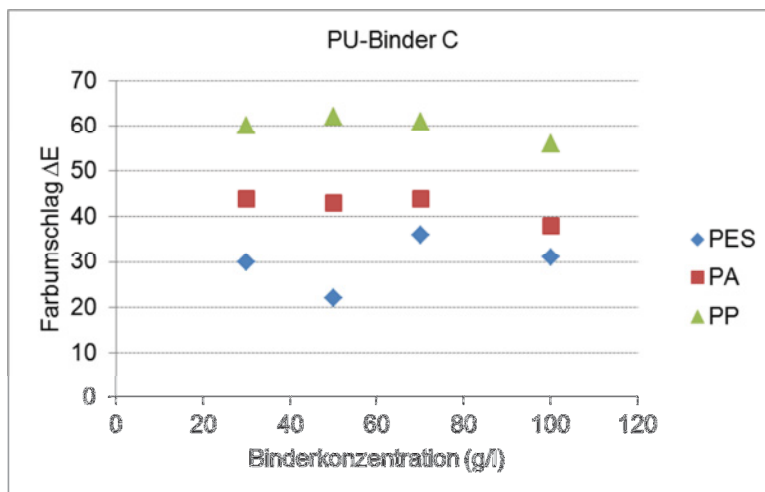


Abb. 60
Zusammenhang zwischen der Konzentration des Binders C und der Photochromie (5 g/l Reversacol Palatinate Purple)

5.8. Verbesserung Fatigue durch Stabilisierung

Nicht nur Farbton, Farbtiefe und Geschwindigkeit des photochromen Umschlags, sondern vor allem auch die Stabilität bei UV-Alterung (Fatigue) entscheiden über die praktische Umsetzbarkeit (Abschnitt 2). Die beschichteten Systeme verhalten sich dabei nicht anders als Produkte aus anderen Herstellungsverfahren (Abb. 61).

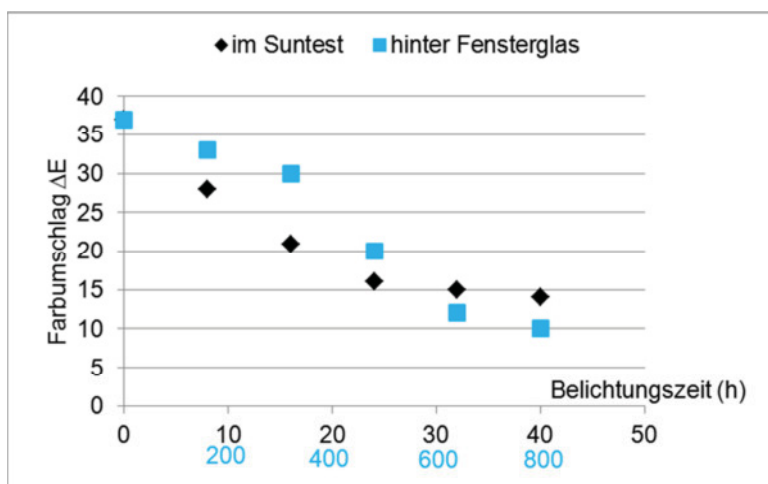


Abb. 61
Abfall des Farbumschlags nach UV-Alterung an beschichtetem PES-II-Gewebe (Flotte aus Binder E und 1,5 g/l Palatinate Purple)

Beim Compoundieren ließen sich über die Zugabe von Stabilisatoren deutliche Verbesserungen hinsichtlich UV-Alterung erzielen (Abschnitt 4.3.). Es war naheliegend, diese Resultate auch bei den Klotzprozessen zu nutzen.

Allerdings zeigte sich, dass viele der Stabilisatoren, die bei den compoundierten Mustern positiv auffallen, in den Klotzflotten nur sehr schlecht dispergierbar waren. Auch verschiedene Vorversuche zur zweistufigen Applikation von Stabilisator und Binder/Pigment ergaben keine positiven Ergebnisse.

Eine befriedigende Lösung gelang jedoch, wenn der Stabilisator zusammen mit dem photochromen Pigment in Aceton vor der Zugabe zur Binderflotte vermischt wurde. Bei vor-dispergierten Stabilisatoren könnte dieser Schritt entfallen. Leider war das entsprechende im Projekt verfügbare Produkt UV-Fast P (Fa. Huntsman; ein UV-Absorber) hinsichtlich Fatigue nicht wirksam.

Ein grundsätzliches Problem, das natürlich auch bei den compoundierten Proben auftritt (siehe z.B. Abb. 24 bis 26), ist die Eigen-Absorption der Stabilisatoren, insbesondere der UV-Absorber. Diese Eigen-Absorption steht in Konkurrenz zum „UV-Bedarf“ der photochromen Spezies und führt zu weniger intensiven Farbumschlägen. Abb. 62 verdeutlicht das am Beispiel von photochromem PES-II Gewebe: Das Produkt Tinuvin 5151 (B2) absorbiert im UV-Bereich und remittiert mehr Licht im Bereich 520...620 nm als das analog, aber ohne Stabilisator ausgerüstete Material.

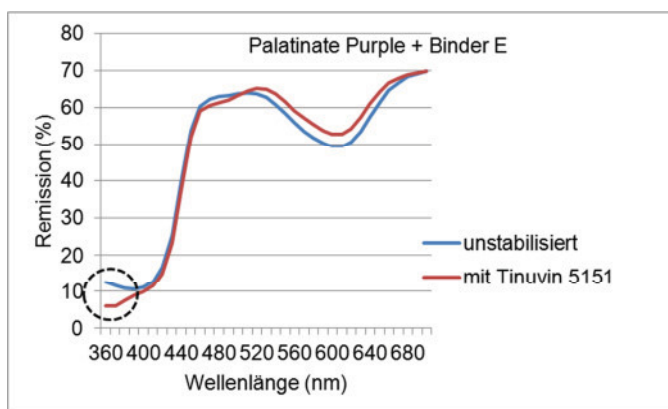


Abb. 62
Remissionskurven auf PES-II,
ausgerüstet mit 50 g/l
Acrylatbinder E und Palatinate
Purple –
ohne / mit Tinuvin 5151 (B2)

Aus den umfangreichen Untersuchungen zum Einfluss von Typ und Konzentration an Stabilisator werden hier nur die folgenden Reihen kurz diskutiert:

- Stabilisatoren: Tinuvin 384-2 (U5) , Tin. 405 (U3), Tin. 123-DW (H3),
Tin. 770 DF (H1), Tin. 5151 (B2); Irganox 1010 (A1)
- Konzentrationen: 20...50 g/l in der Klotzflotte
- Farbstoff: 5 g/l Palatinate Purple in der Klotzflotte
- Binder: 50 g/l Acrylatbinder E
- Gewebe: PES-II-Gewebe

Das Fatigue-Verhalten der beschichteten PES-Gewebe nach Suntest-Alterung ist in den Abb. 63 bis 68 dargestellt:

- Dass die Beschichtungen tatsächlich Stabilisator enthalten, lässt sich - im Vergleich zu den nichtstabilisierten Proben - aus den leicht verminderten Ausgangs- ΔE -Werten der meisten Muster ableiten (s.o.) Bei den HALS-Verbindungen Tinuvin 123 (H3) und 770 DF (H1) ist diese UV-Eigenabsorption nicht zu beobachten.

- Die UV-Alterung im Suntest senkt die photochrome Aktivität der meisten Proben kontinuierlich ab. Dabei spielt die **Konzentration der Stabilisatoren** kaum eine Rolle. Die scheinbar guten Ergebnisse mit Irganox 1010 (A1) - dort bleiben die ΔE^* -Werte auch nach längerer Belichtung auf hohem Niveau - beruhen auf dauerhafter Verfärbung - auch diese Proben sind nach UV-Alterung also nicht mehr photochrom.
- Zwei Produkte zeigen jedoch einen positiven Trend:
 - o Tinuvin 770 DF (H1), eine N-H-HALS Verbindung (Abb. 66), und
 - o Tinuvin 5151(B2) - ein Kombiprodukt aus UV-Absorber und N-Alkyl HALS (Abb. 67).

Schon die niedrigeren ΔE -Werte vor der UV-Alterung geben einen Hinweis auf die Präsenz des Stabilisators (UV-Absorption, die bei Tinuvin 5151 (B2) sogar mengenabhängig ist). Der Effekt der Stabilisierung erschließt sich dem weniger abfallenden bzw. sogar weitgehend konstanten ΔE -Niveau trotz UV-Alterung.

