

Zeitlicher Emissionsverlauf aufgehellter Papiere während der Degradierung optischer Aufheller durch hochintensive monochromatische UV-Strahlung

Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik
und Medientechnik

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing.

eingereichte Dissertation

von

Herr Alexander Mick-Schäfer, M.Sc.

geboren in
Duisburg

Datum der Einreichung

03.06.2022

Referent: Prof. Dr.-Ing Ulrich Jung

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Urban

Für Onkel Kurt.

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing Ulrich Jung für die Unterstützung und Begleitung meiner Promotionsforschung. Dabei wurde mir in allen Aspekten stets große Hilfe geboten und gleichzeitig die weiträumige Freiheit gegeben, auch ungewöhnliche Forschungswege zu beschreiten. Ebenso gilt Herrn Prof. Dr.-Ing Peter Urban mein großer Dank, der mir durch viele Gespräche immer wieder neue Perspektiven zeigte und ebenso die Leidenschaft der Forschung förderte. Des Weiteren danke ich meinen Kollegen für ihre fachlichen und freundschaftlichen Unterstützungen. Einen besonderen Dank gilt dabei Frau Sarah Patejdl für den kontinuierlichen inspirierenden wissenschaftlichen Austausch. Eine besondere Unterstützung bei der Anfertigung der Versuchsaufbauten und Durchführung der Experimente erhielt ich von der studentischen Hilfskraft Andrej Raiko, dessen wissenschaftliche Leistungen weit über den Erwartungen lagen. Weiterhin danke ich Frau Georgina Voß und Frau Melike Karasu für die kritischen Lektorate der mathematischen Berechnungen, Herrn Dr. Daniel Bohn für das Lektorat der Darlegung des wissenschaftlichen Hintergrunds und Frau Corina Altmann für das stilistische Lektorat.

Ein Sprichwort sagt, dass man nur ans Ziel kommt, wenn man einmal mehr aufgestanden als hingefallen ist. Meiner Familie, die mir oft aufzustehen half, gilt mein größter Dank. Vor allen meinen Eltern und ihrem unerschütterlichen Glauben an meine Fähigkeiten habe ich es zu verdanken, den Weg bis zur Promotion geschafft zu haben. Der Unterstützung, die ich von meiner Frau Vanessa Schäfer erhielt, können keine Worte gerecht werden. Daher widme ich Ihr an dieser Stelle die Erfindung des unsichtbaren Sicherheitsmerkmals durch die selektive Degradierung optischer Aufheller (unter Schwarzlicht sichtbar):

Abstract

Optical brighteners have been used for many decades to improve color quality by absorbing UV light and emitting blue light, e.g in Print media. This effect wears off over several months, since the optical brighteners decay over time. Although optical brighteners were developed in the 1940s, their disintegration has not yet been investigated analytically for paper media. The present thesis examined the temporal decrease of the emission of optical brighteners in paper media. Analytical simulations were performed based on a known chemical model for fluid systems. Accordingly, the brighteners decompose in a two-phase process depending on the cumulative light dose and the paper temperature. In the initial phase, the emission decreases rapidly, while in the long-term phase, the decay of the brighteners is much slower. The complete decay process can be described mathematically by a double exponential function. For this work, measuring systems were developed which use high-intensity monochromatic UV exposure and simultaneously measure the emissions of the optical brighteners. The results confirmed the previously presented chemical model and connections were determined between exposure intensity and sample temperature. With this newly developed method it is also possible to shorten the testing time of the aging of optical brighteners to a few hours. Another result of this work is the development of a novel security feature that uses the selective destruction of optical brighteners. It can be used without contact or the application of liquid substances on a paper product. A Laser exposure system has been developed which examined the underlying degradation process. The results also show the applicability of the above-mentioned chemical model.

Optical Brightening Agents, degradation, aging process paper, high-intensity UV radiation, security print

Zusammenfassung

Optische Aufheller werden seit vielen Jahrzehnten zur Verbesserung der Farbqualität u.a. in Printmedien eingesetzt, indem diese das UV-Licht absorbieren und Blaulicht emittieren. Dieser Effekt klingt jedoch über mehrere Monate ab, da die optischen Aufheller gleichzeitig zerfallen. Seit der Entwicklung der optischen Aufheller in den 1940er Jahren wurde dieser Zerfall für Papiermedien nicht analytisch untersucht

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der zeitlichen Abnahme der Emission optischer Aufheller in Papiermedien. Es wurden analytische Simulationen erstellt, die auf ein bekanntes chemisches Modell für Fluidsystemen basieren. Demnach zerfallen die Aufheller in einem zweiphasigen Prozess in Abhängigkeit der kumulativen Lichtdosis und der Papiertemperatur. In der anfänglichen Phase nimmt die Emission zunächst rapide ab. In der langfristigen Phase verläuft der Zerfall der Aufheller wesentlich langsamer. Der komplette Zerfallsprozess kann durch eine doppelte Exponentialfunktion beschrieben werden.

Für diese Arbeit wurden Messanlagen mit hochintensiver monochromatischer UV-Belichtung und gleichzeitiger Emissionsmessung der optischen Aufheller entwickelt. Mit den Ergebnissen konnte das zuvor dargelegte chemische Modell bestätigt werden. Es wurden Zusammenhänge zur Belichtungsintensität und Probertemperatur ermittelt. Somit lassen sich mit dieser neu entwickelten Methode die Alterungsuntersuchungen optischer Aufheller auf wenige Stunden verkürzen.

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit ist die Entwicklung eines neuartigen Sicherheitsmerkmals durch die selektive Zerstörung der optischen Aufheller. Dieses lässt sich kontaktlos ohne die Verwendung flüssiger Substanzen in ein Papierprodukt einbringen. Es wurde eine Laserbelichtungsanlage entwickelt und der zugrunde liegende Degradierungsprozess untersucht. Hierbei zeigt sich ebenfalls die Anwendbarkeit des oben genannten chemischen Modells.

Optische Aufheller, Degradierung, Alterungsprozess, hochintensive UV-Strahlung, Sicherheitsdruck

Vorwort

Als ich nach einem Studium der Physik und anschließenden beruflichen Erfahrungen in Strahlenphysik und Fahrzeugtechnik im Herbst 2016 meinen Weg zur Druck- und Medientechnik an der Bergischen Universität Wuppertal fand, begab ich mich interessiert auf einen für mich komplett neuen Bereich der Ingenieurwissenschaft. Zur persönlichen Motivation und persönlichen Identifizierung benannte ich alle Elemente und Projekte meiner Forschungsarbeit nach Namen der Comicserie „X-Men“ und deren Ableger. So trägt z. B. das Labor, das sich im Gebäude FL auf dem Campus Freudenberg befindet, den Namen „Cerebro“. Eine weitere Besonderheit meiner Forschungstätigkeit ist der Einsatz einzelner modularer unkalibrierter Sensoren, die mittels Mikrokontroller angesteuert wurden. Ziel dieser Forschung sollte weniger die tiefgreifende präzise Ermittlung physikalischer Vorgänge sein. Vielmehr legte ich den Fokus auf die grundlegende Entdeckung neuer Phänomene, die bisher nicht untersucht worden waren. So lässt sich die Motivation für diese Arbeit am besten mit dem Zitat eines Pioniers der Comic-Branche und Schöpfers der „X-Men“ beschreiben, der im Zeitraum meiner Forschungstätigkeit leider im hohen Alter verstorben ist:

“It’s fun doing something that hasn’t been done before.”

– Stan Lee (1922–2018) [Par]

Diese Arbeit behandelt die Erforschung des Emissionsverhaltens optischer Aufheller in Papierprodukten. Vor dieser Forschungstätigkeit beschäftigte ich mich jedoch mit anderen Projekten, die im Rahmen dieses Vorwortes kurz erläutert werden.

Die ersten eigenen Forschungstätigkeiten thematisierten die lichtinduzierte Polymerisation mittels UV-Strahlung. Dabei wurde die mechanische Fluidkinetik in UV-Lacken erforscht, indem in diese makroskopische Metallfäden eingebettet wurden. Diese wurden im Projekt „Magneto“ (benannt nach einer Comic-Figur, die über magnetische Fähigkeiten verfügt) während des Härtingsprozesses durch externe Elektromagnete ausgelenkt, wobei deren Bewegung mit einer Mikroskopkamera observiert wurde. Für Untersuchungen an vorpolymerisierten UV-Farben, wie sie beispielsweise im Farbwerk vorkommen können, stellt diese Methode einen interessanten Ansatz dar.

Ein weiteres Forschungsprojekt, nach der Figur „Wolverine“ (Comic-Figur, aus deren Händen drei Klingen fahren können) benannt, war die Untersuchung von mechanischen Oberflächeneigenschaften gehärteter Lackproben. Hierbei stellt sich die Frage, wie die Oberflächenbeschaffenheit und Topologie von UV-gehärteten Lacken durch die Wahl der Belichtungsquelle beeinflusst werden kann. Dabei wurden die Proben mit einem für diese Arbeit entwickelten Tack-Meter untersucht. Es konnten signifikante Kraftverläufe und Topografien ermittelt werden, und es zeigte sich, dass bei dem verwendeten Lack selbst unter dem Einsatz hochintensiver monochromatischer UVA-Strahlung (LED und Laser-Strahlung) die Sauerstoffinhibitionsschicht nicht verhindert werden kann. Gleichzeitig konnte in dieser eine gerasterte mikroskopische Topologie erstellt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
1.1	Geschichte der optischen Aufheller	3
1.2	Bisherige Alterungsuntersuchungen optischer Aufheller in Papiermedien	5
1.3	Ziele dieser Arbeit	7
1.4	Struktur der Arbeit	8
1.4.1	Inhalte des Abschnitts „Stand der Forschung“	8
1.4.2	Inhalte des Abschnitts „Modelle zur gleichzeitigen fotoinduzierten Isomerisierung und Degradierung von Stilben-Isomeren“	9
1.4.3	Inhalte des Abschnitts „Experimenteller Teil“	10
2	STAND DER FORSCHUNG	14
2.1	Fluoreszenz	15
2.2	Isomerisierungs- und Degradierungsprozess, Energieschema und Absorptionsspektrum von Stilbenen	18
2.3	Untersuchung optischer Aufheller in Flüssigkeiten	22
2.4	Zusammenhang zwischen Emissionsintensität und Aufhellerkonzentration bei Papierprodukten	29
3	MODELLE ZUR GLEICHZEITIGEN FOTOINDUZIERTEN ISOMERISIERUNG UND DEGRADIERUNG VON STILBEN-ISOMEREN	35
3.1	Lösung des Systems gekoppelter Differentialgleichungen, mit denen der gleichzeitige Isomerisierungs- und Degradierungsprozess berechnet wird	37
3.2	Betrachtung des Einflusses der relativen Anfangskonzentration der Trans-Stilbene auf den zeitlichen Verlauf der Emission	43
3.3	Einfluss der systematischen Änderung der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten auf den zeitlichen Verlauf der Emission mit Bezug auf die Variation der Belichtungsintensität bei einem Belichtungsversuch von Papierproben	49
3.4	Modelle für zwei alternierende Isomerisierungs-/Degradierungssysteme zur Betrachtung von kurzzeitigen Belichtungsintervallen nach langen Belichtungspausen	52
3.5	Untersuchung dynamischer Isomerisierungswahrscheinlichkeiten mittels iterativer Berechnung der Isomerkonzentrationen	56
3.6	Betrachtung eines alternativen Modells des Isomerisierungs- und Degradierungsprozesses	59
3.7	Zusammenfassung der mathematischen Analysen	62
4	EXPERIMENTELLER TEIL	64
4.1	Projekt „Eclipse“: Kurzzeitige Belichtung von Papierproben mit hochintensivem UV-Licht bei in-situ-Messung der Emission optischer Aufheller	65
4.1.1	Wesentliche Aspekte bzgl. der Konstanz und Homogenität der Belichtungsquelle sowie der Temperaturkonstanz der Papierprobe	65
4.1.2	Beschreibung des Versuchsaufbaus zur kurzzeitigen Belichtung von Papierproben	66
4.1.3	Beschreibung und Verifizierung der einzelnen Komponente des Versuchsaufbaus	68
4.1.4	Untersuchung der Emissionsintensität optischer Aufheller in Papierproben in Abhängigkeit der Probertemperatur	81

4.1.5	Versuchsserie „Iceman“: Belichtung von Papierproben bei gleichzeitiger Kühlung	83
4.1.6	Versuchsserie „Pyro“: Belichtung von Papierproben bei gleichzeitiger Erhitzung der Probe	103
4.2	Projekt „Wire“: Langzeitbelichtung von Papierproben mit autonomer Übermittlung der Messdaten in eine Datenbank.....	109
4.2.1	Versuchsanforderungen für Langzeitbelichtungen.....	109
4.2.2	Versuchsaufbau und Beschreibung der Komponenten.....	110
4.2.3	Vermessung der LED und des Fotosensors bzgl. Konstanz und Linearität.....	115
4.2.4	Aufarbeitung der Messsignale des Fotosensors.....	120
4.2.5	Untersuchung der Reproduzierbarkeit und Vergleich mit Messungen eines branchentypischen Spektralradiometers	122
4.2.6	Messung des zeitlichen Verlaufs der Emission optischer Aufheller in Abhängigkeit der Belichtungsintensität	125
4.2.7	Untersuchung des zeitlichen Emissionsverlaufes optischer Aufheller bei kurzzeitigen Belichtungen mit anschließenden langen Belichtungspausen.....	131
4.3	Projekt „Cyclops“: Partielle Aufhellerdegradierung mittels geführter UV-Laserstrahlung.....	137
4.3.1	Versuchsanforderungen für die selektive Aufhellerdegradierung zur Erzeugung latenter Bilder.....	137
4.3.2	Versuchsaufbau der Laserbelichtungsanlage.....	139
4.3.3	Beschreibung der Versuchsdurchführung der Laserbelichtungen und anschließenden Probenauswertung	148
4.3.4	Untersuchung des Degradierungsgrades optischer Aufheller in Papierprodukten in Abhängigkeit der Laserintensität	153
4.3.5	Untersuchung des Degradierungsgrades optischer Aufheller in Papierprodukten in Abhängigkeit von der Anzahl der Laseriterationen.....	157
5	ZUSAMMENFASSUNG DER ARBEIT	160
6	HILFSMITTEL UND PERSÖNLICHE ERKLÄRUNG DES AUTORS	164
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	165

1 Einleitung

Zu Beginn dieser Arbeit soll zunächst die Geschichte des optischen Aufhellers über die Entwicklung, die Verbreitung und Einsatzgebiete vorgestellt werden. Dabei wird schließlich ein genauerer Fokus auf die Geschichte der Alterungsuntersuchungen optisch aufgehellter Produkte gelegt. Danach werden die sich daraus ergebenden Forschungsziele des Autors dargelegt. Zum Schluss dieses Kapitels wird die komplette Struktur dieser Arbeit mit kurzen Inhaltsangaben vorgestellt.

1.1 Geschichte der optischen Aufheller

Seit Jahrhunderten werden viele Produkte, wie Textilien und Papiere, in weißer Farbe gestaltet. Dabei erscheint das Produkt jedoch schnell als minderwertig, wenn der Weißton vergilbt. Diese Störeffekte beruhen auf chemischen Zersetzungen (z. B. Lignin in Papier), durch die die Emission im bläulichen Bereich geringer wird. Mittels Bleichen können diese Effekte zwar verringert werden, jedoch beschädigt der Vorgang auch das eigentliche Produkt [Wei]. Um diesen Effekt auf andere Art entgegenzuwirken, wurden Substanzen gesucht, die den ultravioletten Anteil des Sonnenlichtes in Blaulicht umwandeln können und so das Produkt weißer erscheinen lassen. Derartige Produkte werden als „optische Aufheller“ („OBA“ für „optical brightening agents“ oder „FWA“ für „fluorescent whitening agents“) bezeichnet. Erste Erfolge wurden von Prof. Kraus in den 1920er-Jahren erzielt, indem er Wolle und Flachs mit Aesculin aus Rosskastanien versetzte. Dieser Stoff absorbiert das UV-Licht der Sonnenstrahlung und emittiert im bläulichen Spektralbereich. Das aus dem Aesculin abgeleitete Methylumbelliferon gilt als erster industriell hergestellter optischer Aufheller und wird seit 1935 industriell produziert [Wei, Hun03].

1940 wurde von B. Wendt ein Aufheller entwickelt, der auf Stilben-Derivaten basiert. Dieser Typ, mit dem sich auch diese Forschungsarbeit beschäftigt, wird seit 1941 von der Bayer AG unter dem Namen „Blankophor“ vermarktet und findet seit dem Jahr 1945 weltweite Verbreitung [Wei]. Innerhalb der folgenden vier Jahrzehnte wurde der Aufheller in mehr als 1000 kommerziellen Produkten eingesetzt, wobei es mehrere 100 Modifikationen des Aufhellers gibt [Hun03]. Neben der großen Anwendung in der Textilindustrie wird er in der Papierindustrie und Kunststoffindustrie verwendet. Etwa 80 % der weltweit eingesetzten optischen Aufheller,

die eine jährliche Gesamtmasse von 33000 Tonnen umfassen, basieren auf Stilben-Derivaten [Wei].

Seit Beginn der Vermarktung des Produktes „Blankophor“ werden auch dessen negative Nebenwirkungen erforscht. So wurden schon im Jahr 1961 toxikologische Untersuchungen durchgeführt, die klinische Reaktionen bei typischem Gebrauch ausgeschlossen haben. Auch spätere Untersuchungen schlossen gesundheitliche Gefährdungen aus, allerdings deutete sich im Zusammenhang mit anderen Studien eine Fotosensibilisierung an [Hun03].

In den 1980er-Jahren erfuhr der Aufheller eine weitere Anwendungsmöglichkeit mit der Erforschung der Farbstofflaser. Für einen Farbstofflaser werden fluoreszierende Substanzen benötigt, die zur stimulierten Emission in einem optischen Resonator angeregt werden können. Hierzu wurde von Prof. Gauglitz an der Universität Tübingen die Lichtbeständigkeit der Stilben-Derivate genauer untersucht und entsprechende chemische Modelle zur Beschreibung der Konzentrationen und Emissionen in Fluidsystemen aufgestellt. Kernpunkte des Modells, das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, sind die Isomerisierungsprozesse zwischen den Isomeren „Trans“ und „Cis“ sowie der Zerfall des Isomers „Cis“ [Gau85, Gau86, Sto87].

Viele weiterführende Untersuchungen behandelten die Energieprofile und spektralen Fluoreszenzeigenschaften der Aufheller sowie Wechselwirkungen mit anderen Substanzen. Ebenso standen die temperaturabhängigen Isomerisierungsprozesse und die Degradierungseffekte in den letzten Jahrzehnten im Fokus.

Im Rahmen der Untersuchungen zivilisationsbedingter Wasserverunreinigungen wurden optische Aufheller in den letzten Jahren als Indikator eingesetzt. Diese sind durch den massiven Einsatz in der Papier- und Textilindustrie in der industriellen Bevölkerung allgegenwärtig und lassen sich sogar im Staub sichtbar nachweisen [Wei]. Entsprechend können damit Verunreinigungen natürlicher Gewässer untersucht und entsprechende Beiträge zur Erforschung der Umweltverschmutzung geleistet werden.

1.2 Bisherige Alterungsuntersuchungen optischer Aufheller in Papiermedien

Seit Beginn des Einsatzes erster optischer Aufheller ist eine zeitlich bedingte Abnahme der Wirkung bekannt. Deren Ursachen wurden in den letzten Jahrzehnten allerdings vor allen für Aufheller untersucht, die in Flüssigkeiten gelöst sind [Chu01, Gau86, Gau85, Sto87, Kra96, Can97, Rin84, Sum77, Mal64]. Hingegen wurde dieser Effekt für Produkte der Textilindustrie und Papierindustrie im Vergleich zu den Untersuchungen in Flüssigsystemen eher gering erforscht. Während in der Textiltechnik einige Erkenntnisse bzgl. der chemischen Wechselwirkung mit den Wollfasern untersucht wurden, finden sich in der Papiertechnik nur sehr wenige Forschungsergebnisse über die sog. Lichtecktheit optischer Aufheller. Dabei ist festzustellen, dass Alterungsuntersuchungen typischerweise mit breitbandiger Belichtung, die dem Sonnenlichtspektrum entspricht, in standardisierten Alterungskammern durchgeführt werden. Mit dieser Methodik wurde z. B. die farbmimetrische Veränderung für verschiedene Papierarten (synthetische Faser, recyceltes Papier etc.) durch den kombinierten Einfluss von Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Belichtung untersucht [Bla17]. Weitere Untersuchungen beziehen sich auf den Typ des verwendeten optischen Aufhellers und auf die Produktionsart des Papiers (Rohpapier, gestrichen etc.). Ebenfalls wurden das Emissionsspektrum und das grobe Alterungsverhalten optischer Aufheller vieler Markenpapiere verglichen. Dabei zeigten sich für Remissionsuntersuchungen bei allen untersuchten Markenpapieren gleiche relative Spektralverläufe der optischen Aufheller, jedoch in unterschiedlicher Intensität. Somit ist von ähnlichen Eigenschaften bei den verwendeten optischen Aufhellern auszugehen [Bra08].

Bei den Alterungsuntersuchungen der Papierproben wurde die Belichtung immer zum Zweck der Papieruntersuchung unterbrochen. Mit der damit verbundenen geringeren Anzahl an Messpunkten kann der Alterungsverlauf nur grob beschrieben werden. Es zeigte sich allerdings, dass alle Papiere innerhalb der ersten Stunde der Belichtung in der Alterungskammer deutliche Verluste bzgl. der Emission optischer Aufheller aufwiesen, die durch weitere Belichtungen zunahmen [Bra08].

Der Fokus bisheriger Alterungsuntersuchungen lag immer auf der Frage, welche Veränderungen die Belichtung bei einer Papierprobe bewirken kann. Allerdings wurde bisher nicht die Frage behandelt, wie sich die Emission optischer Aufheller während einer Belichtung verhält, um damit auf chemische Modelle rückschließen zu können. Hierzu ist eine Messung mit vielen Datenpunkten notwendig, im besten Fall eine in-situ-Messung.

Der zeitliche Verlauf der Emissionsintensität optischer Aufheller konnte daher nur grob analytisch betrachtet werden. So wurde dieser meistens mit einer Exponentialfunktion beschrieben, ohne diese genauer zu untersuchen [Bra08]. Eine Temperaturabhängigkeit der Emission optischer Aufheller oder von deren Alterungsverhalten war bisher kein Gegenstand der Forschung.

Neben der Erforschung des Alterungsprozesses ist auch die Qualitätsanalyse optischer Aufheller noch im Anfangsstadium. In der papierverarbeitenden Druckindustrie wird der spektrale Einfluss optischer Aufheller selten singular berücksichtigt. Erst in den letzten drei Jahrzehnten wurde die entsprechende Norm ISO 13655 überarbeitet, wobei neue Messbedingungen mit Bezug auf die Wirkung optischer Aufheller eingeführt wurden. Dort wird in der Messbedingung „M0“, die in der Anwendung noch weit verbreitet ist, der Anteil an UV-Licht nicht definiert. Zur Beurteilung des Einflusses optischer Aufheller wurden die Messbedingungen „M1“ (mit definiertem UV-Licht) und „M2“ (ohne UV-Licht) eingeführt [Tec, XRI].

Zur Beurteilung der Effizienz optischer Aufheller wird das Remissionslicht der Probe unter Belichtung gemäß einem Sonnenlichtspektrum (M1) mit dem Remissionslicht unter Belichtung gemäß einem UV-gefilterten Sonnenlichtspektrum (M2) verglichen [Tec, XRI]. Dies stellt natürlich keine Emissionsmessung der optischen Aufheller dar, da auch bei der UV-gefilterten Anregungsstrahlung optische Aufheller durch kurzwelliges sichtbares Licht angeregt werden können. Ebenso wird bei dieser Methode auch das spektrale Streulicht der Papierfaser eingefangen, das aufgrund des Lignin-Zerfalls nicht konstant ist. Zudem wird eine Temperaturabhängigkeit außer Acht gelassen. Allerdings behandelt die Norm damit eher den Anwendungsfall, bei dem das Streu- und Absorptionsverhalten der Papierfasern mitbetrachtet werden soll und der Temperatureffekt vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Bereich der Papiertechnologie die Wirkungsweise optischer Aufheller nur in sehr geringem Maße erforscht wurde. Es wurden lediglich Zusammenhänge zu Produktionsprozessen untersucht und grobe Alterungserscheinungen behandelt. Jedoch wurde im Gegensatz zur Forschung über Aufheller in Fluidsystemen der zeitliche Intensitätsverlauf nicht analytisch erforscht. Somit existieren auch keine chemischen Modelle, die das Abklingverhalten der Emission optischer Aufheller in Printmedien beschreiben können. Ebenso wenig wurden Einflussfaktoren wie Bestrahlungsstärke oder Papiertemperatur untersucht. Die Frage, ob eine Alterungsuntersuchung durch höhere Belichtungsintensität beschleunigt werden kann, blieb bisher unbehandelt.

1.3 Ziele dieser Arbeit

Diese Arbeit dient dem Zweck, das Verhalten der Emission optischer Aufheller in Papiermedien analytisch zu untersuchen. Dazu soll eine Messmethodik entwickelt werden, bei der die Emission während des Belichtungsprozesses unabhängig von den Remissionseigenschaften der Papierfasern ermittelt werden kann. Besonderer Fokus wird auf die Belichtung mit hochintensiver monochromatischer UV-Strahlung gelegt, womit die Messzeiten enorm verkürzt und die Intensität der Emission gesteigert werden sollen. Mit diesen Ergebnissen soll beurteilt werden, ob die Erkenntnisse aus den weitreichenden Forschungen an Aufhellern in Fluidsystemen auf die Papiertechnologie übertragbar sind. Dazu wird das dort bekannte chemische Modell mathematisch analysiert und mit Bezug zur Belichtungsintensität und Papiertemperatur simuliert.

In weiteren Untersuchungen sollen die Einflüsse der Belichtungsintensität auf den zeitlichen Verlauf der Emission optischer Aufheller untersucht werden. Damit ließe sich die Frage beantworten, ob eine analytische Alterung und komplette Degradierung der optischen Aufheller durch hochintensive UV-Strahlung auf wenige Stunden beschleunigt werden kann und ob die Degradierung optischer Aufheller unabhängig von der Belichtungsintensität durch die kumulative Lichtdosis bestimmbar ist. Ebenso soll untersucht werden, wie sich eine Erhöhung der Papiertemperatur auf den Degradierungsprozess auswirkt. Zudem ist die Frage zu beantworten, ob Intervallbelichtungen mit längeren Belichtungspausen mit kontinuierlichen Belichtungen vergleichbar sind.

Zuletzt wird experimentell die Möglichkeit untersucht, durch partiell deaktivierte Aufheller latente Bilder in handelsübliche Papierblätter einzubringen. Dazu ist eine UV-Laseranlage zu entwickeln, um die Abnahme der partiellen Aufhellerkonzentrationen durch Laserbelichtung untersuchen zu können.

1.4 Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei wesentliche Abschnitte. Zu Beginn wird der Stand der Forschung dargelegt. Darauf folgend wird das chemische Modell, das für Aufheller in Fluidsystemen gilt, mathematisch analysiert. Dabei werden Bezüge zu den Bedingungen der Messvorgänge und den zu untersuchenden Forschungsfragen (Variation der Belichtungsintensität und Papiertemperatur sowie Unterschiede zwischen kontinuierlicher Belichtung und Intervallbelichtung) behandelt. Im dritten Teil werden verschiedene Belichtungsanlagen mit den zugehörigen Belichtungsversuchen vorgestellt. Mit den daraus erbrachten Messdaten werden die genannten Fragestellungen behandelt und weitergehende Forschungsfragen vorgestellt.

1.4.1 Inhalte des Abschnitts „Stand der Forschung“

Grundlagen der Fluoreszenz und Isomerisierung

Nach einer grundlegenden Beschreibung der Fluoreszenz (Kap. 4.2) werden die Isomerisierungsprozesse von Trans- und Cis-Stilbenen dargelegt. Dabei werden die Energieschema betrachtet und verschiedene Umwandlungsprozesse erörtert. Es wird dargelegt, warum die Emission optischer Aufheller nahezu nur aus der Emission der Trans-Stilbene besteht, und es werden Absorptions- und Emissionsspektrum behandelt

Emission und Absorption von optischen Aufhellern in Flüssigkeiten

In Kap. 4.3 werden Forschungen über Aufheller in Fluidsystemen rezipiert. Dazu wird die Abhängigkeit der chemischen Struktur vom pH-Wert des Fluids dargelegt und die Absorptionsspektren für die Trans- und Cis-Stilbene dargelegt. Ebenfalls wird für beide Isomere der zeitliche Verlauf der Emission während einer Belichtung gezeigt.

Emission von optischen Aufhellern in Papiermedien

Bzgl. der Forschungen an Papiermedien werden in Kap. 4.5 die Abhängigkeiten der Intensität der Emission optischer Aufheller von deren Konzentration gezeigt. Ebenfalls wird dargestellt, wie die CIE-Weiße durch Belichtung mit breitbandigem Licht abnimmt. Dies zeigt den Stand der Forschung bzgl. der Alterung optischer Aufheller in Papiermedien, wobei aufgrund der geringen Anzahl der Messpunkte nur ein grober Zusammenhang bestimmbar ist. Ebenfalls werden die relativen Emissionsspektren verschiedener handelsüblicher Markenpapiere vorgestellt. An der Übereinstimmung der Emissionsbanden zeigt sich der branchenweite Einsatz identischer optischer Aufheller, die auf Stilben-Derivaten basieren.

1.4.2 Inhalte des Abschnitts „Modelle zur gleichzeitigen fotoinduzierten Isomerisierung und Degradierung von Stilben-Isomeren“

In diesem Kapitel wird das chemische Modell, das die gleichzeitige Isomerisierung (gegenseitige Umwandlungen von Trans- und Cis-Isomeren) und Degradierung (Zerfall des Cis-Isomers) beschreibt, mathematisch behandelt. Durch analytische und iterative Berechnungen wird untersucht, wie sich das Verhältnis der Isomere zu Beginn der Belichtung, die Belichtungsintensität und die Temperatur auf den zeitlichen Emissionsverlauf auswirken. Ebenfalls wird eine Belichtungsprozedur mit kurzzeitigen Belichtungsintervallen betrachtet.

Lösung des Systems gekoppelter Differentialgleichungen, mit denen der gleichzeitige Isomerisierungs- und Degradierungsprozess berechnet wird

In Kap. 5.1 wird aus dem Übergangsschema der Isomere „Trans“, „Cis“ und „Zerfallsprodukt“ ein System gekoppelter Differentialgleichungen erstellt und analytisch gelöst. Daraus ist ersichtlich, dass sich mit der Konzentration der Trans-Stilbene auch die Emission der optischen Aufheller durch eine doppelte Exponentialfunktion beschreiben lässt.

Betrachtungen des Einflusses der relativen Anfangskonzentration der Trans-Stilbene auf den zeitlichen Verlauf der Emission

Im nächsten Unterkapitel (Kap. 5.2) wird durch beispielhafte Berechnungen betrachtet, wie der Verlauf der Emission optischer Aufheller durch das Verhältnis Trans/Cis vor der Belichtung und das Verhältnis Trans/Cis während des sog „fotostationären Gleichgewichtes“ (fsGG) bestimmt wird. Somit können drei signifikante Verlaufsmuster aufgestellt werden, mit denen das Verständnis der Degradierung optischer Aufheller und die Einteilung in eine anfängliche und eine langfristige Phase vertieft werden kann.

Einfluss der systematischen Änderung der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten auf den zeitlichen Verlauf der Emission mit Bezug auf die Variation der Belichtungsintensität bei einem Belichtungsversuch von Papierproben

Darauf folgend wird im Kap. 5.3 analytisch untersucht, wie der zeitliche Verlauf der Emission optischer Aufheller von den Größen der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten abhängt. Diese Untersuchung bezieht sich auf die Annahme, dass die Isomerisierungswahrscheinlichkeiten in einem proportionalen Zusammenhang zur Belichtungsintensität stehen. Es wird also mathematisch gezeigt, wie sich die Intensität der Belichtung auf die Degradierung der optischen Aufheller auswirkt.

Betrachtung eines alternativen Modells des Isomerisierungs- und Degradierungsprozesses

Mit Kap. 5.4 wird Bezug auf ein weiteres Belichtungsexperiment genommen. Hierbei wird durch eine beispielhafte iterative Berechnung der Fall betrachtet, dass zwei verschiedene Belichtungsszenarien alternieren. Dabei soll eine kurzzeitige Belichtung hoher Intensität durch entsprechend große Isomerisierungswahrscheinlichkeiten und eine lange Dunkelphase mit entsprechenden geringen Isomerisierungswahrscheinlichkeiten betrachtet werden. Damit wird der häufige Fall behandelt, dass Papiermedien von dem*der Benutzer*in¹ nur kurzzeitig einer Belichtung ausgesetzt werden und anschließend für längere Zeit in Dunkelheit liegen.

Untersuchung dynamischer Isomerisierungswahrscheinlichkeiten mittels iterativer Berechnung der Isomerkonzentrationen

Während aller Belichtungsexperimente fällt die Intensität der Strahlungsquelle kontinuierlich ab. Um diesen Störeffekt mathematisch zu behandeln, wird in Kap. 5.5 durch iterative Berechnungen ein Modell betrachtet, bei dem die Isomerisierungswahrscheinlichkeiten kontinuierlich fallen. Es kann gezeigt werden, dass die Forschungsziele trotz des erwarteten Messfehlers erreicht werden können.

Betrachtung eines alternativen Modells für den Degradierungsprozess

Zum Schluss wird in Kap. 5.6 ein alternatives Übergangsschema, bei dem neben dem Cis-Stilben auch das Trans-Stilben zerfällt, als System gekoppelter Differentialgleichungen analysiert. Es kann gezeigt werden, dass die erwarteten Konzentrationsverläufe mit dem oben genannten System analytisch identisch sind.

1.4.3 Inhalte des Abschnitts „Experimenteller Teil“

Nachdem das chemische Modell mathematisch behandelt wurde, sollen in diesem Teil die prognostizierten Aussagen mit geeigneten Experimenten verifiziert werden. Dazu wurden verschiedene Experimentieranlagen entwickelt, die verschiedene Aspekte behandeln.

1.4.3.1 Inhalte im Projekt „Eclipse“: Messung der Emission optischer Aufheller während einer Bestrahlung mit kurzzeitiger hochintensiver UVA-Strahlung

Im Projekt namens „Eclipse“ (benannt nach einer Comic-Figur, deren Hände hochintensives Licht emittieren) soll der Emissionsverlauf optischer Aufheller während einer Bestrahlung mit

¹ Der Autor legt großen Wert auf eine geschlechtergerechte und inklusive Sprache. Daher kommt das sog. Gendersternchen zur Anwendung, um sowohl männliche und weibliche als auch nicht binäre Geschlechtsidentitäten einzuschließen.

hochintensiver UV-Strahlung gemessen werden. Entsprechende Bestrahlungsexperimente arbeiten in Zeitrahmen von wenigen Minuten bis einige Stunden.

Betrachtung der Belichtungsquelle und des Fotosensors

Nachdem in Kap. 6.1.1 die Versuchsanforderungen bzgl. der Homogenität und Konstanz der Belichtungsquelle beschrieben werden, wird in Kap. 6.1.2 der Versuchsaufbau vorgestellt. Anschließend wird in Kap. 6.1.3 die Belichtungsquelle hinsichtlich ihrer Anforderungen untersucht. Außerdem wird die Verwendbarkeit des Fotosensors sowie von dessen Transmissionsfilter mit Bezug auf die Messung der Emission optischer Aufheller betrachtet.

Betrachtung der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Proben temperatur

In den folgenden Unterkapiteln werden die Versuchsergebnisse vorgestellt, wobei zunächst in Kap. 6.1.4 der Zusammenhang zwischen der Emission optischer Aufheller und der Temperatur der Papierprobe dargestellt wird. Hierbei zeigt sich, dass die Emissionsintensität mit steigender Proben temperatur abnimmt.

Verifizierung des chemischen Modells: Messung des zeitlichen Verlaufs der Aufhelleremission während der Belichtung bei gleichzeitiger Kühlung der Papierprobe

Im anschließenden Kap. 6.1.5 wird mit der Versuchsserie „Iceman“ (benannt nach einer Comic-Figur, die extreme Kälte erzeugen kann) ein Belichtungsversuch vorgestellt, bei dem die Papierproben durch starke Luftkühlung trotz intensiver Bestrahlung auf Raumtemperatur gehalten wurden. Bei diesen Versuchen wurde der zeitliche Verlauf der Emission optischer Aufheller gemäß einer doppelten Exponentialfunktion experimentell belegt. Damit konnte das chemische Modell, das für Fluidsysteme gilt, für Aufheller in Papiermedien bestätigt werden. Ebenso wurde in dieser Versuchsreihe der Einfluss der Belichtungsintensität untersucht, wobei sich eine Proportionalität zwischen den Abklingkoeffizienten und der Belichtungsintensität andeutet. Somit konnte die Annahme des proportionalen Zusammenhangs zwischen den Isomerisierungswahrscheinlichkeiten und der Belichtungsintensität untermauert werden. Neben den Untersuchungen der Emissionsintensität wurde auch die Homogenität des Belichtungsfeldes in diesem Abschnitt untersucht.

Untersuchung des Einflusses der Proben temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Aufhelleremission

Mit der Untersuchung des Einflusses der Papiertemperatur auf den zeitlichen Verlauf der Emission optischer Aufheller befasst sich das anschließende Kap. 6.1.6 mit der Versuchsserie „Pyro“

(benannt nach einer Comic-Figur, die Feuer kontrollieren kann). Dabei zeigte sich, dass durch eine starke Erwärmung der Papierprobe während der Belichtung der Degradierungsprozess stark beschleunigt werden kann.

1.4.3.2 Inhalte im Projekt „Wire“: Messung der Emission optischer Aufheller während einer langen Bestrahlung mit intensiver UVA-Strahlung

Mit dem Projekt „Wire“ (benannt nach einer Comic-Figur, deren Körper Datenverbindungen zu Computersystemen aufbauen kann) wurde in Kap. 6.2 eine vollautomatisierte Belichtungsanlage zur Langzeitbelichtung und kompletten Degradierung optischer Aufheller unter Raumtemperatur entwickelt. Aufgrund der Automatisierung und direkten Datenübermittlung in eine Datenbank konnte eine weitaus höhere Anzahl von Versuchen durchgeführt werden, als im Projekt „Eclipse“ möglich war. Allerdings besteht keine Möglichkeit der Erhitzung der Papierprobe. Des Weiteren waren Versuchszeiten von mehreren Tagen realisierbar, wodurch sowohl vollständige Degradierungen der optischen Aufheller als auch Intervallbelichtungen mit sehr langen Pausenzeiten ermöglicht wurden.

Beschreibung des Versuchsaufbaus

Äquivalent zum Projekt „Eclipse“ werden in den Kap. 6.2.1 und Kap. 6.2.2 die Anforderungen und Umsetzungen des Versuchsaufbaus geschildert. Dabei werden die autonome Messdatenerfassung und Speicherung unter Verwendung einer Datenbank vorgestellt.

Validierung der Einsetzbarkeit der verwendeten Komponenten

In Kap. 6.2.3 wird die Einsetzbarkeit der verwendeten Komponenten validiert. Dabei wird für die SMD-LED neben der spektralen Untersuchung die Konstanz der Intensität und deren Linearität bzgl. der Pulsweitenmodulation untersucht. Ebenso wird die Linearität des verwendeten Fotosensors begutachtet.

Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Aufhelleremission in Abhängigkeit von der Belichtungsintensität

Ebenso wurde in Kap. 6.2.4 der Einfluss der Belichtungsintensität untersucht und damit die Ergebnisse aus dem Projekt „Eclipse“ (Proportionalität zwischen Isomerisierungswahrscheinlichkeiten und Belichtungsintensität) bestätigt. Es zeigt sich, dass die Degradierung optischer Aufheller unabhängig von der Belichtungsintensität allein durch die kumulative Lichtdosis bestimmbar ist.

Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Aufhelleremission bei kurzen Belichtungsintervallen mit langen Belichtungspausen

Zum Schluss wird in Kap. 6.2.5 eine Belichtungsprozedur untersucht, bei der die Papierproben in kurzen Intervallen mit anschließender langer Belichtungspause belichtet werden. Dabei zeigt sich, dass die Emissionsintensität nach der Belichtungspause größer ist als zum Ende des vorhergehenden Belichtungsintervalls. Mit diesem scheinbaren „Selbstheilungseffekt“ können die Aspekte des betrachteten chemischen Modells aus Kap. 3.4 untermauert werden.

1.4.3.3 Inhalte im Projekt „Cyclops“: selektive Degradierung optischer Aufheller mittels geführter Laserstrahlung

Im Projekt „Cyclops“ (benannt nach einer Comic-Figur, deren Augen hochintensives Licht emittieren) wird in Kap. 6.3 die Frage untersucht, ob durch partielle Degradierung optischer Aufheller latente Bilder zur Nutzung als Sicherheitsmerkmale erzeugt werden können.

Aufbau der Laserbelichtungsanlage

In Kap. 4.3.1 und Kap. 4.3.2 wird zunächst die Laserbelichtungsanlage „Odo“ (benannt nach einem Formwandler aus der Serie „Star Trek Deep Space Nine“) vorgestellt. Dabei werden die Ansteuerung der Ablenkspiegel und die Eigenschaften des verwendeten Lasersmoduls dargestellt. Weitere Aspekte sind die Fokussierung und Probenpositionierung sowie der Laserschutz.

Beschreibung der Belichtungsprozedur und der Auswertung der gelaserten Proben

In Kap. 4.3.3 werden die Belichtungsmodi vorgestellt. Dabei wird beschrieben, wie der Laser-spot linienförmig über die Probe geführt wird, und es wird auf die Homogenität der Belichtung eingegangen. Die Auswertungsprozedur der belichteten Papierproben aus den anschließenden Remissionsspektren wird in Kap. 4.3.3.1 gezeigt.

Beschreibung der durchgeführten Belichtungsexperimente zur Verifikation des chemischen Modells

Anschließend wird eine Versuchsreihe vorgestellt, bei der die Anzahl der Laseriterationen unter gleichbleibender Laserintensität variiert wird (Kap. 4.3.4). Zum Schluss wird der gegenteilige Fall, also gleichbleibende Zahl der Laseriterationen und Variation der Laserintensität gezeigt (Kap. 4.3.5). Mit diesen Versuchsreihen konnte ebenfalls die Anwendbarkeit des bekannten chemischen Modells verifiziert werden. Außerdem zeigt sich auch hier, dass der Grad der Degradierung optischer Aufheller allein von der kumulativen Lichtdosis abhängig ist.

2 Stand der Forschung

Zum Verständnis der Experimente und Modelle dieser Arbeit soll zuvor der theoretische Hintergrund der Wirkungsweise optischer Aufheller behandelt werden. Neben den physikalischen Grundlagen der Fluoreszenz wird auf die Isomerisierungsprozesse von Stilben-basierten Aufhellern mit Bezug auf deren Energieschema eingegangen. Anschließend wird der Stand der Forschung anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt. Hierfür werden Ergebnisse aus den Untersuchungen von Stilbenen, die in Flüssigkeit gelöst sind, rezipiert. Um den Stand der Forschung mit Bezug auf die Aufhelleremission in Papiermedien zu schildern, werden Ergebnisse der Untersuchungen in standardisierten Alterungskammern dargelegt.

Grafische Papiere bestehen zu großen Teilen aus Holz- und Zellstoffen, die einen erheblichen Anteil Lignin enthalten [Sch00]. Dieses zerfällt und absorbiert stark im blauen Bereich des Lichtspektrums, sodass das Papier entsprechend gelblich und somit für den*die Anwender*in minderwertig wirkt. Da die Kompensation dieses Effektes mittels Farbpigmenten eine große farbmétrische Herausforderung und einen ebenso großen ökonomischen Aufwand darstellt, werden oft optische Aufheller zur Kompensation verwendet [Boh18]. Die optischen Aufheller absorbieren die für den*die menschliche*n Betrachter*in unsichtbare UV-Strahlung und emittieren im blauen Bereich des Lichtspektrums, wodurch sie die vom Lignin absorbierte und somit fehlende Strahlung ersetzen.

2.1 Fluoreszenz

Die Fähigkeit vieler Chemikalien und Materialien, bei der Bestrahlung mit UV-Licht, umgangssprachlich auch „Schwarzlicht“ genannt, sichtbares monochromatisches Licht zu emittieren, ist seit über einem Jahrhundert bekannt [Wei]. Dieser Prozess findet sowohl in der Wissenschaft, der Medizin, Forensik als auch im täglichen Leben breite Anwendung. So werden in der Medizin und Biologie sog. fluoreszierende Tracer eingesetzt, um selektierte Zellen detektieren zu können [Ras16]. Im täglichen Leben ist der Effekt vor allem als Sicherheitsmerkmal von Banknoten und Urkunden, aber auch in der Unterhaltungsbranche als sog. „Schwarzlichttheater“ bekannt. Ein weiterer Einsatz ist in der Forensik zu betrachten, wo biologische Substanzen (z. B. Blut) in kleinen Spuren nachgewiesen werden sollen [evi].

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden neue, bedeutende Erkenntnisse in Atomphysik und der Wechselwirkung von Strahlung und Materie errungen, mit denen der Prozess der Fluoreszenz tiefgreifend erforscht werden konnte. Dazu gehört die quantenmechanische Betrachtung, dass ein atomares System verschiedene diskrete Energiezustände annehmen kann. Trifft ein Photon, dessen Energie allein von der Wellenlänge abhängt, auf ein atomares System, kann es dieses anregen und in einen höheren Energiezustand versetzen. Dieser Prozess wird „Absorption“ genannt. Besteht nun für ein angeregtes System die Möglichkeit, in einen energetisch tieferen Zustand zu gelangen, kann es die freigewordene Energie in Form eines Photons emittieren. Da ein System nur diskrete Energiewerte annehmen kann, müssen auch die Energieverluste diskret sein. Daher müssen alle Photonen, die aus demselben Übergangsprozess emittiert werden, die gleiche Energie und damit gleiche Wellenlänge besitzen [Tip15]. In der visuellen Betrachtung bedeutet dies, dass eine einfache, energetisch ungestörte Fluoreszenz einen signifikanten Farbton wiedergibt. Die Emissionsprozesse können aber auch mehrstufig sein, und es können auch mechanische Energieeinflüsse (z. B. Schwingungs- oder Stoßeffekte) beteiligt sein. Diese Effekte bewirken eine Veränderung des Emissionsspektrums, so ändert sich z. B. mit der Energieunschärfe die Breite des Emissionspeaks. Gemäß der Energieerhaltung darf aber, sofern kein anderer Effekt, wie beispielsweise die Multiphotonenabsorption, beteiligt ist, das absorbierte Photon keine höhere Energie als das emittierte Photon besitzen [Dem16].

In Abbildung 1 ist das Energieschema eines Licht absorbierenden und Licht emittierenden Systems dargestellt. Dabei kann das System im Grundzustand E_0 Energie aufnehmen, um in den angeregten Zustand E_i zu gelangen. Von diesem aus kann es mit der Wahrscheinlichkeit A_{ij} in

den Zustand E_j unter Emission eines entsprechenden Photons zurückgelangen, wobei die Energie des Photons der Energiedifferenz $E_i - E_{ij}$ entspricht.