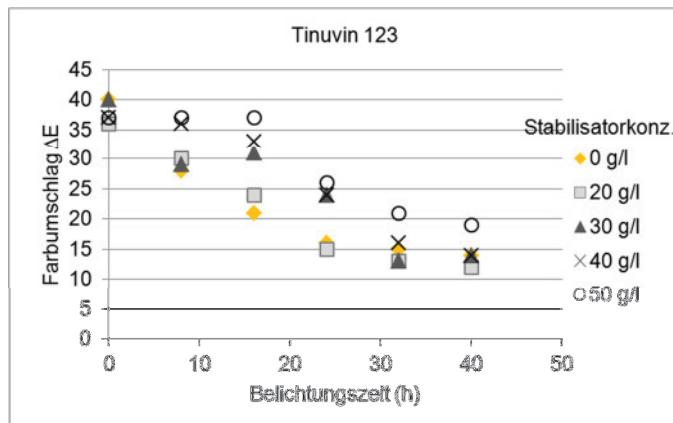


Abb. 63
Einfluss von Tinuvin 123 (H3) auf die UV-Alterung von photochrom beschichtetem PES-II-Gewebe (Binder E)

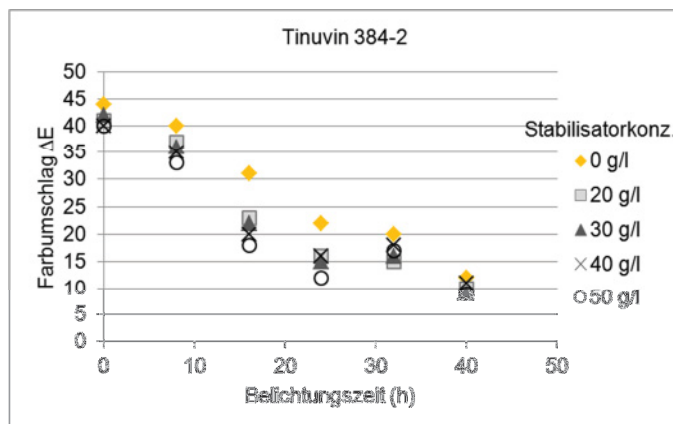


Abb. 64
Einfluss von Tinuvin 384-2 (U5) auf die UV-Alterung von photochrom beschichtetem PES-II-Gewebe (Binder E)

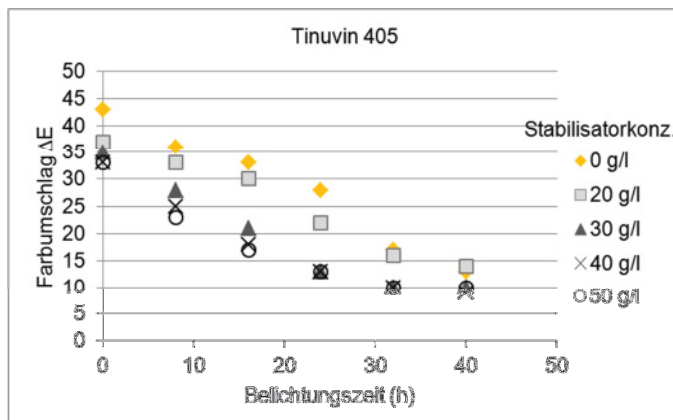


Abb. 65
Einfluss von Tinuvin 405 (U3) auf die UV-Alterung von photochrom beschichtetem PES-II-Gewebe (Binder E)

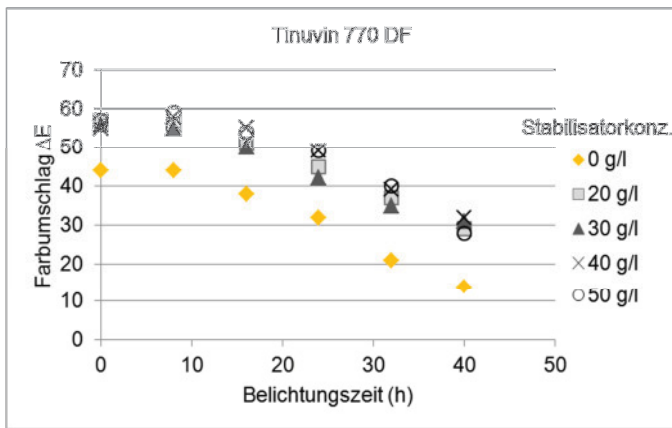


Abb. 66
Einfluss von Tinuvin 770 (H1)
auf die UV-Alterung von
photochrom beschichtetem
PES-II-Gewebe (Binder E)

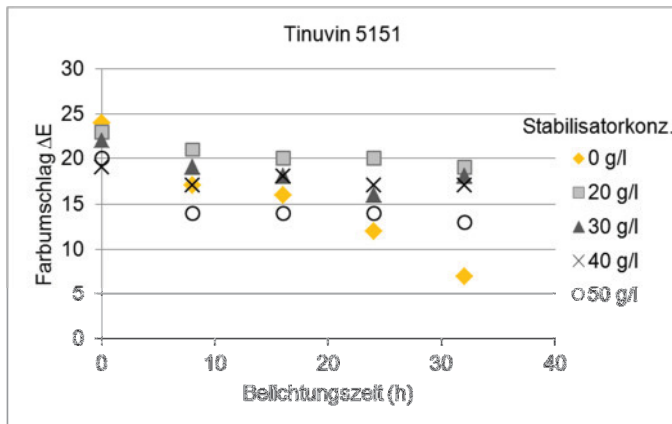


Abb. 67
Einfluss von Tinuvin 5151 (B2)
auf die UV-Alterung von
photochrom beschichtetem
PES-II-Gewebe (Binder E)

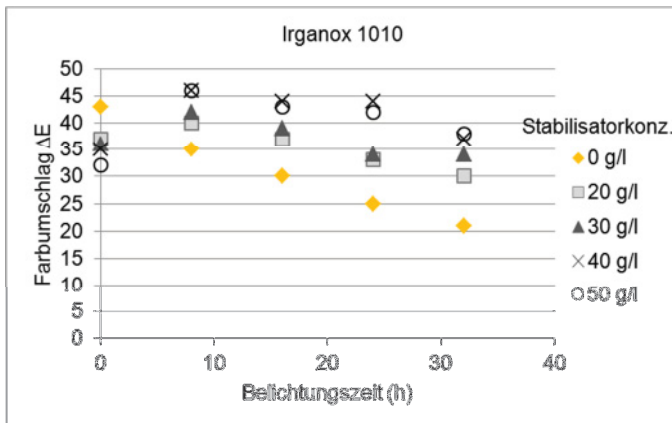


Abb. 68
Einfluss von Irganox 1010 (A1)
auf die UV-Alterung von
photochrom beschichtetem
PES-II-Gewebe (Binder E)

Die positive Wirkung von Tinuvin 770 DF (H1) konnte auch bei geringerem Farbstoff-Gehalt (1,5 g/l Palatinat Purple in der Klotzflotte) sowohl auf PES-II- als auch auf PP-Gewebe nachgewiesen werden, insbesondere für mittlere Belichtungszeiten (Abb. 69).

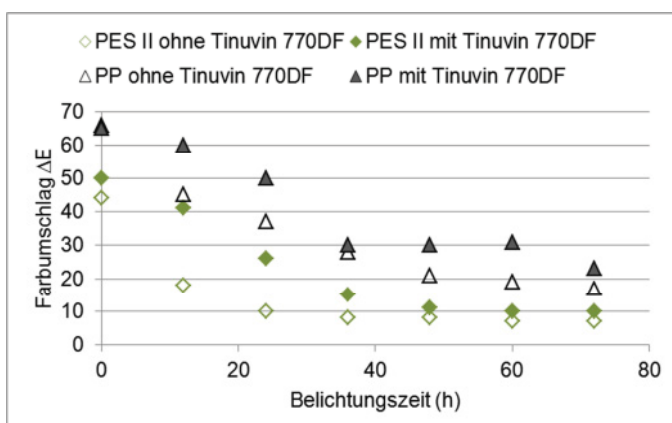


Abb. 69
Einfluss von Tinuvin 770 (H1)
auf die UV-Alterung von
photochrom beschichtetem
PES-II- bzw. PP-Gewebe
(Klotzflotten mit
20 g/l Tinuvin 770,
1,5 g/l Palatinat Purple und
50 g/l Binder E)

Wie sich der für Palatinate Purple wirksame Stabilisator Tinuvin 5151 (B2) bei einem anderen photochromen Pigment - Photopia Color Purple – auswirkt, zeigt Abb. 70 für drei verschiedene Binder; hier an PP-Gewebe (da in PES nur $\Delta E < 15$):

- Wiederum ist der „ungealterte“ Farbumschlag bei dem nicht stabilisierten Gewebe größer als bei dem stabilisierten.
- Bei UV-Alterung geht der Farbumschlag des unstabilisierten PP-Gewebes schnell zurück (nach 50 Stunden UV-Belichtung um ca. 70%). Enthält die Probe Tinuvin 5151 (B2), so verharrt der Farbumschlag auf annähernd gleichem Wert, wobei dieses Niveau jedoch relativ niedrig liegt.

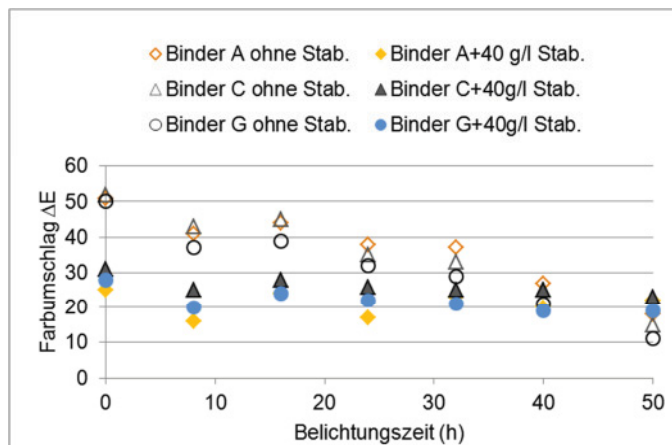


Abb. 70
Einfluss von Tinuvin 5151 (B2) auf die UV-Alterung von photochrom beschichtetem PP-Gewebe (Klotzflotten mit 20 g/l Tinuvin 5151, 5 g/l Photopia Color Purple und 50 g/l Binder A, C bzw. G)

In Abb. 71 wird versucht, die Wirksamkeit verschiedener Stabilisatoren direkt zu vergleichen: Die Effekte der einzelnen Produkte sind auf eine sog. *Photochrome „Lifetime“* von beschichtetem PES-Gewebe normiert; Basis sind 40 Stunden UV-Alterung im Suntest. Man erkennt hier unmittelbar den größten Effekt der HALS-Verbindung Tinuvin 770.

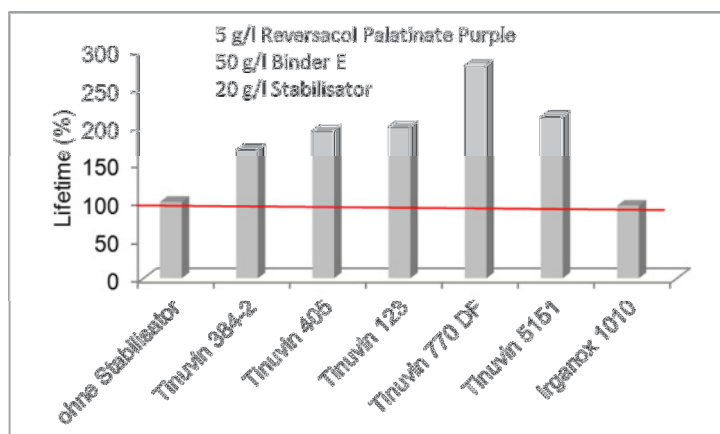


Abb. 71
Einfluss verschiedener Stabilisatoren auf die *Photochrome „Lifetime“* des photochromen Effekts von beschichtetem PES-II-Gewebe (Basis: 40 h UV-Alterung im Suntest)

5.9. Lacke zur Verbesserung des Fatigue

In der Literatur finden sich Hinweise, dass man mit einer oberflächlich aufgetragenen transparenten Schutzschicht (Top Coat) eine Verbesserung des Fatigue-Verhaltens erzielen kann [55]. Als Ursache für diesen Effekt wird der Ausschluss von Sauerstoff vermutet. Es ist anzunehmen, dass auch bei modernen Brillen derartige *Top Coats* eine wichtige Rolle spielen.

Im Projekt wurden für diesen Ansatz die Produkte

<i>Protector Plus</i>	Ein-Komponenten Klarlack auf Basis Polyurethan	Fa. Argon GmbH
<i>UltraGuard + Härter</i>	spezielle PTFE-Beschichtung, Mischungsverhältnis 2,5 : 1	Fa. Argon GmbH
<i>belton Special Klarlack für alle Effekte</i>	Spraydose	Peter Kwasny
<i>2-K-Acryl-Klarlack für Zink/Alu PE 40-0000/1 VP KR 3734</i>	Polyurethan-Klarlack	Lankwitzer Lackfabrik GmbH
<i>LM 2933 / 2394</i>	Einkomponenten-Lack mit nanoskaligen Inhaltsstoffen	Nano-X-GmbH
	2-Komponenten-UV-Primer	

beschafft; Auswahlkriterien für diese Substanzen waren eine hinreichend Transparenz, hohe UV-Beständigkeit, gute Elastizität und einfache Verarbeitbarkeit.

Die Lacke wurden entsprechend der jeweiligen anwendungstechnischen Hinweise auf photochrome Platten bzw. Gewebe aufgesprüht oder mit dem Pinsel aufgetragen und anschließend 24 Stunden ausgehärtet bzw. getrocknet.

Nach einer Vielzahl von orientierenden Tests mit Suntest-Alterungen erfolgten mit den beiden besten Produkten (Lacke der Firma Argon) Langzeit-Versuche an Spritzguß-Platten aus Polypropylen, die Palatinate Purple, Aqua Green und Sea Green enthielten. Diese Platten wurden im Sommer hinter Fensterglas (Südseite) natürlich belichtet.

Abb. 72 bis 74 zeigen, dass

- die ΔE -Ausgangswerte der lackierten Platten niedriger als die der nicht lackierten Proben liegen, was auf die UV-Absorption des Top Coat hinweist,
- nach einer natürlichen Belichtung von > 400 Stunden die Photochromie der unlackierten PP-Platten kontinuierlich abnimmt,
- die Top-Coat-Muster sich ab > 400 h abheben.

Besonders deutlich wird dies beim Lack *Protector Plus* und den (an sich schon guten) Pigmenten Sea Green und Aqua Green; noch nach fast 3.000 Stunden Lagerung im Süd-Fenster zeigen die PP-Platten eine hohe Photochromie. Bei Palatinate Purple ist die Schutzwirkung der aufgetragenen Lacke dagegen weniger ausgeprägt.

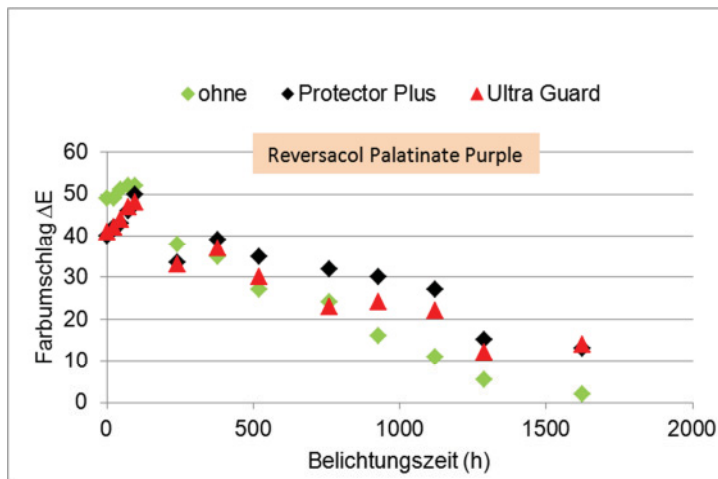


Abb. 72

Photochromie von PP-Platten mit Palatinate Purple nach natürlicher Belichtung hinter Fensterglas (Südseite) – Einfluss von zwei verschiedenen *Top Coats* - natürliche Bewitterung hinter Fensterglas

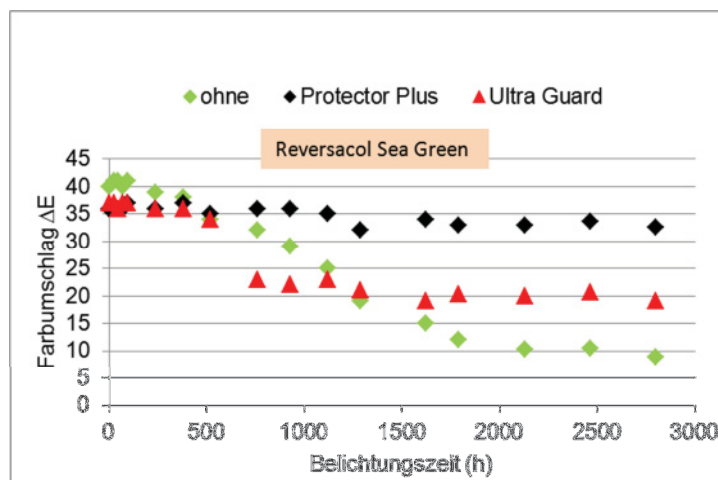


Abb. 73

Photochromie von PP-Platten mit Sea Green nach natürlicher Belichtung hinter Fensterglas (Südseite) – Einfluss von zwei verschiedenen *Top Coats* - natürliche Bewitterung hinter Fensterglas

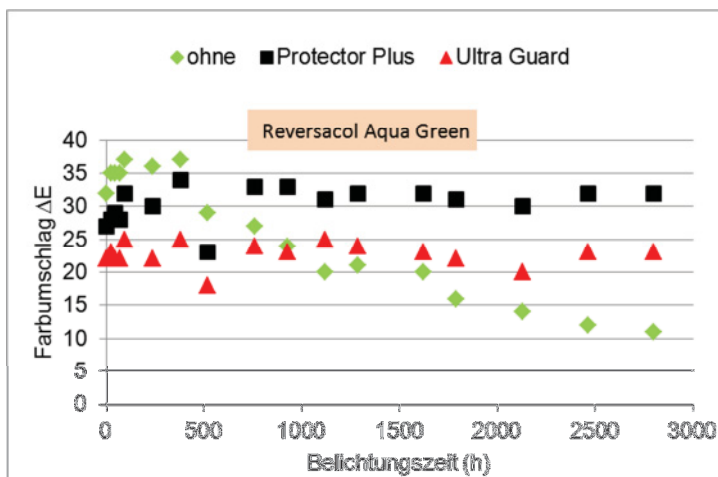


Abb. 74

Photochromie von PP-Platten mit Aqua Green nach natürlicher Belichtung hinter Fensterglas (Südseite) – Einfluss von zwei verschiedenen *Top Coats* - natürliche Bewitterung hinter Fensterglas

Auf glatten Oberflächen lässt sich ein Effekt der beiden Lacke also recht eindrucksvoll nachweisen. Ob man eine derartige Schutzwirkung auch auf textilen Strukturen erzielen kann, wurde am Beispiel von *Protector Plus* überprüft, und zwar

- an mit Palatinate Purple und Binder E beschichtetem Polyestergewebe, und
- im Vergleich dazu am lichtempfindlichen Blaumaßstab Typ 4 (BM) aus Wolle.

Die Alterung erfolgte hier analog der üblichen Verfahrensweise im Projekt im Suntest. In beiden Fällen ist eine positive Wirkung von *Protector Plus* erkennbar (Abb. 75): Durch den *Top Coat* verzögert sich nicht nur das Fatigue des photochromen PES-Gewebes, sondern auch das Ausbleichen des BM Typ 4.