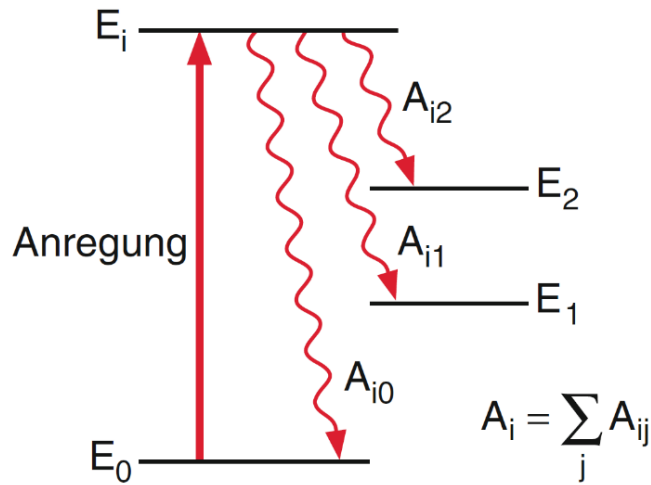


Abbildung 1: Energieschema beim Prozess der Fluoreszenz

Ein molekulares System wird aus dem Grundzustand E_0 durch Absorption von Energie (z. B. einfallendes Photon) in den höheren Energiezustand E_i versetzt. Von diesem aus fällt es unter der Emission eines Photons in einen energetisch tieferen Zustand E_j [Dem16].

Sei $N_i(t)$ die Anzahl der auf das Energieniveau E_i angeregte Systeme, dann wird die Anzahl der Emissionsprozesse in Zeitintervall dt wie folgt berechnet:

$$dN_i = -A_i N_i dt \quad (2.1-1)$$

$$\text{mit } A_i = \sum A_{ij}$$

Folglich kann daraus der zeitliche Verlauf der Anzahl angeregter Systeme bestimmt werden:

$$N_i(t) = N_i(0) * e^{-A_i * t} \quad (2.1-2)$$

Für den Einsatz der Fluoreszenz ist die mittlere Lebensdauer gemäß folgender Definition von Bedeutung:

$$\bar{t} = \frac{1}{N_0} \int_{N_0}^0 t * dN_i(t) = - \int_0^\infty t * A_i * e^{-A_i * t} dt = \frac{1}{A_i} = \tau_i \quad (2.1-3)$$

In Abbildung 2 ist der exponentielle Verlauf der Anzahl der angeregten Systeme dargestellt:

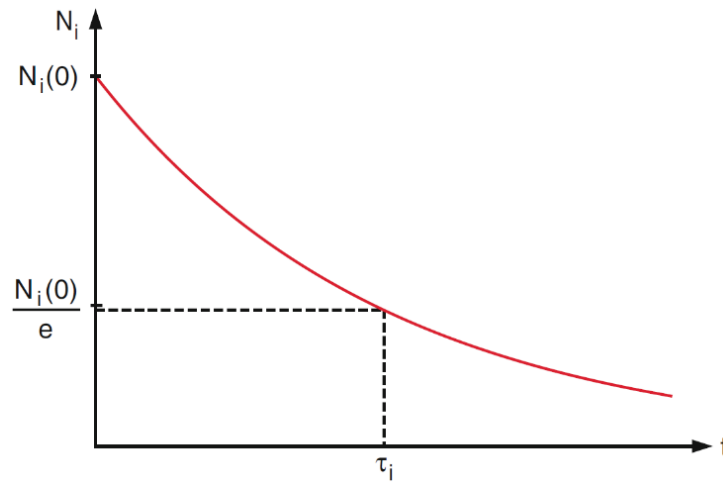


Abbildung 2: Verlauf der Anzahl angeregter Systeme

Es wird die Annahme betrachtet, dass zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ die Anzahl der molekularen Systeme auf dem Energieniveau E_i $N_i(0)$ beträgt und keine weiteren Anregungen folgen. Dann nimmt diese Anzahl aufgrund der Emissionsprozesse exponentiell ab. Zur Definition der Fluoreszenzgeschwindigkeit wird die mittlere Lebensdauer τ_i betrachtet. Diese gibt den Zeitpunkt an, an dem die Anzahl auf den Faktor $\frac{1}{e}$ gefallen ist [Dem16]

2.2 Isomerisierungs- und Degradierungsprozess, Energieschema und Absorptionsspektrum von Stilbenen

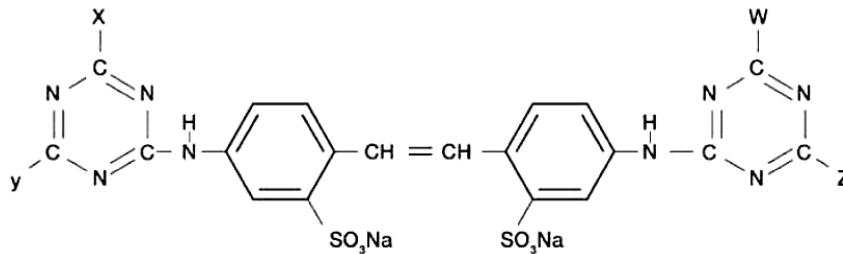


Abbildung 3: Grundaufbau des Stilben-Moleküls

Das Stilben-Derivat besteht aus zwei Phenyl-Ringen, die über eine C=C-Doppelbindung miteinander verbunden sind. Entsprechend der jeweiligen Anwendung existieren mehrere Hundert komplexe Variationen, die durch Bindung weiterer Moleküle an die Phenylringe entstehen [Bra08].

Die meisten in der Papierherstellung verwendeten optischen Aufheller basieren auf 4,4'-Diamino-2,2'-Stilben-Sulpholsäuren, die auf dem Grundmolekül 1,2-Diphenylethene (sog. „Stilbene“) basieren [Boh18]. Abbildung 3 zeigt die Struktur des Grundmoleküls, das aus der „PHI“-Bindung sowie zwei Phenyl-Gruppen besteht. Dabei kann das Stilben zwei räumliche Geometrien, die Cis- und die Trans-Form, annehmen und durch einen Isomerisierungsprozess entlang der Rotationsachse der „PHI“-Bindung rotieren [Mei92].

In Abbildung 4 werden die Energiepotentiale des Grundzustandes S_0 und des angeregten Zustandes S_1 in Abhängigkeit des Rotationswinkels um die „PHI“-Bindung aufgetragen. In beiden Zuständen kann das Stilben durch Absorption von Strahlung vom Grundzustand S_0 in den höheren Energiezustand S_1 gelangen.

In diesem angeregten Zustand S_1 befindet sich das Energieminimum bzgl. der Rotationsachse bei 0° , weshalb sich das Stilben entlang der Energiekurve zu diesem Punkt, dem sog. Phantomzustand P^* hin, transformiert. Dabei sind die dafür benötigten Zeiträume für die Trans- und die Cis-Form sehr unterschiedlich, da bei der Trans-Form an einem Punkt von etwa 45° eine geringe Energiebarriere im Energiezustand S_1 vorliegt. Dies hat entsprechend zur Folge, dass Trans-Stilbene mit einer weitaus höheren Wahrscheinlichkeit unter Emission eines Photons direkt in den Grundzustand S_0 zerfallen [Can97, Boh18].

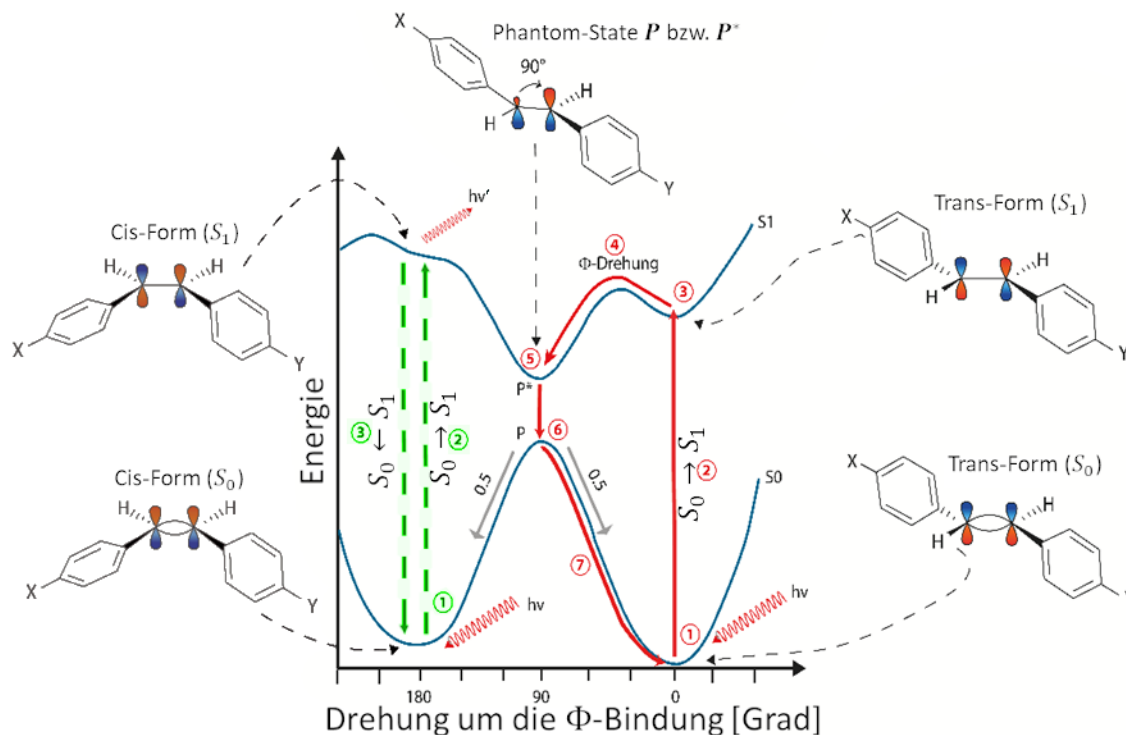


Abbildung 4: Diagramm der Energiepotentiale in Abhängigkeit des Rotationswinkels

Isomerisierung (rot gezeichnet): Durch Strahlungsabsorption gelangt das Molekül sowohl im Trans- als auch im Cis-Zustand in den angeregten Zustand S_1 . In diesem zerfällt es dann in den energetisch niedrigeren angeregten Phantomzustand P^* , wobei die Wahrscheinlichkeit hierfür beim Trans-Stilben aufgrund der Energiebarriere geringer ist. Nachdem das Molekül im Phantomzustand wieder auf das Energieniveau S_0 gefallen ist, wandelt es sich mit gleich verteilter Wahrscheinlichkeit in den Trans- oder Cis-Zustand. Alternativ zu diesem Prozess kann das Stilben sowohl im Trans- als auch im Cis-Zustand unter Emission eines Photons direkt vom Zustand S_1 auf den Zustand S_0 fallen. *Fluoreszenz (grün gezeichnet):* Durch Strahlungsabsorption gelangt das Molekül sowohl im Trans- als auch im Cis-Zustand in den angeregten Zustand S_1 und fällt anschließend unter Emission eines Photons geringerer Energie auf den Grundzustand S_0 . [in Anlehnung an Boh18]

An dem Phantompunkt P^* wechselt das Stilben strahlungslos in den Grundzustand S_0 , wonach es gleich wahrscheinlich in die Cis- oder Trans-Form übergehen kann. Ändert sich durch diesen Prozess die Art des Isomers, wird der Prozess als „Isomerisierungsprozess“ bezeichnet.

Auf dem Energieniveau S_1 kann es allerdings auch direkt unter Emission von Strahlung wieder in den Grundzustand S_0 zurückfallen (Abbildung 4: rote Pfeile). Da die Zeitdauer des angeregten Zustands in Cis-Form aufgrund der fehlenden Energiebarriere nur sehr kurz ist und in der Trans-Form relativ lange dauert, findet diese direkte emittierende Zustandswandlung $S_1 \rightarrow S_0$ nahezu nur in der Trans-Form statt. Somit wird die gesamte Emission optischer Aufheller nahezu komplett vom Trans-Stilben emittiert [Can97, Boh18].

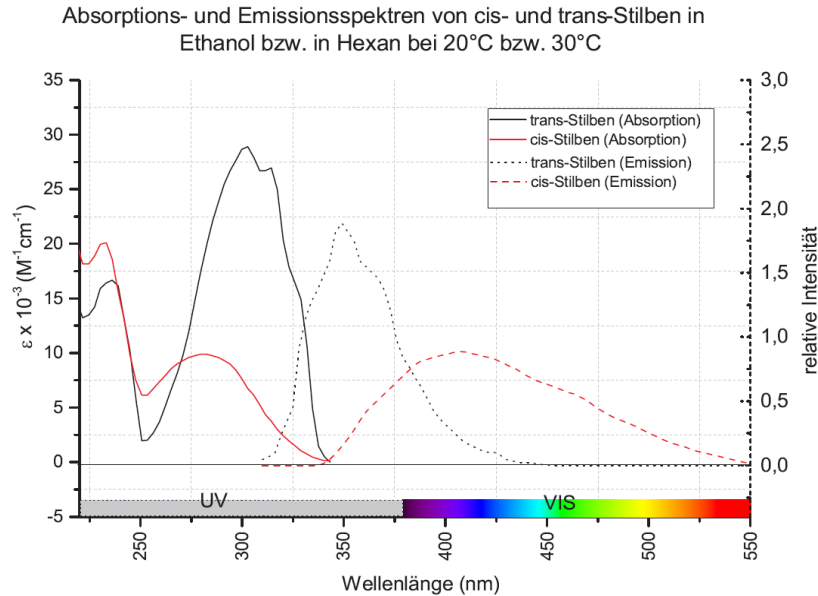


Abbildung 5: Absorptions- und Emissionsspektrum von Aufhellern, die in Flüssigkeit gelöst sind

Sowohl Trans- als auch Cis-Stilbene absorbieren im UV-Bereich und emittieren im langwelligen UV-Bereich bzw. sichtbaren Bereich. Hierbei ist zu beachten, dass die jeweiligen relativen Kurven keinen gemeinsamen Bezugspunkt haben, sich also nicht miteinander vergleichen lassen. So ist die Emission der Cis-Stilbene weitaus geringer als die der Trans-Stilbene. Ebenfalls ist zu beachten, dass mit der Lösung in Ethanol bzw. Hexan eine Verschiebung der Spektren verbunden ist [Boh18]

Entsprechend ihrer Anwendung in der Papierherstellung, bei der die Aufheller das Papier durch Umwandlung der UV-Strahlung bläulicher erscheinen lassen sollen, besitzen Stilbene ein gutes Absorptionsvermögen im UV-Bereich und Emissionsbanden im blauen sichtbaren Bereich. In Abbildung 5 ist das relative Absorptions- und Emissionsspektrum von Stilbenen in n-Hexan bzw. Ethanol aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass das Maximum der Emission des Cis-Moleküls im sichtbaren Bereich des Spektrums und das Maximum der Emission des Trans-Moleküls im UV-Bereich liegt. Durch weitere chemische Veränderungen, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird, können diese Maxima in den sichtbaren Bereich verschoben werden. Dadurch lassen sich die Emissionen der Aufheller an das entsprechende Papierprodukt anpassen. Die Firma PerkinElmer untersuchte die Remission mehrerer handelsüblicher Papierprodukte, wobei die Emissionen der optischen Aufheller bei allen Papieren ein Maximum im Bereich um $\lambda_{peak} = 440 \text{ nm}$ zeigten. (Abbildung 6)

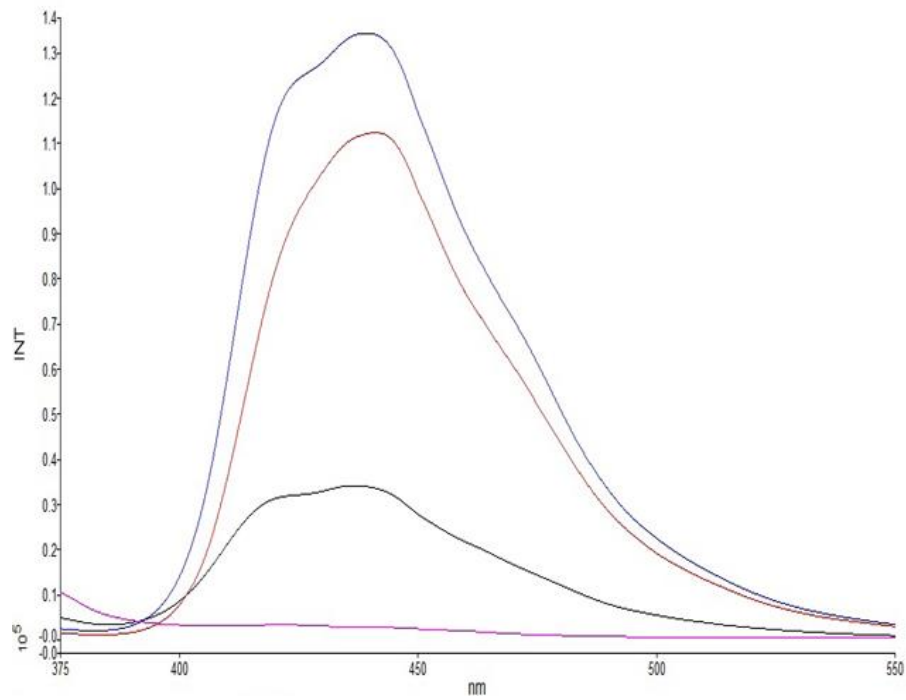


Abbildung 6: Remissionsspektren verschiedener handelsüblicher Kopierpapiere

Es lässt sich deutlich erkennen, dass die untersuchten Papiere ihr Remissionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{peak}} = 440 \text{ nm}$ besitzen. Dies bedeutet, dass die verwendeten Aufheller bzgl. ihres Emissionsspektrums identisch sind [Law18].

2.3 Untersuchung optischer Aufheller in Flüssigkeiten

Die Wirkungsweise optischer Aufheller, die in Flüssigkeiten gelöst sind, wurde in den letzten Jahrzehnten mehrfach untersucht. So wurde von Wong-Wah-Chung, G. Mailhot und M. Bolte [Chu01] die Degradierung und das Konzentrationsverhältnis im Zusammenhang mit dem pH-Wert der Lösung untersucht. Hierzu wurden 4,40-Diaminostilbene-2,20-Disulfonate (DSD) in Wasser gelöst, wobei der pH-Wert durch die Zugabe von NaOH, H₃PO₄ oder HCl justiert wurde. Alle Versuche wurden im thermischen Gleichgewicht unter Raumtemperatur durchgeführt. Mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde das Emissions- und Absorptionsverhalten ermittelt und durch Hochleistungsflüssigkeitschromatografie konnten die Isomerformen Trans und Cis voneinander getrennt werden [Chu01].

Des Weiteren wurde mittels H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie die chemische Form des Stilbens untersucht. Dabei zeigten sich in Abhängigkeit des pH-Wertes unterschiedliche chemische Formen des Stilben-Moleküls. Wie in Abbildung 7 dargestellt, kann das DSD ein- oder zweifach protoniert sein:

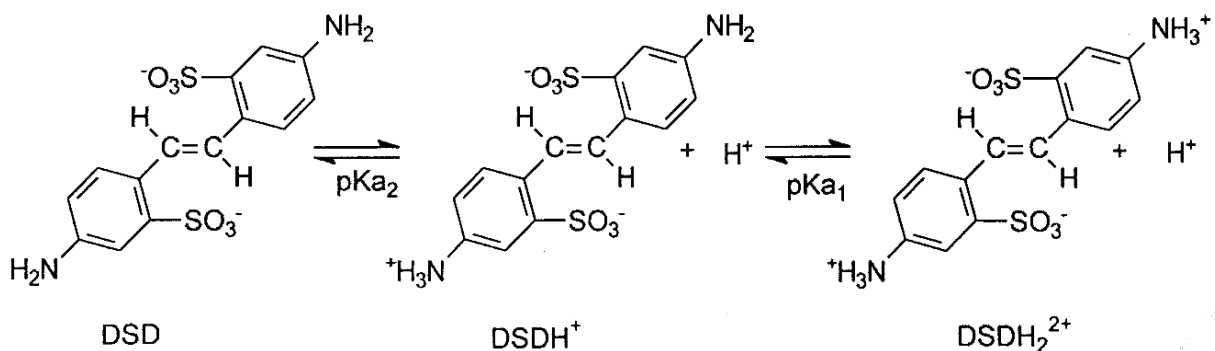


Abbildung 7: Chemische Strukturformel der Aufheller

Das Stilben-Molekül besteht aus zwei Phenylringen, die durch eine C = C-Doppelbindung miteinander verbunden sind. Durch Regulierung des pH-Wertes kann dieses Molekül ein- bzw. zweifach protoniert werden [Chu01].

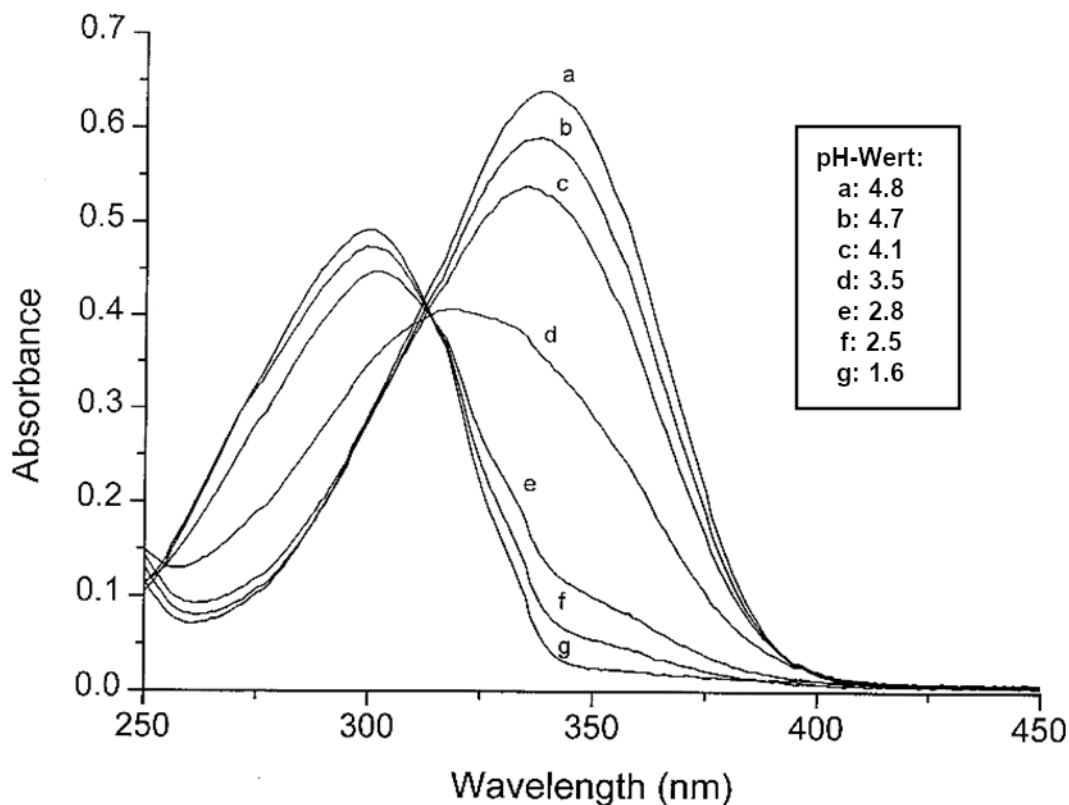


Abbildung 8: Absorptionsspektrum der Aufheller in Lösungen verschiedener pH-Werte

Es zeigt sich deutlich, dass das Absorptionsspektrum für die Lösungen geringer pH-Werte (d:3.5; e:2.8; f:2.5 und g:1.6) in den energetisch höheren Bereich verschoben ist. Hingegen liegt das Absorptionsmaximum für die höheren pH-Werte (a:4.8; b:4.7; c:4.1) bei ca. 340 nm [Chu01].

Dabei zeigte sich, dass die zweifach protonierte Form $DSDHH_2^{2+}$ für pH-Werte unter 3.0 und die molekulare Form für pH-Werte über 4.2 dominiert. Bei pH-Werten zwischen diesen Grenzen liegen alle drei Formen vor. Damit gehen auch Änderungen des Absorptionsspektrums einher, wie Abbildung 8 zeigt.

Die Untersuchungen der kinetischen Prozesse während einer Belichtung mit UV-Licht wurden schließlich in der ersten Versuchsserie mit einer Lösung, die einen pH-Wert von 6.0 besitzt, durchgeführt, da hier die molekulare Form dominiert. In der zweiten Versuchsserie wurde ein pH-Wert von 1.7 verwendet, um Untersuchungen an der zweifach protonierten Form $DSDHH_2^{2+}$ durchzuführen. Als Lichtquelle kam eine Hochdruck-Quecksilberdampf Lampe (OSRAM HBO 200W) mit verschiedenen Filtersystemen zum Einsatz. So wurde die Probe wahlweise mit den Wellenlängen $\lambda_1 = 314 \text{ nm}$ ($I_1 = 1.2 \text{ mW/cm}^2$), $\lambda_2 = 334 \text{ nm}$ ($I_2 = 0.7 \text{ mW/cm}^2$) oder $\lambda_3 = 365 \text{ nm}$ ($I_3 = 2.2 \text{ mW/cm}^2$) belichtet.

In Abbildung 9 ist der zeitliche Verlauf des Trans-Absorptionsspektrums während der Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda_1 = 314 \text{ nm}$ dargestellt, wobei der Verlauf für die anderen verfügbaren Wellenlängen ähnlich ist. Hierbei besitzt die Lösung einen pH-Wert von 6.0, wodurch nur die molekulare Form vorliegt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Absorption mit der Belichtungszeit abnimmt, woraus die Abnahme der Trans-Stilbene bestimmt werden kann [Chu01].

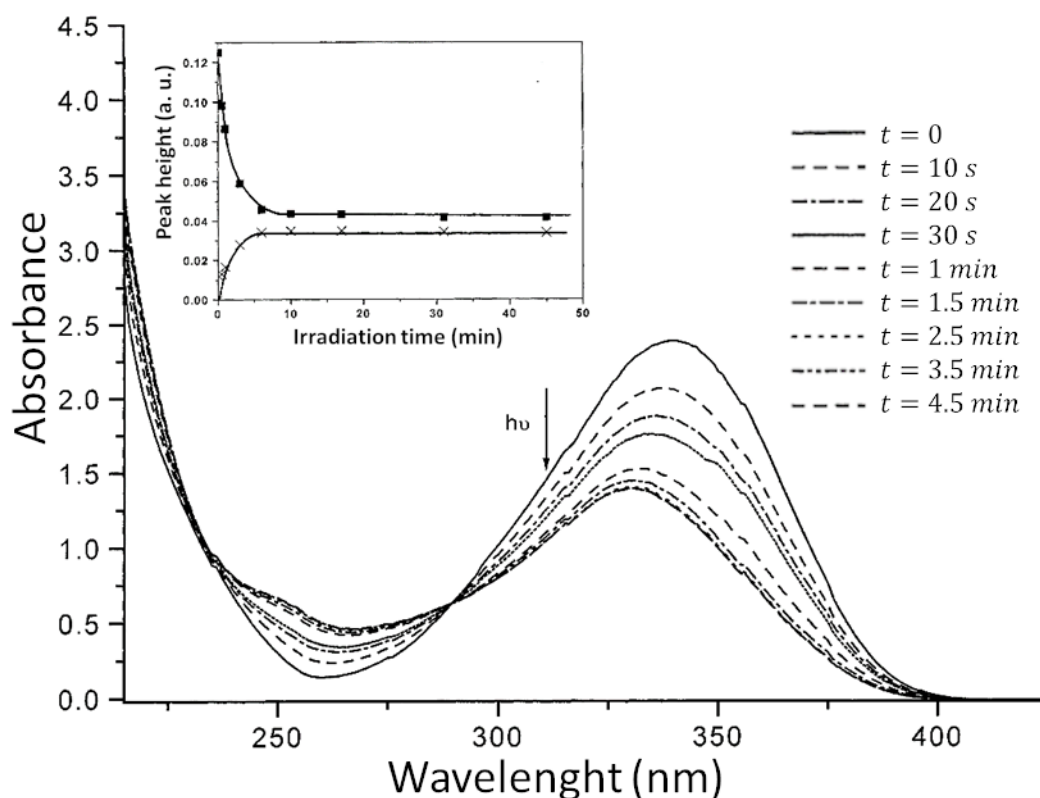


Abbildung 9: Änderung des Absorptionsspektrums mit zunehmender Belichtungszeit

Die Aufheller, die in einer Lösung mit einem pH-Wert von 6.0 enthalten sind, werden mit UV-Licht ($\lambda_1 = 313 \text{ nm}$) belichtet. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmender Belichtungszeit das Absorptionsverhalten in der Absorptionsbande (300 – 400 nm) fällt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Anzahl der absorbierenden Trans-Moleküle geringer wird. In der eingebetteten Grafik sind die zeitlichen Verläufe der Trans- und Cis-Konzentrationen aufgetragen. Hierbei ist ein Anpassen auf einen stationären Zustand innerhalb kurzer Zeit erkennbar [Chu01].

Im Zusammenhang mit den Messungen mittels der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie kann das Absorptionsverhalten für das Trans- und das Cis-Isomer getrennt untersucht werden. So wurde anhand der Absorption bei der Wellenlänge 300 nm der zeitliche Verlauf der Absorptionen getrennt nach Trans- und Cis-Isomer untersucht. Die Ergebnisse, die in Abbildung 9 als eingebettete Grafik dargestellt sind, zeigen eine anfänglich sehr rasche Abnahme der Trans-Isomere und Zunahme der Cis-Isomere.

Während des Belichtungsprozesses stellte sich also durch die Isomerisierungsprozesse innerhalb weniger Minuten ein fotostationäres Gleichgewicht ein, das mit Hochleistungsflüssigkeitschromatografie bestätigt werden konnte. In diesem Zusammenhang bedeutet „fotostationäres Gleichgewicht“, dass in einem Zeitintervall die Anzahl der Isomerisierungsprozesse von „Trans“ nach „Cis“ ebenso hoch ist wie die Anzahl der Isomerisierungsprozesse in gegenteiliger Richtung. In diesem Zustand ist das Verhältnis der Isomere Trans/Cis reziprok zu dem Verhältnis der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten $\frac{p(\text{Cis} \rightarrow \text{Trans})}{p(\text{Trans} \rightarrow \text{Cis})}$, und die Konzentrationen der jeweiligen Isomere bleiben konstant. So betrug der Cis-Anteil im fotostationären Gleichgewicht 66 % ($\lambda_1 = 314 \text{ nm}$), 73 % ($\lambda_2 = 334 \text{ nm}$) bzw. 93 % ($\lambda_3 = 365 \text{ nm}$). Da, wie in Kap. 2.2 beschrieben, nur das Trans-Stilben optisch aktiv ist, fällt die Emission der Aufheller mit dem Erreichen des fotostationären Gleichgewichtes (fsGG) entsprechend rapide ab. Dies konnte mit der Messung der Emission, dargestellt in Abbildung 10, belegt werden:

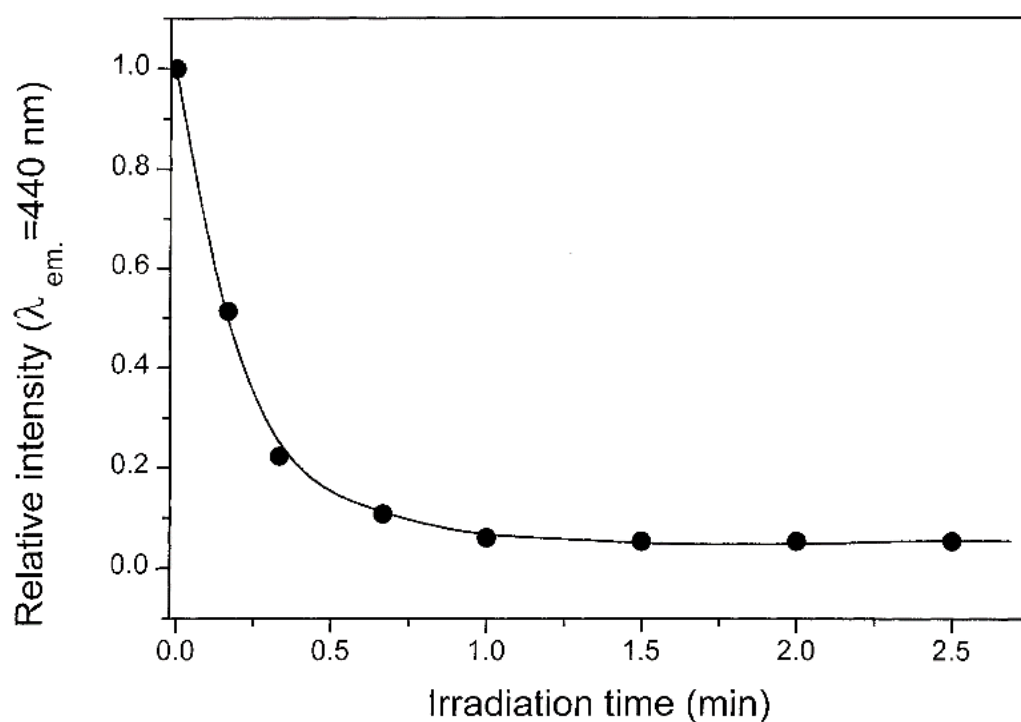


Abbildung 10: Änderung der relativen Emission

Durch das Abklingen der optisch aktiven Trans-Stilbene verringert sich die Emission der Lösung ($\lambda_{\text{Emission}} = 445 \text{ nm}$, pH-Wert: 6.0, $\lambda_{\text{Anregung}} = 360 \text{ nm}$) [Chu01].

In der zweiten Versuchsserie wurde eine Lösung mit dem pH-Wert 1.7 verwendet, sodass nur die zweifach protonierte Form $DSDH_2^{2+}$ vorliegt. In Abbildung 11 sind die unterschiedlichen Absorptionsspektren der Trans- und Cis-Formen für die molekulare Form und die zweifach protonierte Form dargestellt [Chu01].

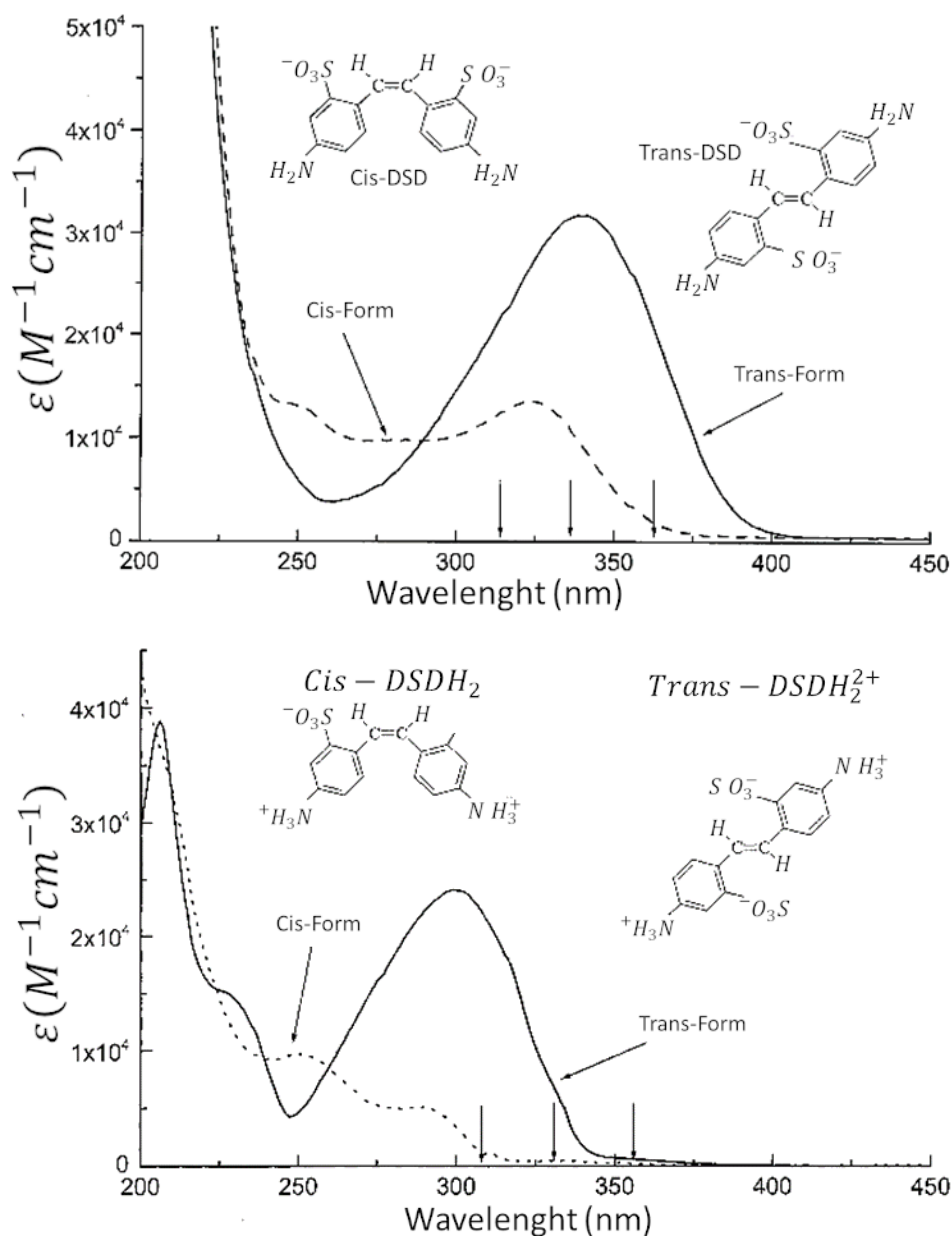


Abbildung 11: Vergleich der Absorptionsspektren des Trans- und Cis-Moleküls bei den pH-Werten 6.0 und 1.7

Die Pfeile auf der Abszisse geben die verfügbaren Belichtungswellenlängen an: Oben: Aufgrund des pH-Wertes von 6.0 liegt hier die molekulare Form vor. In der Trans-Form ist eine Absorptionsbande (250–400 nm) erkennbar. Unten: Der pH-Wert von 1.7 bewirkt eine Dominanz der zweifach protonierten Form. Auffällig ist bei dem Trans-Absorptionsspektrum, dass die Bande in den energiereicheren Bereich verschoben ist und eine zweite Bande vorliegt (Maximum: 206 nm) [Chu01].

So zeigt sich bei dem pH-Wert 1.7, also bei der Form $DSDHH_2^{2+}$, eine Verschiebung des Maximums von 338 nm auf 299 nm mit einer Schulter bei 230 nm und eine zweite Bande mit einem Maximum bei 206 nm. Im Gegensatz zu den Versuchen an der molekularen Form ($pH = 6$) wurde bei der zweifach protonierten Form ein Zerfall des Cis-Stilbens beobachtet. In Abbildung 12 sind die zeitlichen Absorptionsverläufe, aus denen sich die Konzentrationsverläufe ermitteln lassen, für die Trans- und Cis-Form dargestellt:

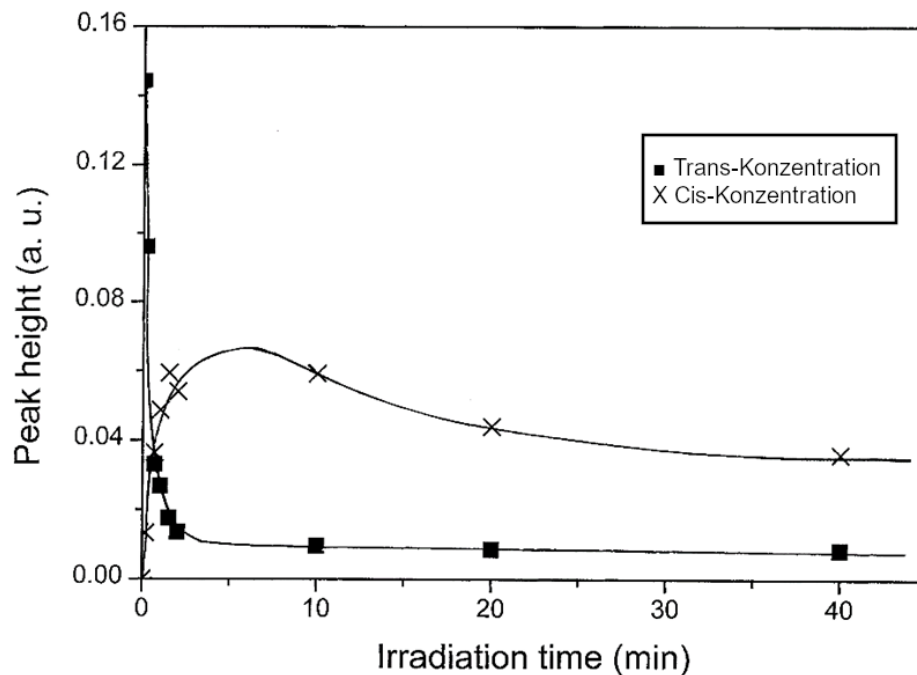


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der Absorption ($\lambda_{\text{Messung}} = 300 \text{ nm}$) für Trans- und Cis-Stilbene unter Belichtung $\lambda_{\text{Emission}} = 313 \text{ nm}$

Anhand der Höhe der Absorption kann die Konzentration geschlussfolgert werden. Da ein pH-Wert von 1.7 vorliegt, dominiert die zweifach protonierte Form. Es ist erkennbar, dass die Cis-Konzentration (x) zunächst zunimmt, nach dem Erreichen eines Maximums allerdings wieder abklingt. Gleichzeitig fällt die Trans-Konzentration (■) zunächst rapide ab, fällt danach sehr langsam weiter. Dieser zweiphasige Prozess deutet darauf hin, dass die Cis-Stilbene weiter in ein Produktmolekül zerfallen [Chu01].

Es zeigt sich deutlich, dass die Cis-Absorption nach dem schnellen Erreichen eines Maximums langsam abfällt. Ebenfalls ist im Verlauf der Trans-Absorption ein anfänglicher rapider Abklang zu erkennen, der in einen sehr langsam fallenden Verlauf übergeht. Dieses Phänomen soll als Thema dieser Promotion für Aufheller, die in Papierstoffe eingebettet sind, untersucht werden. So lässt sich, in der Publikation von Wong-Wah-Chung et al. nur angedeutet [Chu01], der Verlauf mit einem zweistufigen Zerfallsprozess mathematisch beschreiben. Bei diesem Prozess, der in den folgenden Kapiteln mathematisch und numerisch genauer untersucht wird, können sich die Trans- und Cis-Stilbene ineinander umformen. Die Cis-Stilbene können jedoch

auch irreversibel zerfallen. Daraus ergibt sich ein mathematisches Übergangssystem, bei dem sowohl der Verlauf der Trans- als auch der Cis-Konzentration einer doppelten Exponentialfunktion entsprechen [Gau85, Gau86, Sto87]. Der Zerfall des Cis-Stilbens wurde weiter untersucht, indem mittels H-NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie die Zerfallsprodukte untersucht wurden. Damit konnte gezeigt werden, dass es zu einer Lösung der C = C-Doppelbindung kommt [Chu01].

Eine weitere Untersuchung, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden soll, beschäftigt sich mit der Abhängigkeit des Isomerisierungsverhaltens von der Temperatur der Flüssigkeit. Die Arbeit von Silvio Canonica und Johannes Kramer [Can97] beschäftigt sich mit den Quantenausbeuten und Fluoreszenzzeiten bei verschiedenen Übergangsreaktionen von Stilben-Molekülen in einem Flüssigkeitssystem. Durch Messungen der Fluoreszenzzeiten einzelner

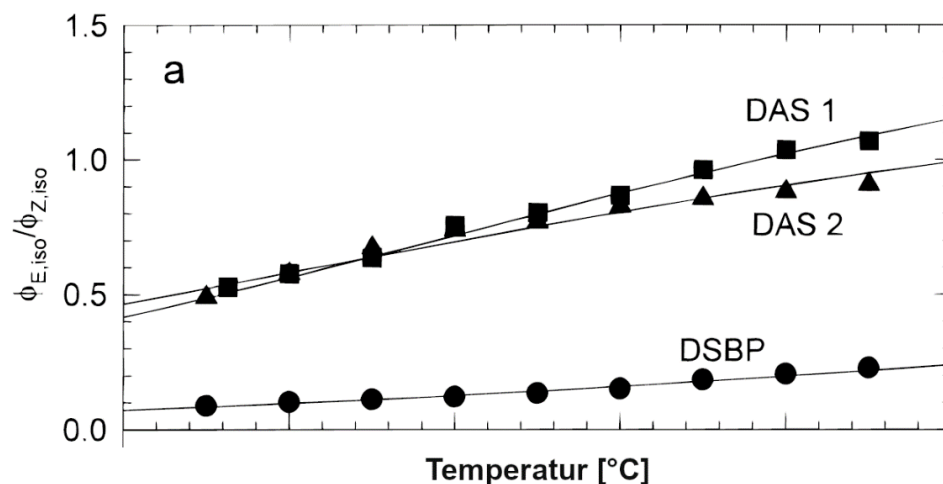


Abbildung 13: Verhältnis der Quantenausbeuten der Isomerisierungsprozesse von der Temperatur

Mit steigender Temperatur nimmt die Quantenausbeute $\Phi_{E,iso}$, die den Isomerisierungsprozess „Trans- \rightarrow Cis“ beschreibt, zu. Die Folge dieses Effektes ist, dass bei hohen Temperaturen die Konzentration der Trans-Isomere entsprechend gering ist, während die Konzentration der Cis-Isomere hoch ist. Die von Kramer und Canonica durchgeführten Untersuchungen gelten allerdings nur für Flüssigkeitssysteme mit stabilen Konzentrationsverteilungen [Can97].

Moleküle konnte u. a. ermittelt werden, dass das Verhältnis der Isomerisierungsquantenausbeuten $\frac{\Phi_{Trans \rightarrow Cis}}{\Phi_{Cis \rightarrow Trans}}$ mit der Temperatur steigend ist. Dabei wurden die Untersuchungen allerdings für Systeme durchgeführt, bei denen sich die Trans- und Cis-Konzentrationen in einem stabilen Verhältnis befanden. In Abbildung 13 ist dieses Verhältnis, das gleichzeitig für die Übergangswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Isomerisierungsprozesse betrachtet werden kann, in Abhängigkeit der Temperatur für drei verschiedene Aufheller dargestellt. Es zeigt sich, dass die

Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül vom Trans-Zustand in den Cis-Zustand wechselt, bei höheren Temperaturen zunimmt [Can97].

2.4 Zusammenhang zwischen Emissionsintensität und Aufhellerkonzentration bei Papierprodukten

Obwohl die Verwendung optischer Aufheller seit Jahrzehnten eine bevorzugte Methode der Verbesserung optischer Qualitätsmerkmale darstellt, ist der quantitative Effekt bisher erst wenig erforscht [Lee12]. Vor allem mit Bezug auf die möglicherweise gesundheitsbeeinträchtigenden Wirkungen ist jedoch die Frage nach der Emissionsstärke in Abhängigkeit der notwendigen Aufhellerkonzentration von enormer Bedeutung. Schließlich ist vor allem bei der Benutzung von Papierprodukten im Sanitärbereich sowohl ein erhöhter Hautkontakt als auch eine hohe Anforderung an einen erhöhten Weißgrad zu erwarten.

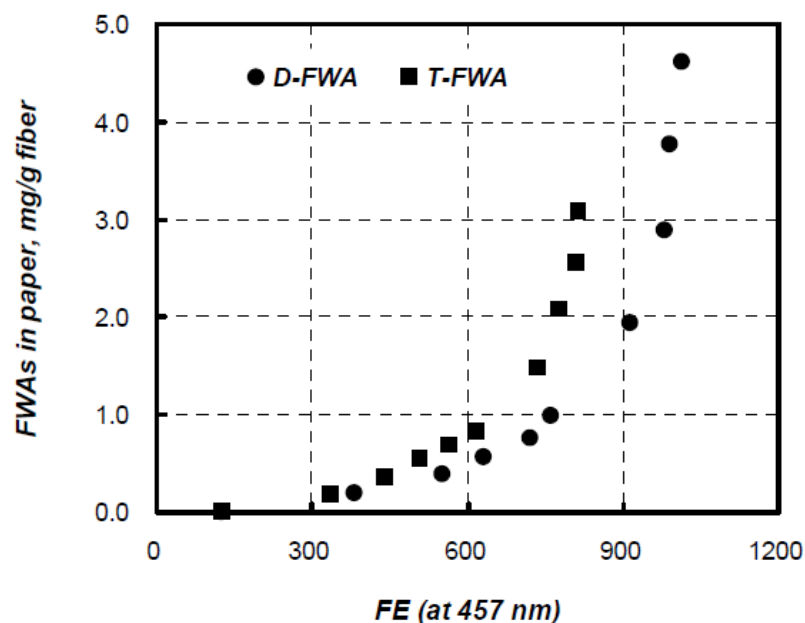


Abbildung 14: Zusammenhang zwischen der Emission und der benötigten Aufhellerkonzentration

Es wurde für Papierproben aus dem Sanitärbereich ein exponentieller Verlauf ermittelt [Lee12].