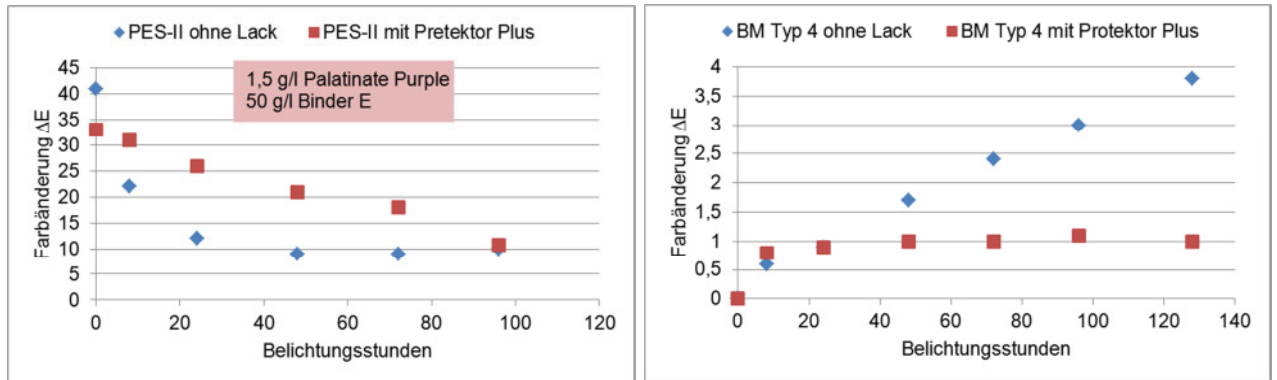


Abb. 75

Einfluss des Lackes *Protector Plus* auf das Fatigue von photochromem PES-II Gewebe (linkes Bild) und auf die Farbänderung von Blaumaßstab Typ 4 (rechtes Gewebe) bei UV-Alterung im Sunstest

Inwieweit bei diesem Effekt die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff oder aber die UV-Absorption des Lackes eine größere Rolle spielt, konnte im Rahmen des Projekts nicht mehr geklärt werden.

Kombiniert man die Lackierung mit Stabilisator, so lassen sich weitere Verbesserungen erzielen. Im hier angedeuteten Versuch wurde PES-II Gewebe mit und ohne Stabilisator Tinuvin 770 DF sowie 50 g/l Binder E und 1,5 g/l Reversacol Palatinate Purple am Foulard ausgerüstet und anschließend mit *Protector Plus* lackiert.

Während das unstabilisierte PES-Gewebe innerhalb 50 Stunden UV-Alterung jeglichen Farbumschlag einbüßt, verzögert der Zusatz von Tinuvin 770 DF allein den Abfall der Photochromie um den Faktor 1,5, in Kombination mit dem Top Coat um den Faktor 2,2 (Abb. 76).

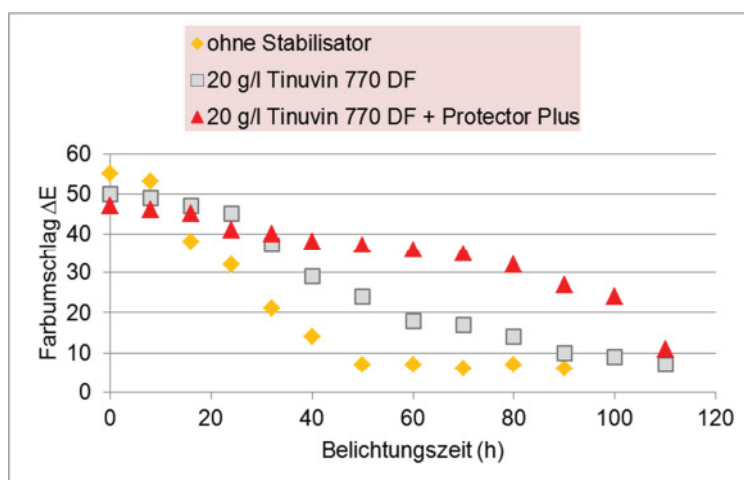


Abb. 76

Einfluss einer Kombination aus Stabilisator Tinuvin 770 und *Top Coat Protector Plus* auf das Fatigue von photochromem PES-II Gewebe (Binder E)
- UV-Alterung im Sunstest

6. Chemilumineszenz-Messungen an photochromen Proben

Das Phänomen der Chemilumineszenz (CL) bzw. deren Anwendung auf die Beurteilung von Polymeren wurde in Abschnitt 2.3. erörtert. Im Zusammenhang mit photochromen Polymeren waren CL-Messungen bereits bei Untersuchungen an sehr lange UV-gealterten Polypropylen-Proben (weit jenseits der photochromen Lebensdauer) aufschlussreich [43].

Hier stand nun die Frage, ob es eine direkte Korrelation zwischen dem photochromen Fatigue und der CL-Charakterisierung gibt. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde deutlich, dass es sich dabei um ein kompliziertes Beziehungsgeflecht handelt:

- Photochrome Farbstoffe erzeugen Abbauprodukte, die mit dem Polymer wechselwirken [43].
- Photochrome Farbstoffe reagieren auch selbst mit Zerfallsprodukten aus dem Polymer.
- Stabilisatoren verringern die Konzentration von Abbauprodukten unabhängig von deren Herkunft.
- Während der CL-Messung dürften sowohl die Stabilisatoren, insbesondere die UV-Absorber, als auch die photochromen Pigmente den Austritt von Licht aus dem (gealterten) Polymer behindern und damit die CL-Ergebnisse beeinflussen, möglicherweise sogar verfälschen.

Um dennoch zu Aussagen zu kommen, die einerseits von der Datenfülle her überschaubar bleiben, andererseits von den oben angedeuteten Wechselwirkungen abstrahieren, erschien geeignet als jeweiliges Maß für

- die CL-Charakterisierung die Dauer zum Erreichen des Intensitätsmaximums $t_{I_{max}}$, und zwar sowohl im Ausgangszustand als auch nach UV-Alterung,
- das photochrome Fatigue der absolute, d.h. der auf die ungealterte, unbelichtete Ausgangsprobe bezogenen ΔE -Wert nach 24 h UV-Alterung (im Suntest).

Eine generelle Übersicht zu zahlreichen, ganz verschiedenen Messungen an PP zeigt Abb. 77. Man erkennt zunächst keine Korrelation zwischen dem CL-Parameter $t_{I_{max}}$ und dem photochromen Fatigue.

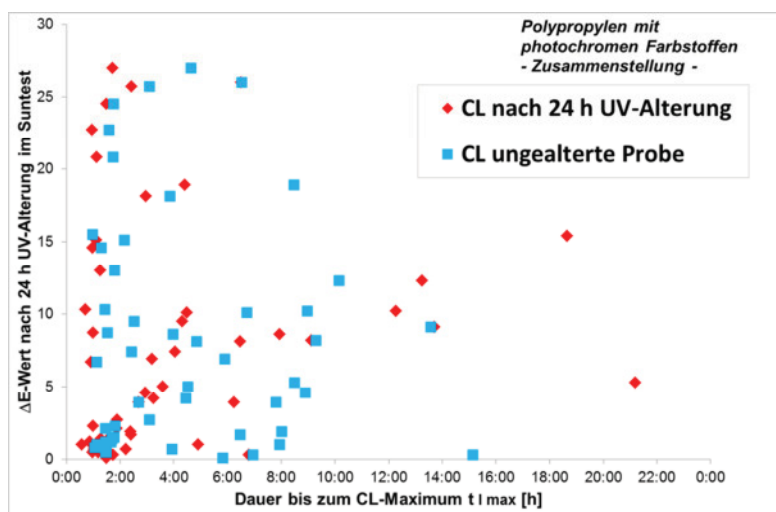


Abb. 77

$t_{I_{max}}$ aus CL-Messungen von Polypropylen-Folien mit unterschiedlichen Farbstoffen ohne/mit Stabilisatoren – vor und nach 24 UV-Alterung im Suntest

Vergleicht man Messungen an jeweils nur einem Farbstoff (ohne bzw. mit Stabilisatoren), so deuten sich durchaus interessante Trends an; ein strenger

Zusammenhang bei der Vielfalt der hier zusammengefassten Proben besteht jedoch nicht (Abb. 78 und 79):

- Die Integration von Stabilisatoren führt in unterschiedlichem Maße zu Verbesserungen im Fatigue-Verhalten und gleichzeitig auch zu entsprechend mehr oder weniger zunehmendem $t_{I_{max}}$. Allerdings gibt es Ausnahmen, und zwar in Abhängigkeit vom Farbstoff; fast jeder Stabilisator führt zu einer verzögerten CL-Kurve und damit höherem $t_{I_{max}}$, verlängert aber nicht in jedem Fall die photochrome Lebensdauer.
- Bei den „besseren“ Farbstoffe Palatinate Purple und Aqua Green (Abb. 78) scheint der Zusammenhang zwischen der Lage des CL-Maximums und dem photochromen Fatigue ausgeprägter als bei den „schwächeren“ Farbstoffen Sunflower und Berry Red (Abb. 79).

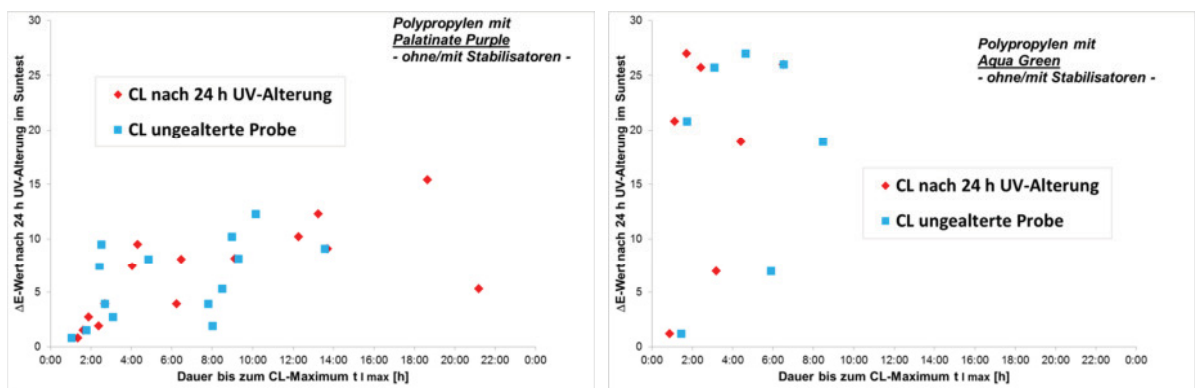


Abb. 78 $t_{I_{max}}$ aus CL-Messungen von Polypropylen-Folie mit Palatinate Purple bzw. mit Aqua Green und unterschiedlichen Stabilisatoren – vor und nach 24 h UV-Alterung im Sunttest