Young Lee et al. erstellten Papierproben aus dem Bereich der Sanitärnutzung (hardwood kraft pulp „Hw-BKP“ mit D-FWA bzw. T-FWA) mit unterschiedlichen Aufhellerkonzentrationen, um diese bzgl. des Emissionsverhaltens zu vermessen [Lee12]. Zur Bestimmung der Emission verwandten sie ein Spektralfotometer, mit dem die CIE-Weißheit und ISO-Helligkeit gemessen

wurden. Dabei wurden diese Messungen sowohl mit direktem Anregungslicht als auch mit gefiltertem Anregungslicht (UV-Cut-Off-Filter) vollzogen, um aus der Differenz die Emission der Aufheller zu bestimmen. So zeigten sie, wie in Abbildung 14 dargestellt, einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Aufhellerkonzentration und deren Emission.

Daher ergibt sich für die Intensität der Emission in Abhängigkeit der Aufhellerkonzentration [Lee12]:

$$I(c) = \frac{\ln\left(\frac{c - c_{Grenz}}{a}\right)}{b} \quad (2.4-1)$$

Es muss allerdings angemerkt werden, dass diese Methode der Vermessung optischer Aufheller zwar weit verbreitet ist, jedoch einen physikalisch grundlegenden Nachteil besitzt: Optische Aufheller können mit geringen Wirkungsgraden auch durch Anregungslicht oberhalb des UV-Bereichs angeregt werden, sodass diese auch unter Verwendung des Cut-Off-Filters emittieren. Ebenso wurde in der Publikation keine Angabe über die Proben temperatur veröffentlicht. Im Gegensatz zu den Messungen an Hygienepapieren zeigte sich bei Messungen an Aufhellern, die in Flüssigkeit gelöst waren, ein linearer Zusammenhang. Folglich scheint dieser Effekt stark mit der Bindung der Aufheller an den Fasern verknüpft zu sein.

Nicole Brandt untersuchte unter Verwendung einer standardisierten Alterungskammer („Xenotest Alpha“ der Firma „Atlas“) diesen Zusammenhang für grafische Papiere und kam zu ähnlichen Ergebnissen [Bra08]. Bei ihr wurde allerdings das Remissionslicht im spektralen Bereich der Emission optischer Aufheller integriert, statt eine Vergleichsmessung ohne UV-Anregung zu differenzieren. Hierbei zeigt sich, wie in Abbildung 15 erkennbar, ein zu Beginn proportional steigender Verlauf, der in eine Sättigung übergeht. Zudem wird deutlich, dass die Emission von der Papierstärke abhängt, so ist die Fluoreszenz bei den Papieren mit einer Grammatur von 130 g/m² jeweils größer als die der Vergleichspapiere mit 80 g/m². Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass der Lichtweg der Anregungsstrahlung innerhalb der Probe größer ist und damit mehr Aufheller aktiviert werden. Der Effekt scheint sich hier deutlich geringer auszuprägen, sodass im Rahmen dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen Aufhellerkonzentration und Aufhelleremission proportional approximiert wird [Bra08].

Obwohl Stilbene als optische Aufheller in Papiermedien bereits seit Jahrzehnten eingesetzt werden, wurde für Papierprodukte die sog. „Lichtstabilität“ bisher erst wenig erforscht. Im Gegensatz zur Untersuchung von Stilbenen in Flüssigkeiten wurde dem Emissionsverhalten der Aufheller in grafischen Papieren in den letzten Jahrzehnten lediglich durch lange Intervallbelichtungen in standardisierten Alterungskammern Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei wurden die Papierproben nach jedem Belichtungsintervall spektral vermessen und danach weiterbelichtet. Eine Emissionsuntersuchung während des Belichtungsprozesses konnte im Rahmen der Recherche dieser Arbeit ebenso wenig ausfindig gemacht werden wie eine Untersuchung über die Behandlung mit hochintensiver monochromatischer Bestrahlung. An dieser Stelle werden repräsentativ zwei Untersuchungen gezeigt, bei denen die farbmétrischen Veränderungen durch Bestrahlung mit UV-haltigem Licht ermittelt wurden.

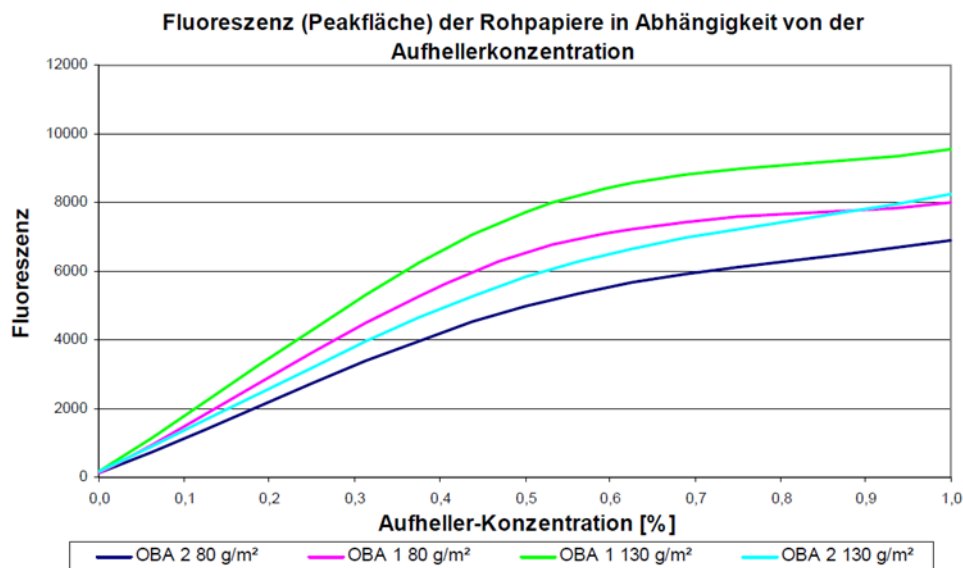


Abbildung 15: Fluoreszenz in Abhängigkeit der Aufhellerkonzentration und Schichtdicke für Modellpapiere

Die Rohpapiere wurden aus Frischfasern (Eukalyptus) gefertigt, als Aufheller wurden disulfonierte (OBA1) bzw. tetrasulfonierte (OBA2) Stilben-Derivate verwendet. Die Fluoreszenz, die aus der Emission der Aufheller resultiert, steigt zunächst proportional mit der Aufhellerkonzentration, erreicht dann allerdings einen Grenzwert (sog. „Vergrünungsgrenze“). Das bedeutet, dass die Fluoreszenz nicht mehr durch eine Erhöhung der Aufhellerkonzentration gesteigert werden kann [Bra08].

An der Papiertechnischen Stiftung Heidenau wurden von Nicole Brandt Modellpapiere, die repräsentativ für kommerzielle grafische Papiere stehen, mit einer kommerziellen Belichtungskammer (gem. DIN EN ISO 105-B02: $I = 42 \text{ W/m}^2$, $T = 32 \text{ °C}$) in Intervallen belichtet [Bra08]. Hierbei lässt sich erkennen, dass die durch die Emission der Aufheller bedingte CIE-Weiß zu Beginn der Bestrahlung schneller abnimmt und langfristig nur schwach fällt. Ohne

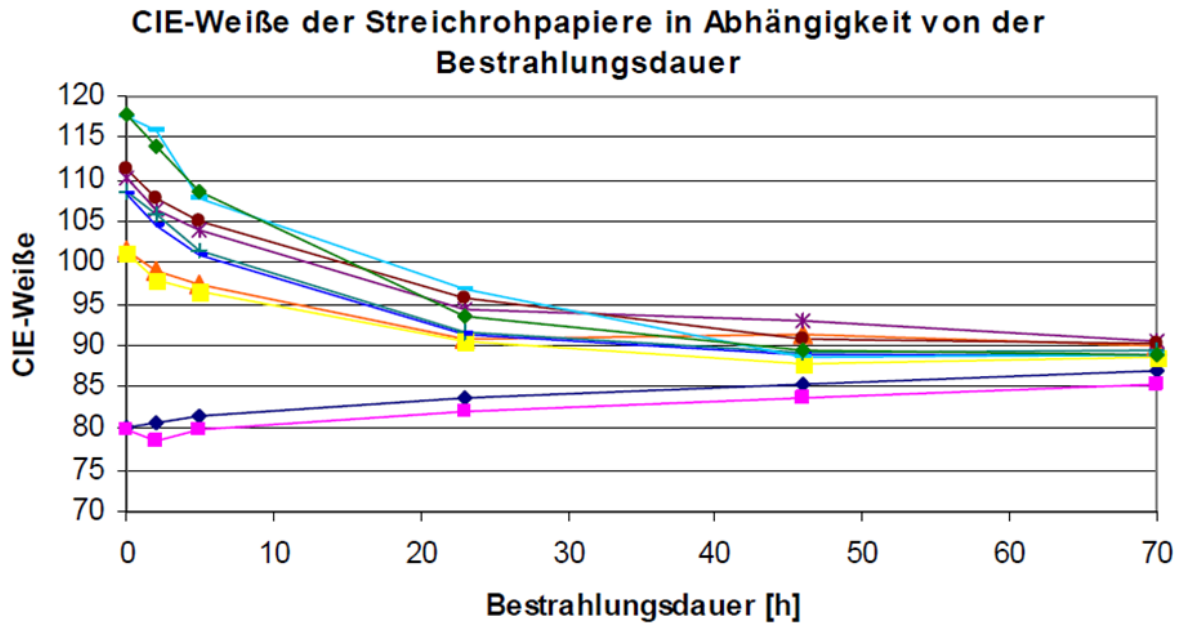


Abbildung 16: Abnahme der CIE-Weiß durch Bestrahlung mit UV-Licht

An der Papiertechnischen Stiftung wurden Modellpapiere, die mit Stilben-Derivaten versehen wurden, in Intervallen belichtet und spektral vermessen. Dabei zeigt sich innerhalb der ersten Stunden ein rasanter Zerfall der CIE-Weiß, der in einen langsameren Zerfall übergeht. Trotz der geringen Zahl der Messungen wird seitens der Autorin von einem exponentiellen Zerfall ausgegangen [Bra08].

Bezug auf einen theoretischen Hintergrund wird von einem exponentiellen Verlauf ausgegangen (Abbildung 16), wobei die Abtastrate zu gering ist, um eine genauere analytische Untersuchung zu erstellen. In einem ähnlichen Aufbau wurde von Phil Green und Mike Honess am London College of Communication die farbmtrische Veränderung aufgehellter Papierproben durch Lichteinwirkung erforscht [Gre10]. Hierbei wurden kommerzielle Papiere mit hohem Anteil optischer Aufheller in einer Beobachtungskammer belichtet.

Die Lichtquelle besaß ein D50-Spektrum mit einer Intensität von 4426 lux. Im Gegensatz zu den Messungen an der Papiertechnischen Stiftung waren hierbei die Belichtungsintervalle wesentlich kürzer, wodurch sich eine höhere Abtastrate bei der Messung der farbmtrischen Verschiebung ΔE ergab. Mit diesen präziseren Messungen konnte die Tatsache ermittelt werden, dass die Farbverschiebung und damit die Effizienz optischer Aufheller sich zu Beginn rapide und in einer zweiten langfristigen Phase gemäßigt ändert (Abbildung 17) [Gre10].

Mit diesen Untersuchungen belegten Green und Honess das zweiphasige Verhalten in der Degradierung optischer Aufheller und zeigten, dass dieses Verhalten bei geringeren Belichtung

intensitäten weniger ausgeprägt ist [Gre10]. Eine analytische Untersuchung mit einem chemischen Modell und entsprechender Approximation durch geeignete Funktionen blieb jedoch aus. Ebenso wenig wurden Bezüge zu den Isomerisierungsprozessen betrachtet.

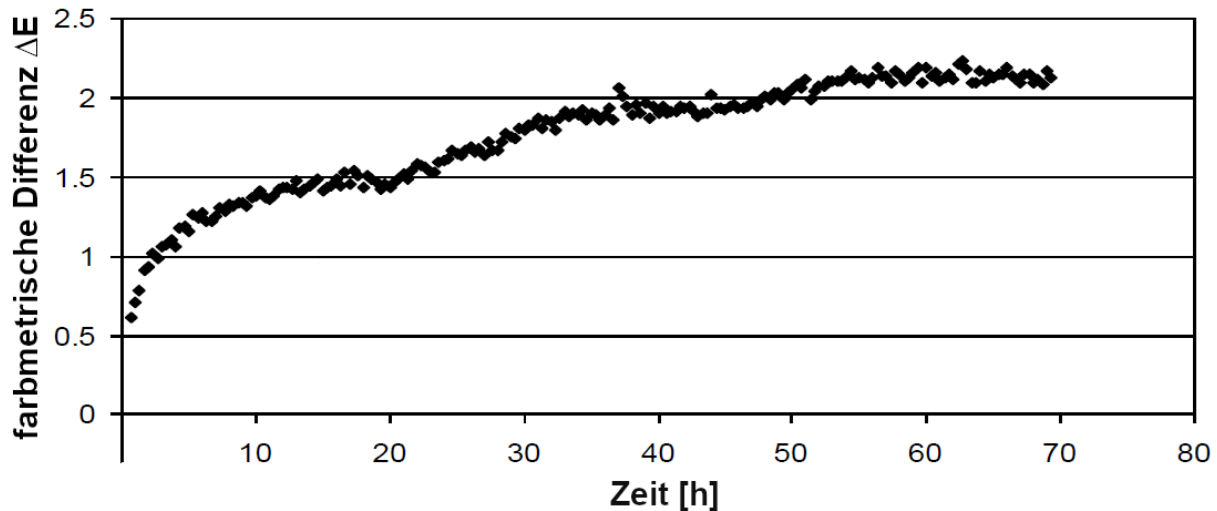


Abbildung 17: Verlauf der farbmétrischen Differenz durch Bestrahlung mit UV-haltigem Licht

In einer Lichtkammer wurden Papierproben mit Licht gemäß dem Spektrum D50 bei einer Intensität von 4426 lux belichtet. Alle 20 Minuten wurde die farbmétrische Veränderung gemessen. Es zeigt sich deutlich, dass diese zu Beginn stärker als in der langfristigen Phase zunimmt [Gre10, nachbearbeitet].

Sowohl die Arbeit von Brandt als auch die von Green und Honess zeigten die groben Verläufe der farbmétrischen Änderungen von aufgehellten Papierproben durch Bestrahlungen mit UV-haltigem Licht. Für das zweiphasige Verhalten wurden jedoch keine Ursachen ermittelt, ebenso fehlen jegliche Bezüge zu den molekularen Isomerisierungs- und Degradierungsprozessen optischer Aufheller. Neben der fehlenden Messung der Proben temperatur wurde bei beiden Messungen nicht die Emission optischer Aufheller direkt erfasst, sondern über die farbmétrische Differenz beurteilt. In dieser Beurteilung macht sich allerdings auch der Alterungsprozess der Papierfasern durch den Zerfall des Lignins bemerkbar. Die Belichtungen, mit denen die Proben behandelt wurden, entsprachen bzgl. des Spektrums den lichttechnischen Bedingungen, die im typischen Gebrauch mit grafischen Medien zu erwarten sind. Somit wurden mit diesen Untersuchungen im Bereich der Printmedien und deren spektralen Remissionseigenschaften wichtige Erkenntnisse für den lichtinduzierten Alterungsprozess errungen. Allerdings wurden bei diesen bisherigen Untersuchungen keine Rückschlüsse auf chemische Modelle über optische Aufheller gezogen. Für dafür notwendige analytische Untersuchungen über den Degradierungsprozess optischer Aufheller weisen die bisherigen Untersuchungen zwei wesentliche Mängel auf: Um

die direkte Emission optischer Aufheller als Maß für deren Konzentration zu ermitteln, kann die farbmétrische Verschiebung aufgrund des Einflusses der Remission der Papierfasern nicht verwendet werden. Zudem wurde die Temperatur der Probe nicht überwacht. Zuletzt bleibt zu bemerken, dass die beschriebenen Untersuchungen zwar beschleunigte Alterungsuntersuchungen durch höhere Belichtungsintensitäten darstellen, bzgl. der möglichen UV-Belichtungsintensität jedoch um mehrere Größenordnungen unter der Intensität verfügbarer UV-Hochleistungslichtquellen liegen. Eine Belichtung mit hochintensiver UV-Strahlung bei gleichzeitiger Messung des Remissionslichtes als Maß der Emission und Konzentration der optischen Aufheller der Papierprobe würde den Einfluss der Papierfaser minimieren. Zudem würde der Alterungsprozess beschleunigt werden, und eine in-situ-Messung ohne Unterbrechung der Belichtung wäre möglich. In Ergänzung zu den bisherigen praxisbezogenen Untersuchungen der lichtbedingten Alterung soll diese analytische Alterungsuntersuchung optischer Aufheller mit Bezug zu dem chemischen Modell und dem Einsatz hochintensiver UV-Strahlung einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen.

3 Modelle zur gleichzeitigen fotoinduzierten Isomerisierung und Degradierung von Stilben-Isomeren

Während im vorigen Unterkapitel der chemische Vorgang der Emission der Aufheller beschrieben wurde, soll an dieser Stelle der Isomerisierungsprozess der Aufheller gemäß den Forschungsergebnissen von Gauglitz et. al. [Gau85, Gau86, Sto87] behandelt werden. Dabei liegt der Fokus auf dem langfristigen Konzentrationsverhalten, wobei der eigentliche Isomerisierungsprozess nur als ein Übergang mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit betrachtet wird. Folglich wird in diesem Unterkapitel ein System aus drei Konzentrationen betrachtet (Trans, Cis und Zerfallsprodukt), das durch gekoppelte Differentialgleichungen mathematisch ausgedrückt werden kann. Dieses Differentialgleichungssystem wird allgemein gelöst, und es werden verschiedene anwendungsbezogene Spezialfälle mathematisch behandelt.

Optische Aufheller werden seit Jahrzehnten in der Papier- und Textilindustrie eingesetzt, um durch Umwandlung des UV-Lichtes den Weißgrad eines Produktes zu verbessern [Wei22, Hun03]. Im Alltag wirkt nur Licht geringer UV-Intensität, z. B. Sonnenlicht auf das Produkt ein, weshalb ein Nachlassen der Effizienz der OBAs zwar bemerkbar ist, jedoch eine sehr hohe Zeitkonstante aufweist. Vor allem in Produkten, die auf Holzfasern basieren, dominieren Alterungseffekte, die auf chemischen Reaktionen von Lignin fußen [Boh18]. Somit wird der lichtinduzierten Zersetzung der optischen Aufheller in der Papier- und Textilindustrie eher wenig Forschungsinteresse gewidmet. In den 1980er-Jahren entstanden allerdings mit der Erforschung des Farbstoff-Lasers neue Anwendungsfelder für optische Aufheller, die auf Stilben-Derivaten basieren. Dabei wurden diese als sog. „optisches Medium“ durch hochintensive Pumplichtquellen angeregt, um mit der Emission der Aufheller in einem optischen Resonator einen Blaulicht-Laser zu erzeugen. Diese Pumplichtquellen sind bzgl. der Intensität um viele Größenordnungen höher, weshalb sich der strahlungsinduzierte Zerfall der Stilben-Moleküle zu einem wichtigen Forschungsinteresse entwickelte.

Dieser Zerfallsprozess, der im Folgenden „das Tübinger Modell“ genannt wird, wurde theoretisch und experimentell von Prof. Dr. Gauglitz am Institut für Physikalische und Theoretische

Chemie der Universität Tübingen entwickelt, wobei für die Versuche in dieser Arbeit folgende essenzielle Modellbedingungen festgelegt sind [Gau85, Gau86, Sto87]:

- Alle Reaktionen sind von der Temperatur des Mediums unabhängig, bzw. die Medientemperatur bleibt konstant.
- Es werden nur die Übergänge Trans nach Cis, Cis nach Trans und Cis nach Produkt betrachtet, ein Zerfall des Trans-Moleküls wird außer Acht gelassen.

Folglich lässt sich dieses Reaktionsschema grafisch so darstellen:

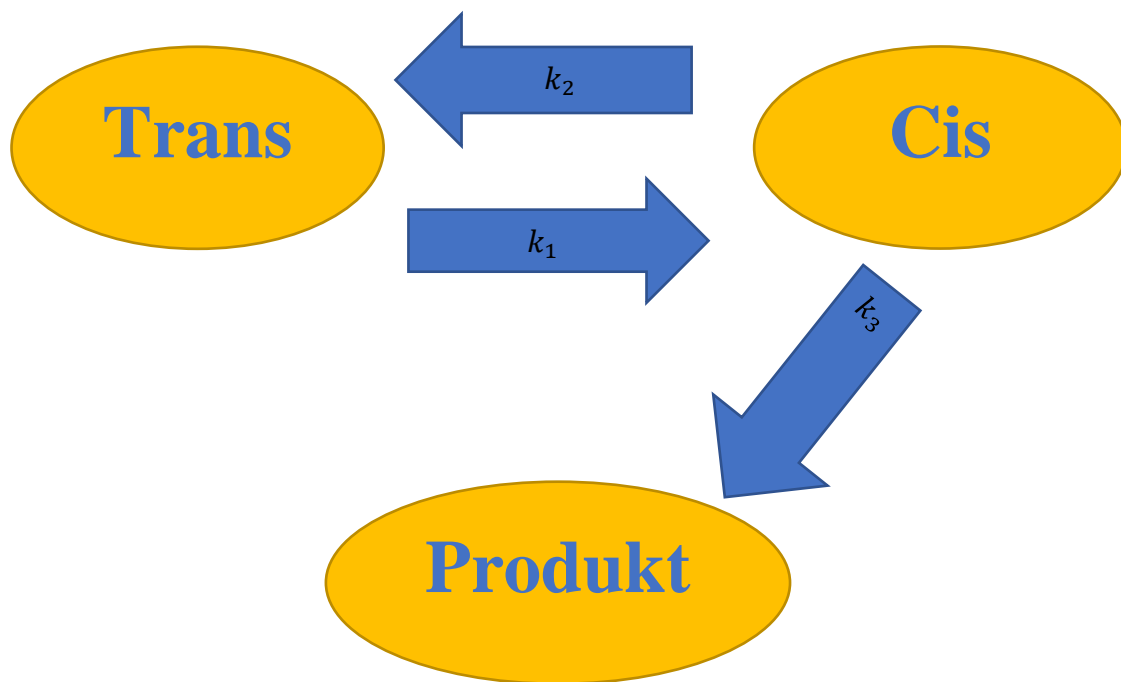


Abbildung 18 Übergangsschema der Stilben-Moleküle

Stilben-Moleküle können mit den Wahrscheinlichkeiten k_1 und k_2 zwischen dem Cis- und dem Trans-Zustand transformieren. Vom Cis-Zustand können sie mit der Wahrscheinlichkeit k_3 in ein Produkt-Molekül zerfallen. Ein Zerfallsprozess eines Trans-Stilbens in ein Produkt wird in diesem Modell außer Acht gelassen (in Anlehnung an [Sto87]).

Um diesen Sachverhalt mathematisch zu behandeln, werden wie in Abbildung 18 die Übergangswahrscheinlichkeiten eines einzelnen Moleküls innerhalb eines Zeitintervalls Δt betrachtet, welches im zeitlichen Bereich der Prozessdauer liegt. Dabei wird angenommen, dass der Wirkungsquerschnitt für alle Moleküle einer Kategorie und einer Übergangsreaktion vom Ort im Medium unabhängig ist. Ebenso wird eine räumliche Homogenität angenommen. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Intensität der Anregungsstrahlung für alle Moleküle konstant ist.

3.1 Lösung des Systems gekoppelter Differentialgleichungen, mit denen der gleichzeitige Isomerisierungs- und Degradierungsprozess berechnet wird

Im besonderen Fokus dieser Arbeit steht die Analyse des chemischen Modells, das entsprechend den Isomerisierungs- und Degradierungsprozessen mit einem Übergangsschema dargestellt werden kann. Aus diesem Schema ergibt sich ein System gekoppelter Differentialgleichungen, dessen Lösung die Grundlage der weiteren analytischen und iterativen Berechnungen darstellt.

Unter diesen Bedingungen kann die Änderung der Trans-, Cis- und Produktkonzentrationen folgendermaßen behandelt werden:

Sei die aktuelle Konzentration durch den Zustandsvektor [Gau85, Gau86, Sto87]

$$\vec{c}(t) = \begin{pmatrix} c_{Trans} \\ c_{Cis} \\ c_{Produkt} \end{pmatrix} \quad (3.1-1)$$

beschrieben, so gelten mit den in Abbildung 18 dargestellten Übergangswahrscheinlichkeiten folgende Konzentrationsänderungen:

$$\begin{aligned} c_{Trans}(t + \Delta t) - c_{Trans}(t) &= \Delta t * (c_{Trans} * (-k_1) + c_{Cis} * k_2) \\ c_{Cis}(t + \Delta t) - c_{Cis}(t) &= \Delta t * (c_{Trans} * (k_1) + c_{Cis} * (-k_2 - k_3)) \\ c_{Produkt}(t + \Delta t) - c_{Produkt}(t) &= \Delta t * (c_{Cis} * k_3) \end{aligned} \quad (3.1-2)$$

Aufgrund der kurzen Prozesszeiten, im Bereich weniger Pikosekunden [Sum77] im Verhältnis zur Abtastrate typischer Messaufbauten (mehrere Millisekunden) kann die Zeitspanne Δt gegen Null konvergieren. Ebenso gelten die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese kurzen Prozesszeiten und müssen nicht weiter konvertiert werden. Unter der Bedingung $\Delta t \rightarrow 0$ lässt sich nun dieser Zusammenhang als ein System gekoppelter Differentialgleichungen formulieren:

$$\begin{aligned} \dot{c}_{Trans} &= c_{Trans} * (-k_1) + c_{Cis} * k_2 \\ \dot{c}_{Cis} &= c_{Trans} * k_1 + c_{Cis} * (-k_2 - k_3) \\ \dot{c}_{Produkt} &= c_{Cis} * k_3 \end{aligned} \quad (3.1-3)$$

Dieses System kann einfacher in der vektoriellen Formulierung dargestellt werden:

$$\dot{\vec{c}} = \mathbf{D} \cdot \vec{c} \quad (3.1-4)$$

mit

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 & 0 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) & 0 \\ 0 & k_3 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1-5)$$

Zur Lösung eines derartigen Differentialgleichungssystems wird ein Exponentialansatz folgender Gestalt zu Hilfe genommen (Annahme: 3 Eigenwerte) [Kai, Bur12, Bur13, Imk19]:

$$\begin{pmatrix} c_{Trans}(t) \\ c_{Cis}(t) \\ c_{Produkt}(t) \end{pmatrix} = d_1 * \begin{pmatrix} u_{x,1} \\ u_{y,1} \\ u_{z,1} \end{pmatrix} * e^{\lambda_1 t} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x,2} \\ u_{y,2} \\ u_{z,2} \end{pmatrix} * e^{\lambda_2 t} + d_3 * \begin{pmatrix} u_{x,3} \\ u_{y,3} \\ u_{z,3} \end{pmatrix} * e^{\lambda_3 t} \quad (3.1-6)$$

Dabei stehen λ_1 , λ_2 und λ_3 für die Eigenwerte und \vec{u}_1 , \vec{u}_2 und \vec{u}_3 für die Eigenvektoren der Matrix \mathbf{D} .

Im Folgenden wird die Berechnungsgrundlage der DGL-Lösung analysiert.

Berechnung der Eigenwerte:

Die Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 ergeben sich aus den Lösungen der Gleichung [Kai, Bur12, Bur13, Imk19]:

$$|(\mathbf{D} - \lambda \mathbf{E})| = 0 \quad (3.1-7)$$

Folglich berechnet sich diese Gleichung zu:

$$|(\mathbf{D} - \lambda \mathbf{E})| = \begin{vmatrix} -k_1 - \lambda & k_2 & 0 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) - \lambda & 0 \\ 0 & k_3 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.1-8)$$

$$\Rightarrow [(-k_1 - \lambda) * (-(k_2 + k_3) - \lambda) * (-\lambda)] - [(-\lambda) * k_1 * k_2] = 0$$

Daraus ergeben sich die Lösungen:

$$\lambda_3 = 0 \quad (3.1-9)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\pm \sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_1k_3} - (k_1 + k_2 + k_3) \right]$$

Bestimmung der Eigenvektoren:

Zu jedem Eigenwert λ_i kann durch Lösen des folgenden vektoriellen Gleichungssystems der Eigenvektor \vec{u}_i ermittelt werden [Kai, Bur12, Bur13, Imk19]:

$$(\mathbf{D} - \lambda_i \mathbf{E}) \cdot \vec{u}_i = \vec{0} \quad (3.1-10)$$

Für den Eigenwert

$$\lambda_3 = 0 \quad (3.1-11)$$

ergibt sich unabhängig von den Übergangswahrscheinlichkeiten k_1, k_2, k_3 der Eigenvektor:

$$\vec{u}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.1-12)$$

Die Eigenvektoren $\vec{u}_1 = \begin{pmatrix} u_{x,1} \\ u_{y,1} \\ u_{z,1} \end{pmatrix}$ und $\vec{u}_2 = \begin{pmatrix} u_{x,2} \\ u_{y,2} \\ u_{z,2} \end{pmatrix}$ bestimmen sich durch die:

$$(-k_1 - \lambda_i)u_{x,i} + k_2u_{y,i} = 0 \quad (3.1-13)$$

$$k_1u_{x,i} + (-(k_2 + k_3) - \lambda_i)u_{y,i} = 0$$

$$k_3u_{y,i} - \lambda_iu_{z,i} = 0$$

Da die Eigenvektoren nicht normiert sind, können die jeweiligen z-Komponenten frei bestimmt werden [Kai]:

$$u_{z,i} = 1 \quad (3.1-14)$$

Durch Lösen des oben genannten Gleichungssystems ergeben sich die Komponenten der Eigenvektoren zu:

$$u_{x,i} = \frac{\frac{-k_2 * \lambda_i}{k_3}}{-k_1 - \lambda_i} \quad u_{y,i} = \frac{\lambda_i}{k_3} \quad u_{z,i} = 1 \quad i \in \{1,2\} \quad (3.1-15)$$

Schließlich sind noch die Koeffizienten d_1 , d_2 und d_3 aus den Anfangsbedingungen zu ermitteln [Kai, Bur12, Bur13, Imk19]:

$$\begin{pmatrix} c_{Trans}(t=0) \\ c_{Cis}(t=0) \\ c_{Produkt}(t=0) \end{pmatrix} = d_1 * \begin{pmatrix} u_{x,1} \\ u_{y,1} \\ 1 \end{pmatrix} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x,2} \\ u_{y,2} \\ 1 \end{pmatrix} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.1-16)$$

Schlussendlich können die Verläufe der Konzentrationen durch die Eigenvektoren $\overrightarrow{u_{1,2}}$ zusammen mit den Koeffizienten $d_{1,2,3}$ und den Eigenwerten $\lambda_{1,2}$ berechnet werden. An dieser Stelle ist noch einmal festzuhalten, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ konstant bleiben.

$$\begin{pmatrix} c_{Trans}(t) \\ c_{Cis}(t) \\ c_{Produkt}(t) \end{pmatrix} = d_1 * \begin{pmatrix} u_{x,1} \\ u_{y,1} \\ u_{z,1} \end{pmatrix} * e^{\lambda_1 t} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x,2} \\ u_{y,2} \\ u_{z,2} \end{pmatrix} * e^{\lambda_2 t} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.1-17)$$

In Abbildung 19 sind simulierte Daten für typische Parameter dargestellt. An den Simulationsdaten für die Trans-Konzentration c_{trans} (Abbildung 19: blaue Linie) lässt sich deutlich ein anfänglicher rapider Zerfall erkennen, der in einen langfristigen schwachen Zerfall übergeht. Zeitgleich steigt die Cis-Konzentration c_{Cis} (Abbildung 19: rote Linie), bis diese nach einem Maximum in einen langsamen Zerfall übergeht. Mit der gestrichelten blauen Linie in Abbildung 19 ist der Anteil der Trans-Stilbene an der Summe der aktiven Stilbene dargestellt, womit das Verhältnis $\frac{c_{Trans}}{c_{Trans}+c_{Cis}}$ gekennzeichnet ist. Es ist deutlich erkennbar, dass dieses Verhältnis rapide sinkt und in ein konstantes Verhältnis übergeht.

Insgesamt kann das Verhalten der Konzentrationen so in zwei wichtige Phasen eingeteilt werden. In der anfänglichen Phase gleichen sich die Trans- und Cis- Konzentrationen mit einer rapiden Änderungsrate an ein konstantes Verhältnis an. Dieses Verhältnis bildet sich aus den Übergangswahrscheinlichkeiten k_1 und k_2 . In der zweiten langfristigen Phase bleibt dieses Verhältnis nahezu konstant, da sich die Trans-Moleküle, die sich in Cis-Moleküle umwandeln, mit

den Cis-Molekülen, die sich in Trans-Moleküle umwandeln, ausgleichen. Dieser Zustand wird als „fotostationäres Gleichgewicht“ („photostationary state“) bezeichnet und im Folgendem durch „fsGG“ abgekürzt. In dieser zweiten Phase, in der sowohl Trans- als Cis-Konzentration monoton abklingen, sind die Änderungsraten wesentlich geringer.

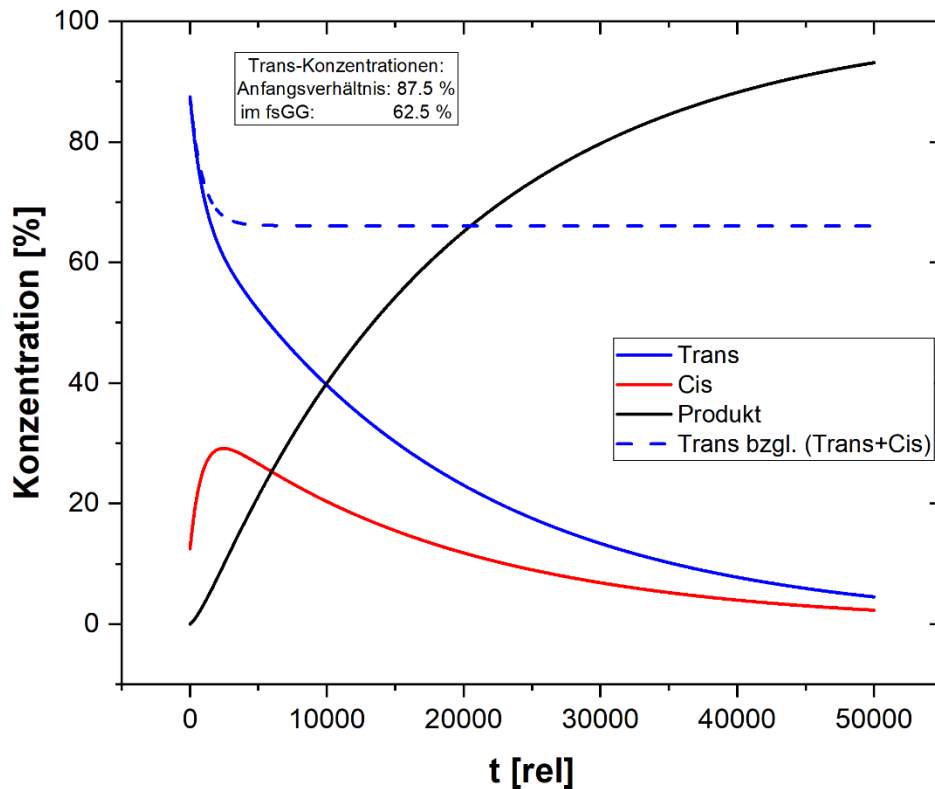


Abbildung 19: Berechnete Konzentrationsverläufe

Die durchgezogenen Linien geben die relativen Konzentrationsverläufe an (bezogen auf die Summe aller Einzelkonzentrationen), die gestrichelte Linie gibt die relative Trans-Konzentration bezogen auf die aktiven Aufheller (Summe aus Trans- und Cis-Konzentration) an.

In der anfänglichen Phase, bis zum Zeitpunkt $t=3000$ lässt sich das gegenseitige Annähern der Trans- und Cis-Konzentration erkennen. Dadurch nimmt die Trans-Konzentration rapide ab. Danach nehmen diese im sog. „fotostationären Gleichgewicht“ (fsGG) ein verhältnismäßig konstantes Verhältnis ein, dass sich an der Konstanz der gestrichelten blauen Linie erkennen lässt. In dieser Phase ist das Abklingen der Trans-Konzentration weitaus geringer und gleichbleibend. Der Verlauf der Produktkonzentration zeigt ein monoton steigendes Verhalten.

Der Verlauf der Produktkonzentration (Abbildung 19: schwarze Linie) zeigt sowohl in der anfänglichen als auch in der langfristigen Phase ein monoton steigendes Verhalten. Dieses zweiphasige Verhalten, das aus dem anfänglichen Anpassungsprozess und dem langfristigen fotostationären Gleichgewicht (fsGG) besteht, ist für das Tübinger Modell essenziell.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der Konzentration der Trans-Stilbene und der Summe aus Trans- und Cis-Stilbenen. Denn in einem Belichtungsversuch stellt das Emissionslicht aufgrund der Energiebarriere im S_1 -Energieniveau den Gehalt der Trans-

Stilbene, jedoch nicht die Gesamtzahl der aktiven Aufheller dar (siehe Kap. 2.2). In Abbildung 20 ist dieser Vergleich dargestellt.

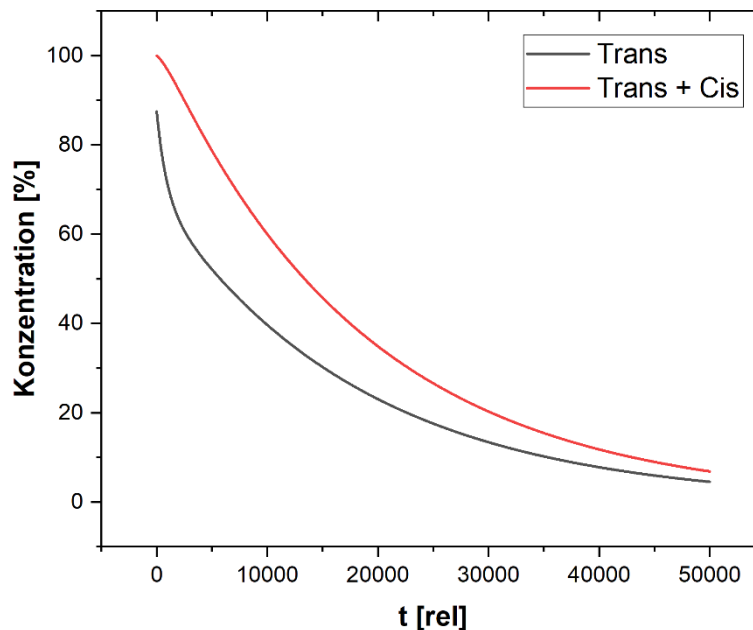


Abbildung 20: Vergleich der Konzentrationsverläufe der Trans-Stilbene und der Summe aus Trans- und Cis-Stilbenen

Während die Konzentration der Trans-Stilbene und damit das Emissionslicht der OBAs rapide abklingt, fällt die Kurve der Gesamtzahl der Aufheller wesentlich gemäßigter. Dieser Effekt würde in einem Belichtungsversuch einen scheinbaren rapiden Zerfall der Aufheller vermuten lassen (aufgrund des rapiden Zerfalls der Emissionslichtes, das nur durch die Trans-Stilbene hervorgerufen wird), obwohl die gesamte Konzentration der Aufheller gemäßigter zerfällt.

Es zeigt sich, dass die Trans-Stilbene rapide abklingen, während die Gesamtzahl der Stilbene nur gemäßigter zerfällt. Dies liegt an der Tatsache, dass die Trans-Stilbene sich zunächst in Cis-Stilbene verwandeln, um das fotostationäre Gleichgewicht zu bewirken. Da die Emission während eines Belichtungsexperiments aber aufgrund der dominierenden Quantenausbeute im Wesentlichen nur von der Konzentration der Trans-Stilbene abhängt, würde ein entsprechendes Experiment ein rapides Abklingen des Emissionslichtes bewirken, obwohl die gesamte Anzahl der OBAs viel langsamer abklingt. Wird der Belichtungsprozess beendet und können die OBA-Konzentrationen wieder das Anfangsverhältnis erreichen, würden die Cis-Stilbene sich wieder zurückverwandeln und damit die Konzentration der Trans-Stilbene erhöhen. Bei einer erneuten Belichtung wäre die Emission entsprechend höher als zum Ende des vorherigen Belichtungsprozesses. Somit entsteht bei naiver Betrachtung der Eindruck, dass sich die zerfallenen Aufheller regenerieren können.

3.2 Betrachtung des Einflusses der relativen Anfangskonzentration der Trans-Stilbene auf den zeitlichen Verlauf der Emission

Während im vorigen Abschnitt die DGL in Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ gelöst wurde, sollen nun verschiedene Kombinationen der relevanten Parameter betrachtet werden. Dabei stützt sich die Betrachtung auf die numerischen Lösungen geeigneter Beispiele und nicht auf eine mathematische Analyse der Lösungsfunktion. Ebenso wird davon ausgegangen, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeit k_3 nicht ändert.

Der Verlauf der Trans-Konzentration und die Frage, ob diese zu Beginn fallend oder steigend ist, hängt vom anfänglichen c_{Trans}/C_{Cis} und dem Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten k_2/k_1 ab. Wie oben erwähnt, nähern sich die Konzentrationen in der anfänglichen Phase dem fotostationären Gleichgewicht (fsGG) an, das von den Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2}$ abhängig ist. Da es im stationären Gleichgewicht keinen Nettoaustausch zwischen der Trans- und Cis-Konzentration geben soll, gilt:

$$c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG}) * k_1 = c_{Cis,rel}(t > t_{fsGG}) * k_2 \quad (3.2-1)$$

$$\frac{c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})}{c_{Cis,rel}(t > t_{fsGG})} = \frac{k_2}{k_1}$$

Im Gegensatz zu den Konzentrationen $c_{Trans,Cis}(t)$, welche sich auf die Gesamtzahl aller Moleküle $|\vec{c}| = c_{Trans} + c_{Cis} + c_{Produkt}$ beziehen, sollen mit $c_{Trans,rel}(t)$ und $c_{Cis,rel}(t)$ die relativen Konzentrationen betrachtet werden. Diese beziehen sich nur auf die Anzahl der optischen Aufheller:

$$c_{Trans,rel}(t) = \frac{c_{Trans}(t)}{c_{Trans}(t) + c_{Cis}(t)} \quad c_{Cis,rel}(t) = \frac{c_{Cis}(t)}{c_{Trans}(t) + c_{Cis}(t)} \quad (3.2-2)$$

In Abbildung 19 ist in Fall I dargestellt, dass die relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t_0)$ vor der Belichtung höher ist als die relative Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$. Entsprechend muss zum Erreichen des fotostationären Gleichgewichtes die relative Trans-Konzentration ab- und die relative Cis-Konzentration zunehmen. In

Abbildung 21 ist der umgekehrte Fall II dargestellt, bei dem vor der Belichtung die relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t_0)$ unterhalb der Konzentration $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$ im fotostationären Gleichgewicht liegt.

In diesem Fall ist deutlich erkennbar, dass die Transkonzentration in der anfänglichen Phase zunächst zunimmt und nach dem Erreichen des Maximums mit nahezu gleichbleibender Abklingrate abnimmt.

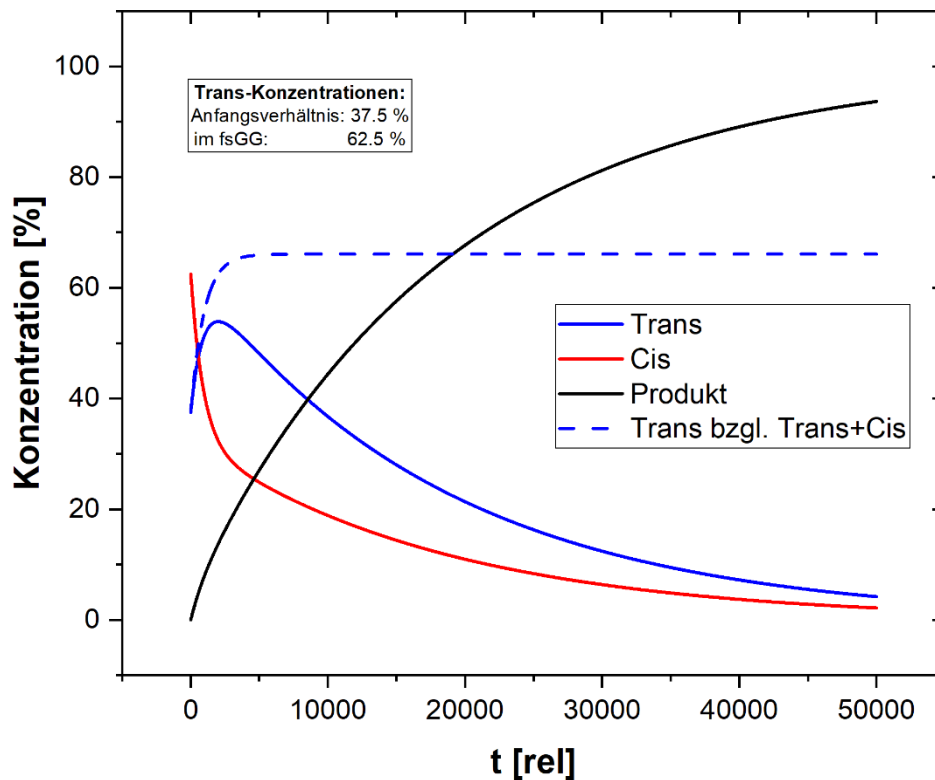


Abbildung 21: Belichtungsprozess, bei dem die relative Transkonzentration vor der Belichtung kleiner ist als im fotostationären Gleichgewicht

Die durchgezogenen Linien geben die Konzentrationsverläufe $c_{Trans,Cis}(t)$ an (bezogen auf die Summe aller Einzelkonzentrationen), die gestrichelte Linie gibt die relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t)$, bezogen auf die aktiven Aufheller (Summe aus Trans- und Cis-Konzentration), an. In der anfänglichen Phase bis zum Zeitpunkt $t=3000$ lässt sich das gegenseitige Annähern der Trans- und Cis-Konzentration erkennen. Danach nehmen diese im fotostationären Gleichgewicht ein verhältnismäßig konstantes Verhältnis ein, das sich an der Konstanz der gestrichelten Linie erkennen lässt. Dies bedeutet, dass die Transkonzentration zunächst steil steigt, um das fotostationäre Gleichgewicht zu bewirken. Der Verlauf der Produktkonzentration zeigt ein monoton steigendes Verhalten.

Ein weiterer besonderer Lösungsfall *III* des DGL liegt vor, wenn die relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t)$ schon vor dem Belichtungsprozess der relativen Konzentration des fotostationären Gleichgewichts (fsGG) entspricht. Dann gibt es keinen zweiphasigen Prozess, stattdessen liegt das Maximum der Trans-Konzentration zu Beginn des Belichtungsvorgangs vor (Abbildung 22):

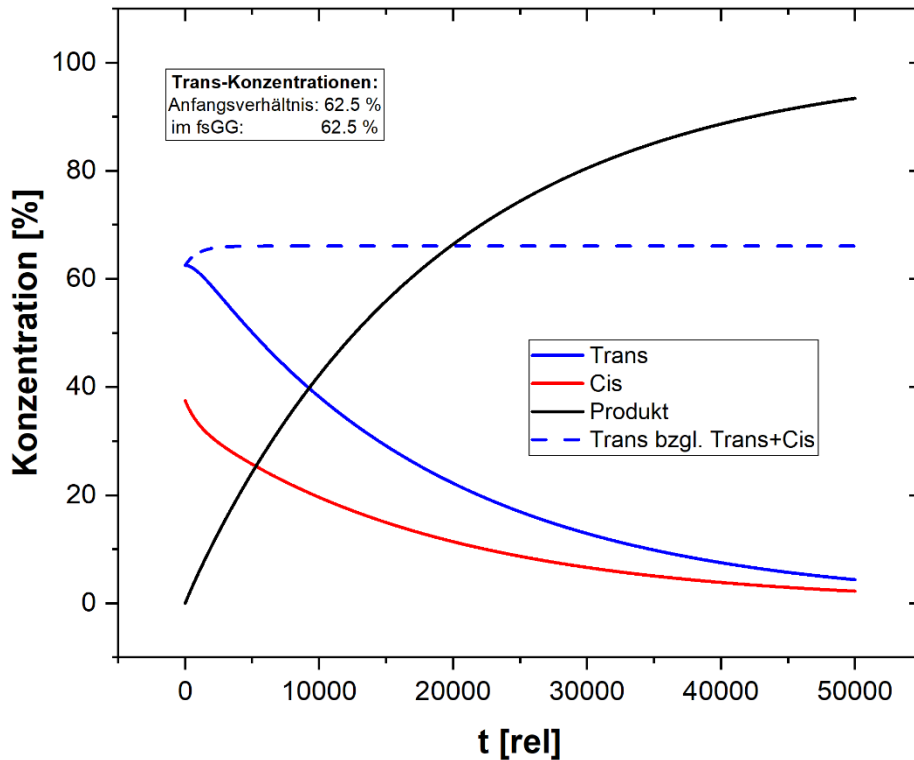


Abbildung 22: Belichtungsprozess, bei dem die relative Transkonzentration vor der Belichtung gleich ist mit der im fotostationären Gleichgewicht

Die durchgezogenen Linien geben die Konzentrationsverläufe $c_{Trans,Cis}(t)$ an (bezogen auf die Summe aller Einzelkonzentrationen), die gestrichelte Linie gibt die nahezu konstante relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t)$, bezogen auf die aktiven Aufheller (Summe aus Trans- und Cis-Konzentration), an. Da die Konzentration schon der relativen Konzentration im fotostationären Gleichgewicht entspricht, ist keine Anpassung notwendig. Beide Konzentrationen klingen monoton ab.

In Abbildung 23 sind für ein beispielhaftes vorgegebenes Anfangsverhältnis $c_{Trans,rel}(t_0)$ die Trans-Konzentrationen für verschiedene relative Trans-Konzentrationen im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$ dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, wie mit zunehmender relativer Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$ der Transverlauf zuerst den Fall *I* (blaue, türkisfarbene, magentafarbene und gelbe Linie), dann den Fall *III* (grüne Linie) und schlussendlich den Fall *II* (rote und schwarze Linie) beschreibt. Da-

bei wird offensichtlich, dass im Fall I mit abnehmender relativer Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$ das Abklingen der Trans-Konzentration in der anfänglichen Phase stark zunimmt.

Um diesen Sachverhalt mathematisch zu behandeln, werden die Übergangswahrscheinlichkeiten k_1 , k_2 und k_3 durch ein Vielfaches einer gemeinsamen Übergangswahrscheinlichkeit m

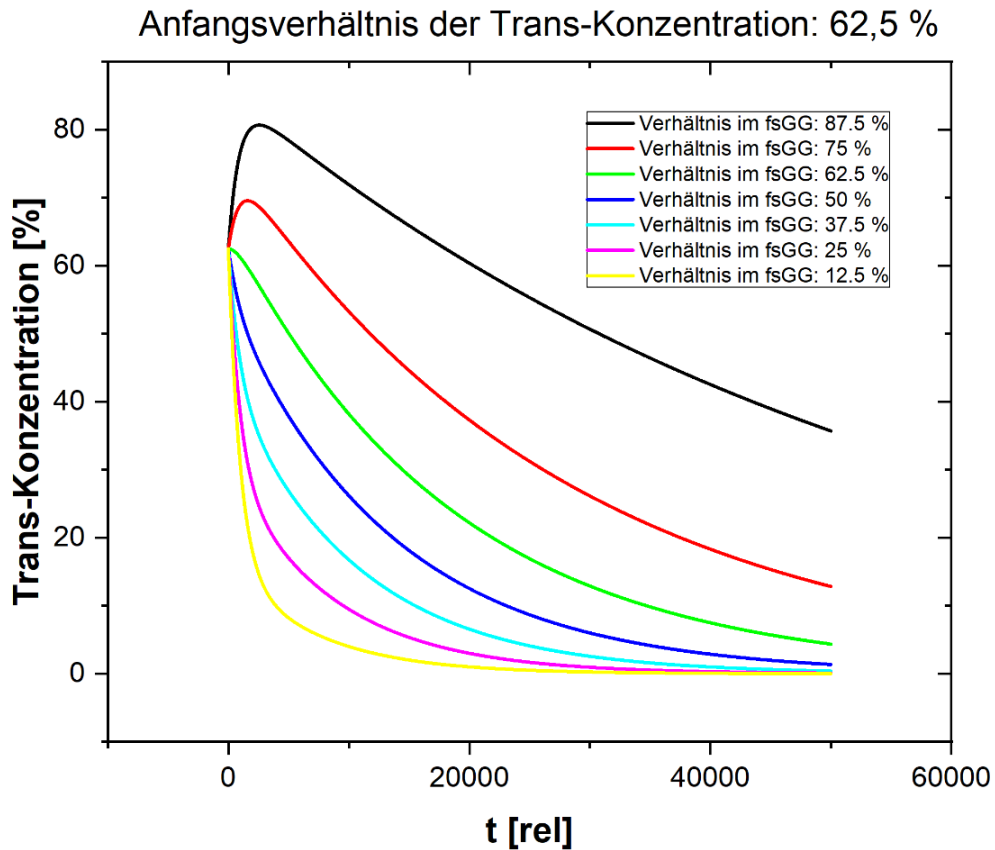


Abbildung 23: Verhalten der Trans-Konzentration für verschiedene relative Trans-Konzentrationen im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$

Bei der roten und schwarzen Kurve ist die relative Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fsGG})$ höher als die relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t_0)$ vor dem Belichtungsprozess. Entsprechend muss die Trans-Konzentration in der anfänglichen Phase zunehmen (Fall II). Bei der grünen Kurve sind die Konzentrationen in der Anfangsphase und im fotostationären Gleichgewicht identisch. Entsprechend entfällt die anfängliche Phase. Bei den restlichen Kurven (gelb, magenta, türkis, dunkelblau) liegt die relative Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht unterhalb der relativen Trans-Konzentration vor dem Belichtungsprozess. Daher fällt die Trans-Konzentration in der anfänglichen Phase rapide und geht dann in einen Zerfall mit geringerer Zerfallsrate über.

deklariert, das die Kinetik des gesamten Prozesses beschreibt. Dabei wird bei den Übergangswahrscheinlichkeiten k_1 und k_2 noch ein gegenseitiges Verhältnis ρ_k in Betracht gezogen:

$$k_1 = \rho_k * m \quad (3.2-3)$$

$$k_2 = (1 - \rho_k) * m$$

$$k_3 = w * m$$

Werden diese Gleichungen nun in den Term für die Eigenwerte der Übergangsmatrix eingefügt, die die Abklingkoeffizienten berechnen, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \pm \sqrt{\left(\rho_k * m + ((1 - \rho_k) * m) + (w * m)\right)^2 - (4 * \rho_k * m * w * m)} & (3.2-4) \\ &\quad - \left((\rho_k * m) + ((1 - \rho_k) * m) + (w * m)\right) \\ &= \pm \sqrt{(1 + w)^2 - (4 * \rho_k w)} - (1 + w) \end{aligned}$$

Wenn sich nun das Verhältnis zwischen k_1 und k_2 zugunsten von k_1 ändert, so wie es von Canonica und Kramer im Zusammenhang einer Temperaturerhöhung ermittelt wurde, steigt ρ_k . Dies ist äquivalent zu einer Verringerung der Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht. Damit nähern sich die Eigenwerte $\lambda_{1,2}$ dem Term $\lambda_{1=2} = -(1 + w)$, wodurch der erste Eigenwert kleiner und der zweite Eigenwert größer wird. In Abbildung 23 lässt sich dies grafisch daran erkennen, dass mit sinkender Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fSGG})$ sowohl die anfängliche Phase steiler als auch die langfristige Phase langsamer abfällt. Hierbei ist allerdings nochmals zu beachten, dass der Faktor w konstant bleiben muss, sich also die Größe von k_3 nicht ändern darf. Bei den Effekten einer Temperaturerhöhung, wie sie von Canonica und Kramer untersucht wurden, darf dies bezweifelt werden.

Mithilfe numerischer und analytischer Methoden konnte gezeigt werden, dass der zeitliche Verlauf der Trans-Konzentration von zwei wesentlichen Verhältnissen abhängt:

1. relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t_0)$ vor dem Belichtungsprozess
2. relative Trans-Konzentration $c_{Trans,rel}(t > t_{fSGG})$ im fotostationären Gleichgewicht, das durch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $\frac{k_1}{k_2}$ bestimmt ist

Im Zusammenspiel dieser beiden Verhältnisse kann der Verlauf allgemein in drei Fälle unterschieden werden, welche den Verlauf der Trans-Konzentration in der anfänglichen Phase differenzieren. Ebenso konnte für den Fall I (Trans-Konzentration fällt in der anfänglichen Phase steiler als in der langfristigen Phase) der Zusammenhang der Abklingkoeffizienten $\lambda_{1,2}$ mit dem $\frac{k_1}{k_2}$ Verhältnis analytisch betrachtet werden.

Bei der gesamten Behandlung wurde allerdings die Bedingung gestellt, dass sich nur das Verhältnis zwischen k_1 und k_2 ändert. Die allgemeine Kinetik, die sich mathematisch durch die Summe aus k_1 , k_2 und k_3 ergibt, wurde als konstant betrachtet. Diese Vereinfachung ist vor allem in Bezug auf Experimente, bei denen die Papierprobe während der Belichtung erhitzt wird, zu berücksichtigen. Denn neben der Änderung des $\frac{k_1}{k_2}$ - Verhältnis gemäß Canonica und Kramer [Kra96, Can97] lässt sich auch eine Erhöhung dieser Kinetik bei erhitzten Belichtungen erwarten.

3.3 Einfluss der systematischen Änderung der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten auf den zeitlichen Verlauf der Emission mit Bezug auf die Variation der Belichtungsintensität bei einem Belichtungsversuch von Papierproben

Nachdem nun das mathematische Grundmodell mit der Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems aufgestellt wurde, sollen in diesem Abschnitt gezielte Parameteränderungen betrachtet werden, die für die Anwendung von optischen Aufhellern in der Papierindustrie relevant sind.

Ein wesentlicher Aspekt ist die Veränderung der Konzentrationsverläufe bei unterschiedlichen Belichtungsintensitäten. In dem in dieser Arbeit verwendeten vereinfachten Modell wird angenommen, dass alle drei Übergangswahrscheinlichkeiten proportional von der Belichtungsintensität abhängen. Im Folgenden wird das in Kap. 3.1 beschriebene System gekoppelter Differentialgleichungen für ein Modell betrachtet, das mit der erhöhten Intensität belichtet wird:

$$I' = p * I_0 \quad (3.3-1)$$

Nach der obigen Annahme ergeben sich die neuen Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$k'_1 = p * k_1 \quad k'_2 = p * k_2 \quad k'_3 = p * k_3 \quad (3.3-2)$$

Daraus ergibt sich für die Eigenwerte:

$$\begin{aligned} \lambda'_{1,2} &= \frac{1}{2} \left[\pm \sqrt{(k'_1 + k'_2 + k'_3)^2 - 4k'_1 k'_3} - (k'_1 + k'_2 + k'_3) \right] \quad (3.3-3) \\ &= \frac{1}{2} \left[\pm \sqrt{(p * k_1 + p * k_2 + p * k_3)^2 - 4(p * k_1)(p * k_3)} - (p * k_1 + p * k_2 \right. \\ &\quad \left. + p * k_3) \right] \\ &= p * \left(\frac{1}{2} \left[\pm \sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_1 k_3} - (k_1 + k_2 + k_3) \right] \right) = p * \lambda_{1,2} \end{aligned}$$

Es zeigt sich also, dass die Abklingkoeffizienten bzgl. der Lichtintensität ebenfalls ein proportionales Verhalten besitzen.

Bei den Eigenvektoren \vec{u}_1, \vec{u}_2 ergibt sich eine Unabhängigkeit bzgl. der Belichtungsintensität:

$$u'_{x,i} = \frac{\frac{-k'_2 * \lambda'_i}{k'_3}}{\frac{-k'_1 - \lambda'_i}{k'_3}} = \frac{\frac{-(p * k_2) * (p * \lambda_i)}{p * k_3}}{\frac{-(p * k_1) - (p * \lambda_i)}{p * k_3}} = u_{x,i} \quad \forall p \in \mathbb{R} > 0 \quad (3.3-4)$$

$$u'_{y,i} = \frac{\lambda'_i}{k'_3} = \frac{p * \lambda_i}{p * k_3} = u_{y,i} \quad \forall p \in \mathbb{R} > 0$$

Da die Koeffizienten d_1, d_2 nur von den Komponenten der Eigenvektoren und dem Anfangszustand abhängig sind, sind auch diese bzgl. der Belichtungsintensität unabhängig.

Das neue Modell wird entsprechend durch folgende Funktion beschrieben:

$$\vec{c'} = \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ c'_3 \end{pmatrix} = d_1 * \begin{pmatrix} u_{x1} \\ u_{y1} \\ u_{z1} \end{pmatrix} * e^{p * \lambda_1 t} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x2} \\ u_{y2} \\ u_{z2} \end{pmatrix} * e^{p * \lambda_2 t} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.3-5)$$

In Abbildung 24 sind simulierte Daten für verschiedene Belichtungsintensitäten geplottet.

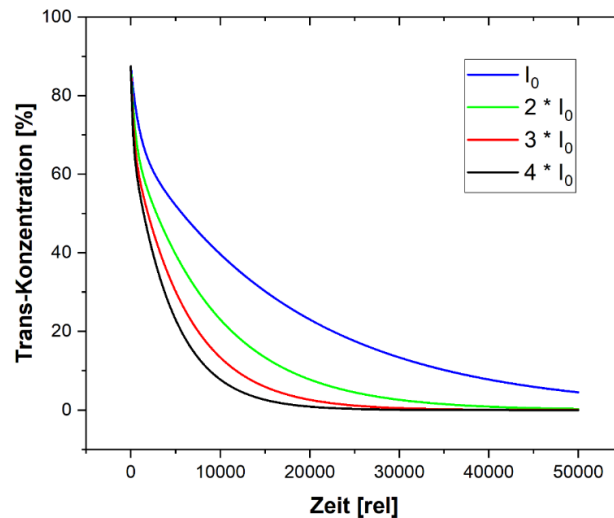


Abbildung 24: Simulierte Trans-Konzentrationsverläufe bei proportional vergrößerten Übergangswahrscheinlichkeiten

Während die schwarze Kurve als Ausgangssituation die Modellierung eines realen Experimentes darstellt, sind bei den folgenden Kurven die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ proportional vervielfacht. Es ist deutlich erkennbar, dass die anfängliche Phase bei höheren Übergangswahrscheinlichkeiten schneller und steiler verläuft.

Wird nun der Verlauf der Konzentrationen gegen die kumulierte Dosis D aufgetragen, ergibt sich jedoch eine Unabhängigkeit von p:

$$D(t) = I' * t = p * I_0 * t = p * D_0 \quad (3.3-6)$$

$$\vec{c'}(D) = \begin{pmatrix} c'_{Trans} \\ c'_{Cis} \\ c'_{Produkt} \end{pmatrix} \quad (3.3-7)$$

$$= d_1 * \begin{pmatrix} u_{x1} \\ u_{y1} \\ u_{z1} \end{pmatrix} * e^{\lambda'_1 * \frac{D(t)}{I'}} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x2} \\ u_{y2} \\ u_{z2} \end{pmatrix} * e^{p * \lambda'_2 * \frac{D(t)}{I'}} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$= d_1 * \begin{pmatrix} u_{x1} \\ u_{y1} \\ u_{z1} \end{pmatrix} * e^{p * \lambda_1 * \frac{D(t)}{p * I_0}} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x2} \\ u_{y2} \\ u_{z2} \end{pmatrix} * e^{p * \lambda_2 * \frac{D(t)}{p * I_0}} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$= d_1 * \begin{pmatrix} u_{x1} \\ u_{y1} \\ u_{z1} \end{pmatrix} * e^{\lambda_1 * \frac{D(t)}{I_0}} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x2} \\ u_{y2} \\ u_{z2} \end{pmatrix} * e^{\lambda_2 * \frac{D(t)}{I_0}} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \vec{c'}(D) = \vec{c}(D) \quad \forall p \in \mathbb{R} > 0$$

Somit ergibt sich, dass der Konzentrationsverlauf der Aufheller bei höherer Belichtungsintensität zwar erheblich schneller verläuft, aber in Abhängigkeit der kumulierten Dosis aufgetragen immer konstant ist. Folglich könnte bei diesem Modell, bei dem die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zur Belichtungsintensität ist, eine lange Belichtung mit geringer Intensität durch eine kurzzeitige Belichtung mit entsprechend hoher Intensität ersetzt werden. Selbstredend werden Sättigungs- und Temperatureffekte hierbei außer Acht gelassen.

3.4 Modelle für zwei alternierende Isomerisierungs- / Degradierungssysteme zur Betrachtung von kurzzeitigen Belichtungsintervallen nach langen Belichtungspausen

In den Anwendungen optischer Aufheller kommt selten eine kontinuierliche Belichtung vor. So unterliegen z. B. Printmedien im Außenbereich einer natürlichen periodischen Belichtung, die durch Pausen geringer Belichtungsintensität oder kompletter Dunkelheit unterbrochen werden. In diesen Phasen der schwachen Belichtung ist in der Regel auch die Temperatur geringer.

Es wird aufgrund empirischer Ergebnisse angenommen, dass die Übergangsprozesse des Tübinginger Modells auch in der Dunkelphase stattfinden. Jedoch sind deren Wahrscheinlichkeiten wesentlich kleiner und das Verhältnis von k_1 zu k_2 ändert sich in Anlehnung an die Ergebnisse von Canonica und Kramer zugunsten von k_2 .

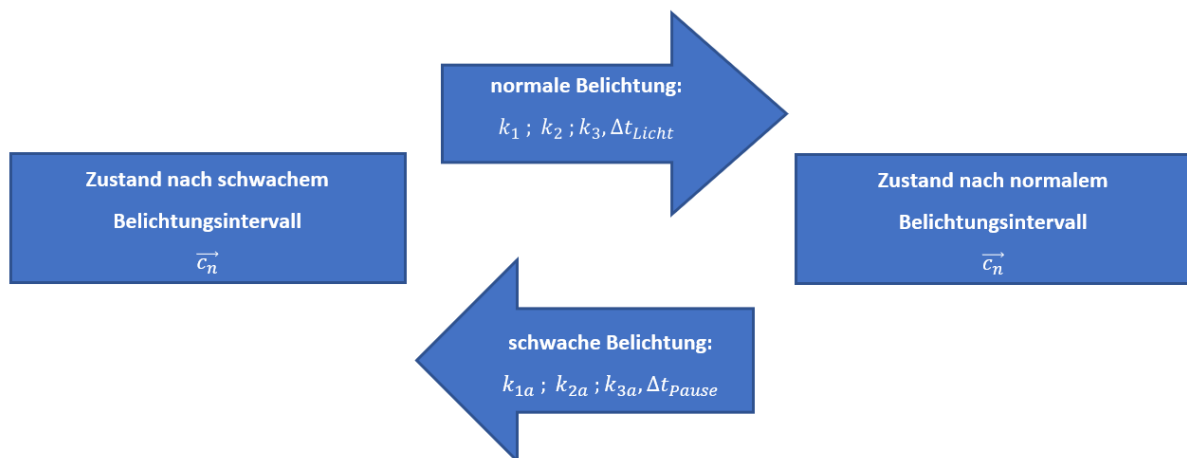


Abbildung 25: Schema der Intervallbelichtung

Es finden alternierend zwei Belichtungsprozesse statt, bei denen die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ unterschiedlich sind: $\frac{k_1}{k_2} < \frac{k_{1a}}{k_{2a}}$ und $\sum k_i > \sum k_{ia}$. Das erste Belichtungsintervall ist die normale Belichtung, danach alternieren normale und schwache Belichtung.

Dieses Modell soll im Folgendem anhand einer Beispielmotellierung, die den Messergebnissen aus Kap. 4.2.6 ähnlich ist, numerisch analysiert werden. Das bedeutet, dass für jedes Belichtungsintervall die Differentialgleichungen entsprechend den Übergangswahrscheinlichkeiten

($k_{1,2,3}$ für normale Belichtung und $k_{1a,2a,3a}$ für schwache Belichtung) gelöst wurden. Mit den Lösungen konnten die zeitlichen Konzentrationsverläufe der jeweiligen Belichtungsphase errechnet werden. Schließlich gibt der letzte Zustandsvektor des Belichtungsintervalls die Ausgangsverteilung für die Differentialgleichungen des nachfolgenden Belichtungsintervalls an. In Abbildung 25 ist der Zyklus schematisch dargestellt.

In Abbildung 26 sind die simulierten Verläufe der Trans-Konzentration für verschiedene Pausenzeiten Δt_{pause} dargestellt.

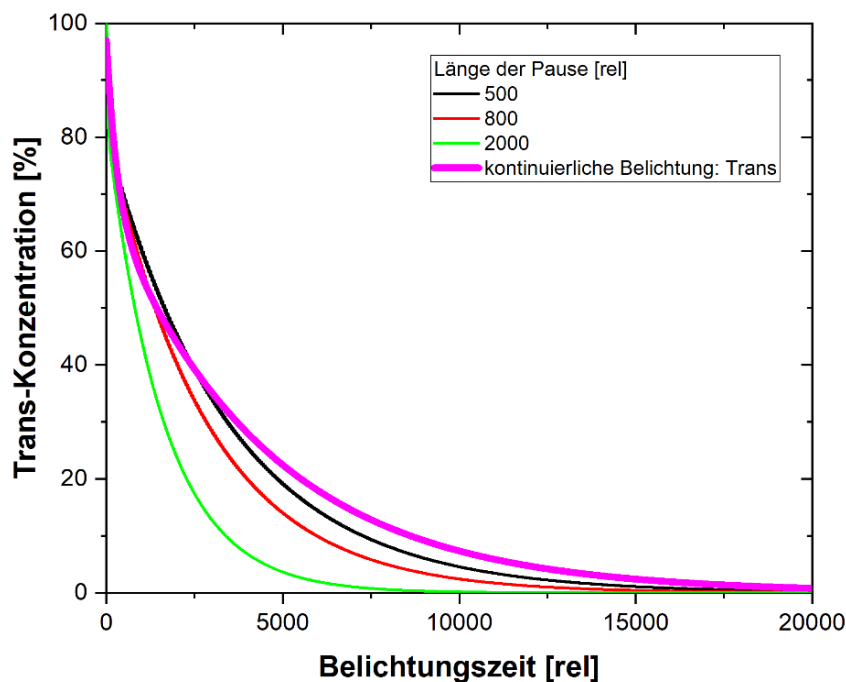


Abbildung 26: Gemittelte Verläufe der simulierten Trans-Konzentration bei Intervallbelichtung für verschiedene Pausenzeiten

Es sind nur die Verläufe während der Belichtungsphase dargestellt. Das bedeutet, dass die Pausenphasen „herausgeschnitten“ wurden. Es ist deutlich erkennbar, dass die Konzentration mit zunehmender Pausenzeit steiler abfällt. Ebenfalls fallen die Konzentrationen steiler als bei einer kontinuierlichen Belichtung (als Referenz lila dargestellt: modelliert anhand einer realen Messung). Der steilere Abklang lässt sich mit dem schwachen Zerfall der Aufheller während der Pause erklären, der mit der Pausenlänge zunimmt.

Wie in Abbildung 26 erkennbar, ist handelt es sich bei der Intervallbelichtung zwar auch um einen zweiphasigen Prozess, allerdings ist die erste Phase schon nach wenigen Intervallen abgeschlossen. Die zweite Phase klingt zudem stärker ab als die einer kontinuierlichen Belichtung. Ebenso zeigt sich, dass die Abklingraten mit der Pausenlänge zunehmen. Dies ist verständlich, da die Degradierung während der Pause mit der Pausenlänge zunimmt, die Darstellung in Abbildung 26 allerdings nur die kumulative Belichtungszeit betrachtet.

Ein besonders auffallender Effekt ist die sprunghafte Emissionszunahme mit dem Beginn eines Belichtungsintervalls. So ist die Emission am Beginn eines Belichtungsintervalls stets größer als zum Ende des vorherigen Intervalls (Abbildung 27). Die Ursache liegt, wie oben beschrieben, in der Rückwandlung von fotoinaktiven Cis-Stilbenen zu fotoaktiven Trans-Stilbenen während der Belichtungspause. In Abbildung 28 ist die Konzentrationszunahme zu Beginn eines Belichtungsintervalls gegen die kumulative Belichtungszeit für verschiedene Pausenzeiten dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die sprunghafte Konzentrationszunahme der Trans-Stilbene für größere Pausenzeiten geringer ist. Dies zeigt, dass die Verlustrate aller Aufheller mit der Pausenlänge zunimmt, wodurch die Zahl der zurückgewandelten Cis-Isomere geringer wird.

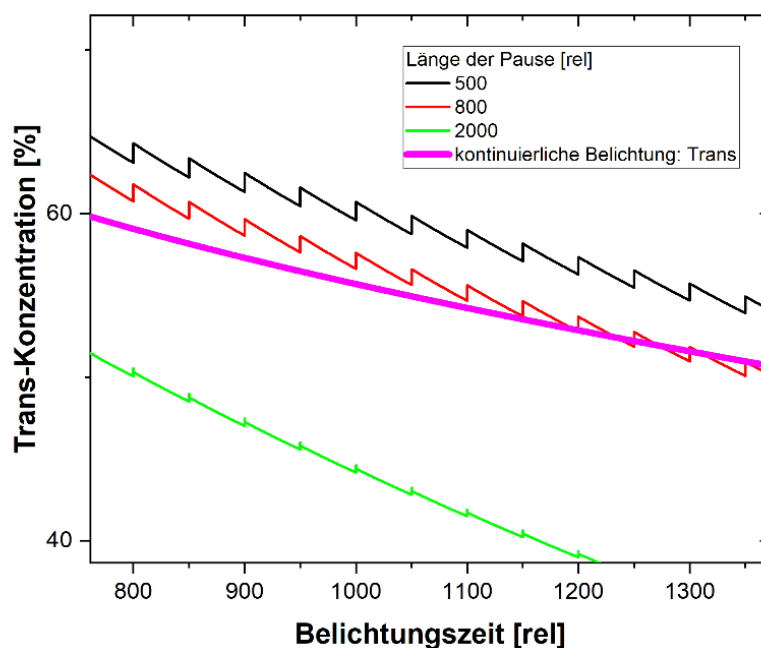


Abbildung 27: Einzelne Belichtungsintervalle

Es sind nur die Verläufe während der Belichtungsphase dargestellt. Das bedeutet, dass die Pausenphasen „herausgeschnitten“ wurden. Es ist deutlich erkennbar, dass die Konzentration mit zunehmender Pausenzeit steiler abfällt. Ebenfalls fallen die Konzentrationen steiler als bei einer kontinuierlichen Belichtung (als Referenz lila dargestellt: modelliert anhand einer realen Messung). Der steilere Abklang lässt sich mit dem schwachen Zerfall der Aufheller während der Pause erklären, der mit der Pausenlänge zunimmt. in vergrößerter Ansicht. Es lässt sich deutlich ein sprunghafter Anstieg der Trans-Konzentration erkennen (Beginn eines Intervalls), der dann im Laufe des Intervalls wieder abklingt. Dieser Effekt wird mit der Pausenlänge geringer. Die Zunahme der Trans-Konzentration geschieht während der Belichtungspause, die in dieser Auftragung nicht berücksichtigt wird und folglich einen sprunghaften Anstieg verursacht.

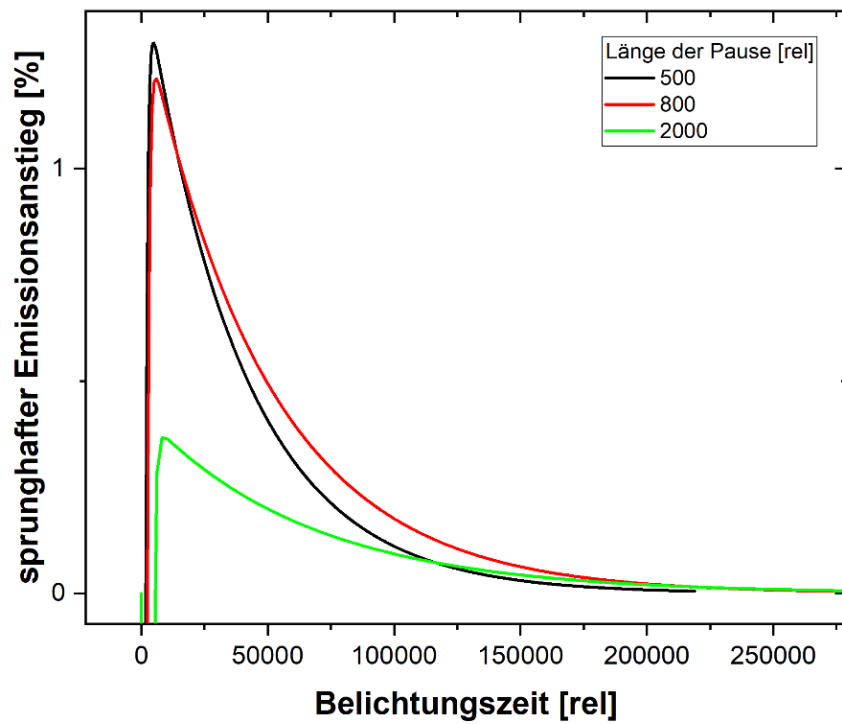


Abbildung 28: Verlauf der Größe der sprunghaften Intensitätszunahme der Trans-Konzentration zu Beginn eines Belichtungsintervalls

Während die sprunghafte Konzentrationszunahme am Anfang eines Belichtungsintervalls in den ersten Zyklen stark zunimmt, klingt sie mit weiteren Zyklen stetig ab. Dies bedeutet, dass der Effekt der allgemeinen Konzentrationsabnahme der Aufheller immer dominierender wird.

3.5 Untersuchung dynamischer Isomerisierungswahrscheinlichkeiten mittels iterativer Berechnung der Isomerkonzentrationen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Papierproben mit dem Licht einer Hochleistungs-LED belichtet. Bei der Überprüfung der Lichtquelle zeigte sich allerdings, dass die verwendete LED einem Leistungsverlust bis 15 % unterlag. In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluss dieser Störeffekt bewirken könnte. Dabei wird angenommen, dass sich die Isomerisierungswahrscheinlichkeiten bzgl. der Belichtungsintensität proportional verhalten und entsprechend ebenfalls während der Belichtung um 15 % fallen.

Es wird zur Beurteilung dieses Störfaktors davon ausgegangen, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ proportional mit der Intensität zunehmen:

$$k'_i(t) = I_{Led}(t) * \sigma_i \quad (3.5-1)$$
$$i \in \{1,2,3\}$$

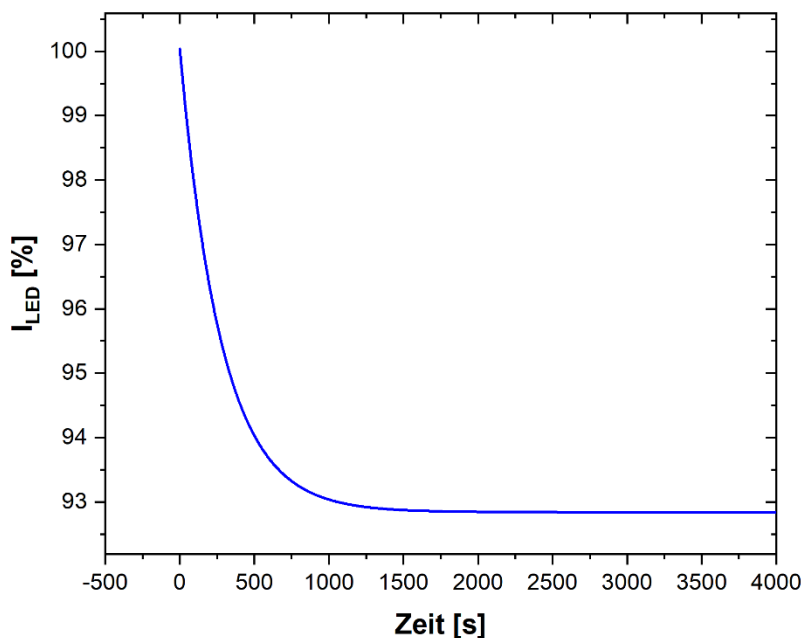


Abbildung 29: Modellierter relativer Intensitätsverlauf der LED, die Parameter wurden empirisch ermittelt

Der Verlauf, der empirisch mit einer Exponentialfunktion modelliert wurde, soll die Leistungsabnahme der LED-Belichtung darstellen.

Im Folgendem soll durch eine modifizierte numerische Simulation untersucht werden, wie sich das Ergebnis des mathematischen Modells ändert, wenn die LED-Intensität exponentiell abnimmt. In Abbildung 29 ist der exponentiell modellierte Intensitätsverlauf der Belichtung dargestellt, dessen Parameter empirisch ermittelt wurden.

Dabei wird die Intensitätsabnahme und damit die Übergangswahrscheinlichkeit $k'_i(t)$ durch die Funktion $\theta(t)$ beschrieben:

$$\begin{aligned} k'_i(t) &= I_{Led}(t) * \sigma_i * k_i = k_i * \theta(t) & (3.5-2) \\ \theta(t) &= 7.2 * \exp\left(\frac{-t}{277.8}\right) + 92.9 \end{aligned}$$

Im Gegensatz zur analytischen Lösung der in Kap. 3.1 beschriebenen Differentialgleichung wird bei der iterativen Methode der Verlauf der Konzentrationen c'_{Cis} , c'_{Trans} , $c'_{Produkt}$ durch folgende iterative Berechnung ermittelt:

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} c'_{Cis}(t + \Delta t) \\ c'_{Trans}(t + \Delta t) \\ c'_{Produkt}(t + \Delta t) \end{pmatrix} & (3.5-3) \\ &= \begin{pmatrix} -k_1 * \theta(t) & k_2 * \theta(t) & 0 \\ k_1 * \theta(t) & -(k_2 + k_3) * \theta(t) & 0 \\ 0 & k_3 * \theta(t) & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c'_{Trans}(t) \\ c'_{Cis}(t) \\ c'_{Produkt}(t) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Als Grundlage dieser in Abbildung 30 gezeigten Simulation wurden reale Messdaten herangezogen und mit passenden Parametern modelliert, wobei die schwarze Kurve die numerische Lösung der modellierten Differentialgleichungen darstellt. Mit der blauen Kurve wird das modifizierte numerische Modell dargestellt.

Mithilfe dieser vereinfachten Simulation lässt sich deutlich erkennen, dass bereits ab einer

Belichtungsdauer von 2000 s eine Abweichung aufgrund der Intensitätsabnahme der LED erkennbar ist. In Abbildung 31 ist die Differenz der beiden Verläufe dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der bei Belichtungsversuchen zu erwartende Fehler sehr gering ist.

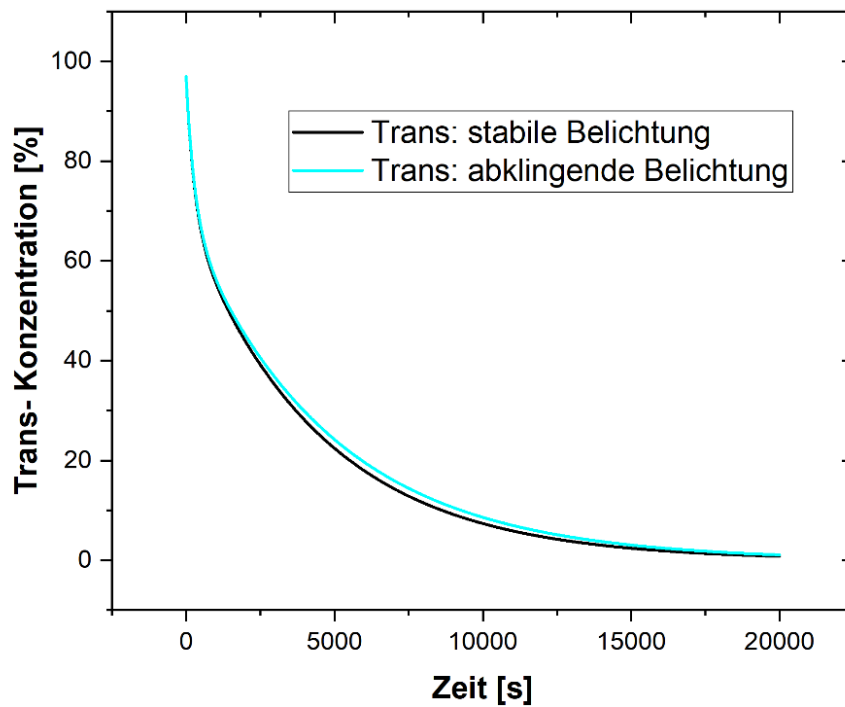


Abbildung 30: Simulierter Vergleich bei konstanter Belichtung und Belichtung mit fallender Intensität

Die schwarze Kurve gibt den simulierten Verlauf der Trans-Konzentration an, wobei die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ konstant sind. Bei der blauen Kurve wird eine Abnahme der Belichtungsintensität betrachtet, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeiten $k'_{1,2,3}$ proportional zur Belichtungsintensität fallen.

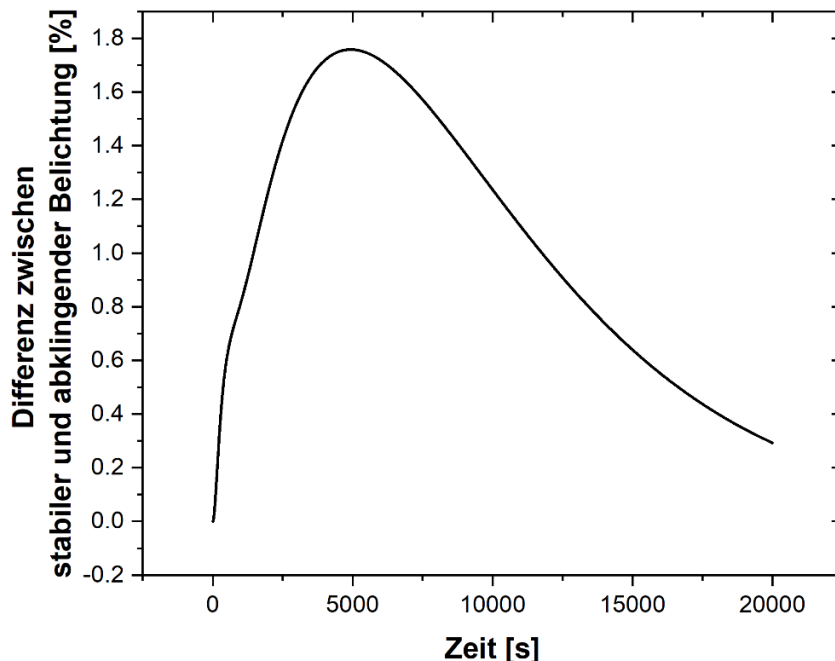


Abbildung 31: Abweichung der Trans-Konzentrationen, wenn statt einer stabilen eine abklingende Belichtungsquelle verwendet wird

Die Lichtquelle und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ nehmen innerhalb der ersten 1000 Sekunden exponentiell um 8 % ab. Es zeigt sich, dass der daraus resultierende Unterschied der Trans-Konzentration bei Experimenten vernachlässigbar ist.

3.6 Betrachtung eines alternativen Modells des Isomerisierungs- und Degradierungsprozesses

Während Gauglitz und Wong-Wah-Chung davon ausgehen, dass nur das Cis-Isomer zerfällt [Chu01, Gau85, Gau86, Sto87], wird von Kramer und Canonica [Kra96, Can97] ein alternatives Modell verwendet, bei dem auch das Trans-Isomer zerfallen kann. In diesem Kapitel wird untersucht, ob sich hieraus Unterschiede bzgl. des erwarteten Emissionsverlaufes ergeben.

Das alternative Modell soll im Folgenden betrachtet werden, wobei in Abbildung 32 das entsprechende modifizierte Übergangsschema dargestellt ist

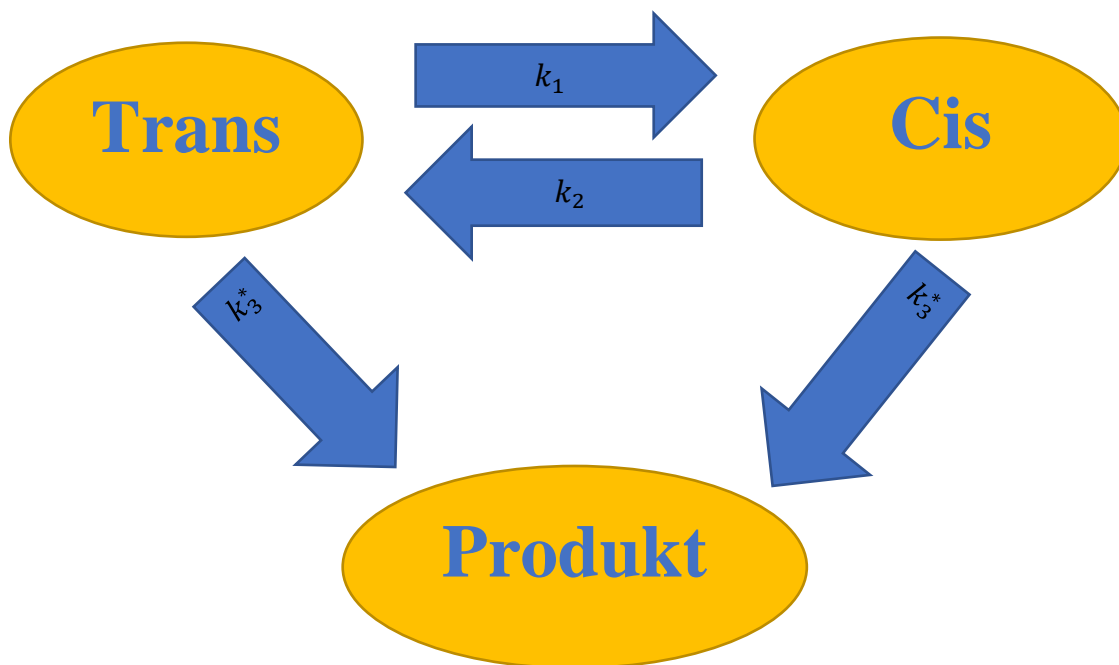


Abbildung 32: Alternatives Übergangsschema gemäß Canonica und Kramer

Stilben-Moleküle können mit den Wahrscheinlichkeiten k_1 und k_2 zwischen dem Cis- und dem Trans-Zustand transformieren. Vom Cis- und Trans-Zustand können sie mit der Wahrscheinlichkeit $k_3^* = \frac{k_3}{2}$ in ein Produkt-Molekül zerfallen (in Anlehnung an [Can97]).

Äquivalent zu Kap. 3.1 wird das System gekoppelter Differentialgleichungen aufgestellt [Law18, Kai, Bur12, Bur13]. Dabei wurde für das alternative Modell jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit k_3 halbiert, da sich diese sowohl auf den Zerfall des Trans- als auch des Cis-Isomers bezieht.:

$$k_3^* = \frac{k_3}{2} \quad (3.6-1)$$

$$\dot{c}_{Trans} = c_{Trans} * (-k_1 - k_3^*) + c_{Cis} * k_2 \quad (3.6-2)$$

$$\dot{c}_{Cis} = c_{Trans} * k_1 + c_{Cis} * (-k_2 - k_3^*)$$

$$\dot{c}_{Produkt} = c_{Trans} * k_3^* + c_{Cis} * k_3^*$$

Daraus ergibt sich die Übergangsmatrix:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -(k_1 + k_3^*) & k_2 & 0 \\ k_1 & -(k_2 + k_3^*) & 0 \\ k_3^* & k_3^* & 0 \end{pmatrix} \quad (3.6-3)$$

mit den Eigenwerten:

$$|(\mathbf{D} - \lambda_i \mathbf{E})| = [(-(k_1 + k_3^*) - \lambda_i) * (-(k_2 + k_3^*) - \lambda_i) * (-\lambda_i)] - [(-\lambda_i) * k_1 * k_2] = 0 \quad (3.6-4)$$

$$\lambda_3 = 0$$

$$\lambda_1 = -k_1 - k_2 - k_3^* \quad \lambda_2 = -k_3^*$$

Da $\lambda_3 = 0$ gilt, ergibt sich für dieses System ebenfalls eine zweifache Exponentialgleichung als Lösung [Law18, Kai, Bur12, Bur13]:

$$\begin{pmatrix} c_{Trans} \\ c_{Cis} \\ c_{Produkt} \end{pmatrix} = d_1 * \begin{pmatrix} u_{x1} \\ u_{y1} \\ u_{z1} \end{pmatrix} * e^{\lambda_1 t} + d_2 * \begin{pmatrix} u_{x2} \\ u_{y2} \\ u_{z2} \end{pmatrix} * e^{\lambda_2 t} + d_3 * \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.6-5)$$

In Abbildung 33 sind für passende Übergangswahrscheinlichkeiten die Lösungen des Tübinger Modells und des alternativen Modells zusammen aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Ähnlichkeit. Allerdings ist in dem alternativen Modell der Abklingkoeffizient λ_2 nur von der Übergangswahrscheinlichkeit k_3 abhängig.

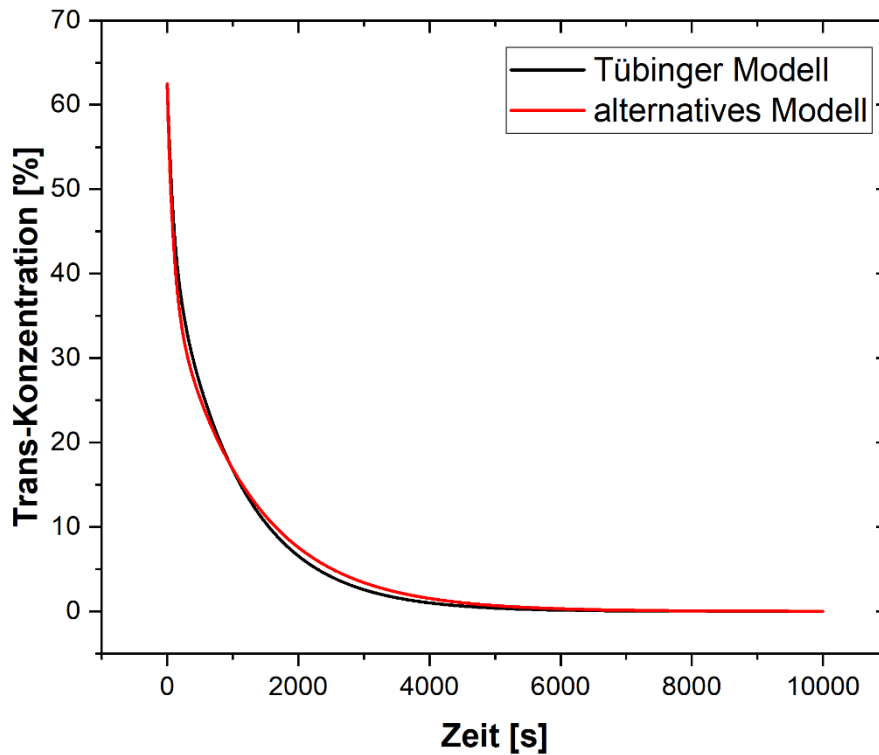


Abbildung 33: Vergleich der Trans-Konzentrationen für das Tübinger Modell und das alternative Modell

Im Gegensatz zum Tübinger Modell wird beim alternativen Modell auch ein Zerfall des Trans-Isomers betrachtet. Beide Verläufe zeigen die anfängliche Phase, während der die Trans-Konzentration stark abnimmt. Diese geht schließlich in die langfristige Phase über, bei der nur ein geringer Konzentrationszerfall auftritt. Obwohl die zugrunde liegenden Modelle sich sehr unterscheiden, zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung beider Verläufe.