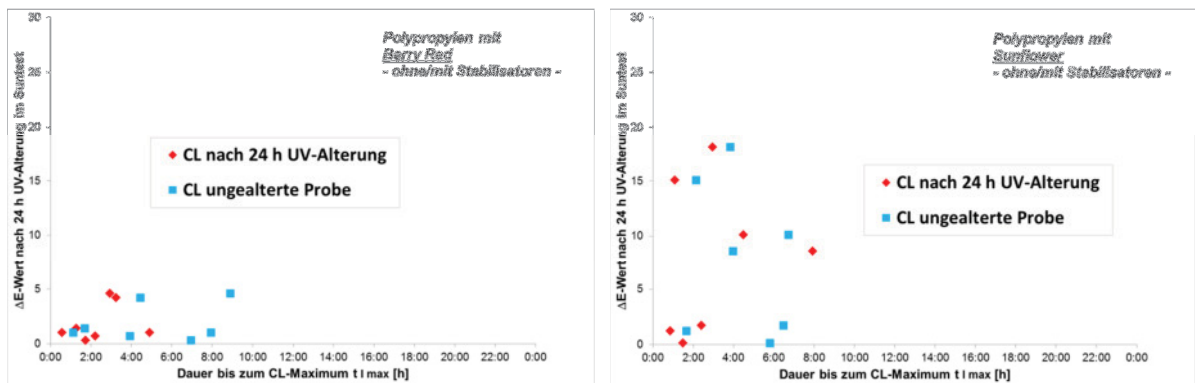


Abb. 79

$t_{I_{max}}$ aus CL-Messungen von Polypropylen-Folie mit Berry Red bzw. mit Sunflower und unterschiedlichen Stabilisatoren – vor und nach 24 h UV-Alterung im Sunttest

Auf die Darstellung weiterer Einzelheiten sei hier verzichtet. Insgesamt zeigten die CL-Messungen bei Polypropylen, dass es dann brauchbare Beziehungen zwischen dem photochromen Fatigue und der CL-Kurve gibt, wenn man Vergleiche an einem Farbstoff sowie an eng verwandten Systemen anstellt. Aus der Tatsache, dass die meisten Stabilisatoren zwar das Polymer, jedoch wenige Stabilisatoren den Farbstoff beeinflussen, resultiert das Fehlen einfacher, genereller Abhängigkeiten.

Bei analogen Versuchen mit Polyamid ließen sich keinerlei Beziehungen erkennen.

7. Zusammenfassung

Photochrome Effekte in Polymeren - wiederholbare Farbwechsel nach Einfall von kurzwelligem Licht - bieten ein beträchtliches Potential, die Funktionalität eines Produkts zu bereichern; gerade auch in der Textilindustrie besteht ein reges Interesse an diesen Materialien.

Bei photochrom funktionalisierten Polymeren gibt es jedoch zwei Besonderheiten:

1. Die eigentliche photochrome Umsetzung ist mehr oder weniger von Nebenreaktionen begleitet. Dies führt zu einer kontinuierlichen Abschwächung des Farbumschlags (Fatigue).
2. Sowohl der reversible Farbwechsel selbst als auch dessen Altern werden in starkem Maße von der polymeren Matrix beeinflusst.

Somit reagieren photochrome Verbindungen empfindlich auf ihre unmittelbare Mikro-Umgebung, auf die strukturelle Konstitution der polymeren Matrix, auf die Präsenz von Abbauprodukten sowie von zugesetzten oder von außen eingedrungenen Stoffen.

Vor diesem Hintergrund standen im Projekt die Ziele,

- die Beziehungen zwischen photochromem Pigment und den in der Textilindustrie wichtigen Faser-Polymeren darzustellen, vor allem aber
- die Permanenz photochromer Färbungen durch eine werkstoffliche Stabilisierung zu erhöhen.

Die Arbeiten gliederten sich in zwei große Komplexe - das Einbringen von photochromem Pigment während der Polymerverarbeitung (Spinnfärbung) und die Beschichtung von textilen Flächen (textile Veredlung); Untersuchungen zur Stabilisierung wurden an beiden Prozessen durchgeführt.

Über die Richtung „Eincompoundieren von photochromem Farbstoff“ wurde eine Vielzahl kommerziell verfügbarer Pigmente in die für die Textilindustrie wichtigen Polymere eingebracht. Dabei zeigte sich:

- Polypropylen (PP) lässt sich mit den meisten getesteten Farbstofftypen photochrom funktionalisieren; es resultieren intensive Farbumschläge, die schnell relaxieren.
- Die thermischen Belastungen bei der Spinnfärbung von Polyamid (PA) 6 und 6.6. sind für photochrome Pigmente zu hoch. PA 12 kann hier eine Alternative sein; einige Farbstoffe ergeben tiefe Farbumschläge. Hinsichtlich Fatigue verhält sich Polyamid 12 günstiger als PP.
- Auch aus dem textil sehr wichtigen Polyethylterephthalat (PET) kann man keine photochromen Garne erspinnen. Deshalb wurden die beiden niedriger schmelzenden Polyester Polytrimethylterephthalat (PTT) und Polybutylenterephthalat (PBT) untersucht: Das Compoundieren dieser beiden Materialien führt mit ausgewählten Pigmenten zwar zu photochromen Umschlägen, praktisch interessante Farbwechsel lassen sich jedoch nur bei Umgebungstemperaturen von > 40...50°C erzielen.
- Erste Versuche mit dem Lycoell-Prozeß führten mit einem Farbstoff zu photochromen Cellulosics; hier stehen die Untersuchungen allerdings noch am Anfang.

Die Richtung „Beschichten von textilen Flächen“ hebt sich vom Compoundieren bzw. Einspinnen dadurch ab, dass

- die photochromen Spezies hier nur geringer thermischer Belastung ausgesetzt sind und
- sonst nicht zugängliche Faserstoffe (z. B. PES, PA 6 , PA 6.6) photochrom funktionalisiert werden können, ohne dass deren textiler Charakter verloren geht.

Die umfangreichen Untersuchungen dazu zeigten:

- Schon über einfache Thermosolprozesse mit gelöstem/dispergiertem Pigment werden photochrome Textilien zugänglich.
- Von größerem praktischem Nutzen sind jedoch Foulardier- oder Beschichtungsverfahren. Es gelingt mit einer ganzen Reihe an Kombinationen von Bindern und Pigmenten, photochrome Gewebe jeglicher textiler Basis herzustellen.
- Einen überraschenden Einfluss hat die Fasermatrix auch beim Foulardieren - die Intensität des photochromen Farbumschlags staffelt sich genauso wie bei den compoundierten Proben; PP-Gewebe zeigen den intensivsten Farbumschlag. Ursache ist wahrscheinlich die Diffusion des Farbstoffs aus der Beschichtung in die Fasermatrix.
- Die Nassechtheiten der beschichteten Gewebe hängen weitgehend von den verwendeten Produkten ab, sind jedoch als gut einzuschätzen.
- Der kritische Schritt beim Beschichten ist die Dispergierung der wasserunlöslichen photochromen Pigmente. Eine gute Verteilung erreicht man über die Vorab-Lösung der Pigmente in einer kleinen Menge an Aceton und nachfolgendes Dispergieren in der Beschichtungsflotte. Für die industrielle Überführung bietet sich die professionelle Konfektionierung der photochromen Pigmente als stabile Dispersionen an.

Für die Alterung der photochromen Farbumschläge (Fatigue) findet man - mit abgestufter Wichtung - die folgenden Beziehungen:

- Verursacht wird das Fatigue durch UV-Strahlung; lang andauernde thermische Belastungen im Dunkel verändern die Photochromie nur geringfügig.
- Wesentlich ist die spektrale Verteilung und der Einfallswinkel der Strahlung; hier stufen sich die Zusammenhänge zum Fatigue im erwarteten Maß ab.
- Wichtigster Punkt und Freiheitsgrad beim Fatigue ist die Auswahl des Farbstoffs – die Produkte am Markt unterscheiden sich in ihrer Beständigkeit immens.
- Einen wichtigen Einfluss hat auch das Polymer bzw. dessen Inhaltsstoffe und Abbauprodukte. PA 12 scheint generell günstiger zu sein als PP; Matrices aus PBT, PET und Cellulose heben sich von PP kaum ab.
- Mit höherer Farbstoffkonzentration steigt die UV-Beständigkeit des photochromen Systems deutlich an.
- Auch die Konstruktion des Artikels ist wichtig, insbesondere mit der Schichtdicke nimmt die UV-Beständigkeit zu.
- Die beschichteten Gewebe verhalten sich hinsichtlich Fatigue tendenziell besser als vergleichbare compoundierte Folien oder Garne. Dies dürfte zum einen auf die größere Dicke der Gewebe, zum anderen aber auch auf die (beim Beschichten) weit geringere thermische Belastung des Systems zurückzuführen sein.

Unabhängig von diesen Zusammenhängen liegt die UV-Beständigkeit für die interessantesten praktischen Anwendungen noch viel zu niedrig.