Äquivalent zu den Berechnungen in Kap. 3.3 kann auch für das alternative Modell gezeigt werden, dass der Konzentrationsverlauf bei einer Auftragung gegen die Dosis von der Belichtungsintensität unabhängig ist, sofern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ bzgl. der Belichtungsintensität proportional verhalten.

3.7 Zusammenfassung der mathematischen Analysen

Durch analytische und iterative Untersuchungen (Kap. 3.1) konnten verschiedene Eigenschaften des Isomerisierungs- und Degradierungsverhaltens der Stilben-Isomere in Anlehnung an das von Prof. Gauglitz aufgestellte Tübinger Modell [Gau85, Gau86, Sto87] ermittelt werden.

Der Verlauf der Isomerkonzentrationen wird zu Beginn eines Belichtungsprozesses vom Angleichen der Trans- und Cis-Konzentration zu einem fotostationären Gleichgewicht dominiert. Mit Erreichen dieses Gleichgewichtes bleibt das Verhältnis $c_{\text{Trans}}/c_{\text{Cis}}$ nahezu konstant und ist nur von den Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2}$ abhängig. Somit ergibt sich für die Trans-Konzentration, die in einem Belichtungsexperiment die Emission der optischen Aufheller bestimmt, ein zweiphasiger Prozess. Die Verläufe der beiden Phasen, wobei der gesamte Verlauf durch eine doppelte Exponentialfunktion beschreibbar ist [Law18, Kai, Bur12, Bur13], sind durch die relativen Trans-Konzentrationen zu Beginn der Belichtung und im fotostationären Gleichgewicht bestimmt, wodurch eine Temperaturabhängigkeit anzunehmen ist (Kap. 3.2). Sofern ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Belichtungsintensität und den Übergangswahrscheinlichkeiten besteht, verhalten sich auch die Abklingkoeffizienten der doppelten Exponentialfunktion proportional zur Belichtungsintensität. Ebenfalls ist in diesem Fall eine Auftragung der Emission gegen die kumulative Lichtdosis von der Belichtungsintensität unabhängig (Kap. 3.3). Wird statt einer kontinuierlichen Belichtung eine Intervallbelichtung mit anschließenden Belichtungspausen geringerer Intensität gewählt, machen sich zwei signifikante Erscheinungen bemerkbar. Zum einen nimmt die Emission bei der Auftragung gegen die kumulative Belichtungszeit stärker ab, was mit einer Degradierung der optischen Aufheller während der Belichtungspause zu erklären ist. Zum anderen ist die Aufhelleremission zu Beginn eines Belichtungsintervalls stets größer als zum Endzeitpunkt des vorhergehenden Intervalls. Dieser Effekt lässt sich mit einer Rückwandlung der Cis-Isomere in die optisch aktiven Trans-Isomere während der Belichtungspause erklären (Kap. 3.4). Zum Schluss wurde durch iterative Simulation der Effekt betrachtet, dass bei einem Belichtungsexperiment die Belichtungsintensität versuchsbedingt abnimmt. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt im Rahmen der Messungenauigkeiten gering ist (Kap. 3.5). Ebenso wurde analytisch die Möglichkeit untersucht, dass entgegen dem Tübinger Modell auch das Trans-Isomer zerfällt. Die Lösung des zugrunde liegenden Systems gekoppelter Differentialgleichungen ergibt ebenfalls eine doppelte

Exponentialfunktion [Law18, Kai, Bur12, Bur13]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich das Tübinger Modell betrachtet, bei dem die Isomere „Trans“ und „Cis“ isomerisieren können, während das Cis-Isomer gleichzeitig degradiert (Kap. 3.6) [Gau85, Gau86, Sto87].

4 Experimenteller Teil

Nachdem mit dem Tübinger Modell Vorhersagen über das Konzentrationsverhalten optischer Aufheller getroffen wurden, soll die Anwendbarkeit dieses Modells für Aufheller in handelsüblichen grafischen Papieren unter hochintensiver UV-Bestrahlung untersucht werden. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Belichtungsapparaturen entwickelt, mit denen Papierproben mittels verschiedener hochintensiver UV-Strahlung belichtet und das Remissionslicht bzw. die Aufhellerdegradierung untersucht werden können. Dazu wurden Papiere verwendet, die aus dem Einzelhandel stammen, um den Bezug zur Verwendung von Papiermaterialien im Alltag zu wahren. Innerhalb eines Forschungsprojektes wurde allerdings immer die Papierprobe derselben Verkaufseinheit gewählt.

Im Forschungsprojekt „Eclipse“ werden temperierte Papierproben mittels hochintensiver LED-Strahlung belichtet und das Remissionslicht während der Belichtung zusammen mit der Proben temperatur vermessen. Dabei soll an einer Probe, die unter Raumtemperatur belichtet wird, die Anwendbarkeit des Tübinger Modells untersucht werden. Ebenso wird in diesem Projekt der Einfluss der Belichtungsintensität untersucht. Des Weiteren wird die Proben temperatur variiert und damit deren Einfluss auf den Verlauf der Remission erkundet.

Im Forschungsprojekt „Wire“ werden Versuche durchgeführt, die besonders zeitintensiv sind und daher eine automatisierte Versuchsführung mit Laufzeiten von mehreren Tagen benötigen. Dies sind Belichtungsexperimente mit vergleichsweise geringerer Intensität. Ebenso werden in diesem Projekt Versuche mit Intervallbelichtungen realisiert, die aufgrund der Belichtungs-pause ebenfalls über mehrere Tage laufen.

Im Forschungsbereich „Cyclops“ werden Papierproben mit einem zeilenweise geführten UV-Laser belichtet und anschließend spektrometrisch vermessen. In diesem Bereich wird der Einfluss der Laserparameter (Lasergeschwindigkeit, Laserintensität, Anzahl der Laseriterationen) untersucht.

4.1 Projekt „Eclipse“: Kurzzeitige Belichtung von Papierproben mit hochintensivem UV-Licht bei in-situ-Messung der Emission optischer Aufheller

Frühere Versuche [Gau85, Gau86, Sto87, Kra96, Can97, Rin84, Sum77, Mai64] untersuchten den Verlauf der OBA-Emission während einer UV-Bestrahlung für in Flüssigkeit gelöste Stilben-Moleküle. Mit diesen Messungen, die eine doppelte Exponentialfunktion als Intensitätsfunktion zeigten, konnte das in Kap. 3 dargestellte Modell der Aufhellerdegradierung experimentell belegt werden. Weitere Untersuchungen an Aufhellern, die in Flüssigkeiten gelöst wurden, zeigten einen hohen Einfluss der Proben temperatur auf die Übergangsprozesse und deren Wahrscheinlichkeiten. Nun stellt sich die Frage, ob und in welchem Maß diese Erkenntnisse auf die chemischen Prozessvorgänge der Aufhellerdegradierung bei der Bestrahlung von grafischen Papieren mit hochintensiver monochromatischer Strahlung übertragen werden können. Dazu wird eine LED-Lichtquelle verwendet, welche die höchste im Handel erhältliche Intensität aufweist.

4.1.1 Wesentliche Aspekte bzgl. der Konstanz und Homogenität der Belichtungsquelle sowie der Temperaturkonstanz der Papierprobe

Um die Emission der OBAs während einer Belichtung mit hochintensiver monochromatischer UV-Bestrahlung quantitativ vermessen zu können, müssen mehrere wesentliche Aspekte betrachtet werden. Für die Bestrahlung wird eine hochintensive monochromatische Lichtquelle benötigt, die eine sehr konstante Intensität besitzt. Eine weitere Anforderung an die Lichtquelle ist die homogene Intensitätsverteilung entlang der Belichtungsfläche. Denn im Gegensatz zur Belichtung von in Flüssigkeit gelösten Aufhellern sind die Aufheller bei der Belichtung von Papierproben ortsfest. Somit käme es im Falle einer inhomogenen Belichtung zu der Situation, dass sich die Emissionen von schwach belichteten Aufhellern mit denen von stark belichteten Aufhellern überlagern würden. Bei den in Flüssigkeit belichteten Stilbenen entfällt dieser Störeffekt, da alle Stilbene durch die thermische Bewegung sowohl in stark belichtete Bereiche als auch in schwach belichtete Bereiche gelangen würden und damit im Mittel eine homogene Belichtung erfahren würden. Ebenso muss die Lichtquelle über den Zeitraum der Versuchsdurchführung über eine konstante Intensität verfügen, wobei dieser Zeitraum bis 300 Minuten dauern

kann. Selbstredend muss die Lichtquelle bzgl. der Intensität variabel sein und über einen Computer gesteuert werden können.

Die Belichtungsfläche, im Folgendem auch „Lichtfleck“ genannt, muss auch nach einem Wechsel der Papierprobe hinsichtlich Größe, Homogenität und Intensität konstant bleiben.

Um die Intensität der Emission der OBAs messen zu können, ist eine spektral gefilterte Messung durchzuführen, die nur das Emissionsband der OBAs detektiert. Entsprechend darf das gestreute Anregungslicht spektral nicht im Bereich des Emissionslichtes liegen. Ebenso müssen die Messbedingungen derart beschaffen sein, dass ein Probenwechsel nicht die Messung des Emissionslichtes beeinflusst. Folglich hat der Abstand zwischen Lichtsensor und emittierender Probenfläche konstant zu bleiben.

Im Gegensatz zur Beleuchtung unter Tageslicht oder in temperaturstabilisierten Messkammern erhitzt sich das Papier bei der Belichtung mit hochintensiver Bestrahlung. Da dieser Effekt einen erheblichen Einfluss auf die Emission der OBA ausübt, muss die Probentemperatur mit einer hohen Abtastrate kontaktlos vermessen werden können. Um diesen Effekt genauer untersuchen zu können, soll die Probe zudem durch Luftströmung temperierbar sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings davon ausgegangen, dass nur die optischen Aufheller der Oberfläche zur Emission beitragen. Zudem werden Absorptionseffekte der Emissionsstrahlung durch die Papierfasern vernachlässigt.

4.1.2 Beschreibung des Versuchsaufbaus zur kurzzeitigen Belichtung von Papierproben

In Abbildung 34 ist der schematische Versuchsaufbau illustriert, auf dessen Elemente im Folgenden eingegangen wird.

Im Wesentlichen besteht der Versuchsaufbau aus einer fokussierten Hochleistungs-LED, die normal auf eine kleine Papierprobe leuchtet. In einem Winkel von ca. 45° bzgl. der Normalen wird das Emissionslicht der Probe mit einem gefiltertem Fotosensor vermessen. Unter dem gleichen Winkel wird der Lichtfleck mit einer Mikroskopkamera observiert. Zur Temperierung dient ein auf die Probe gerichteter Luftstrom, der mittels eines Heizdrahtes erwärmt werden kann. Dabei darf der im Luftstrom liegende Heizdraht nicht in der Nähe der Papierprobe liegen, da er die Probe sonst durch direkte Wärmestrahlung erhitzen würde.

In diesem Fall fände nach dem Ausschalten der Heizvorrichtung eine weitere Wärmeeinwirkung auf die Probe statt, was die Temperierung erschweren würde. Zur Temperaturmessung

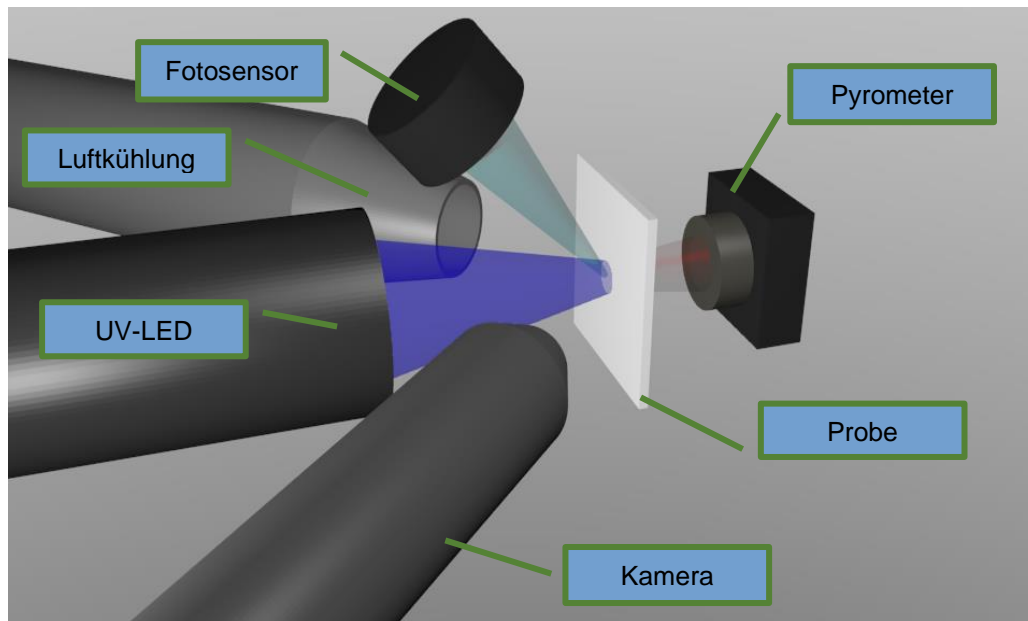


Abbildung 34: Schematischer Aufbau der LED-Belichtungsanlage

Die fokussierte Hochleistungs-LED beleuchtet die Papierprobe (blauer Lichtkegel), während das Emissionslicht durch den Fotosensor eingefangen wird (türkisfarbener Lichtkegel). Gleichzeitig wird die Proben­temperatur mittels eines Pyrometers kontaktlos gemessen und der Vorgang mit einer Mikroskopkamera beobachtet. Zur Temperierung der Probe dient ein Luftstrom, der durch einen Heizdraht erhitzt werden kann. Einige Elemente sind zur Verbesserung der Übersicht nicht dargestellt. So ist vor der Probe eine Blende montiert, damit das Streulicht der LED keine Aufheller außerhalb der Belichtungsfläche aktiviert. Ebenso sind der Fotosensor und die Kamera mit Filtern ausgestattet, damit das Streulicht der LED nicht detektiert wird. Schließlich wurde die LED mit einem mechanischen Shutter versehen, um den Effekt des anfänglichen Intensitätsverlustes zu minimieren.

der Probe dient ein Pyrometer, das direkt an der Probenrückseite anliegt. Somit werden Fremdstrahlungen, die die Temperaturmessungen stören, verhindert.

In Abbildung 35 wird der reale Versuchsaufbau gezeigt. Die Papierprobe kann in Form eines Streifens innerhalb des Probenhaltermoduls an einer Blende entlanggezogen werden. Im Gehäuse der Papierstreifenführung ist auch das Pyrometer direkt hinter der Blende verbaut, sodass die Papierprobe auf dem Pyrometermodul aufliegt. Die Blende mit einem Durchmesser von 3 mm ist notwendig, um das Streulicht der LED von der Papierprobe abzublenken. Andernfalls würde das Streulicht ebenfalls Aufheller aktivieren, deren Emission das Messsignal überlagern würde. Aus den gleichen Gründen ist auch die Blende selbst und alle Montageelemente aus schwarzen Materialien konstruiert. Ebenfalls muss bei jedem Versuch einer Messserie die Blende an derselben Position innerhalb des Lichtflecks liegen, damit die gleichen Belichtungsverhältnisse vorliegen. Das Probenhaltermodul selbst ist an einer schwarzen Konstruktion aus

Kunststoff-Technikbaublöcken der Firma „Lego Technic“ befestigt. Dieser Aufbau erlaubt es, mit der für die Experimentierserien geforderten Präzision das Probenhaltermodul mit anderen Messsensoren (Lichtsensoren zur Vermessung des Lichtfleckes) auszutauschen. Die LED ist mittels Mikrometerschrauben translatorisch in alle Raumachsen justierbar, um den Lichtfleck genau auf die Blende positionieren zu können. Währenddessen sind Kamera, Fotosensor und Lüftungsrohr mit normalen Stativbauten befestigt.

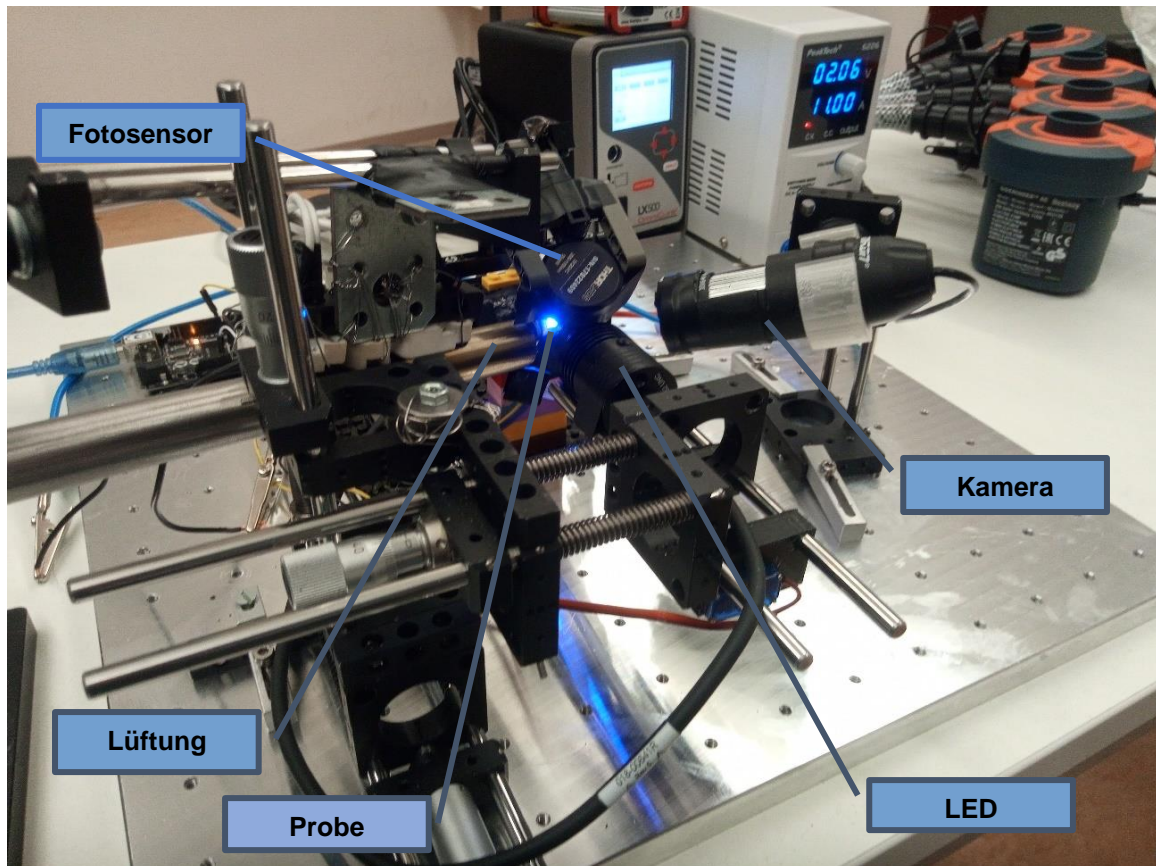


Abbildung 35: Versuchsaufbau „Eclipse“

Um die Papierprobe wurden mehrere Sensoren und Aktoren auf einer Rasterplatte montiert. Die Hochleistungs-LED kann mittels Mikrometerschrauben in alle Raumrichtungen justiert werden, der Fotosensor und die Lüftung sind zur besseren Probenentnahme flexibel gelagert. Die Kamera und der Temperatursensor sind festmontiert.

4.1.3 Beschreibung und Verifizierung der einzelnen Komponente des Versuchsaufbaus

Im Folgenden soll genauer auf die Komponente der Belichtungsanlage eingegangen werden. Während der Lichtsensor werksseitig kalibriert ist, ist die LED für kurzzeitige Einsätze konzipiert und muss für lange Belichtungszeiten überprüft werden. Genauso ist die Homogenität der

fokussierten LED zu überprüfen. Des Weiteren ist die verwendete Kamera bzgl. der Lichtempfindlichkeit zu untersuchen.

4.1.3.1 Fotosensor

Zur Vermessung der Emissionsintensität der optischen Aufheller muss das Emissionslicht im Bereich 430–450 nm vermessen werden können. Gleichzeitig streut die Papierprobe auch das Anregungslicht in der Wellenlänge 365 nm. Zur Messung des gesamten absoluten Spektrums kam das Messgerät „UVPad E“ der Firma „Opsytec“ zum Einsatz [Ops]. Allerdings liegt der minimale Empfindlichkeitsbereich mit $I_{min} > 2 \text{ mW/cm}^2$ über dem Anwendungsbereich der Emission der optischen Aufheller, wodurch eine Messung nur bei fokussierter Belichtung, allerdings nicht bei der weiter unten beschriebenen homogenen Belichtung möglich ist. Damit konnte aber ermittelt werden, dass bei einer Belichtung mit $\lambda_{Led} = 365 \text{ nm}$ das gestreute Anregungslicht ca. 10-mal höher ist als das emittierte Licht der optischen Aufheller. Ebenso konnte mit dem zeitlichen Verlauf des Remissionsspektrums gezeigt werden, dass das gestreute Anregungslicht zunahm, während das Emissionslicht der optischen Aufheller abnahm. Dies belegt, dass die Papierprobe mit zunehmender Belichtungszeit weniger Anregungslicht absorbieren und gleichzeitig weniger Licht im Spektralbereich der optischen Aufheller emittieren kann. Folglich ist dies ein Beleg für die Degradierung der optischen Aufheller.

Um eine niedrigere Emissionsintensität messen zu können, wurde der Fotosensor „S120VC“ in Verbindung mit dem Steuergerät „PM100USB“ der Firma „Thorlabs“ verwendet (Abbildung 36) [Pow].



Abbildung 36: Fotosensor „S120VC“ mit Steuergerät „PM100USB“ der Firma „Thorlabs“

Die Anwendung der Sensoreinheit ist nur in Verbindung mit einem PC möglich, über den das Steuergerät betrieben wird. An das Steuergerät sind verschiedene Fotosensoren anschließbar. Der Empfindlichkeitsbereich des verwendeten Sensors „S120VC“ liegt bei 50 nW bis 50 mW mit einer spektralen Bandbreite von 200–1100 nm [Pow].

Dieser besitzt einen Empfindlichkeitsbereich ab $I_{min} = 7 \text{ mW/cm}^2$ und ist somit um mehrere Größenordnungen empfindlicher als das „UVPad E“. Jedoch ist dieser Sensor zwar auf einzelne Wellenlängen kalibrierbar, detektiert jedoch das gesamte Spektrum, sodass Licht anderer Wellenlänge das Messergebnis verfälschen würde.

In Abbildung 37 ist die Signalantwortfunktion $\varepsilon(\lambda)$ des Sensors dargestellt. Um nun das Emissionslicht der optischen Aufheller zu detektieren, muss der Sensor mit einem geeigneten optischen Bandpassfilter versehen werden. Zu diesem Zweck wurde vor dem Sensor der Filter „FB440-10“ der Firma „Thorlabs“ montiert, dessen Transmissionsspektrum $\tau(\lambda)$ in Abbildung 38 dargestellt ist [Ban].

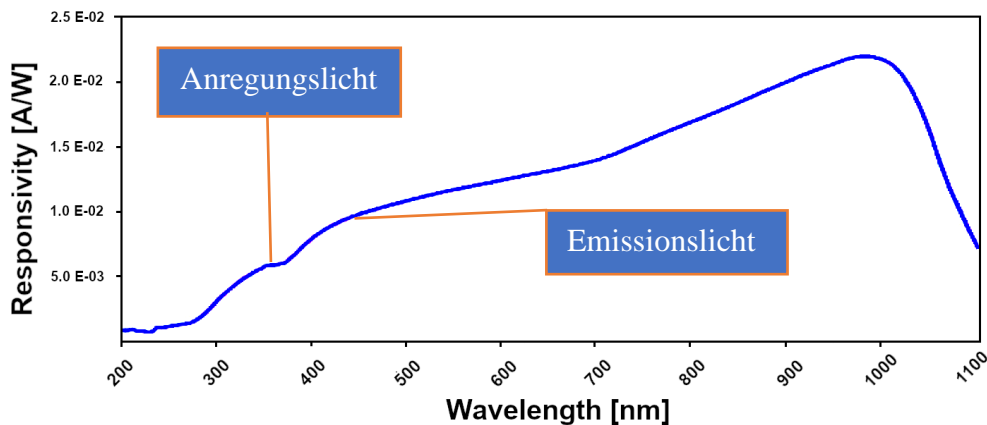


Abbildung 37: Spektrale Empfindlichkeit des Fotosensors

Der Fotosensor „SI20VC“ besitzt ein spektrales Empfindlichkeitsverhalten von 200–1100 nm. [Pow] Hierbei ist die Empfindlichkeit für die Emissionsstrahlung der optischen Aufheller (440 nm) und für das Anregungslicht (365 nm) von besonderem Interesse. Es zeigt sich, dass die Empfindlichkeit für das Emissionslicht ungefähr doppelt so hoch ist wie die für das Anregungslicht. Folglich muss zur quantitativen Vermessung der Emission optischer Aufheller ein Filter verwendet werden, der das Streulicht der Anregungsstrahlung absorbiert [Pow].

Folglich kann das Empfindlichkeitsverhältnis der Sensoreinheit, bestehend aus Sensor und Filter, aus der Empfindlichkeit für die Wellenlänge der Emissionsstrahlung optischer Aufheller und der Empfindlichkeit für die Wellenlänge der gestreuten Anregungsstrahlung berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 \frac{\text{Empfindlichkeit}_{\text{Emission}}}{\text{Empfindlichkeit}_{\text{Streustrahlung}}} &= \frac{\varepsilon(440 \text{ nm}) * \tau(440 \text{ nm})}{\varepsilon(365 \text{ nm}) * \tau(365 \text{ nm})} & (4.1-1) \\
 &= \frac{9 * 10^{-3} * 53\%}{6 * 10^{-3} * 5,8 * 10^{-5}\%} \approx 1,4 * 10^6
 \end{aligned}$$

Damit das von der Probe gestreute Streulicht der LED die Messung der OBA-Emission nennenswert ($>5\%$) beeinflussen kann, müsste es um den Faktor 100.000 intensiver sein. Die oben erwähnten Messungen mit dem Spektralradiometer „UVPad E“ zeigten allerdings, dass das Streulicht weit unter dieser Grenze liegt. Das Gleiche gilt für andere Störlichter (z. B. die Raumbeleuchtung).

Im Gegensatz zum Spektralradiometer „UVPad E“ verfügt der Fotosensor „S120VC“ mit $\tau = 300 \text{ Sample/s}$ über eine über mehrere Dekaden höhere Abtastrate [Pow].

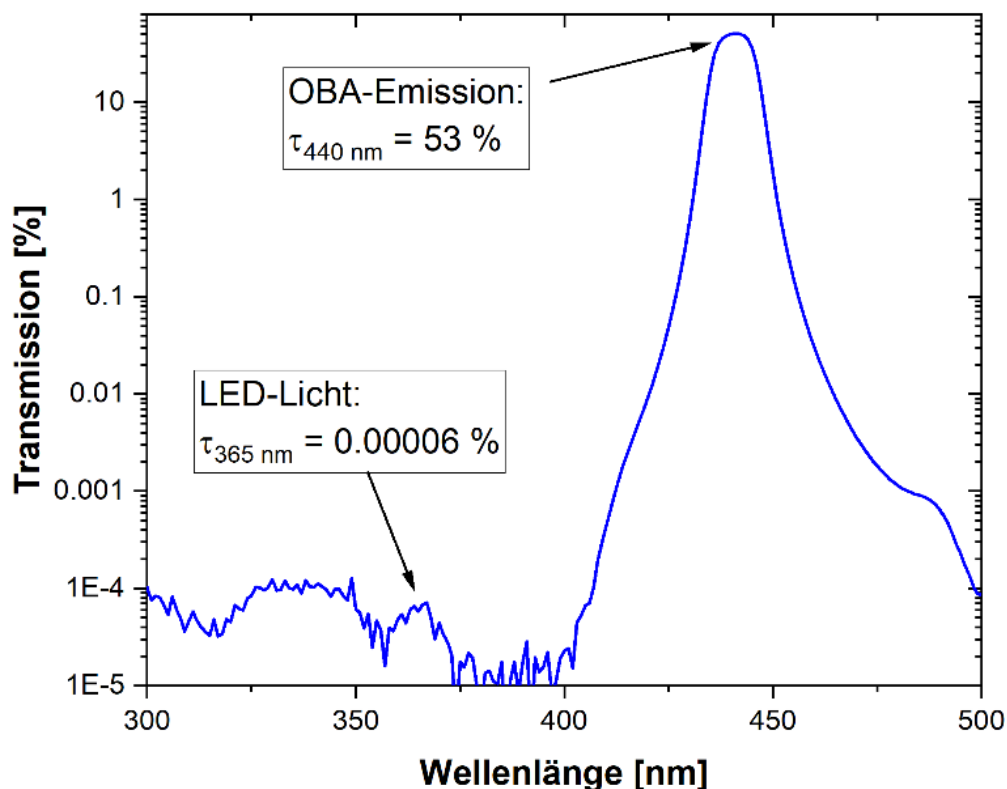


Abbildung 38: Transmissionsspektrum des Filters „FB440-10“ der Firma „Thorlabs“

Im Wellenlängenbereich von 365 nm (Strahlung der LED) transmittieren nur 0.000058 % des Lichtes, während das Emissionslicht der Aufheller (440 nm) zu 50.3 % transmittieren kann. Somit kann der dahinterliegende Fotosensor das Emissionslicht der optischen Aufheller detektieren, während das Störlicht der LED vernachlässigbar ist [Ban].

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass der gefilterte Fotosensor „S120VC“ geeignet ist, um das Emissionslicht optischer Aufheller während der Bestrahlung mit UV-Strahlung zu detektieren. Dabei reichen die Sensibilität und die Abtastrate zur analytischen Messung des zeitlichen Verlaufes der Emissionsstrahlung optischer Aufheller aus, und das gestreute Anregungslicht kann in ausreichendem Maße spektral gefiltert werden.

4.1.3.2 Hochleistungs-LED

Bei der verwendeten LED handelt es sich um das Belichtungssystem „OmniCure LX500“ der Firma „Excellitas“ [Omn]. An das Steuergerät (Abbildung 39), das mittels virtueller serieller Schnittstelle gesteuert werden kann, lassen sich vier einzelne LED-Köpfe anschließen. Laut Herstellerangaben erreichen die temperaturkontrollierten LEDs eine Stabilität von $\pm 5\%$ bei einer maximalen Intensität von $I_{max} = 14 \text{ W/cm}^2$ (365 nm-Kopf). Die Intensität lässt sich im Bereich 5–100 % frei einstellen [Hea]. Abbildung 40 zeigt für den in dieser Arbeit verwendeten 365 nm-Kopf das vom Hersteller angegebene Intensitätsquerprofil. Gemäß den Anforderungen der „Verordnung zum Schutz der Beschäftigten vor Gefährdungen durch künstliche optische Strahlung“ (OStRV) [BdJ] wurden essentielle Sicherheitsmaßnahmen durchgeführt. Es wurde von dem Autor dieser Arbeit eine entsprechende Gefährdungsbeurteilung erstellt und die auf den*die Benutzer*in einwirkende Streustrahlung fachkundig gemessen. Darauf basierend wurden entsprechende Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt.

Das Emissionsspektrum (Abbildung 41) wurde mit dem Messgerät „UVPad E“ der Firma „Opsytec“ gemessen und zeigt eine monochromatische Strahlung der Wellenlänge $\lambda_{Led} = 365 \text{ nm}$ mit einer Halbwertsbreite von 5 nm.



Abbildung 39: Steuergerät der Hochleistungs-LED

Neben der manuellen Bedienung kann die LED auch über einen Computeranschluss angesteuert werden [Omn].

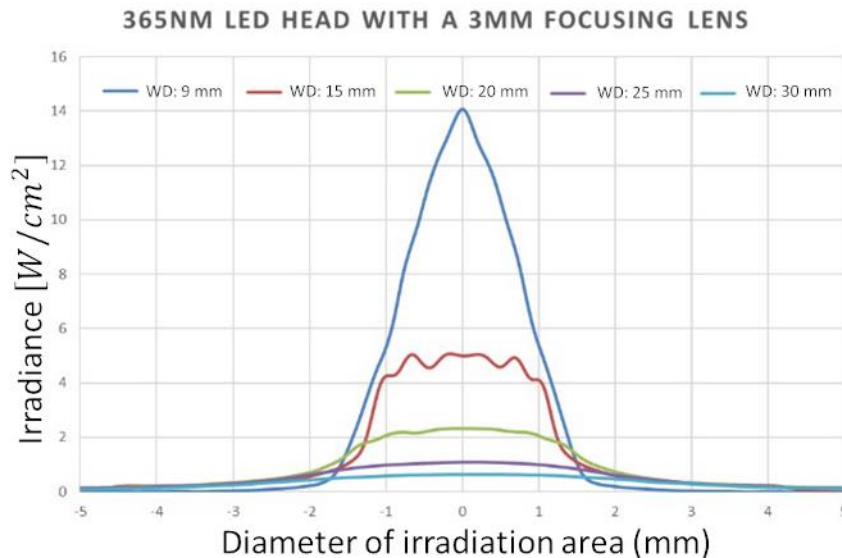


Abbildung 40: Querprofil des LED-Lichtes unter verschiedenen Entfernungen

In verschiedenen Abständen wurde die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Abstandes von der Strahlmitte gemessen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Fokuspunkt der Optik bei $f = 9 \text{ mm}$ liegt, wo die LED ihre höchste Flächenleistung erreicht. Diese hohe Leistung würde zwar ein sehr schnelles Abklingen der Aufheller bewirken, allerdings wäre selbst eine kleine Belichtungsfläche (Durchmesser 3 mm) enorm inhomogen belichtet. Erst bei Abständen, die größer als 20 mm sind, lässt sich eine für die Experimente ausreichende Homogenität erzielen, was natürlich mit einer enormen Einbuße der Belichtungsintensität einhergeht [Hae].

Da das Belichtungssystem für industrielle Kurzzeit-Anwendungen, wie das Härten von UV-Kleber, konzipiert wurde, müssen die Angaben für längere Belichtungszeiten ($t > 30 \text{ min}$) überprüft werden. Zu diesem Zweck wurde die Intensität der 365 nm -LED unter den Versuchsbedingungen der Probenbelichtung (Abstand: $d = 23 \text{ mm}$, Blende: $A = 3 * 3 \text{ mm}^2$) mit dem Fotometer „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ [Pow] vermessen. Wie in Abbildung 42 zu erkennen ist, fällt die Intensität der LED innerhalb der ersten 30 Minuten um ca. 12% ab. Dies liegt vermutlich an der Erwärmung der Diode, deren Effekt von der Steuerelektronik nicht mehr kompensiert werden kann.

Da die Anfangsphase der Experimente von großer Bedeutung ist, wurde vor der LED ein mechanischer Shutter montiert, der eine „Aufwärmphase“ der LED ohne Beeinflussung der Papierprobe ermöglicht. Die langfristige Intensitätsabnahme der LED wurde jedoch nicht korrigiert und in der Fehlerbeurteilung berücksichtigt. In der Betrachtung des chemischen Modells

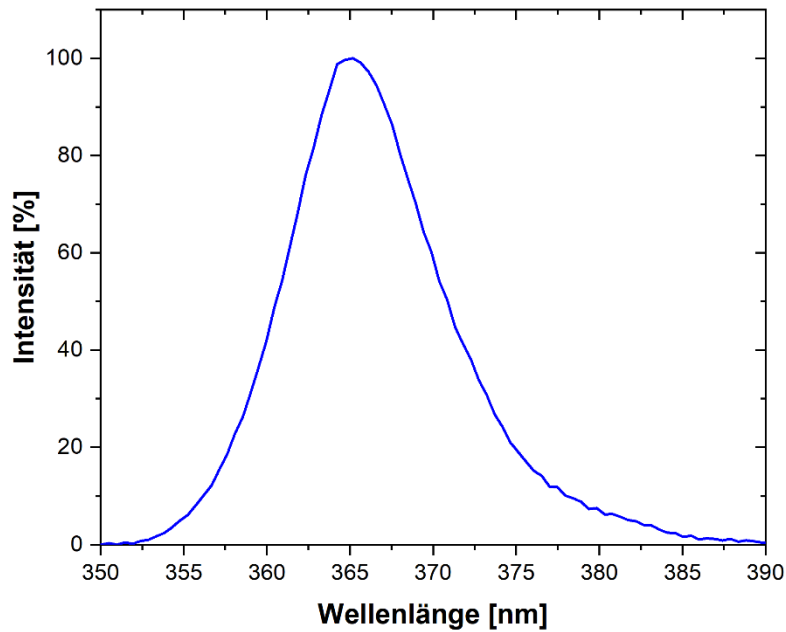


Abbildung 41: Emissionsspektrum der UV-LED

Die LED zeigt ein monochromatisches Spektrum mit einer Halbwertsbreite $FWDH = 5 \text{ nm}$ und einer Peakwellenlänge $\lambda_{\text{peak}} = 65 \text{ nm}$. Damit lassen sich die optischen Aufheller gut anregen, während das Anregungslicht nicht das Emissionslicht der optischen Aufheller überlagert.

in Kap. 3 wird diese Intensitätsabnahme zum Zweck einer Fehlerabschätzung mit einem System betrachtet, bei dem die Isomerisierungswahrscheinlichkeiten während der Belichtung fallen.

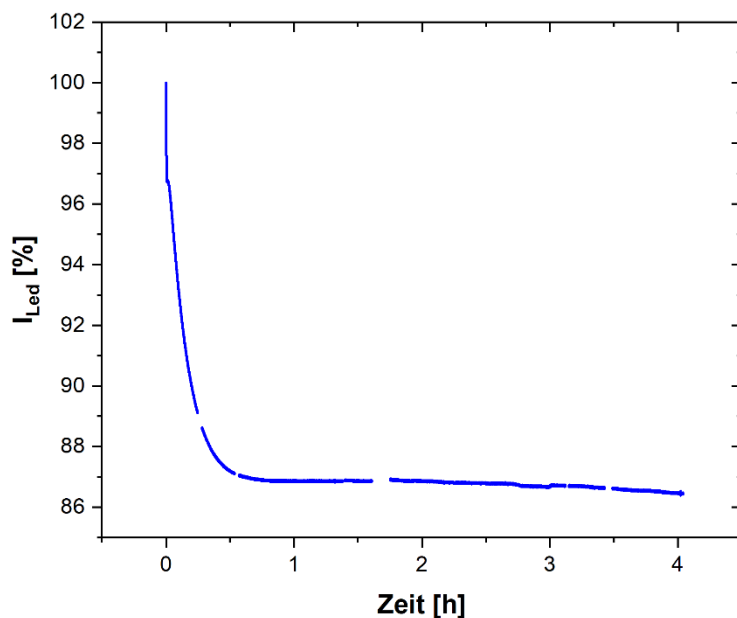


Abbildung 42: Zeitlicher Intensitätsverlauf der LED

Es zeigt sich deutlich, dass die LED innerhalb der ersten 30 Minuten einen Leistungsverlust von ca. 12 % besitzt, danach bleiben die Leistungsschwankungen unterhalb von 1 %. Damit bewegt diese sich im Toleranzbereich, der in Kap. 3.5 untersucht wurde, und lässt sich für die Belichtungsversuche verwenden.

Da viele Experimente dieser Arbeit die Abhängigkeit der Emission optischer Aufheller von der Intensität der LED-Strahlung untersuchen sollen, muss die Intensität der LED bzgl. der eingestellten Leistung untersucht werden. Dafür wurden die LED auf verschiedene Intensitäten eingestellt und die Strahlung mit dem oben vorgestellten Fotosensor gemessen (Abbildung 43). Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei der gemessenen Intensität um die Leistung der LED auf der Position der Papierprobe hinter der Blende handelt. Mit den Maßen der Blende ($A = 0.3 \text{ cm} * 0.3 \text{ cm}$) kann folglich die Belichtungsintensität berechnet werden.

Diese in Abbildung 43 dargestellte Messung zeigt, dass die Intensitätszunahme nicht linear verläuft, stattdessen entstehen bei höheren Intensitätseinstellungen nur noch geringere Intensitätszunahmen. Aus diesen Messdaten lässt sich empirisch folgende Korrekturfunktion ableiten (mit $P_{\text{Einstellung}}$ ist die eingestellte relative Leistung [%] gemeint):

$$I_{\text{LED}}(P_{\text{Einstellung}}) = -1256 * e^{\frac{P_{\text{Einstellung}}}{118\%}} + 1235 \text{ mW} \quad (4.1-2)$$

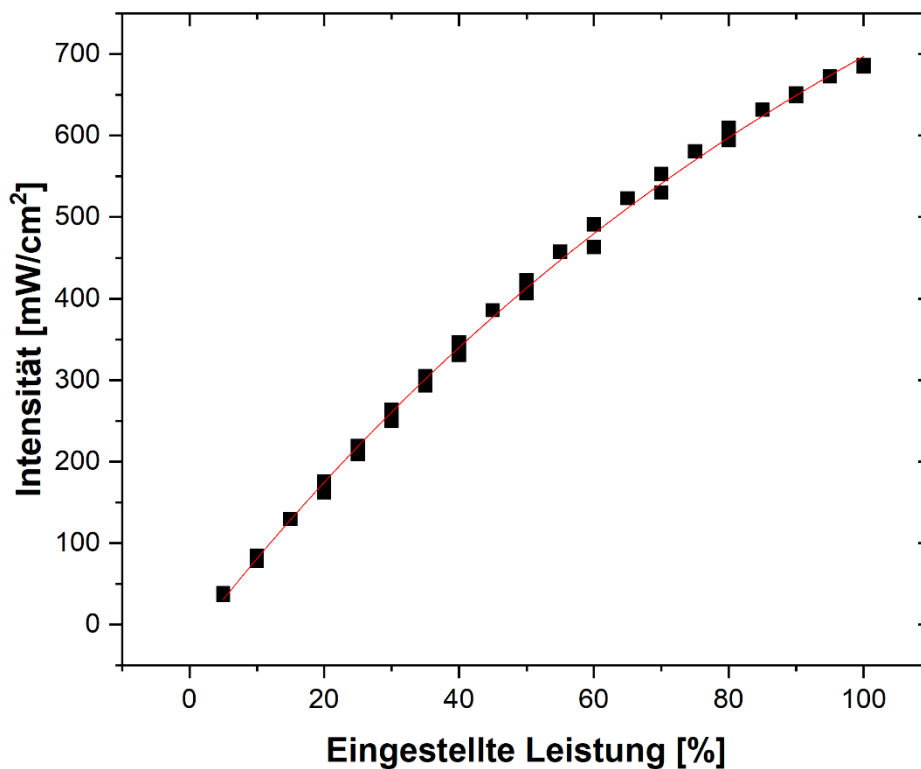


Abbildung 43: Linearität der LED

Die LED wurde auf verschiedene relative Leistungen eingestellt und die Lichtleistung an der Probenposition hinter der Blende vermessen. Somit lässt sich in Abhängigkeit der eingestellten Pulsweitenmodulation und unter der Kenntnis der Blendenfläche die optische Flächenleistung, mit der die LED die Probe belichtet, ermitteln. Es zeigt sich, dass die Messergebnisse von einem proportionalen Zusammenhang abweichen, weshalb die Messung nach empirischer Grundlage mit einer Exponentialfunktion gefittet wurde.

Ein weiterer für die Belichtungsexperimente wichtiger Aspekt ist die Homogenität der Belichtungsfläche. Da eine stärkere Belichtungsintensität eine schnellere Degradierungsrate der optischen Aufheller vermuten lässt, würde eine inhomogene Belichtung eine Überlagerung verschiedener Degradierungsraten verursachen. Daher sollte die Belichtungsfläche, also die Fläche der Blende, möglichst homogen sein. Um dies beurteilen zu können, wurde mit einem Kamerachip („M5Stack PSRAM Kameramodul mit ESP32 WROVER [OV2640]“) die Belichtungsfläche für verschiedene Abstände aufgenommen [M5C].

Wie in Abbildung 44 zu erkennen ist, zeigt sich für $d_{Fokus} = 9\text{ mm}$ eine Fokussierung mit maximaler Inhomogenität. Beim Abstand $d = 17\text{ mm}$ ist eine Projektion des LED-Chips zu erkennen. Eine weitere Entfernung bzgl. der LED-Linse bewirkt eine Unschärfe dieser Projektion und begünstigt damit die Homogenität. Ab einem Abstand von $d = 23\text{ mm}$ zeigt sich eine große, homogene Fläche höherer Intensität, die von einem geringeren Saum niedriger Intensität umgeben ist. Diese Situation stellt die optimale Belichtungsbedingung dar. Der Saum wird zwar

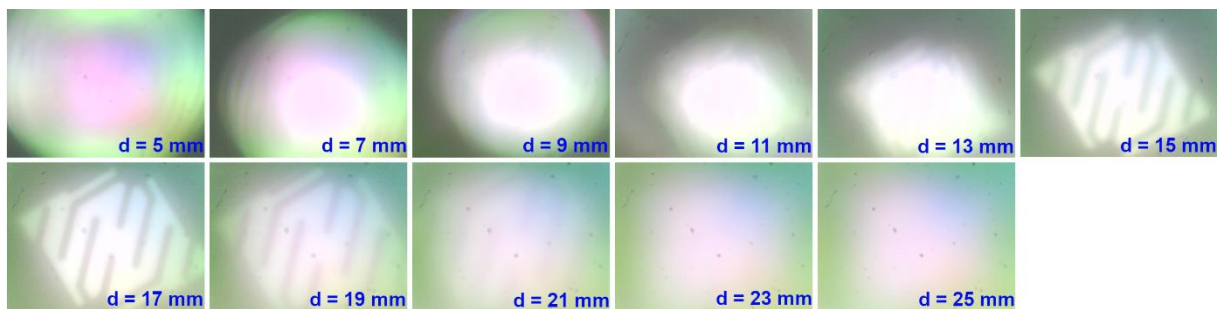


Abbildung 44: Intensitätsprofil der LED, gemessen mit einem CCD Chip [M5S] in verschiedenen Abständen

Beim Abstand $d_{Fokus} = 9\text{ mm}$ zeigt sich deutlich die Fokussierung der LED, die mit einer maximalen Inhomogenität einhergeht. Beim Abstand von $d = 17\text{ mm}$ lässt sich die Projektion des LED-Chips erkennen. Eine weitere Defokussierung erhöht die Homogenität der Belichtungsfläche, verringert aber deutlich die Intensität. Für die Belichtungsversuche wurde ein Abstand von $d = 23\text{ mm}$ verwendet, hier ergibt sich ein guter Kompromiss zwischen Homogenität und Intensität.

auch Aufheller deaktivieren, allerdings lässt sich dieser Störeffekt aufgrund der wesentlich geringeren Intensität vernachlässigen. Gleichzeitig ist die Abbildung des LED-Chips genügend defokussiert, um eine Inhomogenität im Bereich der höheren Intensität zu reduzieren. Diese Ergebnisse decken sich mit den Intensitätsquerprofilen aus Abbildung 40. Mittels einer Blende, deren Fläche größer als der Bereich hoher Intensität ist, sollen die Papierproben belichtet werden.

4.1.3.3 Mikroskopkamera

Zur Observierung der Belichtungsfläche wurde diese mit einer USB-Mikroskopkamera beobachtet. Dabei handelte es sich um das Modell „DM-200“ der Firma „Semikon“ (Abbildung 45) [DM2]. Da die Kamera für die visuelle Observierung und zur Untersuchung der Homogenität der Belichtungsfläche eingesetzt werden sollte, wurde sie bzgl. der Empfindlicheitseigenschaften für das Emissionslicht der optischen Aufheller untersucht.



Abbildung 45: Mikroskopkamera der Firma „Semikon“ [DM2]

Die Kamera wurde mit zwei linearen Polarisationsfiltern versehen, da das Emissionslicht der optischen Aufheller diese sonst übersteuerte. Ebenso wurde so eine Filterung des gestreuten Anregungslichtes erzielt.

Um das Empfindlichkeitsverhalten der Kamera gegenüber der Emissionsstrahlung der optischen Aufheller beurteilen zu können, wurde diese gemäß folgender Methodik kalibriert. Es wurde eine luftgekühlte Papierprobe bei verschiedenen Intensitäten für wenige Sekunden belichtet, sodass der Zerfallsprozess der Aufheller sehr gering blieb. Dabei ist bei diesem Experiment nur das Verhältnis der mit dem Fotosensor gemessenen Emissionsintensität zu den im Video ausgelesenen und über eine kleine Fläche gemittelten Pixelwerten von Interesse. In Abbildung 46 sind beispielhafte Einzelbilder der Videoaufnahme für verschiedene Belichtungsintensitäten dargestellt. Durch eine weiße Kontur wurde der Bereich markiert, in dem die Pixelwerte gemittelt wurden.

2

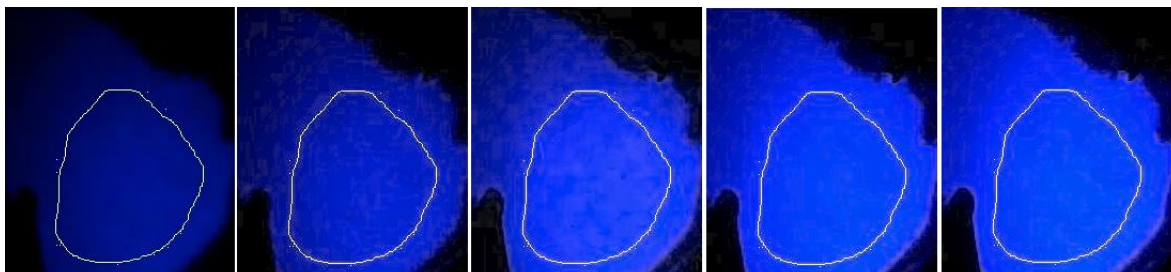


Abbildung 46: Kameraaufnahme bei verschiedenen LED-Intensitäten

Die Kontur zeigt die auszuwertende Fläche an. Diese Fläche befindet sich in einem weitgehend homogenen Bereich der Belichtung. Der mittlere Pixelwert wird schließlich zum Vergleich der Kamera-Empfindlichkeit mit dem Messwert des Fotosensors verwendet.

² Die Bilder sind auf der beigelegten DVD im Verzeichnis /Messdaten/2021 0601_V4 verfügbar

Um den visuellen Eindruck des heller werdenden Lichtflecks analytisch betrachten zu können, wurde das aus dem Video exportierte Bild zunächst in ein Graustufenbild konvertiert. Anschließend wurden die einzelnen Pixelwerte über den im Bild markierten Bereich gemittelt. Dieser gemittelte Pixelwert wird im Folgendem als Helligkeitssignal der Kamera verstanden. In Abbildung 47 ist dieses Helligkeitssignal in Abhängigkeit der vom Fotosensor gemessenen relativen OBA-Intensität relativ dargestellt.

Es sind deutlich zwei lineare Verläufe erkennbar, die mangels der Kenntnisse über Aufbau und Signalverarbeitung der Kamera nicht weiter erläuternbar sind. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird allerdings von einem proportionalen Zusammenhang zwischen dem Pixelwert und der Lichtintensität ausgegangen.

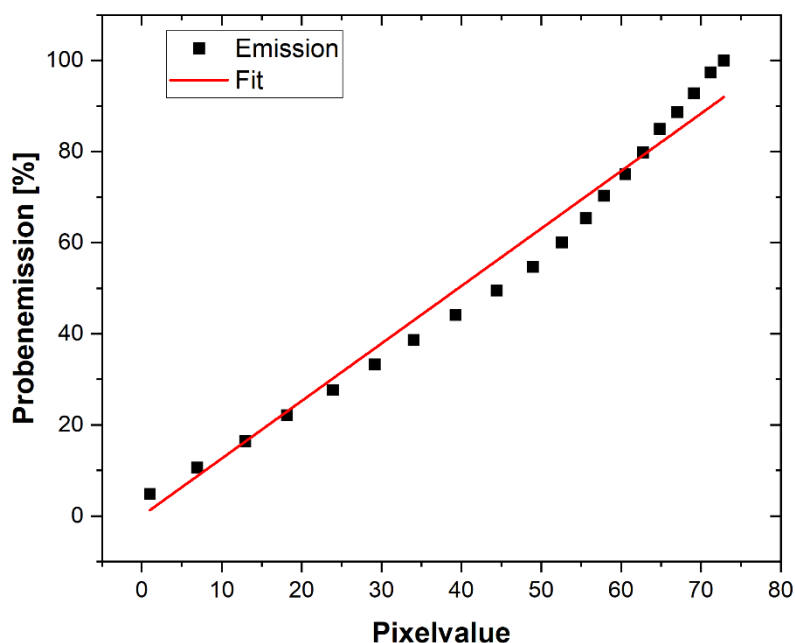


Abbildung 47: Korrekturfunktion der Mikroskopkamera

Die Kamera zeigt in zwei Phasen ein gutes lineares Verhalten in Abhängigkeit der Belichtungsstärke. Hierbei ist zu beachten, dass interne Einstellungen, wie Weißabgleich etc., nicht kontrolliert werden konnten. Trotzdem lässt sich die Kamera für grobe Messungen verwenden. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird von einem proportionalen Zusammenhang zwischen Pixelwert und Intensität der optischen Aufheller ausgegangen.

Ein weiterer Aspekt bei der Betrachtung der partiellen Helligkeitsmessung mittels der Kamera sind die verwendeten Filter. Auf der einen Seite sind diese Filter notwendig, da die Kamera von der Emission der Aufheller übersteuert werden würde, auf der anderen Seite verhindern diese Filter die Detektion schwacher Intensitäten. Ein Austauschen der Filter während der Belichtung ist nicht möglich, da geringfügige Bewegungen zu schwerwiegenden Depositionierungen des

Bildes führen würden. Entsprechend wurden auf die jeweilige Messung angepasste Transmissionsfilter derart gewählt, dass die Kamera zu Beginn der Messung nicht übersteuert wurde, während die Intensität zum Ende der Messung zur Detektion zu gering war.

Die im Rahmen der Experimente dieser Arbeit verwendete Mikroskopkamera lässt sich nach einer Untersuchung der Linearität für visuellen Untersuchungen wissenschaftlich verwenden, um tendenzielle Erkenntnisse bzgl. der relativen orts aufgelösten Intensitätsverteilung zu gewinnen.

4.1.3.4 Temperatursensor

Zur Messung der Temperatur diente der Strahlungstemperatursensor „MLX90614“ (Abbildung 48), der über einen Temperaturbereich von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer Genauigkeit von $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ verfügt [MLX]. Dieser wurde mit dem ESP32-Mikrokontroller „M5Stack“ [M5S] unter einer Abtastrate von 5 Hz ausgelesen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass der Sensor auch die Störstrahlung des Probenhalters empfängt. Vor allem bei Versuchen, bei denen die Probe stark erhitzt wird, führt dieser Effekt zu einer sehr trägen Temperaturmessung.



Abbildung 48: IR-Temperatur-sensor [MLX]

4.1.3.5 Software zur Messdatenakquise

Während der Fotosensor nur mit der von der Herstellerfirma „Thorlabs“ bereitgestellten Software ausgelesen werden kann [Pow], wurden die Signale des Temperatursensors und der Mikroskopkamera mit einem Python-Script [Pyt] ausgelesen. In diesem wurde die Kamera als Videoquelle und der „M5Stack“ über eine virtuelle Schnittstelle eingebunden. Ebenso konnte mithilfe dieses Programmes der Shutter gesteuert werden. Um eine Synchronisierung zu den Messdaten des Fotosensors erstellen zu können, wurden die Temperaturmessdaten mit der Systemzeit in einer Textdatei protokolliert. Ebenso wurde neben den Messdaten des Temperatursensors auch die Systemzeit sowie vom Experimentator erstellte Kommentare in das aufgezeichnete Videobild der Mikroskopkamera eingebettet (Abbildung 49).

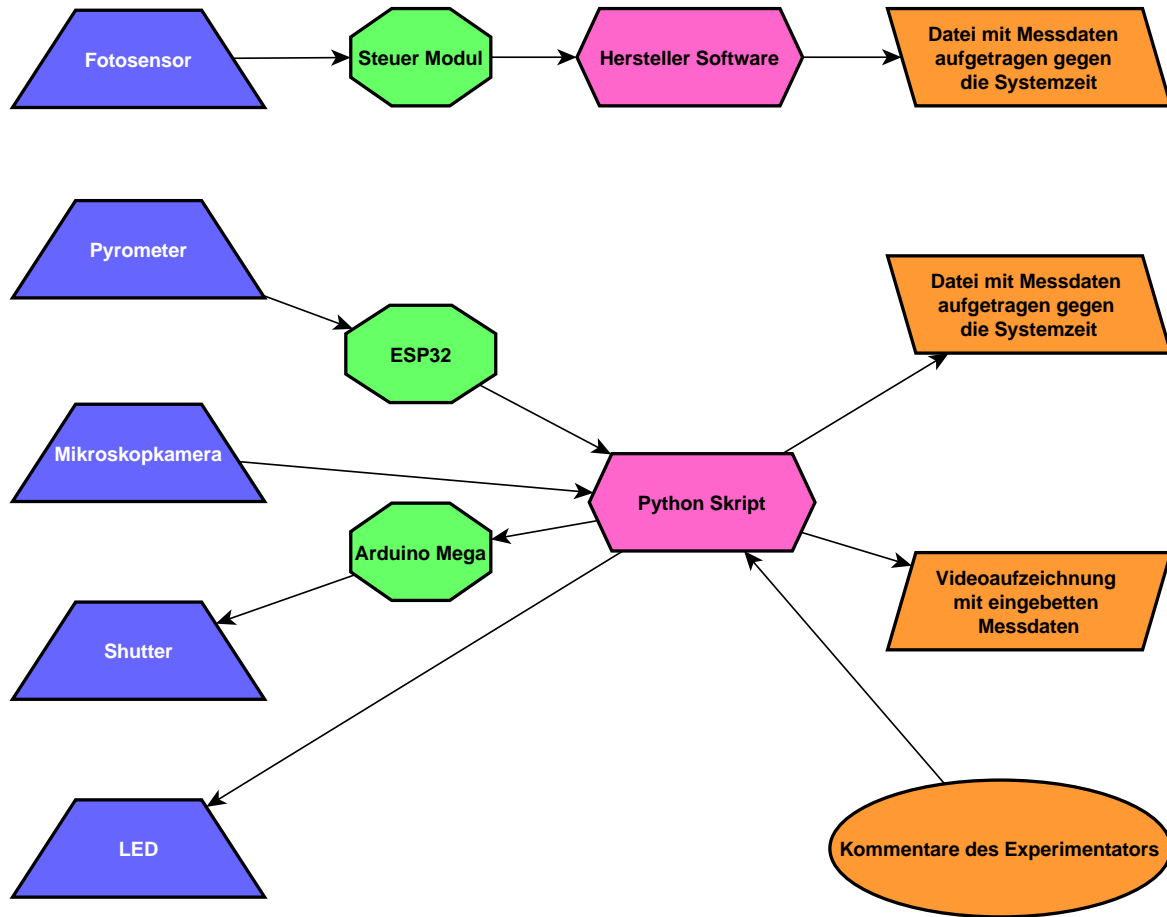


Abbildung 49: Mess- und Steuerdatenfluss

Das Pyrometer wird mit einem ESP32-Mikrokontroller und der Shutter mit einem Arduino-Mega-Mikrokontroller angesteuert. Beide Kontroller sowie die LED-Einheit kommunizieren über virtuelle serielle Schnittstellen mit dem Python-Skript. Die Mikroskopkamera ist direkt am Computer angeschlossen und wird vom Python-Skript angesteuert, wobei Messdaten und Systemzeit in das Videobild eingefügt werden. Ebenfalls können vom Experimentator bzw. der Experimentatorin in das laufende Videobild über eine grafische Oberfläche Kommentare eingebettet werden. Über diese Oberfläche ist auch der Shutter steuerbar. Neben der Videoaufnahme der Mikroskopkamera generiert das Python-Skript eine Datei, in der die Messdaten und die Systemzeit aufgelistet werden. Von der Herstellersoftware des Fotosensors werden ebenfalls Dateien erstellt, in denen die Messdaten und die Systemzeit aufgelistet sind. In weiteren Python-Skripten können die Messdaten des Fotosensors und des Temperatursensors mittels der Systemzeit synchronisiert und ausgewertet werden.

Papierproben

Die Papierproben wurden aus dem Papier „Kuvertpapier extraweiß“ der Firma „DREWSEN SPEZIALPAPIERE“ hergestellt [Dre], das in der Oberfläche mit dem optischen Aufheller „Leucophor MT liquid“ der Firma „Archroma“ versehen ist. Dieser harnstofffreie Aufheller ist in der REACH-Datenbank registriert. Der modifizierte tetrasulfonierte Aufheller wurde für die Oberflächenanwendung in der Leimpresse entwickelt [Arc].

4.1.4 Untersuchung der Emissionsintensität optischer Aufheller in Papierproben in Abhängigkeit der Probentemperatur

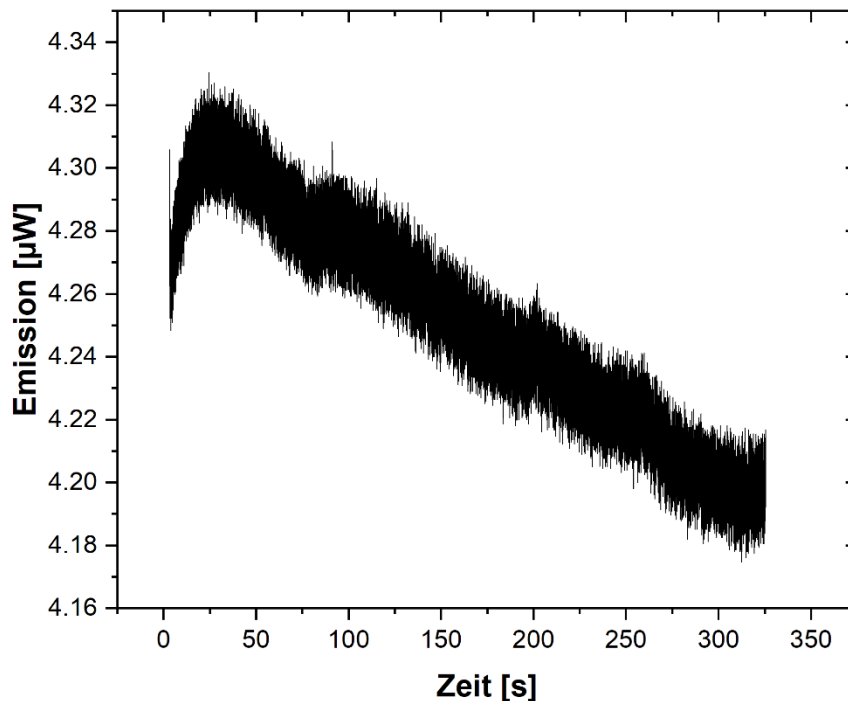


Abbildung 50: Beispielhafte Emissionsmessung zur Ermittlung der temperaturabhängigen Aufhelleremission

Wie bei allen Experimenten zeigt sich zunächst ein kurzer Anstieg, der dann in ein Abklingen übergeht. Ob es sich hierbei um den Typ II des Deaktivierungsprozesses (vgl. Kap. 3.2) oder einen anderen Effekt handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

Dass die Funktionsprinzipien der Aufhelleremission einen starken Temperatureinfluss haben, wurde mehrfach untersucht. So zeigte z. B. Canonica und Kramer, dass im fotostationären Gleichgewicht das Verhältnis $\rho_k = k_1/k_2$ temperaturabhängig ist [Kra96, Can97]. Diese Aspekte geben Anhaltspunkte für eine temperaturabhängige Emissionsstärke. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit durch empirische Untersuchung der Zusammenhang zwischen der Probentemperatur und der Emissionsstärke erforscht werden. Allerdings sollen nur die statischen Effekte analytisch betrachtet werden, also die anfängliche maximale Emissionsstärke der Aufheller in Abhängigkeit einer konstanten Temperatur. Diese Untersuchung spiegelt die Anwender*innen-Frage wider, wie hell die Aufheller in einem grafischen Papier emittieren, wenn dieses wenige Minuten allerdings unter hoher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Die dynamischen Effekte, also die Abhängigkeit der Abklingrate von der Temperatur, soll in den Hauptexperimenten dieser Arbeit tendenziell untersucht werden. Zwecks dieser Untersuchung

wurde die mit der Belüftungsvorrichtung temperierte Papierprobe mit einer Intensität von 5 % belichtet. Die niedrige Intensität verursacht zwar ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund der geringen OBA-Emission, bewirkt jedoch eine sehr geringe Emissionsabnahme. Zudem würde die Papierprobe bei höheren Belichtungsintensitäten zusätzlich erhitzt, was die Messung der Temperatur erschweren würde. In Abbildung 50 ist beispielhaft die Emissionsmessung einer Probe dargestellt, die auf 25 °C temperiert wurde. Beim Verlauf der Messdaten des Fotosensors, mit dem das Emissionslicht der Papierprobe detektiert wurde, fällt deutlich ein lokales Maximum zu Beginn der Messung auf. Das bedeutet, dass die gesamte Aufhelleremission zunächst zunimmt, bevor sie dann schließlich abklingt. Dieser Effekt kann im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Diese Messung wurde für verschiedene Proben Temperaturen durchgeführt. Als gemessene Probenemission, die in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden soll, wurde die jeweilige maximale Emission gewählt. In Abbildung 51 ist diese relativ gegen die zu diesem Zeitpunkt herrschende Proben temperatur aufgetragen. Es zeigt sich eine fallende Emissionsintensität bei steigender Proben temperatur. Durch Kontrollmessungen, bei denen die erhitzte Papierprobe

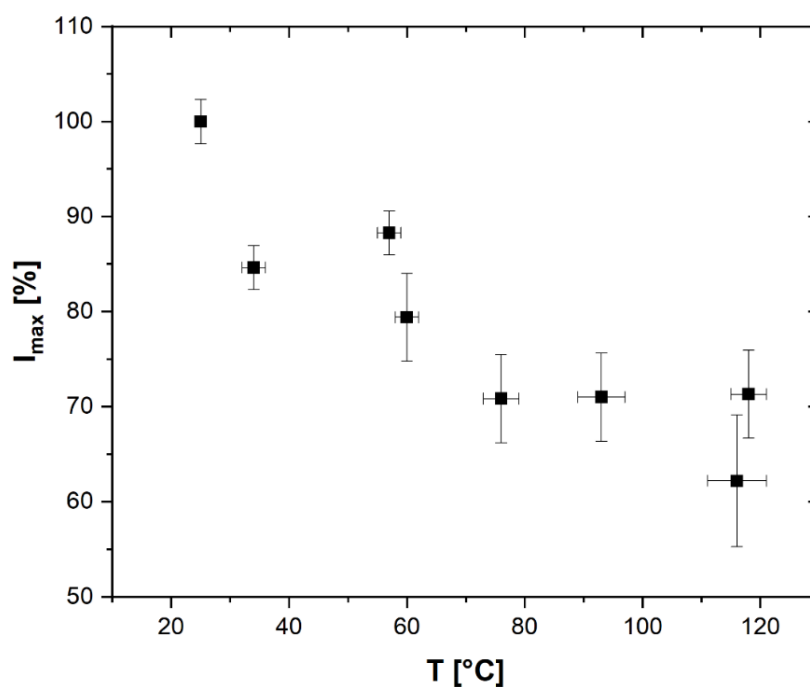


Abbildung 51: Abhängigkeit der maximalen Aufhelleremission von der Proben temperatur

Es zeigt sich deutlich eine Abnahme der Emission mit steigender Proben temperatur. So fällt die Emissionsstärke bei 120 °C auf ca. 60 % der Emissionsstärke, die unter einer Proben temperatur von ca. 20 °C ermittelt wurde. Weitere Experimente zeigten, dass dieser Effekt reversibel ist. Eine Ursache konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Der lineare Fit ist empirisch ermittelt.

nach einem Kühlvorgang erneut belichtet wurde, konnte die Reversibilität der Emissionsabnahme bestätigt werden. Im Rahmen der typischen Arbeitstemperaturen von grafischen Papieren zeigt sich, dass der Emissionsverlust bei unter 10 % liegt und damit vernachlässigbar ist. Ebenfalls ist es im Rahmen dieser Arbeit ausreichend, die Papierproben während der Belichtung in einem Temperaturbereich von $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu temperieren.

4.1.5 Versuchsserie „Iceman“: Belichtung von Papierproben bei gleichzeitiger Kühlung

Nachdem das Tübinger Modell mathematisch untersucht wurde, soll experimentell ermittelt werden, ob sich dieses auch auf die Aufhellerdegradierungen auf Paperoberflächen anwenden lässt. Dazu wird der Versuchsaufbau „Eclipse“ verwendet, wobei die Papierprobe während der Belichtung kontinuierlich mit einem Gebläse gekühlt wird. So sollen thermische Effekte verhindert werden. Während die Proben temperatur mit dem kontaktlosen Thermometer beobachtet wird, kann die Emission der OBAs mit dem gefilterten Fotosensor vermessen werden. Wie in Kap. 2.2 dargelegt, wird davon ausgegangen, dass die Emission nur von den Trans-Stilbenen stammen kann [Can97] und sich deren Intensität entsprechend proportional zur Konzentration verhält.

4.1.5.1 Messdaten des Fotosensors

In Abbildung 52 ist das Messsignal des Fotosensors dargestellt. Es lässt sich deutlich ein starker Zerfall zu Beginn der Messung erkennen, der nach ca. 20 Minuten in einen langsameren Zerfall übergeht. In Kap. 4.2.5 wird mit einer äquivalenten Messvorrichtung die Reproduzierbarkeit dieses Verlaufes bestätigt. Dabei ist erkennbar, dass die Aufhelleremission nach einem Zeitraum von zwei Stunden auf eine Helligkeit von unter 20 % gefallen ist. Um diesen Zerfall mit bisherigen Alterungskammern erreichen zu können, werden mehrere Stunden bis Tage benötigt. Während dieses Messergebnis gut zu den Vorhersagen nach dem Tübinger Modell [Gau85, Gau86, Sto87] passt, müssen zur Bestätigung des Modells mehrere alternative Erklärungsansätze, die den gleichen Signalverlauf zur Folge hätten, ausgeschlossen werden.

In Abbildung 53 ist der nach dem Tübinger Modell ermittelte Fit der Funktion:

$$I_{Fit}(t) = A * e^{-\lambda_1 * t} + B * e^{-\lambda_2 * t} \quad (4.1-3)$$

in die Summandenfunktionen:

$$I_{Fit,anfänglich}(t) = A * e^{-\lambda_1 * t} \quad (4.1-4)$$

$$I_{Fit,langfristig}(t) = B * e^{-\lambda_2 * t}$$

$$I_{Offset}(t) = C$$

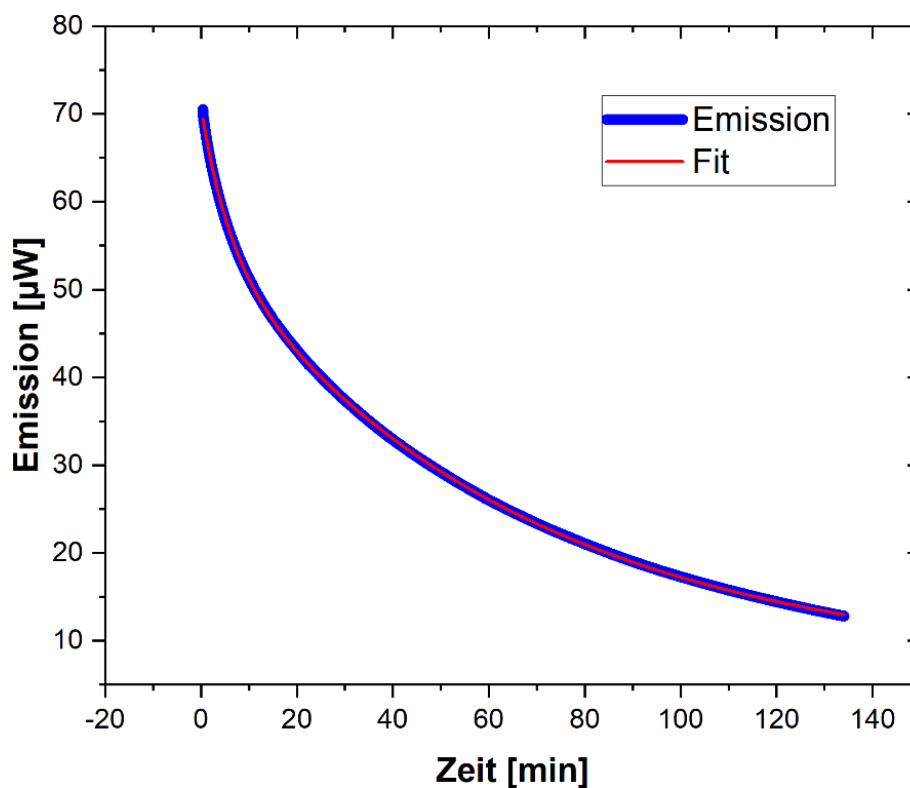


Abbildung 52: Verlauf der Aufhelleremission, die mit dem Fotosensor vermessen wurde

Es zeigt sich deutlich die Übereinstimmung mit einer doppelten Exponentialfunktion gemäß dem Tübinger Modell.

zerlegt und relativ dargestellt. Um nun andere Erklärungsansätze für den anfänglichen rapiden Zerfall untersuchen zu können, müssen intensitätsverändernde Faktoren betrachtet werden, die dem zeitlichen Verlauf der anfänglichen Teilfunktion entsprechen. Dies bedeutet, dass derartige Faktoren eine Einflusszeit von ca. 15–20 Minuten besitzen und anschließend vernachlässigbar sein müssen. Innerhalb dieser Zeit müssen sie die Aufhelleremission um ca. 30 % verringern.

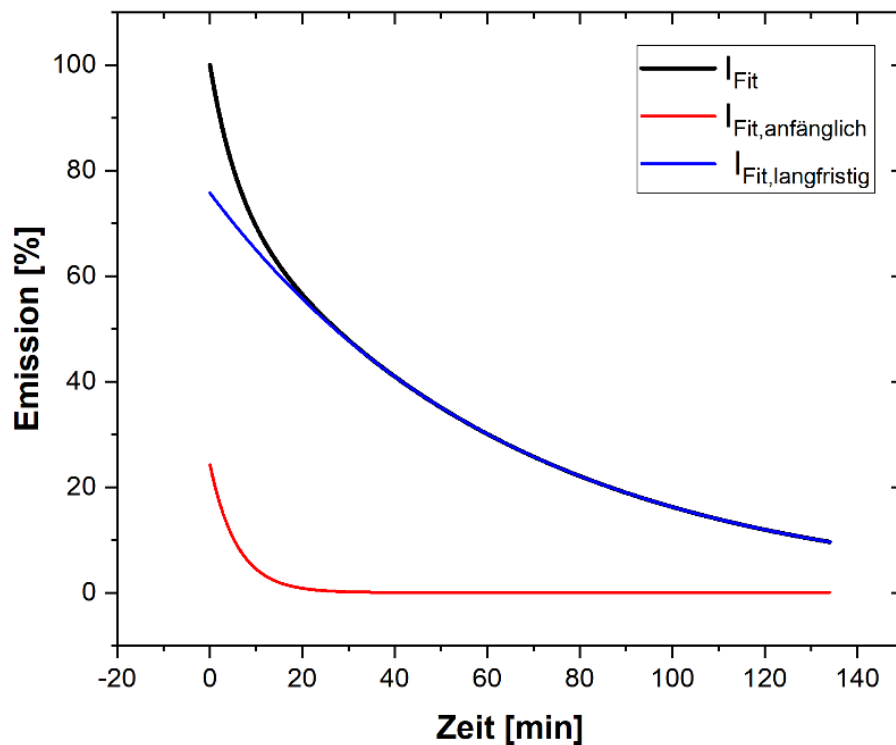


Abbildung 53: Messdaten zusammen mit anfänglichem (rot) und langfristigem Fitsummanden (blau)

Hierbei zeigt sich, wie die Messdaten in zwei Phasen aufgeteilt werden können. In der anfänglichen Phase wird der Verlauf durch den steilen Abklingkoeffizienten (rote Kurve) bestimmt, während dessen Einfluss in der langfristigen Phase vernachlässigbar ist

4.1.5.2 Wahl des Zeitpunkts des Versuchsbeginns und Bezugspunkt der relativen Messung

Der Fotosensor misst die absolute eingefangene Lichtintensität im Spektralbereich des Emissionsbandes der optischen Aufheller. Dabei wurde aber bei der Auswertung auf eine Bewertung der Absolutwerte verzichtet. Bei vielen Untersuchungen wird allerdings die Belichtungsintensität variiert, was naturgemäß auch eine dazu relative Änderung der Aufhelleremission bewirkt. Um nun die Ergebnisse verschiedener Belichtungsintensitäten miteinander vergleichen zu können, muss immer die Aufhelleremission relativ zur LED-Belichtung betrachtet werden. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die Abnahme der Aufhelleremission relativ zur maximalen Aufhelleremission zu betrachten. Die Wahl der maximalen Emission als relativer Orientierungspunkt ergibt sich aus der Beobachtung einer Emissionszunahme innerhalb der ersten Minuten der Belichtung. Dieser in Abbildung 50 gezeigte Effekt lässt sich mit dem Modell nicht erklären und ist zeitlich stark mit dem Temperaturgradient der Papierprobe korreliert. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um dynamische Temperatureffekte handelt, die das Isomerverhältnis beeinflussen. Um derartige Thesen experimentell untermauern zu können,

müssen die Konzentrationen getrennt mit hoher zeitlicher Auflösung vermessen werden können. Dieser experimentell hoch interessante Ansatz würde jedoch die Ziele dieser Arbeit weit verfehlen, da die Phase der Temperaturanpassung in dieser Arbeit außer Acht gelassen wurde. Folglich wurde als zeitlicher Startpunkt der Messung der Zeitpunkt höchster Aufhelleremission gewählt, wobei die Messungen sich immer relativ auf diese maximale Intensität beziehen.

4.1.5.3 Betrachtung des exponentiellen Emissions-Konzentrationsverhalten als Ursache des zweiphasigen Verlaufs

Wie in Kap. 2.4 dargelegt, wurde von Lee et al. für Papier aus dem Sanitätsbereich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Konzentration der Aufheller und deren Emission nachgewiesen [Lee12]. Obwohl die Übertragbarkeit jener Ergebnisse auf die Experimente dieser Arbeit nur vage in Betracht bezogen werden darf, sollen deren Erkenntnisse im Zusammenhang mit dem zweiphasigen Modell analysiert werden. Dazu wird in einem alternativen Modell angenommen, dass die Aufheller bzgl. der Konzentration mit einer einfachen exponentiellen Funktion abklingen. Aus diesem Konzentrationsverlauf wird dann gemäß den Ergebnissen von Lee et al. der Verlauf der Emission bestimmt:

$$c(t) = c_0 * e^{-\lambda t} \quad (4.1-5)$$

$$I(x) = \frac{\ln\left(\frac{c - c_{Grenz}}{a}\right)}{b} = \frac{\ln\left(\frac{c_0 * e^{-\lambda t} - c_{Grenz}}{a}\right)}{b} \quad (4.1-6)$$

$$= \frac{1}{b} * [\ln(c_0 * e^{-\lambda t} - c_{Grenz}) - \ln(a)]$$

Demnach wäre mit einem logarithmischen Verlauf zu rechnen. Dieses Ergebnis passt zu der Betrachtung, dass nach den Erkenntnissen von Lee et al. die Emission bei hohen Konzentrationen nahezu konstant ist. Dies würde allerdings bedeuten, dass sich in der anfänglichen Belichtungsphase, in der die Aufhellerkonzentration noch hoch ist, die Emission wenig ändern würde. Damit steht diese Betrachtung im Gegensatz zum zweiphasigen Modell und kann als dessen Ursache ausgeschlossen werden.

4.1.5.4 Betrachtung der Temperatur als Ursache des anfänglichen rapiden Abklanges

Ein wesentlicher Effekt der Aufheller ist die Temperaturabhängigkeit, die sich in zwei Aspekten bemerkbar machen kann. So wurde in Kap. 4.1.4 schon gezeigt, dass die Emission mit der Temperatur abnimmt. Folglich muss betrachtet werden, ob der anfängliche rapide Zerfall nur die temperaturbedingte Abnahme der Emission widerspiegelt. In Abbildung 54 ist der Temperaturverlauf der mit Luft gekühlten Probe dargestellt.

Der zeitliche Effekt der Temperaturzunahme dauert ungefähr sechs Minuten, danach liegt die Papierprobe im thermischen Gleichgewicht. Damit ist dieser Effekt viel zu kurz, um den anfänglichen Verlauf der OBA-Emission erklären zu können. Ebenso ist die Differenz der Temperatur des Versuchsbeginns ($T = 31\text{ °C}$) und der stabilen Temperatur im thermischen Gleichgewicht $\Delta T < 4\text{ °C}$ viel zu gering, um eine Abnahme der Emission von ca. 30 % zu erwirken.

Wie aus Abbildung 51 erkennbar, ist aufgrund der Temperaturzunahme mit einer Emissionsabnahme von ca. 6 % zu rechnen.

Ein weiterer Aspekt wäre eine temperaturabhängige Reaktionskinetik. Viele Prozesse, an denen chemische Reaktionen beteiligt sind, zeigen bzgl. ihrer Reaktionsgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Dieser Effekt wird in Kap. 4.1.6 genauer untersucht. Dabei ergibt sich, dass die Papiertemperatur ca. 50–60 °C betragen müsste, um den anfänglichen rapiden Zerfall zu begründen. Jedoch liegt die Proben temperatur in der anfänglichen Phase weit unterhalb dieser Temperatur und ebenso unterhalb der Temperatur der langfristigen Phase.

Somit sprechen zwei Gründe dagegen, dass der zweiphasige Prozess auf einer temperaturbestimmten Abklingrate basiert. Zum einen ist die Temperaturerhöhung während des Experimentes nur $\Delta T < 4\text{ °C}$ und würde bzgl. der Veränderung einer Abklingrate keinen messbaren Effekt erzielen. Zum anderen bedeutet eine höhere Temperatur eine steilere Aufhellerdeaktivierungsrate. Folglich müsste die anfängliche Phase keine rapiden, sondern einen flacheren Zerfall zeigen.

Insgesamt konnte bei den Experimenten dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Emission und die Emissionsabnahme der optischen Aufheller besitzt. So zeigt sich deutlich, dass die Helligkeit der gesamten Emissionsstrahlung mit der Temperatur abnimmt. Ebenso zeigte sich, dass bei hohen Temperaturen die Zerfallsrate der Aufheller bei gleichbleibender Belichtung zunimmt. Diese Effekte sollen in Kap. 4.1.6 untersucht werden. In Bezug auf den zweiphasigem Emissionszerfall der optischen Aufheller lassen sich aber mit

beiden Effekten der anfängliche rapide Zerfall nicht erklären. Die temperaturbedingte Helligkeitsabnahme ist viel zu gering und der Einfluss der Temperatur auf die Abklingrate hätte einen anfänglich schwächeren statt stärkeren Zerfall ergeben.

4.1.5.5 Untersuchung der Homogenität als Ursache des anfänglichen Abklanges

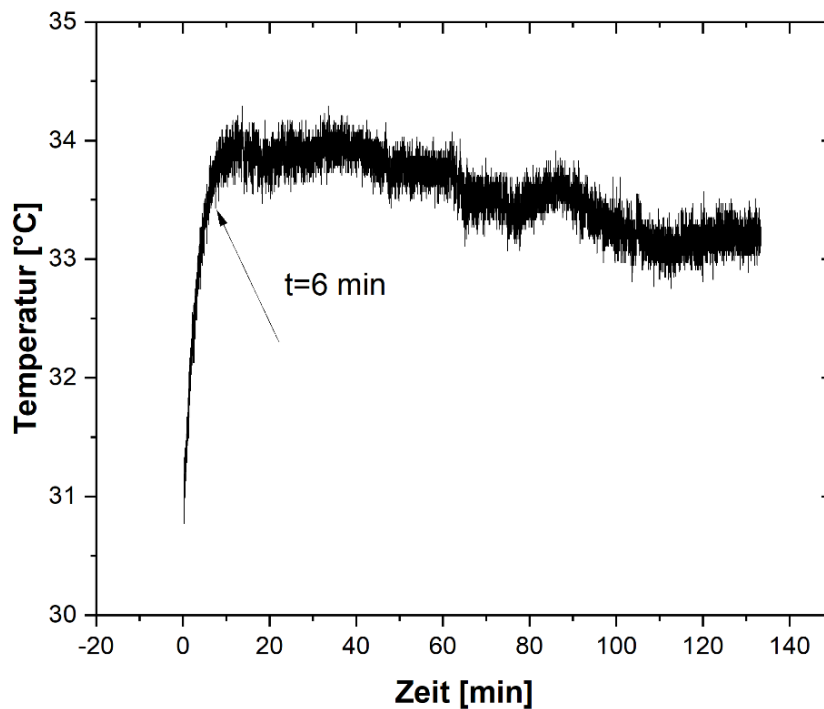


Abbildung 54: Temperaturverlauf der Probe während der Belichtung

Innerhalb der ersten sechs Minuten steigt die Temperatur trotz der Kühlung um 3 °C auf eine langfristig konstante Temperatur von 33–34 °C.

Eine weitere mögliche Erklärung des zweiphasigen Zerfalls wäre eine stark inhomogene Belichtung, die sowohl schnell als auch langsam zerfallende Aufheller zur Folge hätte. So müsste es Flächenteile geben, in denen die Aufheller zu Beginn sehr rapide zerfallen und innerhalb von 2000 Sekunden abgebaut sind. In den restlichen Flächenteilen zerfallen die Aufheller sehr langsam mit der Abklingrate des langfristigen Zerfalls. Um dies beurteilen zu können, wurde die Videoaufnahme mit der Mikroskopkamera ausgewertet. Wie in Kap. 4.1.3.3 beschrieben, dient die Kamera nicht zu einer absoluten Helligkeitsmessung, da interne Einstellungen, wie Verstärkungsfaktor, Weißabgleich etc., nicht manuell gesteuert werden können. Da es sich hierbei aber nur um relative Vergleichsmessungen innerhalb eines Videos handelt, wirken diese Faktoren

auf alle zu vergleichenden Flächen gleichermaßen und können vernachlässigt werden. In Abbildung 55 sind für verschiedene Zeiten die Aufnahmen der Mikroskopkamera einer äquivalenten Messung mit größerer Blende dargestellt. Dabei wurde die größere Blende in einer Form gewählt, bei der neben dem Lichtfleck auch ein Teil des umgebenden Saumes erkennbar ist. Auf den Aufnahmen, die in logarithmischer Zeiteinteilung dargestellt sind, lässt sich deutlich die Abnahme der Aufhelleremission erkennen. Jedoch sind kleine, über die gesamte Fläche verteilte Bereiche erkennbar, an denen die Aufhellerdeaktivierung deutlich langsamer stattfindet. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Inhomogenitäten in der Papierprobe handelt. So könnte die Aufhellerkonzentration inhomogen sein, denkbar wären aber auch Inhomogenitäten bzgl. der physikalischen Eigenschaften der verwendeten Papierfasern. Letztere könnten z. B. zu kleineren Bereichen kühlerer Temperatur aufgrund geringerer Lichtabsorption führen.

Um nun den Effekt der unterschiedlichen Aufhellerdegradierungen untersuchen zu können,

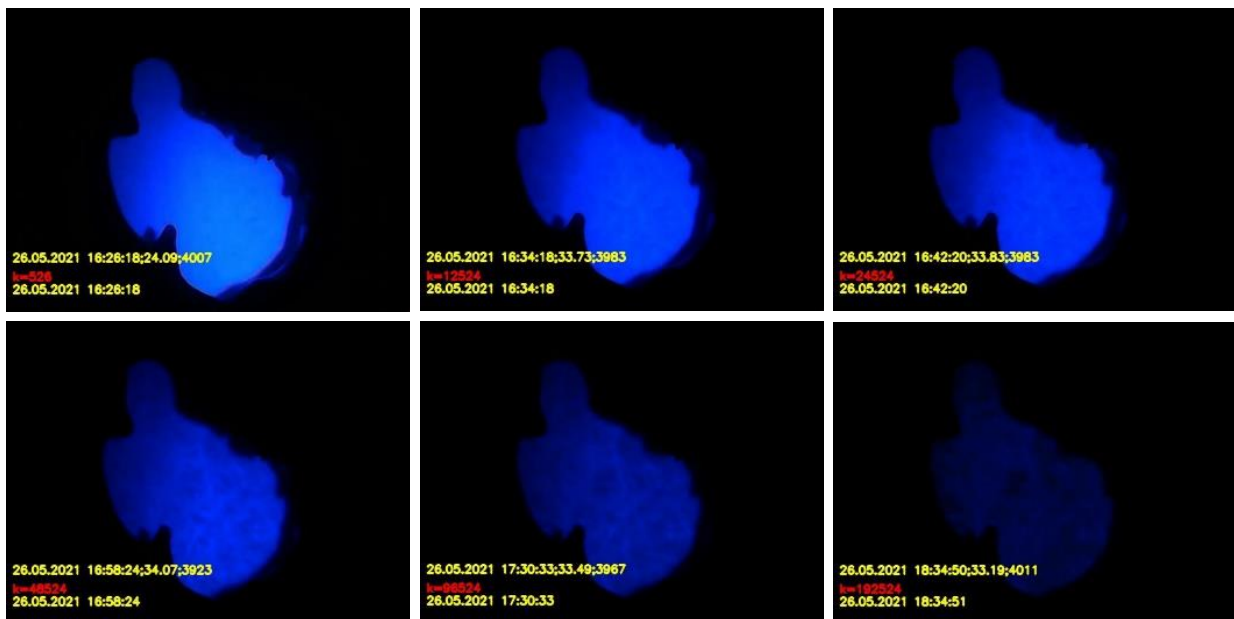


Abbildung 55: Mikroskopaufnahmen zu verschiedenen Belichtungszeiten

Zum einen ist die deutliche Abnahme der gesamten Emissionsintensität erkennbar. Mit zunehmender Belichtungszeit zeigt sich allerdings auch die Inhomogenität der Emission. So erscheinen kleinere, dunklere Inselbereiche, an denen die Aufheller schneller degradiert werden.

wurden im Video einzelne Bereiche gesondert ausgewertet. So ist in Abbildung 56 ein exemplarisches Einzelbild aus der Videoaufnahme zu sehen, in dem mit weißer Kontur einzelne Flächen markiert sind, die im Video besonders hell und damit lichtstabil erscheinen. Mit grüner

Kontur sind entsprechend Flächen markiert, die eher dunkel erscheinen. Diese beiden Flächentypen wurden bzgl. ihrer mittleren Helligkeit im Video getrennt ausgewertet. Um eine Falsifikation des Tübinger Modells untersuchen zu können, muss der Signalverlauf der dunklen Flächen bzgl. der in Kap. 4.1.5 genannten Kriterien untersucht werden (Abbildung 57).

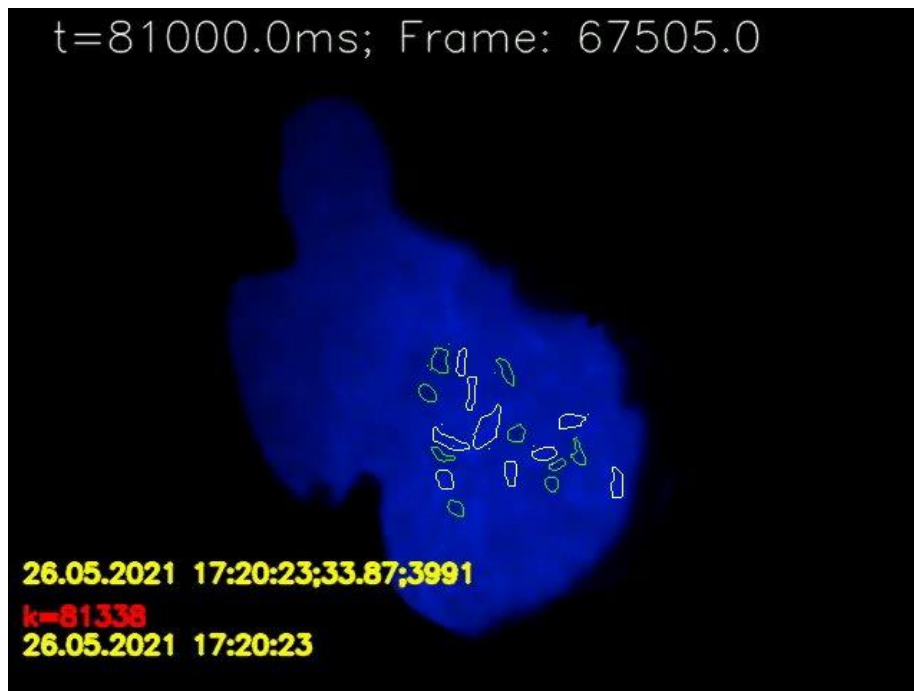


Abbildung 56: Markierungen der hellen und dunklen Bereiche, die ausgewertet werden sollen

Es wird überprüft, ob die einzelnen Abklingverhalten der dunklen Bereiche (schnelle Deaktivierung) und hellen Bereiche (langsame Deaktivierung) das zweiphasige Gesamtverhalten erklären können. Es zeigt sich allerdings, dass die Abklingverhalten zu ähnlich sind, um die anfängliche Phase des Gesamtverhaltens erklären zu können.

Es zeigt sich für die Signalkurve der dunkleren Bereiche weder eine Emissionsänderungszeit unterhalb der 20 Minuten noch ein wesentlich steileres Abklingen. Würde das zweiphasige Verhalten der Aufhelleremission von einer flächenmäßig inhomogenen Emission herrühren, müsste der Signalverlauf der dunkleren Flächen wesentlich steiler fallen als der Verlauf der helleren Flächen und bei einem Zeitpunkt von etwa 20 Minuten in ein konstantes Verhalten übergehen. Dies ist nicht der Fall, hingegen zeigen beide Kurven ein ähnliches Abklingverhalten, das bis zum Ende des Versuches stetig fällt. Somit kann im Rahmen der in dieser Arbeit angefertigten Experimente kein Hinweis gefunden werden, dass das zweiphasige Verhalten der Aufhelleremission durch eine flächenmäßig inhomogene Belichtung verursacht wird.

4.1.5.6 Fazit der Betrachtung der Anwendbarkeit des Tübinger Modells

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Emission der optischen Aufheller und damit die Konzentration der Trans-Stilbene ein zweiphasiges Abklingverhalten zeigen, das der Theorie des Tübinger Modells [Gau85, Gau86, Sto87] entspricht. Dabei wurden die Störeffekte aufgrund des Temperaturverhaltens und der Belichtungsinhomogenität betrachtet und konnten als Ursachen für das zweiphasige Verhalten ausgeschlossen werden. Im Anschluss soll der Prozess der Aufhellerdeaktivierung unter der Bedingung einer konstanten gemäßigten Temperatur weiter untersucht werden.