Vor diesem Hintergrund wurden eine Vielzahl von Stabilisatoren unterschiedlicher Struktur und Wirkungsweise untersucht:

- Verschiedene Vertreter aus der Gruppe der HALS, der UV-Absorber und auch ein Antioxidant bewirken eine höhere Beständigkeit der Photochromie bei „mittlerer“ Alterung. Hervorzuheben sind vor allem die Tinuvine 770, 765, 622 und 123 sowie Chimassorb 2020.
- Kombinationen von HALS-Produkten und UV-Absorbern steigern die positiven Effekte.
- Die Stabilisatoren entfalten ihre Aktivität sowohl in PP als auch beim ohnehin (hinsichtlich Fatigue) günstigeren PA 12.
- Es gibt einen Zusammenhang zum Farbstoff – die Effizienz gleicher Stabilisatoren hebt sich in Kombination mit beständigeren Farbstoffen mehr heraus als mit ohnehin UV-sensiblen Pigmenten.
- Weiterhin gibt es einen Zusammenhang zur Art der Bestrahlung – die wirksamen Stabilisatoren scheinen bei einer „milden“ natürlichen UV-Exposition mehr zu leisten als bei einer ununterbrochenen künstlichen UV-Alterung.
- Sehr lang andauernde UV-Bestrahlung nivelliert den Einfluss der Stabilisatoren.
- Mittels Nutzung der Chemilumineszenz-Analyse konnte für PP ein Zusammenhang zwischen dem Effekt der Stabilisatoren und dem jeweiligen Fatigue dargestellt werden.

Ein sehr interessanter Punkt ist der Effekt bestimmter Lacke: Vermutlich durch die Kombination aus UV-Absorption und Top Coat gegen Sauerstoff-Angriff lässt sich die Lebensdauer des Farbumschlags beträchtlich steigern.

Zusammengefasst wurden im Projekt Lösungsansätze erarbeitet, intensive photochrome Farbumschläge zu realisieren und deren Lebensdauer soweit wie möglich auszudehnen.

Dieser Kenntnisstand steht als Ausgangspunkt für die praktische Umsetzung in textilen Produkten: In Abhängigkeit von den werkstofflichen Anforderungen an den zu konzipierende Artikel sind nun

- die Technologie für das Einbringen des photochromen Farbstoffs,
- der Farbstoff und das Stabilisatorsystem sowie
- die aus Sicht des Fatigues optimierte geometrische Konstruktion bzw. Aufmachung auszuwählen.

8. Vergleich der ursprünglichen Zielstellung mit den Ergebnissen

Als wissenschaftlich-technische Zielstellung wurde im Projektantrag formuliert, durch werkstoffliche Modifizierung die Photochromie an sich und insbesondere deren photooxidative Stabilität zu beeinflussen. Die wichtigste Aufgabe bestand darin, das Fatigue-Verhalten der photochromen Funktionalität an die für Textilien üblichen Erwartungen anzunähern.

Wie im Antrag vorgegeben, erfolgten die Untersuchungen über zwei Routen: In der ersten Route wurde nach grundsätzlich effektiven Stabilisatoren gesucht, vor allem auf Basis von Folien aus Textilfaser-Polymeren. In der zweiten Route wurden die gewonnenen Erkenntnisse mittels Compoundier- bzw. Spinnprozesse und durch Coating-Verfahren auf textile Substrate übertragen.

Tabelle 18 vergleicht die im Projektantrag formulierten Ziele mit den Ergebnissen:

Tabelle 18 Gegenüberstellung der ursprünglichen Zielstellung mit den Projektergebnissen

Fragestellungen, die im Projekt geklärt werden sollten	AP	Ergebnis	MM A1/B Geräte-einsatz
Einfluss der polymeren Matrix auf die Stabilisierung des photochromen Umschlages	1, 2, 3	Systeme auf Basis von PA 12 erwiesen sich hinsichtlich Fatigue als widerstandsfähiger als andere polymere Matrices. PP zeigt den intensivsten Farbumschlag.	4 SF650*
Einfluss der chem. Struktur der photochromen Substanz auf die Stabilisierung?	2	Der wichtigste Punkt bei der UV-Alterung ist die Auswahl des Farbstoffs; auch der Effekt des Stabilisators hängt vom verwendeten Farbstoff ab.	3 SF650*
Welche Lichtschutzmittel kommen in Frage und wie ist ihre Effizienz?	4, 7	Vor allem Produkte sowohl aus den Gruppen der HALS und der UV-Absorber verlangsamten die UV-Alterung. Sehr langandauernder UV-Exposition kann man nur mit den besten Farbstoffen und auch nur begrenzt begegnen.	3 SF650*
Wie müssen die Stabilisatoren auf das Textil appliziert werden?	2, 8	Stabilisatoren können als Batches beim Compoundieren/Einspinnen oder als Dispersion beim Beschichten appliziert werden.	3
Können Lichtschutzmittel die photooxidative Permanenz eines photochromen Textils erhöhen?	8, 9, 10	Eine ganze Reihe von Stabilisatoren bzw. deren Kombination kann das photochrome Fatigue bei PES-Textilien eindämmen.	4 SF650*
Ist die Methode der Chemilumineszenz-Analyse (CL) bei der Bearbeitung dieser Probleme hilfreich?	5, 6	Die Ergebnisse der CL-Analytik können zur Bewertung der photooxidativen Alterung photochromer Textilien und der Wirksamkeit von Stabilisatoren herangezogen werden.	2

* Einsatz des Farbmessgerätes SF650 von Datacolor

9. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Bearbeitungszeitraum durchgeführten Arbeiten folgten der im Projektantrag formulierten Planung und waren für die Erfüllung des Forschungszieles notwendig.

Der Einsatz des Labor- und wissenschaftlichen Personals entsprach dem für die Arbeitspakete vorgesehenen Projektmanagement. Der Arbeitsaufwand war angemessen. Es waren keine zusätzlichen Ressourcen nötig.

Mit dem vom Projekt finanzierten Farbmesssystem SF650 Fa. Datacolor in Höhe von 16.726,00 Euro wurden alle notwendigen Messungen zur Charakterisierung der photochromen Effekte vor und nach photooxidativer Alterung durchgeführt. Das Gerät entspricht dem modernsten Stand der Technik und konnte kostengünstig mit Preisnachlass von 40% erworben werden.

10. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher sowie innovativer Nutzen und industrielle Anwendungsmöglichkeiten für KMU

Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Der wissenschaftlich-technische Nutzen des Projekts wird auf den Seiten 58 bis 60 zusammengestellt: Mit den erarbeiteten Ergebnissen werden dem Anwender

- eine Übersicht zur Performance der kommerziell verfügbaren photochromen Farbstoffe in bzw. auf wichtigen Faserstoffen bei unterschiedlichen textilen Prozessen gegeben und
- Möglichkeiten zur Verlängerung der Lebensdauer der photochromen Funktionalität aufgezeigt.

Diese Erkenntnisse tragen dazu bei, die Beständigkeit photochromer Textilien an die der „normalen“ Färbungen anzunähern. Mit der Entwicklung neuer moderner photochromer Pigmente sollten sich weitere Verbesserungen erzielen lassen.

Wirtschaftlicher Nutzen

Photochrome Textilien werden bisher ausschließlich für modische und kurzlebige Artikel angewendet, meist sind es Importe. Die deutsche Textilindustrie profitiert bisher nicht (wie etwa die Hersteller von Brillen) von den an sich äußerst innovativen photochromen Farbstoffen. Ursache sind

- die Besonderheiten bei der Applikation dieser Substanzen,
- die Farbstoffpreise und
- vor allem der schnelle Verfall der photochromen Eigenschaften (Fatigue).

Die Projektergebnisse leisten einen Beitrag zur Verbesserung der UV-Stabilität photochromer Textilien. Damit steigt die Wertigkeit und das Potential solcher Produkte und macht sie interessant für neue Anwendungen, insbesondere für den riesigen, zukunftsfähigen Markt des individuellen und technischen Sonnenschutzes.

Von wirtschaftlichem Interesse werden die Projektergebnisse auch wegen folgendem Aspekt sein: Mit einer Farbgebung, die auf Licht definiert und sensibel anspricht, lässt

sich ohne weitere aufwendige apparative Voraussetzungen und ohne Elektronik direkt Einfluss nehmen auf Veränderungen in der Umgebung und/oder auf das Gebrauchsverhalten der Artikel selbst. Somit erlangen Textilien eine ganz neue Funktionalität. Diese ergibt sich aus der Besonderheit der photochromen Färbung, die quasi wie ein optischer Schalter nur bei Einwirkung von Sonnenlicht anspricht und reversibel in den Ausgangszustand „zurückschaltet“, wenn diese Einwirkung wegfällt. Das heißt, im Gegensatz zu klassischen Sonnenschutztextilien entwickeln photochrome Textilien gezielt bei Bedarf ihre Funktion, indem sie automatisch abdunkeln.

Grundsätzliche Möglichkeiten der Nutzung dieser Forschungsergebnisse bestehen

- in den Fachgebieten: Werkstoffe, Materialien, Verfahrenstechnik
- in den Wirtschaftszweigen: Textil- und Bekleidungsindustrie

Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der photochromen Produkte sind von einer großen Dynamik geprägt. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl neuer organischer Substanzen entwickelt, deren photochrome Eigenschaften in verschiedenen Branchen, wie der Kommunikations-, Informations- oder Medizintechnik, nachgefragt und untersucht werden. Durch die Ergebnisse des Projekts kann auch die Textil- und Bekleidungsindustrie mehr als bisher davon profitieren.

Photochrome Systeme stellen optische Schalter dar. Sie ändern reversibel die Farbe in Abhängigkeit vom Lichteinfall. Diese Funktionalität bietet sich geradezu an für innovative Entwicklungen, die über modische Farbwechseleffekte weit hinausgehen. Wie die Bearbeiter aus zahlreichen Kontakten mit der Industrie wissen, gibt es für photochrome Artikeln allerdings kaum fertige und rasch umsetzbare Lösungen. Für Unternehmer ist es jedoch wichtig, auf jedes Signal des Marktes schnell zu reagieren. Wenn man bei notwendigen Umstellungen in der Produktion auf umfassende Informationen hinsichtlich bestimmter Substanzen und Technologien zurückgreifen kann, dann beschleunigt dies die Einführung neuer Erzeugnisse beträchtlich.