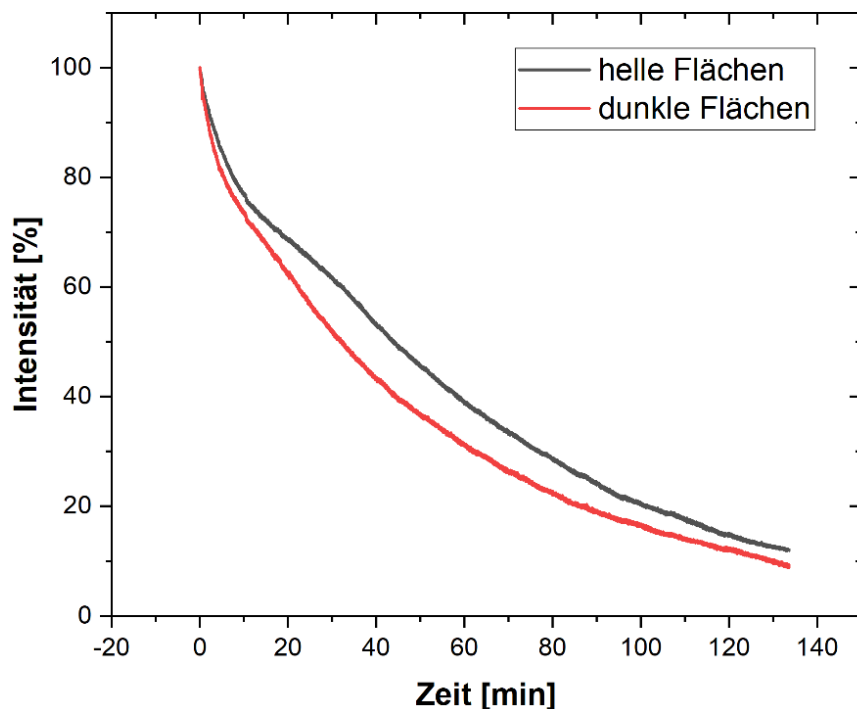


Abbildung 57: Intensitätsverlauf der hellen und dunklen Bereiche

Um das zweiphasige Gesamtverhalten der Aufhellerdeaktivierung durch die partiell unterschiedlichen Emissionsverläufe erklären zu können, müssten die Emissionsverläufe der hellen und dunklen Flächen stark voneinander differieren. So müssten die dunklen Flächen (schnelle Deaktivierung) innerhalb der Zeitspanne der anfänglichen Phase (2000 s) komplett abgeklungen sein, während die Emissionen der hellen Flächen (langsame Deaktivierung) eine weitaus geringere Abklingrate besitzen müssten. Die Messungen zeigen jedoch, dass die Emissionsverläufe sehr ähnlich sind und beide Kriterien daher nicht erfüllt werden.

4.1.5.7 Untersuchung der Homogenität, allgemein

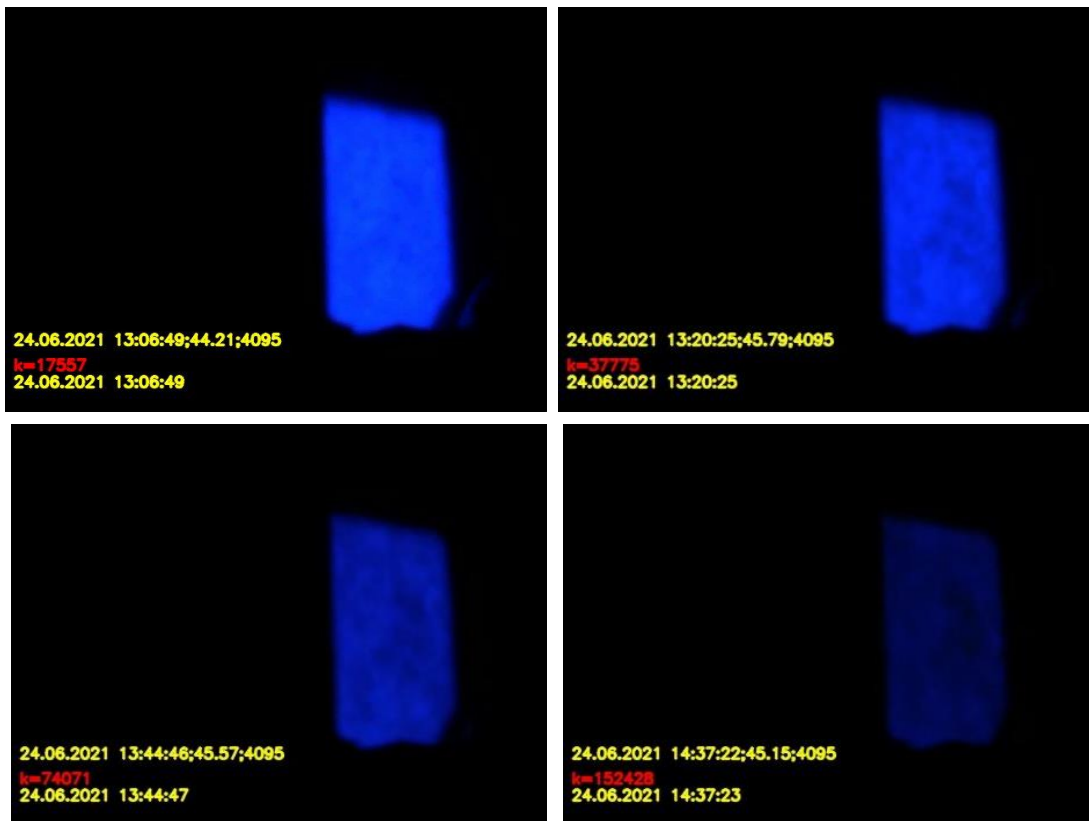


Abbildung 58: Mikroskopaufnahmen bei einer Belichtung mit quadratischer Blende zu verschiedenen Belichtungszeiten

Es ist kein Saum sichtbar, und das inhomogene Abklingverhalten ist deutlich erkennbar.

Wie aus Kap. 4.1.5.5 ersichtlich, geschieht die Deaktivierung der optischen Aufheller bzgl. der Position auf dem Papier nicht mit konstanten Abklingkoeffizienten, d. h., das Abklingen geschieht entlang der Spotfläche unterschiedlich schnell. Daraus ergibt sich dann eine Inhomogenität im Emissionsbild der optischen Aufheller, die in der Mikroskopaufnahme deutlich sichtbar ist (Abbildung 58). Für einen Druckprozess, bei dem die optischen Aufheller mittels eines projizierten hochintensiven UV-Bildes als latentes Bild deaktiviert werden (siehe Kap. 4.3), wäre dieser Inhomogenitätseffekt störend. Daher soll die Inhomogenität der Abklingkoeffizienten an dieser Stelle genauer untersucht werden. Da die räumliche Position nur in der Aufnahme der Mikroskopkamera als Information eingeht, sind im Rahmen dieser Arbeit nur deren Messdaten zur Untersuchung der Inhomogenität verwendbar.

Um dieses zu untersuchen, bedarf es einer Messung des zeitlichen Intensitätsverlaufes. Somit kann nur eine Videoanalyse verwendet werden.

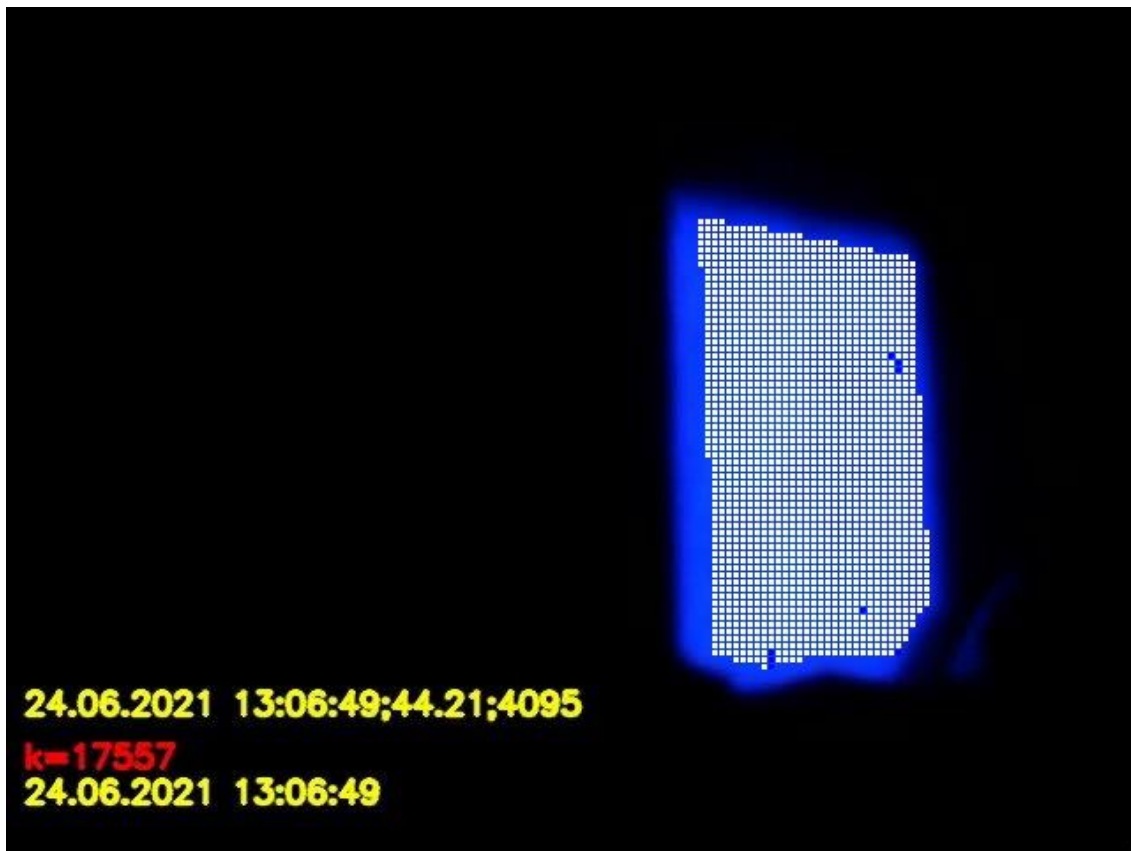


Abbildung 59: Auswertungsflächen, bei denen der Pixelverlauf analysiert wurde

In jedem weißen Quadrat wurden für jedes Einzelbild des Videos die Werte der enthaltenen Pixel gemittelt. Da sich der gemittelte Pixelwert zur Helligkeit des Flächenelementes proportional verhält (vgl. Kap. 4.1.3.3), kann für jedes Flächenelement der zeitliche Intensitätsverlauf ermittelt werden. In den vier blauen Flächenelementen konnte der Intensitätsverlauf nicht approximiert werden.

Die Videoauswertung basiert auf dem Prinzip, dass einzelne im Raster geordnete Flächenbereiche von wenigen Pixeln für einzelne Videoframes mit gleichbleibenden Zeitabständen bzgl. der Pixelwerte gemittelt wurden. Um den Rechenaufwand zu minimieren, wurde der Bereich des Spots mit einer Maske manuell ausgewählt. Anhand dieses Maskenbildes konnte selektiert werden, ob ein im Raster angeordneter Flächenbereich ausgewertet werden soll. In Abbildung 59 ist ein beispielhaftes Frame mit überlagertem Raster dargestellt. Es wurde eine gleichbleibende Framerate angenommen und die während der Belichtung vergangene Zeit aus der Framenummer bestimmt. In Abbildung 60 ist ein einzelner Intensitätsverlauf einer Beispielfläche dargestellt.

In diesem Versuch wurde die Papierprobe unter Verwendung einer quadratischen Blende der

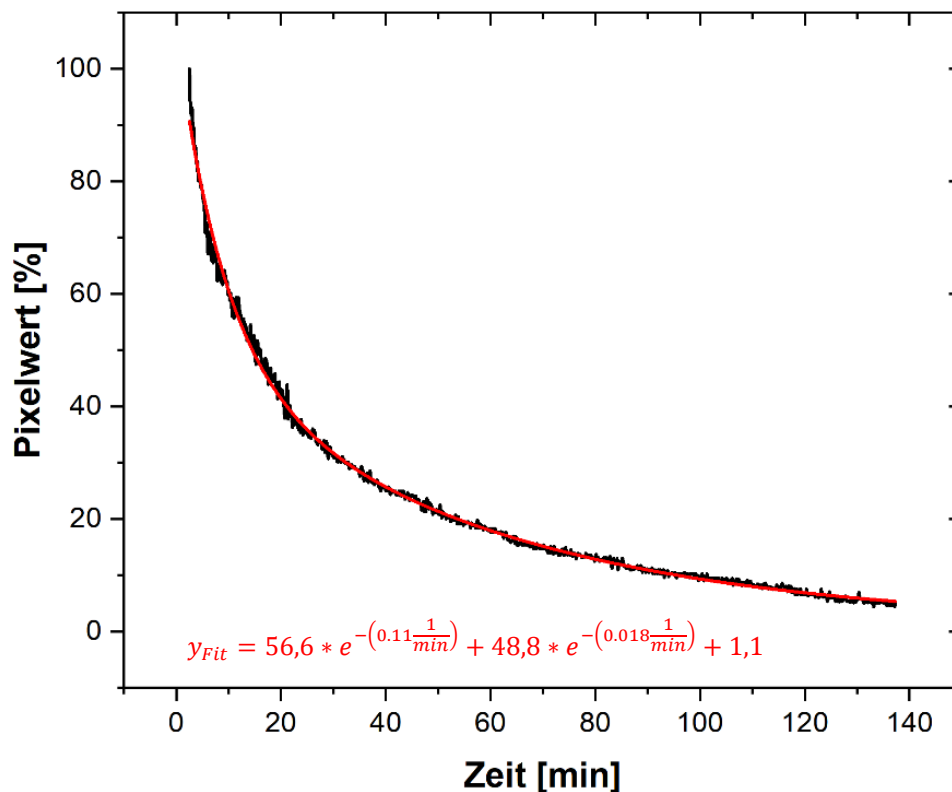


Abbildung 60: Beispielhafte Verläufe der Pixelwerte

Die Grafik zeigt den Verlauf des mittleren Pixelwertes eines Auswertungsquadrates. Es lässt sich deutlich eine zweifache Exponentialfunktion gemäß dem Tübinger Modell erkennen, die mit der entsprechenden Funktion gefittet werden kann.

Kantenlänge 3 mm belichtet. Da die Belichtungsfläche komplett im Spot liegt, entsteht nur durch den Schatten der Blende ein geringer Saumbereich, sodass das Messsignal des Fotosensors nahezu allein vom Spot stammt. Somit kann dieses besser mit den Videosignalen verglichen werden.

Äquivalent zur oben beschriebenen Prozedur wurden die einzelnen Flächenbereiche bzgl. des zeitabhängigen Pixelwertes ausgelesen und gemäß dem Tübinger Modell approximiert. Dabei wurde der Rand der Belichtungsfläche nicht analysiert, da dieser durch Schattenbildung der Blende gestört ist und entsprechend langsamer abklingt. Die daraus bestimmbaren räumlichen Verteilungen für die Abklingkoeffizienten λ_1 und λ_2 sind in Abbildung 61 dargestellt:

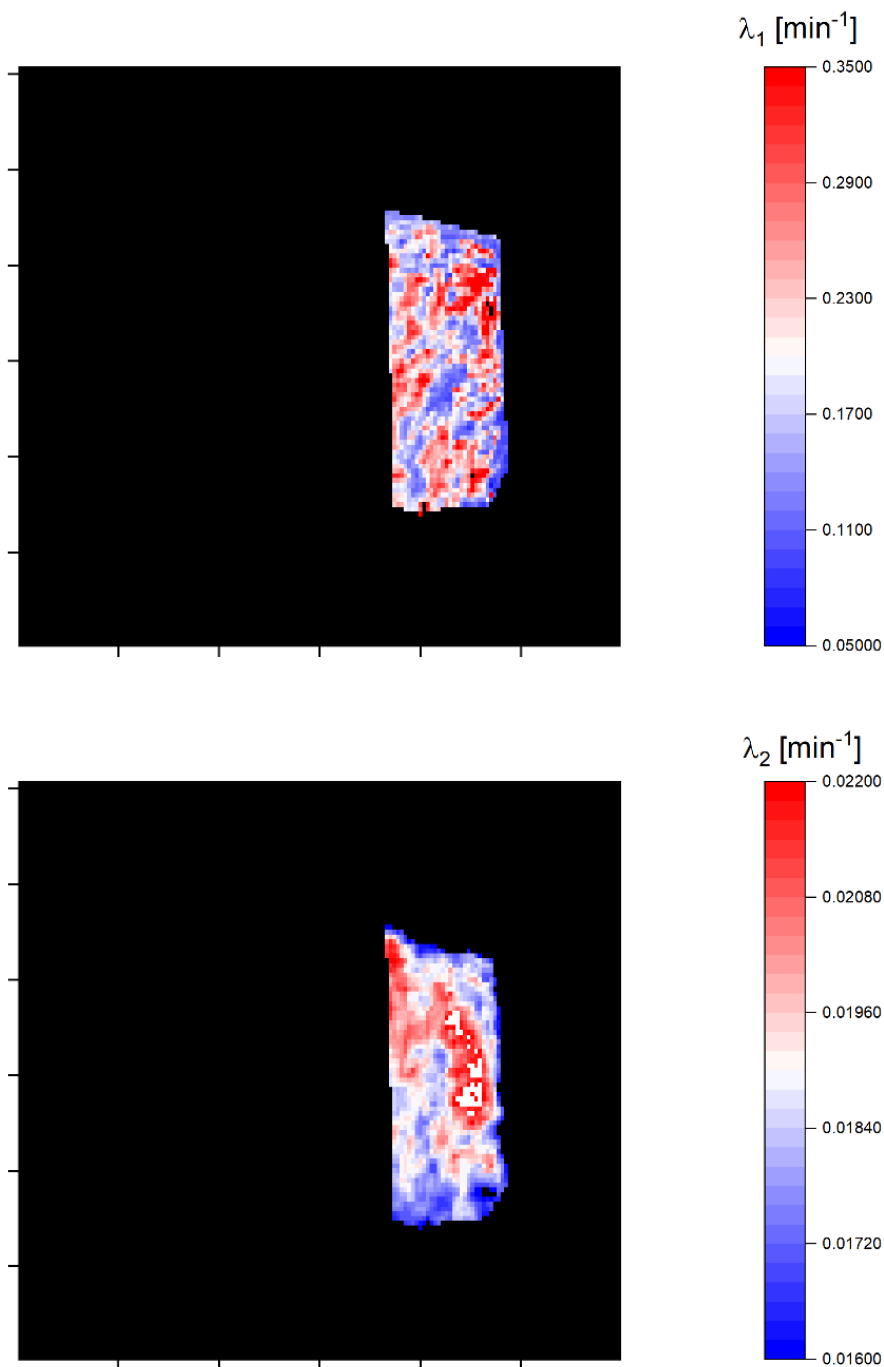


Abbildung 61: Darstellung der räumlichen Verteilung der reziproken Abklingkoeffizienten λ_1 und λ_2

Hier zeigt sich für die t_2 -Verteilung eine deutliche Bildung abgrenzender Bereiche. Ein entsprechender Zusammenhang für die t_1 -Verteilung kann nicht ermittelt werden.

Während sich beim anfänglichen Abklingkoeffizienten λ_1 eine stochastische Verteilung zeigt, kann für den langfristigen Abklingkoeffizienten eine deutliche Zonenbildung erkannt werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese Zonen aufgrund einer inhomogenen Verteilung der optischen Aufheller entstehen, die durch das langfristige Abklingen sichtbar wird. Hingegen

wird der anfängliche Abklingprozess durch die Temperaturänderung der Papierprobe beeinflusst. Es ist zu vermuten, dass aufgrund der inhomogenen physikalischen Eigenschaften des Papiers und der Wärmeströmung hierbei ein größerer stochastischer Einfluss entsteht.

In Abbildung 62 sind die Messdaten des Fotosensors zusammen mit der Approximation gemäß dem Tübinger Modell dargestellt. Die aus diesem Diagramm ermittelten Abklingkoeffizienten λ_1 und λ_2 sind als Markierungen in den Histogrammen in Abbildung 63 dargestellt. Um nun die Spannweite der unterschiedlichen Abklingverhalten beurteilen zu können, wurden die Histogramme der λ_1 und λ_2 -Verteilung in Abbildung 63 aufgetragen. Im Histogramm des Abklingkoeffizienten λ_1 zeigt sich eine starke Streuung von $\Delta\lambda_{1,relativ} = 50 \%$. Bzgl. des langfristigen Abklingverhaltens fällt die Streuung mit $\Delta\lambda_{2,relativ} = 10 \%$ wesentlich geringer aus. Es zeigt sich zudem, dass die ermittelten Abklingkoeffizienten aus Fotosensor und Videoanalyse unter der Betrachtung der Messgenauigkeit in Einklang stehen.

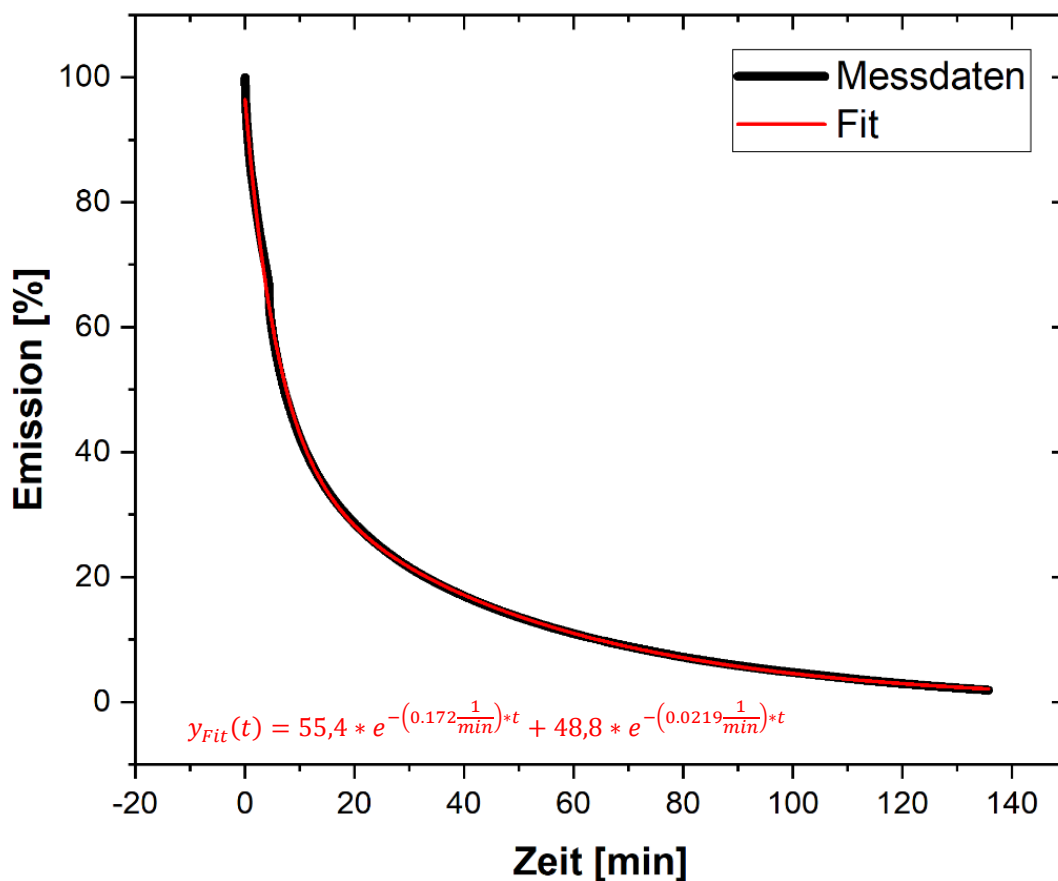
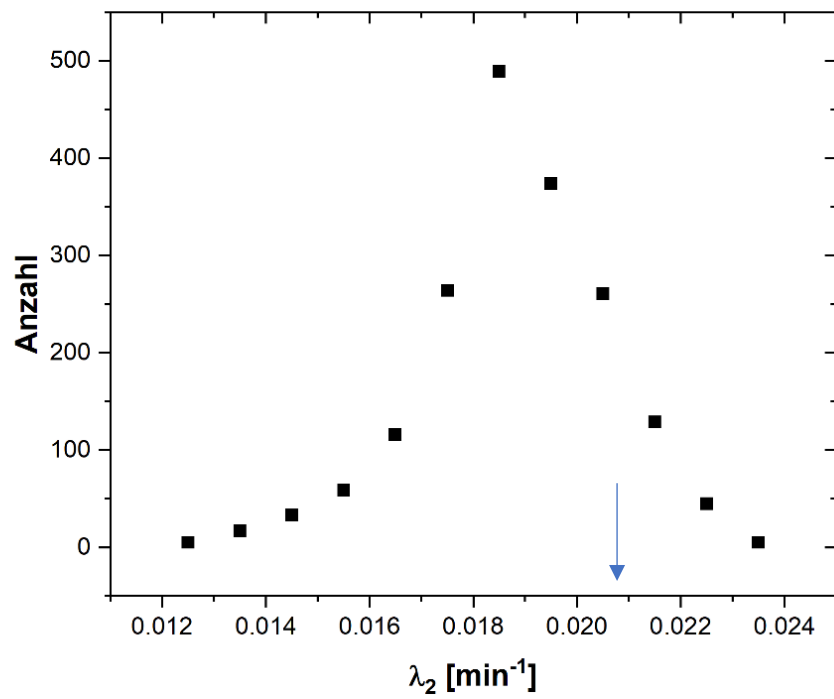
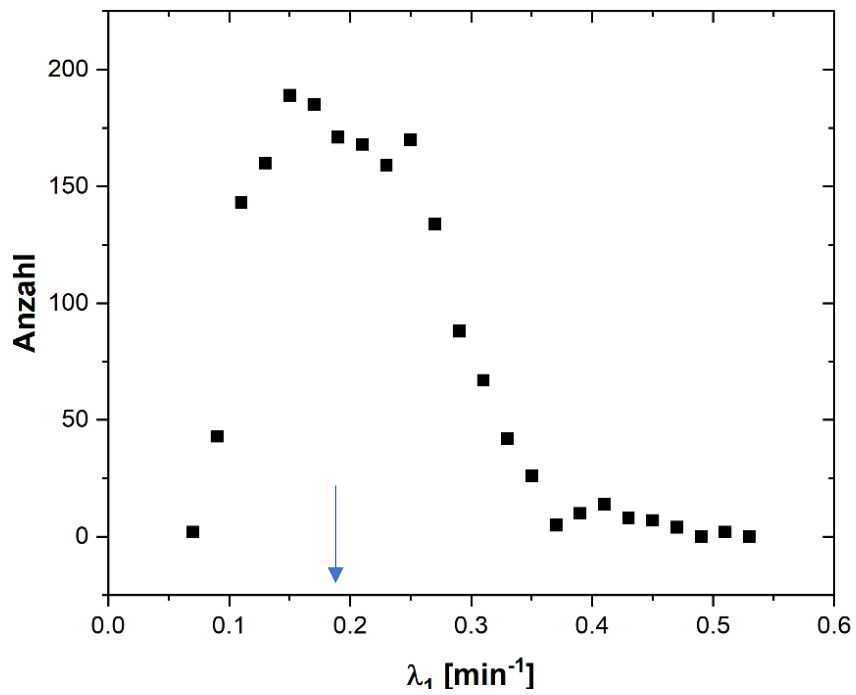


Abbildung 62: Intensitätsverlauf der Aufhelleremission, gemessen mit dem Fotosensor

Es ist deutlich das zweiphasige Verhalten erkennbar, dass durch eine doppelte Exponentialfunktion gemäß dem Tübinger Modell approximiert wurde.



**Abbildung 63: Histogramm der Abklingkoeffizienten,
die mittels Videoanalyse ermittelt wurden**

Mit dem Pfeil wird der Abklingkoeffizient markiert, der sich aus der Messung mit dem Fotosensor ergibt.

Fazit

Bei der Auswertung der Videoaufnahmen zum Ziel der Analyse der Homogenität der Abklingkoeffizienten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. Die Inhomogenität des Abklingkoeffizienten λ_2 beläuft sich auf eine Spannweite von 5–10 % bei einer räumlichen Strukturgröße im Bereich von 100–300 μm . Aus den in dieser Untersuchung gewonnenen Messdaten lässt sich prognostizieren, dass ein mit der Methode der Aufhellerdegradierung injiziertes, latentes Bild nicht der Auflösung anderer Drucktechniken entsprechen würde. Es kann aber unter UV-Licht dennoch ein für das menschliche Auge deutlich wahrnehmbares Bild entstehen. Ebenso zeigt sich, dass die Videoanalyse und die Vermessung mit dem Fotosensor äquivalente Ergebnisse bzgl. der Abklingkoeffizienten liefert.

4.1.5.8 Untersuchung des Einflusses der Lichtintensität

Ein zentraler Aspekt in der Anwendung der lichtinduzierten, beschleunigten Aufhellerdegradierung liegt in der Steuerung des Degradierungsgrades, also der relativen Anzahl der degradierten Aufheller. So kann z. B. im Bereich des Sicherheitsdruckes damit ein unter Schwarzlicht sichtbares Graustufenbild erstellt werden. Vor allem aber in der stark beschleunigten Alterungsuntersuchung ist dies von zentraler Bedeutung. Hierbei wird mit einer hohen Lichtintensität die gleiche Lichtdosis projiziert, die natürliches Licht innerhalb mehrerer Monate ergeben würde. Um diese beiden Belichtungsgrößen in vereinfachter Weise vergleichen zu können, darf der Effekt der Aufhellerdegradierung, bezogen auf die kumulative Lichtdosis, nicht von der Belichtungsintensität essenziell abhängig sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Belichtungsintensität derart hoch war, dass alle Aufheller innerhalb weniger Stunden degradiert wurden. Wie in Kap. 3.3 dargelegt, würde das Tübinger Modell unter der Annahme der proportionalen Zunahme der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten k_1 , k_2 und k_3 bei steigender Belichtungsintensität die oben genannten Anforderungen erfüllen. Die These dieses proportionalen Zusammenhangs soll in diesem Kapitel experimentell untersucht werden.

Beim Tübinger Modell, das Sättigungseffekte vernachlässigt, sollte eine Verdopplung der Belichtungsintensität und damit eine Verdopplung des Photonenflusses auch eine Verdopplung der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten bewirken. Dies würde, wie in Kap. 3.3 dargelegt, folgendes Verhalten bzgl. des Konzentrationsverlaufs der Trans-Stilbene bewirken: Zum einen würde eine proportionale Erhöhung der Intensität sowohl im anfänglichen Abklingverhalten als

auch im langfristigen Verhalten einen proportional zunehmenden Abklingkoeffizienten bewirken. Wird die Aufhellerkonzentration jedoch gegen die kumulative Lichtdosis aufgetragen, ist kein Effekt der Variation der Belichtungsintensität zu erwarten. In diesem Kapitel soll das Verhalten der Emission optischer Aufheller und damit der Konzentration der Trans-Stilbene für verschiedene Belichtungsintensitäten untersucht werden. Hierbei ist es von besonderer Bedeutung, dass die Proben temperatur möglichst konstant gehalten wird, um Temperatureinflüsse zu minimieren. Wie in Kap. 4.1.6 dargelegt, würde eine Temperaturerhöhung ebenfalls eine Zunahme der Abklingkoeffizienten bewirken, was in dieser Versuchsreihe jedoch möglichst unterbunden werden soll. Zu diesem Zweck wird, wie auch in den vorigen Versuchen, die Papierprobe konstant mit einem Luftstrom [Sid] gekühlt. In Abbildung 64 sind die gemessenen Temperaturverläufe aufgetragen.

In Anbetracht der Tatsache, dass ungekühltes Papier während der Belichtung aufgrund der LED-Strahlung bis zu 95 °C warm wird, zeigt sich eine effektive Kühlung durch den Luftstrom.

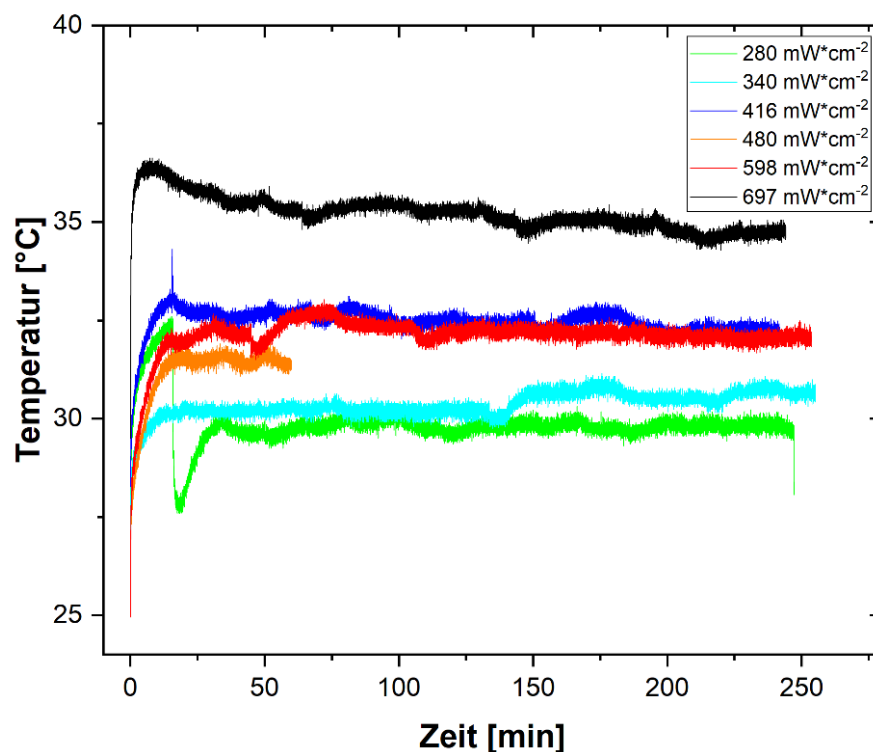


Abbildung 64: Temperaturverläufe der Messreihe „Intensitätsvariation“

Alle Temperaturen liegen im gleichen Temperaturbereich, wobei erwartungsgemäß die höheren Intensitäten durch Absorption der Strahlungsenergie auch höhere Temperaturen bewirken. Bedingt durch die Luftkühlung mit elektrischen Gebläsen, kann dieser Effekt allerdings auf eine Temperaturspannweite von ca. $\Delta T \approx 10 \text{ °C}$ reduziert werden. Bei allen Proben zeigt sich, dass das thermale Gleichgewicht innerhalb der ersten 15 Minuten erreicht wurde.

Es ist erkennbar, dass die Temperaturverläufe eine leicht fallende Tendenz besitzen, obwohl sich die Pumpe und damit der Luftstrom erhitzen. Eine Ursache könnte der in Kap. 4.1.3.2 beschriebene Leistungsabfall der LED-Strahlung sein. Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass die chemischen Prozesse der Aufheller eine exotherme Eigenschaft haben, deren Energieabfuhr mit der Anzahl der verbliebenen intakten Aufheller fällt. Daher könnten kalorimetrische Untersuchungen von besonderem Interesse sein. Die in dieser Arbeit verwendete Belichtungsanlage ist für derartige Untersuchungen allerdings nicht geeignet, weshalb sie im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden können.

Im Vergleich der Temperaturen der verschiedenen Belichtungsintensitäten zeigt sich eine Spannbreite von ca. 5 °C, wobei die einzelnen Temperaturverläufe eine Abnahme unterhalb von 1 °C zeigen. Wie in Kap. 4.1.5.4 dargelegt, sind die aus den unterschiedlichen Temperaturen resultierenden Änderungen im Abklingverfahren vernachlässigbar.

In Abbildung 65 sind die gemessenen Intensitätsverläufe für die verschiedenen Belichtungsintensitäten dargestellt. Dabei wurde von den Messdaten das approximierte Untergrundsignal

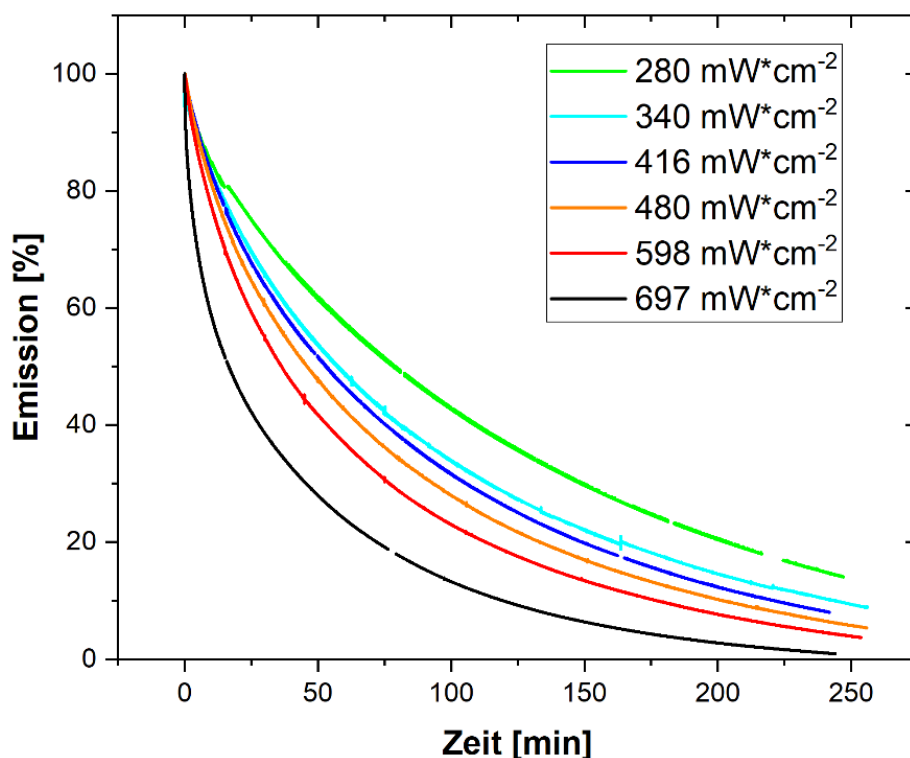


Abbildung 65: Relative Emission der optischen Aufheller unter verschiedenen Belichtungsintensitäten

Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Zunahme der Belichtungsintensität ein schnelleres Abklingen der Aufhelleremission bewirkt. Dabei zeigt sich, dass das Degradieren von 90 % der Aufheller selbst bei maximaler Intensität mehr als vier Stunden dauert. Somit kann, bedingt durch die Belastbarkeit der verwendeten Geräte, nur eine Reduzierung der Aufhellerkonzentration erwirkt werden. Mittels Luftkühlung wurden alle Proben während der Belichtung auf Temperaturen um 33 °C gehalten.

subtrahiert, und anschließend wurden sie auf ihr jeweiliges Maximum relativ normiert. Eine genauere Beschreibung dieser Aufarbeitung findet sich in Kap. 4.2.6.

Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich die Tendenz erkennen, dass höhere Lichtintensitäten ein beschleunigtes Abklingverhalten bewirken. So zeigen die Messkurven für die Belichtungsintensitäten $I_{LED} = 60 - 80 \%$ deutlich steilere Zerfälle. Um diese Tendenz nun mathematisch zu analysieren, wurde jede Messkurve gemäß dem Tübinger Modell [Gau85, Gau86, Sto87] approximiert und die Abklingkoeffizienten λ_1 und λ_2 ermittelt. In Abbildung 66 sind diese gegen die Belichtungsintensität aufgetragen.

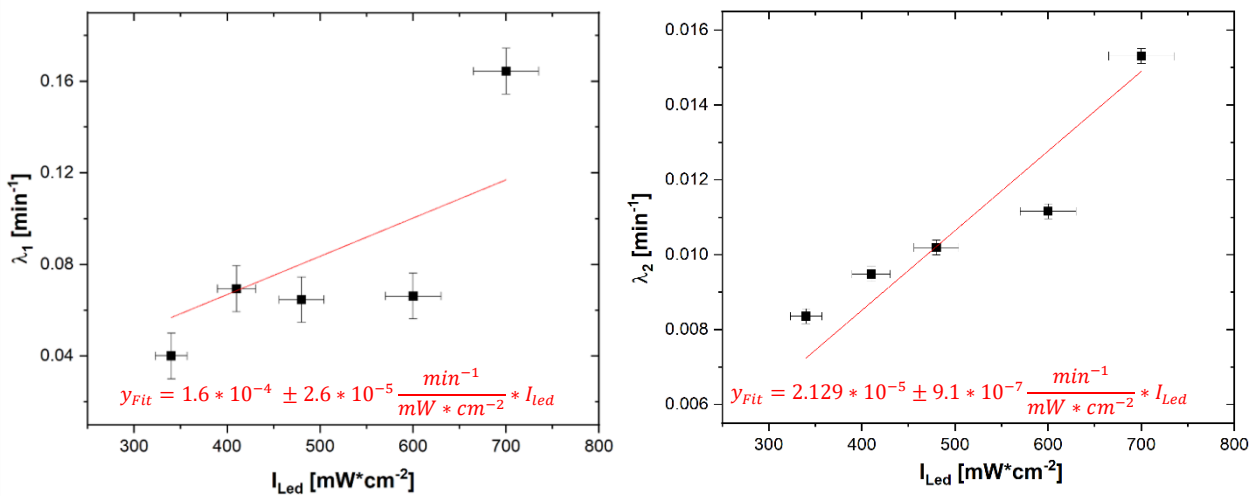


Abbildung 66: Variation Intensität: Verteilung der Abklingkoeffizienten

Papierproben wurden bei gleicher Temperatur mit unterschiedlichen Intensitäten belichtet und deren Emissionsverläufe mit einer doppelten Exponentialfunktion approximiert. In der linken Grafik sind die anfänglichen Abklingkoeffizienten und in der rechten die langfristigen Abklingkoeffizienten gegen die Belichtungsintensität aufgetragen. Vor allem bei den langfristigen Abklingkoeffizienten lässt sich ein linearer Zusammenhang zur Belichtungsintensität erkennen, bei den kurzfristigen Abklingkoeffizienten zeigen sich Abweichungen bei den höheren Belichtungsintensitäten.

Während sich für den Abklingkoeffizienten λ_2 ein proportionaler Zusammenhang zur Belichtungsintensität vermuten lässt, ist dieser Zusammenhang für den Abklingkoeffizienten λ_1 nicht deutlich erkennbar. Zudem zeigt sich im Verlaufsdiagramm der Temperatur (Abbildung 64), dass im Zeitraum des anfänglichen Zerfalls auch der Prozess der Temperaturanpassung liegt, weshalb die mathematische Analyse des anfänglichen Bereiches nur im geringen Maß den Grundbedingungen des Tübinger Modells (Konstanz der Temperatur) entspricht. Ein zweiter Ansatz zur Untersuchung der oben genannten These ist der Vergleich der Messkurven, wenn diese gegen die kumulierte Dosis aufgetragen sind. Beim Tübinger Modell zeigt sich mathema-

tisch, wie in Kap. 3.3 beschrieben, eine Unabhängigkeit dieser Auftragung von der verwendeten Belichtungsintensität. In Abbildung 67 sind die Emissionsverläufe gegen die relative kumulierte Dosis aufgetragen.

Hierbei ist deutlich erkennbar, dass die einzelnen Kurven enger beieinander liegen und keine tendenzielle Sortierung vorliegt. Nach Betrachtung der Messdaten lässt sich somit insgesamt

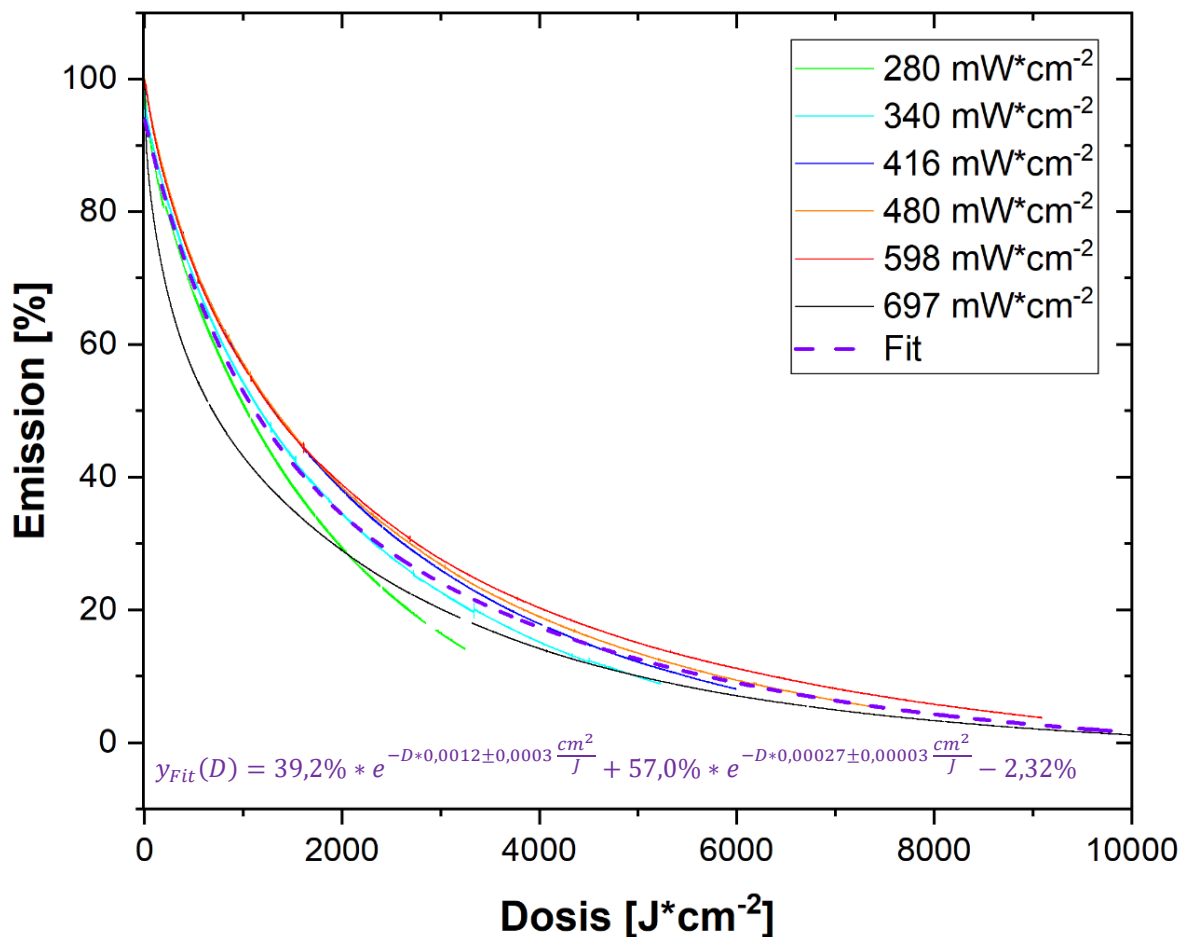


Abbildung 67: Variation Intensität: Aufhelleremission gegen die kumulative Lichtdosis aufgetragen

Im Gegensatz zur Auftragung gegen die Belichtungszeit liegt die Verteilung bei der Auftragung gegen die Dosis sehr nahe beieinander. Damit erhärtet sich die Vermutung, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeiten proportional zur Belichtungsintensität verhalten. Denn in diesem Fall wäre der Verlauf unabhängig von der Belichtungsintensität.

vermuten, dass der Grad der Aufhellerdegradierung, bezogen auf die kumulative Lichtdosis, nur geringfügige Einflüsse durch die Belichtungsintensität erfährt. Diese Einflüsse wirken allerdings hauptsächlich in der anfänglichen Phase, bei der eine höhere Belichtungsintensität einen stärkeren Temperaturgradienten bewirkt. Werden alle Verteilungen gemeinsam durch eine doppelte Exponentialfunktion gemäß dem Tübinger Modell approximiert, beträgt der relative

Fehler des anfänglichen Abklingkoeffizienten 25 %, während der relative Fehler des langfristigen Abklingkoeffizienten 1 % beträgt. Die durchgeführten Experimente zeigen somit, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die mit der LED verfügbaren Belichtungen den gleichen Emissionsverlauf der optischen Aufheller zeigen, sofern dieser gegen die kumulative Lichtdosis aufgetragen wird. So lässt sich zusammen mit dem proportionalen Zusammenhang zwischen dem Abklingkoeffizienten λ_2 und der Belichtungsintensität eine zu untersuchende Proportionalität zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ und der Belichtungsintensität erkennen.

Um diese These weiter zu untersuchen und auch auf geringere Intensitätsbereiche erweitern zu können, wird in Kap. 4.2 eine neue Belichtungsanlage beschrieben, die autonom in niedrigeren Intensitätsbereichen mit sehr langen Belichtungszeiten arbeiten kann.