Das Projekt hat dazu einen Beitrag geleistet: Es wurden industriell umsetzbare Lösungen erarbeitet, und es gelang, Möglichkeiten zur Verbesserung der UV-Permanenz photochromer Textilien aufzuzeigen. Damit lassen sich funktionelle photochrome Textilien mit höherer Lichtstabilität herstellen, deren Nutzung im großen Markt der Technischen Textilien äußerst interessant und weitgehend Neuland ist.

Weltweite Anwendungsfelder für photochrome textile Strukturen eröffnen sich über den zunehmenden Bedarf von medizinischem bis technischem Sonnenschutz. Durch neue Arbeitsstättenrichtlinien und die Verschärfung der Energiesparverordnung wird eine Abdunkelung immer mehr im Sinne eines ergonomischen Sonnenschutzes und als sommerlicher Wärmeschutz gesetzlich gefordert (reduzierte Aufheizung von Räumen, Einsparmaßnahmen bei der Klimatisierung). Hier sind über den Einbau von coloristischen Elementen, die sich bei Einwirkung von Licht selbsttätig verdunkeln, eine Vielzahl von funktionellen Ansätzen denkbar. Photochromie ist somit ein zusätzliches Verkaufsargument für moderne multifunktionelle Licht- und Sonnenschutzmaterialien.

Die Projektergebnisse sind nach unternehmensbezogener Anpassung unmittelbar und branchenweit für kmU nutzbar. Sie unterstützen somit die Bemühungen der einheimischen Textilindustrie, sich durch Spezialprodukte von Niedriglohnländern abzuheben und tragen zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit gerade bei kleineren Unternehmen bei.

11. Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

A. Nechwatal, B. Kosan, M. Nicolai:
 „Photochromic Cellulose“
 AATCC Review, January/February 2013, S. 51-57

M. Nicolai:
 „Erweiterte Funktionalität und höhere Performance von photochromen Textilien“
 Ergebnisdarstellung im Internet unter:
<http://www.titk.de/3/forschung/forschungsprojekte/abgeschlossene-forschungsvorhaben/index.html>

M. Nicolai:
 „Erweiterte Funktionalität und höhere Performance von photochromen Textilien unter Nutzung der Chemilumineszenz-Analytik“
 Jahresbericht 2012 des Thüringischen Instituts für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., 07407 Rudolstadt

Veröffentlichung in der Zeitschrift TEXTILplus
 Manuskript eingereicht 02/2013
 M. Nicolai, A. Nechwatal: „Stabilisierung photochromer Systeme“

2. Angaben über gewerbliche Schutzrechte

Im Rahmen des Projektes wurden keine gewerblichen Schutzrechte erworben oder angemeldet.

13. Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Der Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft ist in Tabelle 19 dargestellt. Die überwiegenden Maßnahmen sind bereits realisiert. Eine Veröffentlichung ist bereits erschienen, eine zweite für die Fachzeitschrift „TEXTILplus“ soll noch in 2013 erscheinen. Wann genau, lässt sich nicht voraus sagen. Insgesamt verlaufen alle vorgesehenen Transfermaßnahmen positiv.

Tabelle 19 Transferkonzept

- a) konkrete Beschreibung der bereits durchgeführten Transfermaßnahmen (mit Zeitangaben)
 b) konkrete Beschreibung der noch geplanten Transfermaßnahmen

Maßnahme	Inhalt und Ziel	a) bereits durchgeführt	b) noch geplant
A: Erfahrungsaustausch im Projektbegleitenden Ausschuss (PA)	Die Forschungsergebnisse wurden ausführlich in den Sitzungen des PA diskutiert, mit dem Ziel der frühzeitigen Einbindung konkreter Transferpartner der Industrie.	I.Quartal 2011 IV.Quartal 2011 II.Quartal 2012 IV.Quartal 2012	-
B: Internet	Auf der Website des TITK wird über Inhalt und Ergebnisse des Projektes berichtet und somit eine rasche und umfassende Verbreitung sichergestellt.		Februar 2013
C: Öffentlichkeitsarbeit	Unterschiedliche Veranstaltungen, bei denen das TITK präsent ist, werden genutzt, um potentielle Interessenten gezielt über Poster, Kurzmitteilungsblätter oder Projektsteckbriefe über die Projektergebnisse zu informieren.	30.6.2011 Innovationstag BMWi Berlin 29.9.2011 Veranstaltung 20 Jahre TITK 24.11.11 Innovationstag Thüringen Erfurt Februar 2012 Textil innovativ Fürth September 2012 Chemiefaser-Tagung Dornbirn November 2012 Smart-Text-Symposium Weimar	Tagung des Wissenschaftlichen Beirats TITK 2013
D: Messen und Fachausstellungen	Präsentation der Forschungsergebnisse auf Messen am TITK-Stand, mit dem Ziel ein breites Fachpublikum zu erreichen.	Mai 2011 Techtextil Frankfurt September 2012 naro.tech Erfurt	Juni 2013 Techtextil Frankfurt
E: Veröffentlichungen, Vorträge, Kolloquien	Für den Ergebnistransfer werden Veröffentlichungen in Fachzeitschriften vorbereitet. Des Weiteren werden die regelmäßig stattfindenden öffentlichen Kolloquien		Veröffentlichung „Photochromic Cellulose“ in AATCC Review Jan./Febr. 2013

	des TITK genutzt, um Projektergebnisse vorzustellen und interessierte Unternehmen bei der Umsetzung zu beraten. Der Projektbericht wird in der Thüringischen Universitäts- und Landesbibliothek Jena (ThULB) und der Technischen Informationsbibliothek Hannover (TIB) für die interessierte Fachwelt ausgelegt.		Veröffentlichung vorgesehen in „TEXTILplus“ 2013 Jahresbericht TITK 2012 04/2013 für Auslegung des Projektberichtes bei ThULB und TIB TITK-Kolloquium III/2013
F: Transfer in die Industrie durch Verband	Zusammenfassende Darstellung im Forschungsreport und Verbreitung durch die Forschungsvereinigung		Mai 2013

14. Danksagung

Wir danken der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V. Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin für die finanzielle Förderung des IGF-Vorhabens 16418 BR, die über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages erfolgte.



Des Weiteren gilt unser Dank den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die konstruktive Diskussion und Hilfestellung während der Projektbearbeitung.

15. Literaturverzeichnis

- [1] K. Brederbeck, F. Effenberger, M. Frick, *Textilveredlung* 44(5/6),14-17(2009), 44(7/8),16-20(2009-7/8), 45(5/6)8-11(2010), 45(7/8)4-8(2010)
- [2] K. Schäfer, „Gezielter Farbtonwechsel – Effektfärbungen bei Textilien“ Abschlußbericht AiF 14512 N, DWI Aachen
- [3] K. Schäfer, H. Wang, M. Möller, *Textilveredlung* 43(3/4),8-13,2008
- [4] M. Frick, „Photochrome Textilien – Herstellung und Eigenschaften“ Dissertation Universität Stuttgart 2008
- [5] J. Beringer, E. Claßen, „Photochromic Textiles through functional coating“, Vortrag 49th Dornbirn Man-Made Fibers Congress, Dornbirn 2010
- [6] J. Galbraith, „An assesment of the technical performance of photochromic dyes in textile printing“ Vortrag AATCC IC&E 2004
- [7] U. Heye, W. Schilde, R. Tauber „Spinnvliesstoffe mit photochromen Eigenschaften“ Vortrag Technomer Chemnitz 2009
- [8] F. Effenberger, E. Claßen, „Entwicklung photochromer Textilien“ Abschlußberichte AiF-Projekt 15176N, ITCF Denkendorf, Hohenstein Institut für Textilinnovation
- [9] S. Billah, R. Christie, R. Shamey, *Color. Technol.* 124,223-228(2008)
M. Shah, R. Christie, K. Morgan, R. Shamey, *Mol. Cryst. Liq. Chryst.* 431,235-239(2005)
- [10] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Organic photochromism (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry* 73,639-665(2001)
- [11] *Photochromism – Molecules and Systems*, Ed. H. Dürr und H. Bousa-Laurant, Elsevier Amsterdam 1990
- [12] P. Bamfield *Chromic Phenomena – Technological Applications of Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2001, S.7-33
- [13] *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Volume I: Main Photochromic Families.* Ed. J.C. Crano und R.J. Guglielmetti, Plenum Press – New York and London 1999
- [14] Informationsmaterial Firma Vivimed (früher James Robinson) www.vivimed.com
- [15] S. Dietrich, „Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierter Indolyfulgimide“ Dissertation TU Berlin 2006
- [16] S. Rath, „Periodisch angeordnete photochrome Dots für hochdichte optische Speicher“ Dissertation Universität Stuttgart 2007
- [17] W. Zhu, Y. Yang, R. Metivier, Q. Zhang, R. Guillot, Y. Xie, H. Tian, K. Nakatani, *Angew. Chem.*123,1176-1179(2011)
S. Fukumoto, T. Nakshima, T. Kawai, *Angew. Chem.* 123,1603-1606(2011)
- [18] S. Dietrich, „Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierter Indolyfulgimide“ Dissertation TU Berlin 2006
- [19] S. Rath, „Periodisch angeordnete photochrome Dots für hochdichte optische Speicher“ Dissertation Universität Stuttgart 2007
- [20] W. Zhu, Y. Yang, R. Metivier, Q. Zhang, R. Guillot, Y. Xie, H. Tian, K. Nakatani, *Angew. Chem.*123,1176-1179(2011)
- [21] L. Angiolini, T. Benelli, L. Giorgini, *Macromol. Chem. Phys.* 208,2348-2358(2007)
- [22] G. Schottner, J. Kron, U. Posset, V. Malatesta, L. Crisci, M. Wis, WO/2001/090268
- [23] A. Nayak, H. Liu, G. Belfort, *Angew. Chem.* 118,4200-4204(2006)

- [24] S. Friedle, S. Thomas, *Angew. Chem.* 122,8140-8143(2010)
- [25] J. Kim, X. Ban, S. Kaihua, D. Choi, *Dyes and Pigments* 58,105-112(2003)
- [27] A. Izumi, M. Teraguchi, R. Nomura, T. Masuda, *Macromolecules* 33,5347-5352(2000)
- [28] T. Buruiana, E. Buruiana, A. Airinei, I. Grecu, *European Polymer Journal* 37,343-348(2001)
K.D. Berndt, R. Delker, DE 10 2008 003 A1
- [29] M. Kodzwa, M. Staben, D. Rethwisch, *Journal of Membrane Science* 158,85-92(1999)
- [30] K. Arai, Y. Shitara, T. Ohyama, *J. Mater. Chem.* 6(1996)11-14.
- [31] C. Huang, Y. Wang, C. Hong, C. Pan, *Macromol. Rapid Commun.* 32,1174-1179(2011)
- [32] S. Liu, L. Tan, W. Hu, X. Li, Y. Chen, *Mater. Lett.* 64,2427-2430(2010)
L. Florea, D. Diamond, F. Benito-Lopez, *Macromol. Mat. Eng.* 297,1148-1159(2012)
- [33] W. Hu, S. Liu, S. Chen, H. Wang, *Cellulose* 18,655-661(2011)
- [34] K.D. Gundermann, *Angew. Chem.* 77,572-580(1965)
- [35] Barry van Gemert, Benzo und Naphtopyrane (Chromene), in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Volume I: Main Photochromic Families.* Ed. J.C. Crano und R.J. Guglielmetti, Plenum Press – New York and London 1999, S.111-140
- [36] W.H. Laarhoven, in *Photochromism – Molecules and Systems*, Ed. H. Dürr und H. Bousa-Laurant, Elsevier Amsterdam 1990, S.270-309
- [37] J.S. Ligas, S. Misura, C.N. Welch, US-Patent 5,391,327 (1995)
- [38] E. Goldburt, F. Shvartsman, S. Fishmann, V. Krongauz, *Macromolecules* 17,1225-1230(1984)
- [39] J. Zhou, Q. Sui, B. Huang, *Photochem. and Photobiol.A: Chem.*117,129-139(1998)
- [40] S. Schneider, A. Mindl, G. Elfinger, M. Melzig, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 91,1222-1224(1987)
- [41] M. Nicolai, A. Nechwatal, *Melliand Textilberichte* 87,345-348(2006)
- [42] A. Nechwatal, M. Nicolai, *Technische Textilien* 54(1),22-24,2011, *Technical Textiles* 54(1),E27-E29(2011)
- [43] A. Nechwatal, Monika Nicolai, *Polymer Degradation and Stability* 96,1648-1652(2011)
- [44] A. Bauer, R.D. Schulze, G. Bodor, *Acta Polymerica* 35,231-236(1984)
- [45] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 77,3701-3707(1955)
- [46] H. Zollinger, *Textilveredlung* 24,133-142(1988)
- [47] V.A. Krongauz, Environmental effects on organic photochromic systems, in: *Photochromism: Molecules and Systems* (H. Dürr and H. Bouas-Laurant, eds.), Elsevier, Amsterdam 1990, S. 793-821
- [48] J.H. Kim, S.Y. Ban, S. Kaihua, D.H. Choi, *Dyes and Pigments* 58,105-112(2003)
- [49] Y. Tateoka, M. Ito, S. Maeda, K. Mitsuashi, T. Murayama EU-Patent 313,941(1989).
- [50] G. Favaro, F. Ortica, V. Malatesta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91(2),4099-4103(1995)
- [51] J. Biteau, F. Caput, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem.* 100,9024-9031(1996)
- [52] A. Leautic, A. Dupont, P. Yu, R. Clement, *New J. Chem.* 2001,25,1297-1301

- [53] B. Schaudel, C. Guemeur, C. Sanchez, K. Nakatani, J. Delaire, J. Mater. Chem. 1997,7(1)61-65
- [54] I. Cascades, S. Constantine, D. Cardin, H. Garcia, A. Gilbert, F. Marquez, Tetrahydron 56(2000)6951-6956
- [55] A. Klukowska, "Switching Hybrid Polymers with Physically and Covalently Entrapped Organic Photochromes", Dissertation Universität Würzburg 2005
- [56] J. Pospisil, S. Nepurek, Photostabilization of Coatings. Mechanism and Performance, Prog. Polym. 25,1261-1278(2000)
- [57] S. Al-Malaika; Photostabilizers, in Polypropylene, ed. by J. Karger-Kocsis Kluwer Academic Publishers Dordrecht 1999
- [58] W. Schnabel, Polymers and Light - Fundamentals and Technical Applications, WILEY-VCH, 2007
- [59] R.F. Becker, L.P.J. Burton, S.E. Amos, Additives, in Polypropylene Handbook, ed. by E.P. Moore Jr., Hanser Publishers, Munich 1996
- [60] Plastic Additives Handbook, Hanser Verlag 2001
- [61] <http://www.dispersions-pigments.basf.us/p02/USWeb-internet/pigments/en/content/microsites/pigmentsdispersions/products/Tinuvin>
- [62] http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/PlasticAdditives/pi/BASF/range/prod_br_pl_add_tinuv
- [63] A. Thürmer, Vortrag „Stabilisierung von Thermoplasten und dessen Einfluß auf Verarbeitung und Lebensdauer“, 14. VDI-Kunststoff-Forum „Additive in der Praxis“ Münster 8.6.11
- [64] H. Zweifel, Plastics Additives Handbook, München 2001
- [65] C. Salemi, G. Guisti, R. Guglielmetti, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 86,247-252(1993)
- [66] V. Malatesta, M. Milosa, R. Villini, L. Lanzini, P. Bortolus, S. Monti, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 246,303-310(1994)
- [67] G. Baillet, M. Campredon, R. Guglielmetti, G. Giusti, C. Aubert, J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 83,147-151(1994)
- [68] V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, J. Am. Chem. Soc. 117,6258-6264(1995)
- [69] V. Malastrata, F. Renzi, M.L. Wis, L. Montanari, M. Milosa, D. Scotti, J. Org. Chem. 60,5446-5448(1995)
- [70] V. Malatesta, Photodegradation of Organic Photochromes, in Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Volume II: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism, Edited by J.C. Crano and R.J. Guglielmetti Plenum Press – New York and London 1999, S.153-164
- [71] C. Busetto, L. Crisci, F. Renzi, F. Rivetti, (EP 0382294B1) DE 69021225 T2 1.2.90
- [72] J. Crano, Frames Magazine 8-10 (July 1996)
- [73] T. Tanaka, S. Imura, Y. Kita US-Patent 4,960,678 (1990)
- [74] Y. Tateoka, M. Ito, S. Maeda, K. Mitsuhashi, T. Murayama, EU-Patent 313,941(1989)
- [75] G. Menges, H. Ries, V. Linne, A. Berg. D. Klee, Kunststoffe 77,1185-1189(1987)
- [76] H. Ries, G. Menges, Kunststoffe 78,636-640(1988)
- [77] M.S. Rabello, J.R. White, Polym. Degrad. Stabl 56,55-64(1997)
- [78] D. Mendenhall, Angew. Chem. 102,380-391(1990)
- [79] A. Mayer, S. Neuenhofer Angew. Chem. 106,1097-1126(1994)
- [80] K.D. Gundermann, Angew. Chem. 77,572-580(1965)

- [81] E.M.I. Quniga, G.D. Mendenhall, J. Am. Chem. Soc. 105,6520-6526(1983)
- [82] G.A. George, G.T. Egglestone, S.Z. Riddell, Polymer Engineering and Science 23,412-418(1983)
- [83] V. Wachtendörfer, Dissertation Untersuchungen thermooxidativer Veränderungen an Polymeren durch Chemilumineszenz, Verlag Dr. Köster
- [84] M. Nicolai, A. Nechwatal, Chemical Fiber International 58,52-55(2008)
- [85] M. Nicolai, Früherkennung von witterungsbedingter Alterung durch Chemilumineszenz-Analyse, Abschlußbericht AiF 14681 BR, TITK Rudolstadt 2008
- [86] A. Nechwatal, Photochrome Moleküle in Kunststoffen - Potential zur Charakterisierung der polymeren Feinstruktur und zur Funktionalisierung, Abschlußbericht Projekt VF 071021, TITK Rudolstadt 2009
- [87] H. Herlinger, D. Fiebig, S. Koch, D. Schnaitmann, textil praxis int. 38,583-593(1983)
- [88] W. Ingamells, K.V. Narasimham, J. Soc. Dyers Col. 93,306-312(1977)
- [89] W. Ingamells, A.M. Yabani, J.Appl. Polym. Sci. 22,1583-1592(1978)
- [90] W. Ingamells, J. Soc. Dyers Col. 96,466-474(1980)
- [91] K. Arai, Y. Shitara, T. Ohyama, J. Mater. Chem. 6,11-14(1996).
- [92] L. Shuiping, T. Lianjiang, H. Weili, L. Xiaoqiang, C. Yanmo, Mater. Lett. 64,2427-2430(2010)
- [93] S. Billah, R. Christie, R. Shamey, Color Technol., 124,223-228(2008)
- [94] F. Meister, D. Vorbach, F. Niemz, T. Schulze, Materialwissenschaft und Werkzeugtechnik 34,262-266(2003)
- [95] A. Nechwatal, C. Michels, B. Kosan, M. Nicolai, Cellulose 11,265-272,2004
- [96] C. Michels, B. Kosan, Lenzinger Berichte 86,144-153(2006)
- [97] A. Nechwatal, B. Kosan, M. Nicolai, AATCC Review, January/February 2013, 47-53