4.1.6 Versuchsserie „Pyro“: Belichtung von Papierproben bei gleichzeitiger Erhitzung der Probe

Im Tübinger Modell werden konstante Übergangswahrscheinlichkeiten k_1 , k_2 und k_3 vorausgesetzt, wodurch zur empirischen Verifikation eine konstante Temperatur angenommen werden muss. Schließlich zeigten Canonica und Kramer [Kra96, Can97], dass das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten temperaturabhängig ist, weshalb die Papierprobe während der Belichtung mittels Luftströmung auf einer niedrigen Temperatur gehalten wurde. Nun stellt sich natürlich die Frage, ob das Tübinger Modell [Gau85, Gau86, Sto87] auch bei einer höheren konstanten Temperatur anwendbar ist, sofern diese und damit das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten statisch bleibt.

In diesem Kapitel wird der Einfluss einer Temperierung der Papierprobe oberhalb der Raumtemperatur auf das Emissionsverhalten der optischen Aufheller während der Bestrahlung mit monochromatischer hochintensiver UVA-Strahlung untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Belichtungsanlage des Projektes „Eclipse“ um die Funktion einer Probenheizung erweitert, indem innerhalb des Luftstromes ein Heizdraht montiert wurde. Dieser Heizdraht, der im Belüftungsrohr mit einem Abstand (bezogen auf die Papierprobe) von ca. 10 cm befestigt ist, konnte bei Spannungen von 0–20 V Leistungen bis ca. 200 W aufnehmen. Somit ließ sich die Papierprobe durch den heißen Luftstrom auf Temperaturen bis 180 °C erhitzen. Von einer direkteren Heizung, z. B. durch eine vor der Papierprobe montierte Heizquelle, wurde aufgrund der Gefahren für die LED und den Fotosensor abgesehen. Außerdem sollte die Heizleistung rapide

abschaltbar sein, was das Nachwärmen eines Heizdrahtes erschwert hätte. Durch das Erhitzen des Drahtes entsteht neben der emittierten Wärme auch Lichtstrahlung im sichtbaren Bereich (schwaches rötliches Glimmen), die allerdings aufgrund der Wellenlänge den Filter des Fotosensors nicht passieren kann. Eine Störung durch die Wärmestrahlung konnte hingegen nur bei starken Temperaturschwankungen, jedoch nicht bei statischen Temperaturen beobachtet werden.

Da durch die erhitzte Luft nicht nur die Papierprobe selbst, sondern auch das Probenhalterungsmodul erhitzt wurde, wird die Temperaturmessung entsprechend gestört, was sich durch eine scheinbar trägere Temperaturdynamik der Papierprobe zeigte.

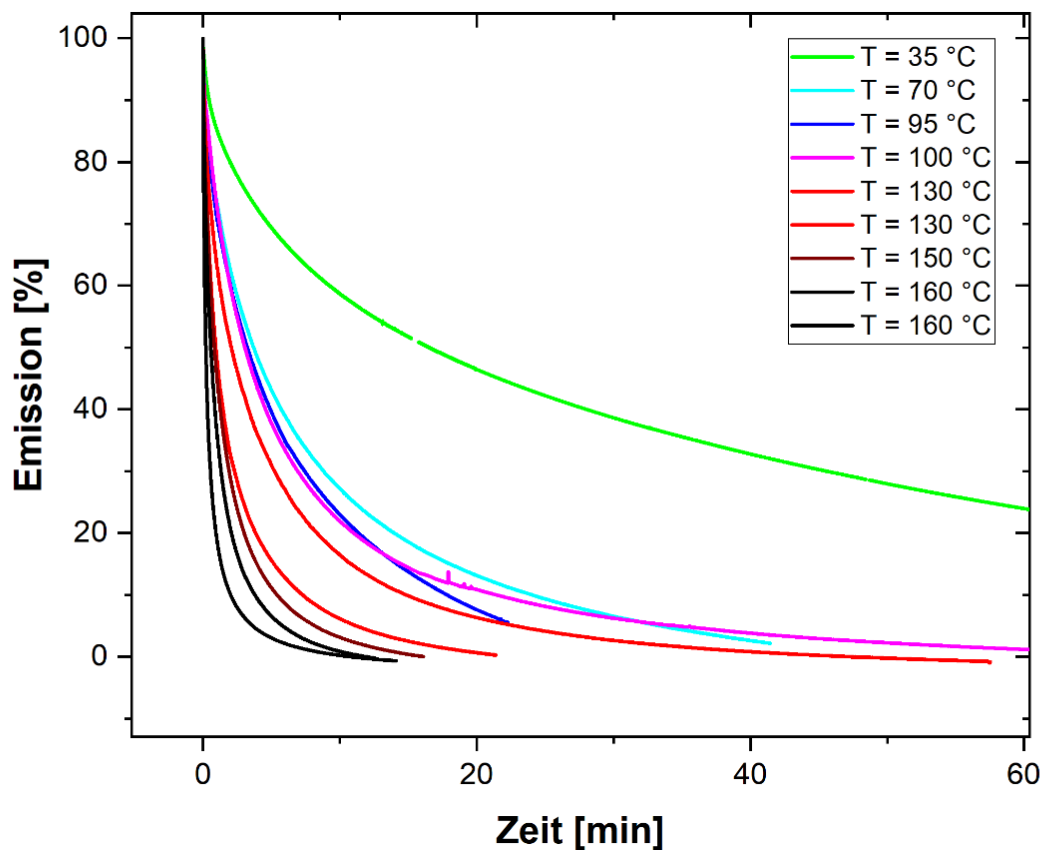


Abbildung 68: Variation der Proben temperatur

Alle Papierproben wurden mit einer Intensität von $I_{LED} = 700 \frac{mW}{cm^2}$ bei verschiedenen Proben temperaturen belichtet. Es zeigt sich deutlich, dass die Abklingraten mit steigender Temperatur stark zunehmen.

In Abbildung 68 sind die Emissionsverläufe der optischen Aufheller für verschiedene Proben temperaturen (Abbildung 69) dargestellt, wobei die Papierproben mit der maximalen Intensität ($I_{LED} = 700 mW/cm^2$) belichtet wurden.

Es ist deutlich erkennbar, dass eine Erhöhung der Papiertemperatur den Deaktivierungsprozess stark beschleunigt. Dieser Effekt macht sich allerdings vor allem in der anfänglichen Phase bemerkbar, die mit steigender Temperatur sowohl steiler als auch tiefer abklingt. Als Beispiel werden die Temperaturen $T_1 = 74\text{ °C}$ und $T_2 = 145\text{ °C}$ verglichen. Bei der Temperatur T_2 dauert die anfängliche Phase nur etwa halb so lang und bewirkt ca. 50 % mehr Aufhellerdeaktivierung. Während sich bei der anfänglichen Phase extreme Unterschiede bemerkbar machen, lässt sich dieser Trend in der langfristigen Phase weniger erkennen. Obgleich die Messdauer für eine analytische Untersuchung zu kurz ist, kann bei der langfristigen Phase ein flacherer Verlauf bei höheren Temperaturen vermutet werden.

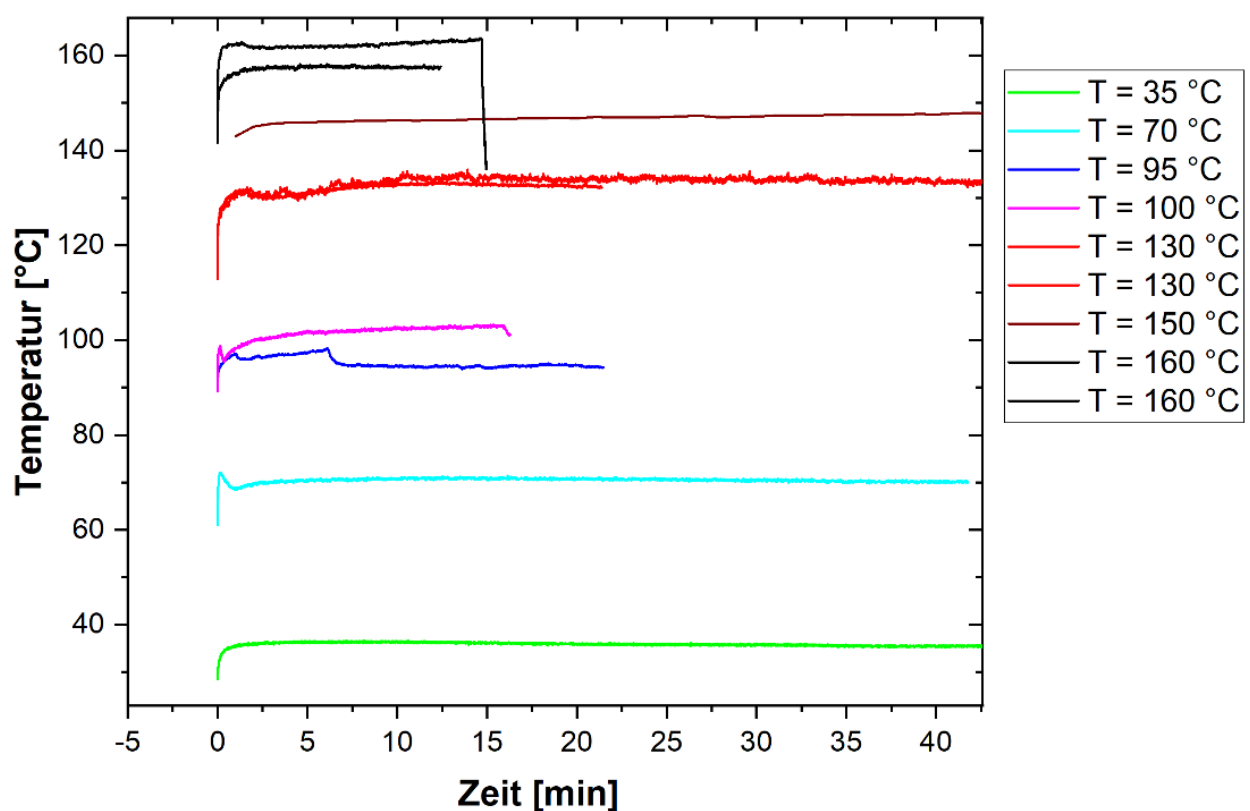


Abbildung 69: Variation der Probestemperatur, Temperaturverläufe

Es zeigt sich deutlich, dass die Temperatur sich innerhalb der ersten Minute stark erhöht und anschließend konstant bleibt. Um den Effekt der anfänglichen Temperaturerhöhung zu vermindern, wurden die Papierproben schon vor dem Beginn der Belichtung erhitzt. Entsprechend liegt die Probestemperatur zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ im Bereich der langen Probestemperatur.

In Abbildung 69 werden die Temperaturverläufe betrachtet, um das Emissionsverhalten in der anfänglichen Phase mit dem Temperaturverhalten vergleichen zu können.

Wie zu erwarten, zeigen sich Temperaturanstiege, die allerdings mit ca. 500 Sekunden einen geringeren Zeitraum als die anfängliche Phase umfassen. Zudem sind die relativen Temperaturzunahmen im Bereich von 5–15 %. Insgesamt kann also die versuchsbedingte Temperaturzunahme weder durch eine Beschleunigung der Abklingrate noch durch eine temperaturbedingte Abnahme der Aufhelleremission (vgl. Kap. 4.1.4) einen so rapiden Emissionsverlust der optischen Aufheller bewirken. Daraus ist zu schließen, dass auch in diesem Fall das zweiphasige Verhalten mit dem Tübinger Modell beschrieben werden kann. Dabei ist die Voraussetzung der Temperaturkonstanz für jede einzelne Messung im Rahmen der Messgenauigkeit erfüllt, allerdings besitzen die Messungen zueinander verschiedene Temperaturen. Unter der Annahme des Tübinger Modells können nun die Emissionsverläufe entsprechend gefittet werden. Die Abhängigkeit der Abklingkoeffizienten λ_1 und λ_2 von der Proben temperatur sind in Abbildung 70 dargestellt.

Sowohl in der anfänglichen als auch der langfristigen Phase zeigt sich eine schnellere Abklingrate mit steigender Proben temperatur. Die Abklingkoeffizienten bei der Temperatur 153 °C sind 8-mal größer als die Koeffizienten bei einer Belichtung unter Raumtemperatur. Anhand dieser Grafik wird also deutlich, dass eine Erhöhung der Proben temperatur neben der Erhöhung der Belichtungsintensität eine weitere Möglichkeit zur Beschleunigung der Abklingraten darstellt. Im Vergleich zu Abbildung 66 lässt sich hierbei jedoch kein proportionaler Zusammenhang zwischen der veränderten Variabel (Proben temperatur) und den Abklingkoeffizienten erkennen. Welche Ursache der temperaturbedingten Vergrößerung der Abklingkoeffizienten zugrunde liegt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend analysiert werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass mit der Temperaturerhöhung auch eine Veränderung von $\rho_k = k_1/k_2$ einhergeht, wie sie von Canonica und Kramer untersucht wurde. Dies würde eine Abnahme der Trans-Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{pSGG})$ bedeuten, wodurch die anfängliche Phase stärker ausgeprägt wäre (vgl. Kap. 3.2). Wie aus Abbildung 23 erkennbar, bedeutet dies ein steileres Abklingen der Trans-Konzentration unter der Voraussetzung einer konstanten Anfangsverteilung $\frac{c_{Trans,rel}(t=0)}{c_{Cis,rel}(t=0)}$. Jedoch würden sich, wie in Kap. 3.2 dargestellt, die Abklingkoeffizienten zueinander annähern, wonach nicht beide Abklingkoeffizienten mit der Temperatur steigen können. Aus den Darstellungen in Abbildung 70 geht allerdings hervor, dass dies nicht der Fall ist, wenngleich eine deutliche Ähnlichkeit zu den Verläufen aus Abbildung 23 erkennbar ist. Daher wird vermutet, dass sich neben der Änderung der Trans-

Konzentration im fotostationären Gleichgewicht $c_{Trans,rel}(t > t_{fSGG})$ auch die Übergangswahrscheinlichkeit k_3 temperaturbedingt erhöht.

Dies könnte eine Steigung beider Abklingkoeffizienten zur Folge haben.

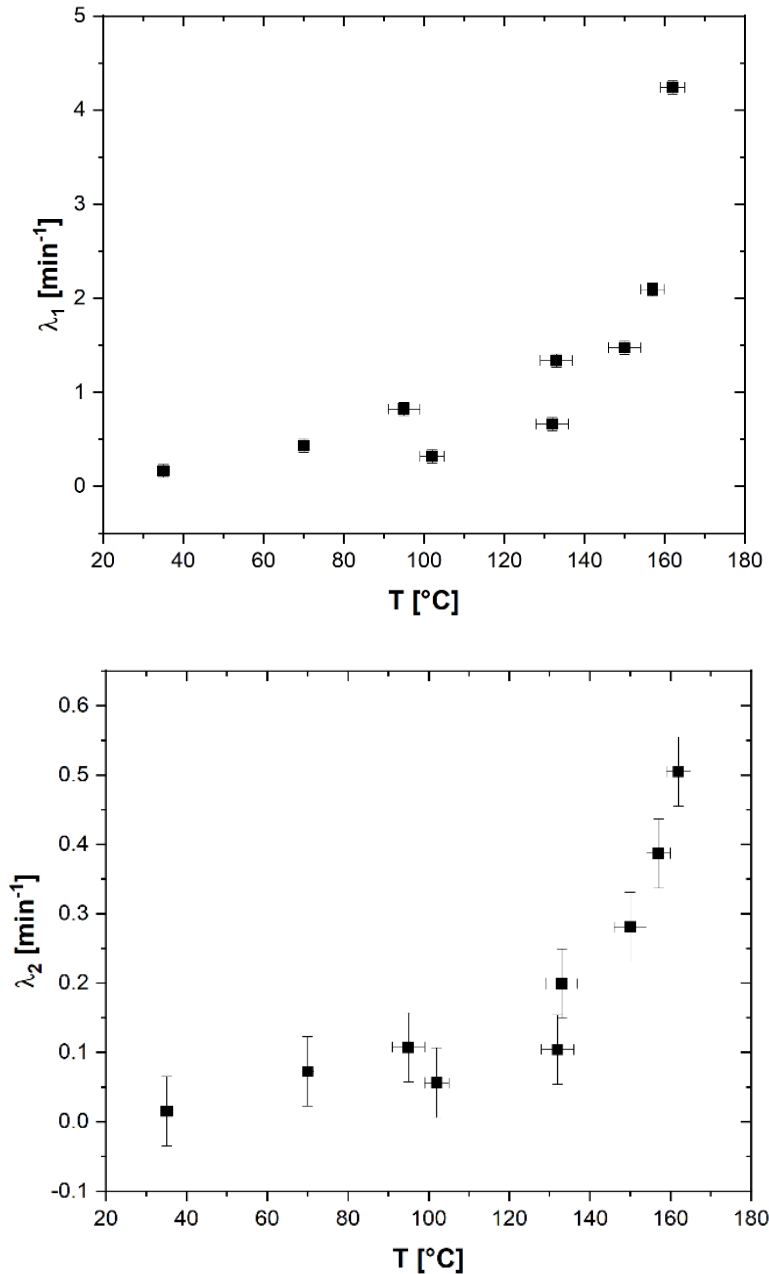


Abbildung 70: Variation der Proben temperatur: Verteilung der Abklingkoeffizienten

Es zeigt sich deutlich, dass beide Abklingkoeffizienten mit der Temperatur zunehmen. Würde sich mit der Temperaturzunahme allerdings nur das $\frac{k_1}{k_2}$ – Verhältnis ändern, müsste λ_2 fallend sein (vgl. Kap. 3.2). Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Temperaturerhöhung eine Vergrößerung aller Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ bewirkt und somit einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung der Belichtungsintensität hat.

Fazit

Mit zunehmender Temperatur lässt sich eine deutliche Zunahme beider Abklingkoeffizienten beobachten. Dies bewirkt eine derartige Beschleunigung des Degradierungsprozesses, dass eine komplette Degradierung innerhalb weniger Minuten ermöglicht wird. So verläuft der Alterungsprozess für grafische Papiere, die erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind (z. B. durch Hitzestau oder Abwärme von Anlagen) bei Weitem schneller als der Alterungsprozess unter gemäßigten Bedingungen. Ebenso könnte dieser Effekt zur Erzeugung eines latenten Bildes durch degradierte Aufheller genutzt werden, um den Bearbeitungsprozess zu beschleunigen.

Dass die Übergangswahrscheinlichkeiten derart temperaturabhängig sind, kann verschiedene Effekte in der Anwendung zur Folge haben. Die Ergebnisse decken sich allerdings mit den Ergebnissen von Kramer und Canonica (vgl. Kap. 2.3), die eine Veränderung des Verhältnisses der Übergangswahrscheinlichkeit k_1/k_2 mit der Zunahme der Proben temperatur nachgewiesen haben. Dies würde, wie in Kap. 3.2 dargelegt, mit der Zunahme der Proben temperatur zu einer wesentlich steileren Degradierung innerhalb der anfänglichen Phase führen, wenngleich dabei die Degradierungsrate in der langfristigen Phase entgegen den hier gewonnenen Messdaten geringer würde. Daher liegt die Vermutung nahe, dass hierbei weitere Effekte temperaturbedingt wirken.

4.2 Projekt „Wire“: Langzeitbelichtung von Papierproben mit autonomer Übermittlung der Messdaten in eine Datenbank

Mit dem bisherigen Versuchsaufbau konnten die Emissionsverläufe der optischen Aufheller unter gleichzeitiger Kontrolle der Proben­temperatur für hochintensive monochromatische UV-Strahlung vermessen werden. Dabei zeigten sich aber im Versuchsaufbau zwei essenzielle Nachteile. Die Versuchsdauer, die für Belichtungen geringerer Intensitäten benötigt wird, beträgt mehrere Stunden. Würde die Belichtungsintensität weiter verringert werden, müssten entsprechende Messungen 10–70 Stunden laufen. Daher bestünde die Gefahr, dass die LED, deren Ansteuerelektronik oder andere Komponenten aufgrund der Dauerbelastung und damit verbundenen Wärmentwicklung Schaden nehmen würden. Ebenso bedarf sowohl das Pumpensystem als auch der Lichtsensor einer zyklischen manuellen Bedienung sowie einer dauerhaften Überwachung. Entsprechend kann die Belichtungsintensität im Forschungsprojekt „Eclipse“ nicht weiter verringert werden. Der zweite Nachteil ergibt sich aus der Größe der Belichtungsfläche. Aufgrund der Fokussierung der LED hat der Lichtfleck auch außerhalb des Brennpunktes einen Durchmesser von ca. 5 mm. Die belichtete Probenfläche ist dann zu gering, um diese mit branchentypischen Spektralfotometern zu vermessen. Dieses Projekt widmet sich einer neuen Belichtungsanlage, bei der beide oben genannten Probleme behoben werden, während auf die Möglichkeiten der Probenerhitzung und der Probenobservation verzichtet wurde.

4.2.1 Versuchsanforderungen für Langzeitbelichtungen

Aus den oben genannten Gründen wurde eine neue Belichtungsanlage für geringere Belichtungsintensitäten mit den folgenden Anforderungen entwickelt:

- Möglichkeit der dauerhaften Belichtung in einem Zeitbereich von fünf Minuten bis 240 Stunden
- Variation der Belichtungsintensität
- autonome Speicherung der Messdaten
- Temperaturstabilisierung der Probe auf Raumtemperatur mit einem Schwankungsbereich von unter 10 °C
- Durchmesser der Belichtungsfläche größer als 6 mm

4.2.2 Versuchsaufbau und Beschreibung der Komponenten

4.2.2.1 LED und Lichtsensor

Als Belichtungsquelle wurde eine SMD-LED (Abbildung 71) der Wellenlänge $\lambda_{LED} = 365 \text{ nm}$ verwendet, während die Emission der optischen Aufheller von einem Fotosensor erfasst wurde. Beide Module konnten direkt automatisiert von einem Mikrokontroller gesteuert werden, wodurch auf eine manuelle Versuchssteuerung verzichtet werden konnte. Die auf einer wärmeleitenden Platine vormontierte SMD-LED wurde auf einen Kühlkörper montiert und mit einer Konstantstromquelle [LDD] ohne Temperaturregulierung pulsweitenmoduliert betrieben.

Ebenso wurde diese zusammen mit der Papierprobe während der Versuchsdauer konstant mit einem Radialventilator gekühlt. Spätere Messungen zeigten, dass die temperaturbedingte Abnahme der Lichtintensität auch nach mehreren Tagen



Abbildung 71: SMD-LED, 365 nm

Die LED ist auf einer sternförmigen Platine vormontiert und mit einer Linse ($d = 5,6 \text{ mm}$) versehen. Der Abstrahlwinkel beträgt 120° [avo].

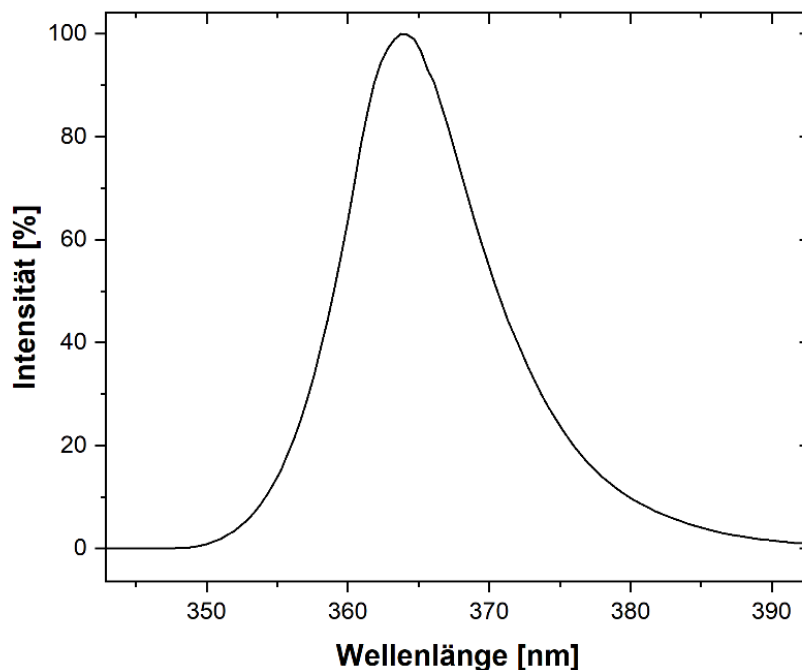


Abbildung 72: Relatives Emissionsspektrum der SMD-LED

Die SMD-LED emittiert monochromatische Strahlung mit der Peakwellenlänge $\lambda_{peak} = 365 \text{ nm}$ und einer Halbwertsbreite von $FWHM = 6 \text{ nm}$. Die Messung wurde mit dem Radialspektrometer „UVPad E“ der Firma „Opsytec“ durchgeführt [Ops].

den Anforderungen dieser Arbeit genügte. Das mit dem Radialspektrometer „UVPad E“ der Firma „Opsytec“ [Ops] gemessene Emissionsspektrum ist in Abbildung 72 dargestellt.

Dabei wird die LED mit dem Konstantstrommodul „LDD-700L“ [LDD] betrieben, wobei die Intensität mittels Pulsweitenmodulation (PWM) reguliert werden kann. Zur Messung der Emission der optischen Aufheller wurde der Lichtsensor „TSL 2591“ [TSL] mit einer Abtastrate von 1 Hz an einen Lichtwellenleiter, ein sog. POF-Kabel, gekoppelt. Dadurch kann zwar nur die relative Intensität vermessen werden, es ergeben sich allerdings durch die Verwendung des POF-Kabels zwei wesentliche Vorteile. Zum einen kann die einfangende Apparatur direkt an der Papierprobe positioniert werden, wodurch der Effekt von Störlicht verringert wird. Zum anderen besteht das lichtleitende Material aus Polymethylmethacrylat (PMMA), das für das Anregungslicht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nur eine sehr geringe Transmissionsfähigkeit besitzt (Abbildung 73) [Pra11]. Somit kann im Rahmen der Messgenauigkeit auf einen entsprechenden Filter verzichtet werden. Genauso wie in Projekt „Eclipse“ wird die Proben temperatur mit dem Temperatursensor „MLX90614“ [MLX] vermessen. Zur konstanten Kühlung der Papierprobe und der LED dient ein Radiallüfter, und der Probenstreifen kann mittels eines Schrittmotors bewegt werden. Zur Kontrolle der Belichtungsfläche dient das ESP-Kameramodul „M5Camera“ aus der Serie „M5Stack“ [M5C], das mit einem OV2640-Kamerachip (2 MP) arbeitet.

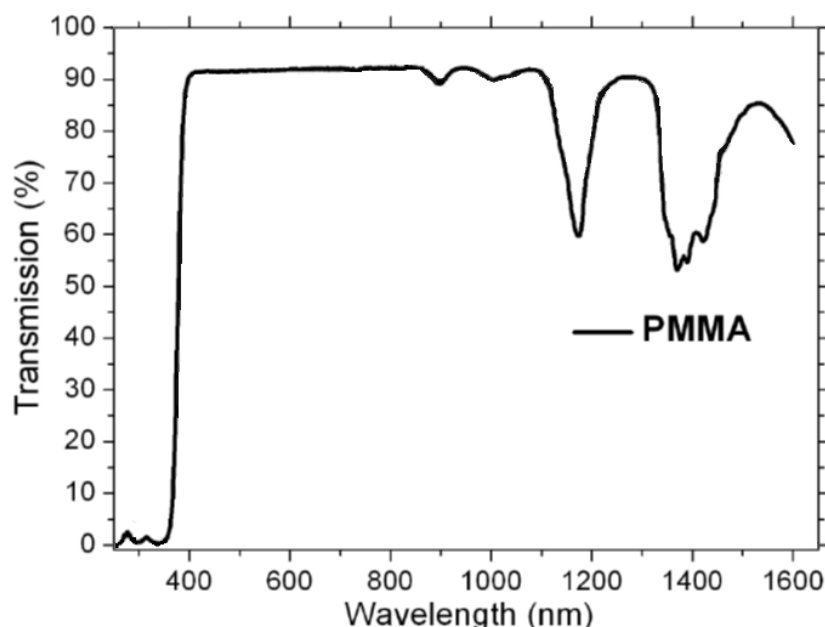


Abbildung 73: Transmissionsspektrum von PMMA

Es ist deutlich erkennbar, dass das Emissionslicht der optischen Aufheller ($\lambda = 440 \text{ nm}$) zu 90 % transmittiert wird, während das Anregungslicht der LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) auf 5 % gefiltert wird. Damit eignet sich PMMA als guter Filter, mit dem die Emission detektiert werden kann, ohne vom Anregungslicht gestört zu werden (nachbearbeitet: [Pra11]

4.2.2.2 Versuchsapparatur

Der komplette Versuchsaufbau sowie ein umgebender Lichtschutz wurde mit einem 3D-Drucker aus dem Material Polylactide (PLA) erstellt [Pla] (Abbildung 74).

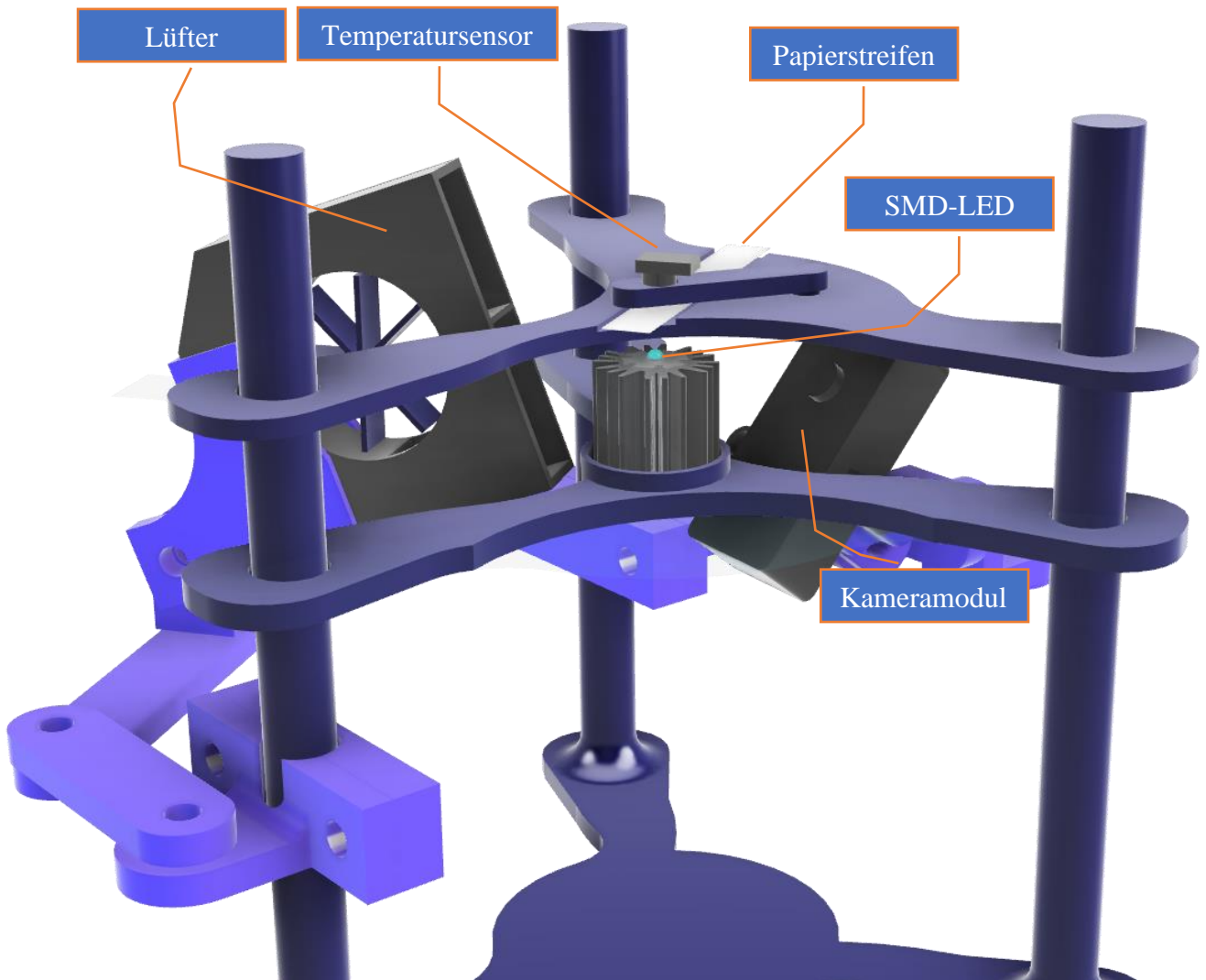


Abbildung 74: Schematischer Aufbau

Papierproben werden von unten mit einer SMD-LED ($\lambda_{\text{Led}} = 365 \text{ nm}$, $I_{\text{Led}} = 0 - 400 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$) belichtet, während von oben kontaktlos die Temperatur gemessen wird. Gleichzeitig wird das Remissionslicht über einen Lichtwellenleiter, der das Streulicht der LED filtert, an einen Fotosensor geleitet (im Schema nicht eingezeichnet). Mit einem Radiallüfter wird die Papierprobe und der Kühlkörper der LED gekühlt. Durch das Kameramodul kann der Belichtungsvorgang kontrolliert werden. Des Weiteren verfügt der Versuchsaufbau über einen Schrittmotor zur Bewegung des Probenstreifens. Dieser wird aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Grafik nicht dargestellt.

4.2.2.3 Ansteuerung der Sensoren und Speicherung der Messdaten

Zur Ansteuerung des Temperatursensors und des Fotosensors wurde der Mikrokontroller „ESP32 NodeMCU D1 R32 WLAN“ [Sim] verwendet, mit dem auch die Pulsweitenmodulation der LED und der Schrittmotor gesteuert wurden. Im Gegensatz zu den Experimenten im Projekt „Eclipse“ wurde hierbei auf eine Messdatenübertragung mittels serieller Schnittstelle an einen Computer verzichtet. Da bei den Experimenten gemäß den Anforderungen eine sehr lange Laufzeit notwendig ist, müsste eine stabile Verbindung sowie ein dauerhafter Betrieb des Computers gewährleistet sein. Aus diesem Grund wurde zur Speicherung der Messdaten eine Datenbank (MariaDB Version: 10.3.31 , installiert auf einem Raspberry Pi 4B [Mar, Ras]) erstellt, auf welche der Mikrokontroller die Messdaten und LED-Parameter direkt einträgt. Da das Kameramodul [M5C] ebenfalls mit einem ESP32-Mikrokontroller versehen ist, kann dieser die Bilder genauso in die Datenbank eingetragen. Zur Protokollierung der Messdaten wurde die Systemzeit des Datenbankservers verwendet. Zur Sicherung der Messdaten wird täglich ein logischer Export erstellt. Dabei werden in einer Sicherung alle notwendigen Statements zur Erstellung der Datenbankstruktur zusammen mit den eigentlichen Datenbankeinträgen geschrieben. Somit ist sichergestellt, dass die komplette Datenbank und damit alle Messdaten wiederherstellbar ist. Zudem sind die Messdaten innerhalb der Sicherung mittels einfacher Textverarbeitungssoftware einsehbar [Mar]. Mit dem Abschluss der Forschungstätigkeit wurden alle Messdaten in eine Datei exportiert, die auf eine finalisierte DVD gebrannt und dieser Arbeit beigelegt wurde. Zur Überwachung der Versuche wurde ein „XAMP“-Server mit dem Webserver „Apache“ und Anbindung an „Maria-DB“-Datenbanken unter Verwendung PHP erstellt [Apa]. Auf diesem diente ein für diese Arbeit angefertigtes PHP-Script [PHP] zur Darstellung der laufenden Messdaten. Somit konnte der Experimentator mittels eines Webbrowsers auf diesen Server zur Begutachtung der Messdaten zugreifen. Neben der Möglichkeit, die Bilder der Kamera aus der Datenbank abzurufen, konnte der komplette Versuchsaufbau in einem nicht aufgezeichneten Live-Bild über eine schwenkbare IP-Kamera verfolgt werden. Um die Zugriffe auf Datenbank, XAMP-Server und IP-Kamera auch außerhalb der Reichweite des lokalen Netzwerkes zu ermöglichen, diente ein VPN-Tunnel. In Abbildung 75 ist ein Diagramm der Informationsleitungen dargestellt.

Durch die autonome Messdatenaufnahme, Speicherung in eine Datenbank und die Möglichkeit, die Messung auch außerhalb des Versuchsortes überwachen zu können, war es möglich, lange Messungen ohne die Notwendigkeit der Anwesenheit des Experimentators durchzuführen.

Mit der Software „Origin“ lassen sich die Messdaten aus der Datenbank abrufen, wobei sofort Filterungen vorgenommen werden können. Diese Filtermöglichkeit (z. B. nur Messwerte, bei denen die LED eingeschaltet ist) stellt eine erhebliche Vereinfachung der Messdatenauswertung dar.

Die Belichtungsanlage im Projekt „Eclipse“ eignete sich zur Temperierung der Papierprobe, da

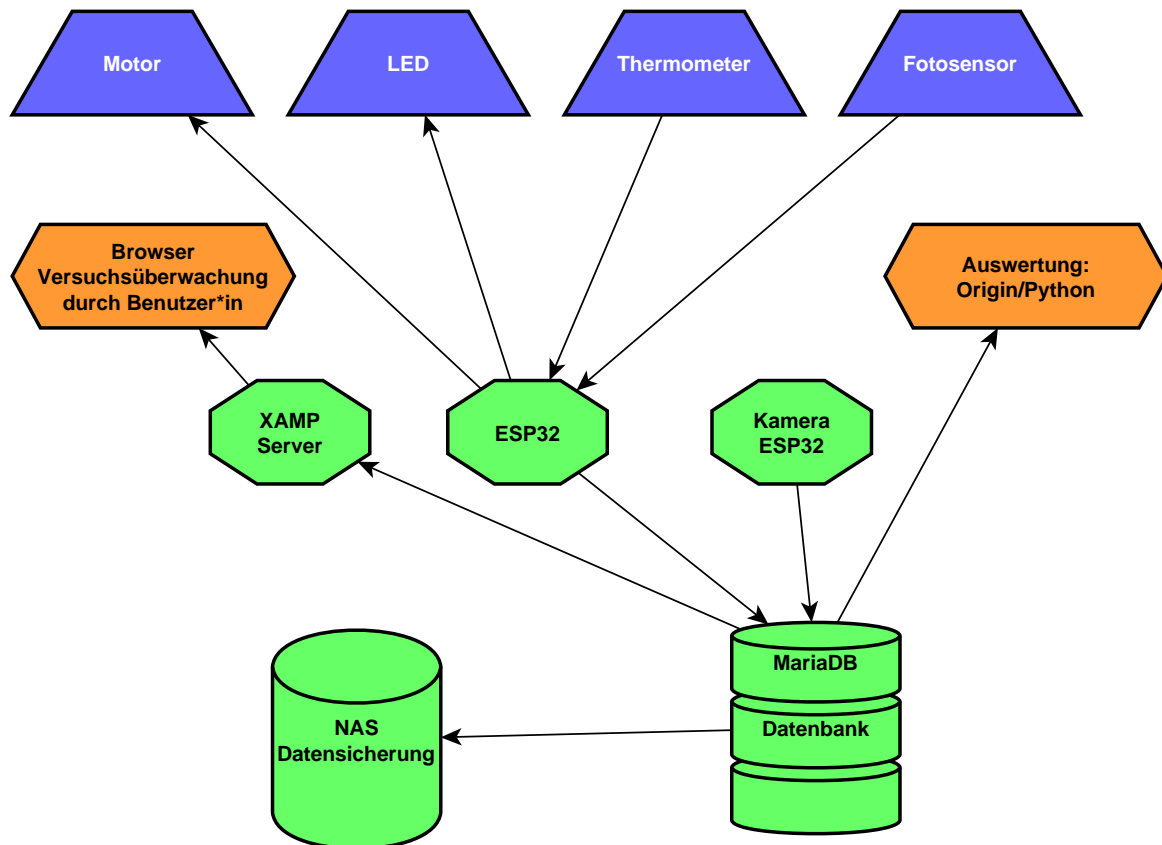


Abbildung 75: Signalschema im Projekt „Wire“

Die Steuerung der LED und des Motors erfolgt durch einen Mikrokontroller, der auch den Fotosensor und den Temperatursensor ausliest. Die Messdaten werden mit einer Abtastrate von 1 Hz in eine Datenbank (MariaDB) eingetragen. Das Kameramodul verfügt ebenfalls über einen Mikrokontroller, der die Bilder in die Datenbank einträgt. Die Messdaten werden täglich aus der Datenbank automatisiert auf einer externen Netzwerk-Festplatte gesichert. Mit der Software „Origin“ bzw. mit einem Python-Script können die Messdaten von dem*der Benutzer*in selektiv ausgelesen und verarbeitet werden. Zur Kontrolle der laufenden Messung dient ein PHP-Script, das auf einem XAMP-Server ausgeführt wird. So lassen sich mittels eines Webbrowsers die laufenden Messdaten anzeigen, und man kann auf einzelne Messdaten sowie die Bilder der Kamera zugreifen. Der komplette Aufbau kann mittels einer IP-Kamera live von dem*der Experimentator*in kontrolliert werden. Durch einen VPN-Tunnel kann auf alle relevanten Elemente auch außerhalb des lokalen Netzwerkes zugegriffen werden.

hierbei der Abstand zwischen LED und Papierprobe 23 mm betrug. Dieser Platz wurde benötigt, um den notwendigen heißen Luftstrom auf die Probe zu leiten, ohne die LED und den Fotosensor zu beschädigen.

Im Projekt „Wire“ sollen hingegen nur Belichtungsversuche unter Raumtemperatur durchgeführt werden, dafür können diese aufgrund der automatisierten Datenerfassung und LED-Steuerung ohne manuelles Eingreifen mehrere Stunden bis zu einigen Tagen laufen. Auf diese Weise werden zwei neue Experimentierserien ermöglicht, die einen hohen Zeitbedarf erfordern. Zum einen können Belichtungsversuche mit geringerer Intensität behandelt werden. Schon bei den Versuchen im Projekt „Eclipse“ zeigte sich für die Belichtungsversuche mit geringerer Intensität eine Versuchsdauer von mehreren Stunden, die weder technisch noch organisatorisch erfüllbar war. Im Projekt „Wire“ können nun Versuche mit konstanter Belichtung über mehrere Tage laufen. Die zweite Versuchsreihe beschäftigt sich mit Intervallbelichtungen, die aufgrund der Belichtungspausen ebenfalls bis zu einer Woche laufen. Mit Bezug auf die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf Papierprodukte des kaufmännischen Bereiches (Dokumente etc.) wurden für dieses Projekt handelsübliche Kopierpapiere verwendet. Dabei wurden alle Versuche mit Proben derselben Verkaufseinheit durchgeführt.

4.2.3 Vermessung der LED und des Fotosensors bzgl. Konstanz und Linearität

Ein entscheidender Gütefaktor einer Belichtungsanlage ist die zeitliche Stabilität der LED, zumal diese wie viele Halbleiterelemente sehr durch Temperatureinflüsse gestört werden kann. Um die Stabilität zu beurteilen, wurde mit dem Fotosensor „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ (Kap. 4.1.3.1) [Pow] die Lichtintensität der LED direkt hinter der Blende gemessen. Da der Sensor die komplette Blendenfläche abdeckt und es sich um monochromatische Strahlung handelt, kann somit auch die absolute Belichtungsintensität vermessen werden. In Abbildung 76 ist der relative zeitliche Verlauf der LED-Strahlung dargestellt.

Hierbei zeigt sich, ähnlich wie bei der Hochleistungs-LED aus dem Projekt „Eclipse“, ein anfängliches Nachlassen der Intensität um ca. 7 % innerhalb der ersten 15 Minuten. Langfristig zeigt die LED allerdings ein sehr stabiles Verhalten, so beträgt der weitere Leistungsverlust innerhalb der ersten zwei Stunden etwa 0.1 %. Wird ein gleichbleibender Zerfall der Intensität angenommen, liegt der gesamte Leistungsverlust für eine Messdauer von 240 Stunden unterhalb 15 %. Daher kann auch bei Langzeitmessungen von einer konstanten Belichtungsintensität ausgegangen werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Linearität der Lichtintensität, die mittels Pulsweitenmodulation gesteuert wird. Um diese beurteilen zu können, wurden für verschiedene PWM-Einstellungen kurze Belichtungsintervalle auf den Fotosensor geleuchtet. Abbildung 77 zeigt das Messsignal des Fotosensors.

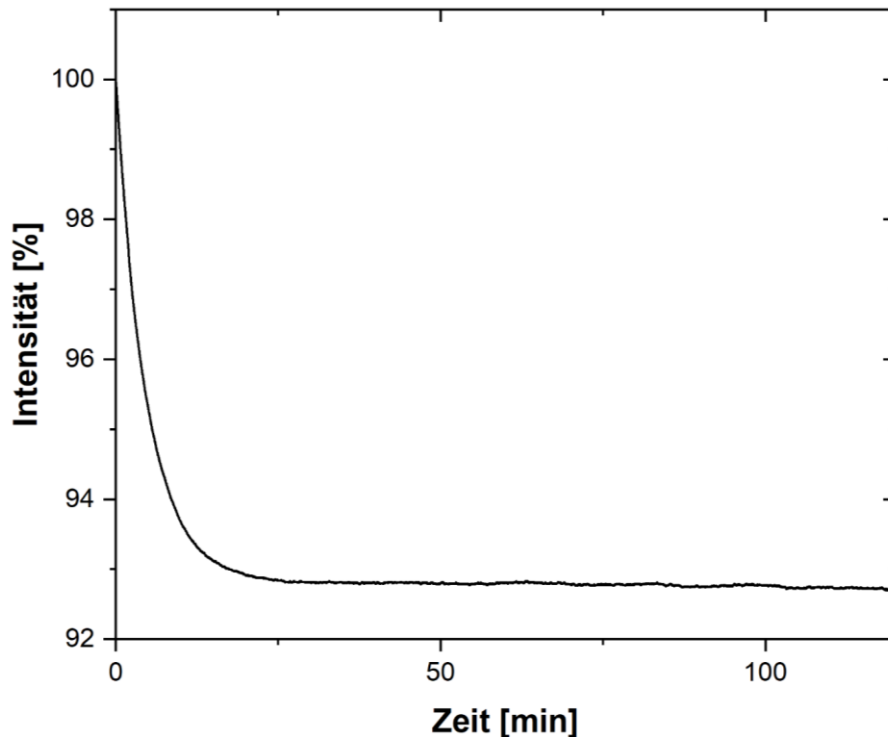


Abbildung 76: Intensitätsverlauf der SMD-LED

Innerhalb der ersten 20 Minuten verringert sich die Leistung der LED um ca. 7 % und bleibt danach aber für mehrere Stunden stabil. Es kann daher angenommen werden, dass der anfängliche Intensitätsverlust temperaturbedingt ist und die Leistung der LED im Rahmen der Messunsicherheit für mehrere Tage stabil bleibt. Dabei soll sich die Intensität um weniger als 15 % verringern. Um dies nach jedem Belichtungsversuch zu überprüfen, wird die Aufhelleremission einer neuen Papierprobe gemessen und mit der Anfangsemission des Belichtungsversuches verglichen.

Während der Belichtung des Sensors wurden, wie bei allen Belichtungen, zeitgleich die Belichtungsparameter und Messdaten der Versuchsanordnung (Temperatursensor „MLX 90614“ und Lichtsensor „TSL 2591“ mit Lichtwellenleiter [MLX, TSL]) in die Datenbank geschrieben. In Abbildung 78 sind die protokollierten Messdaten des Lichtsensors „TSL 2591“ und die Belichtungsparameter (eingestellte Pulsweitenmodulation) dargestellt.

Schließlich können mittels der Uhrzeit (die Versuchszeit der Messdaten des Lichtsensors „S120VC“ von „Thorlabs“ wurden mit Bezug des ersten Peaks in Uhrzeit-Zeitstempel umgewandelt) alle Messdaten korreliert werden. Zur Analyse der Linearität ist für jedes Belichtungsintervall der Mittelwert der Belichtungsintensität, die mit dem externen kalibrierten Lichtsensor

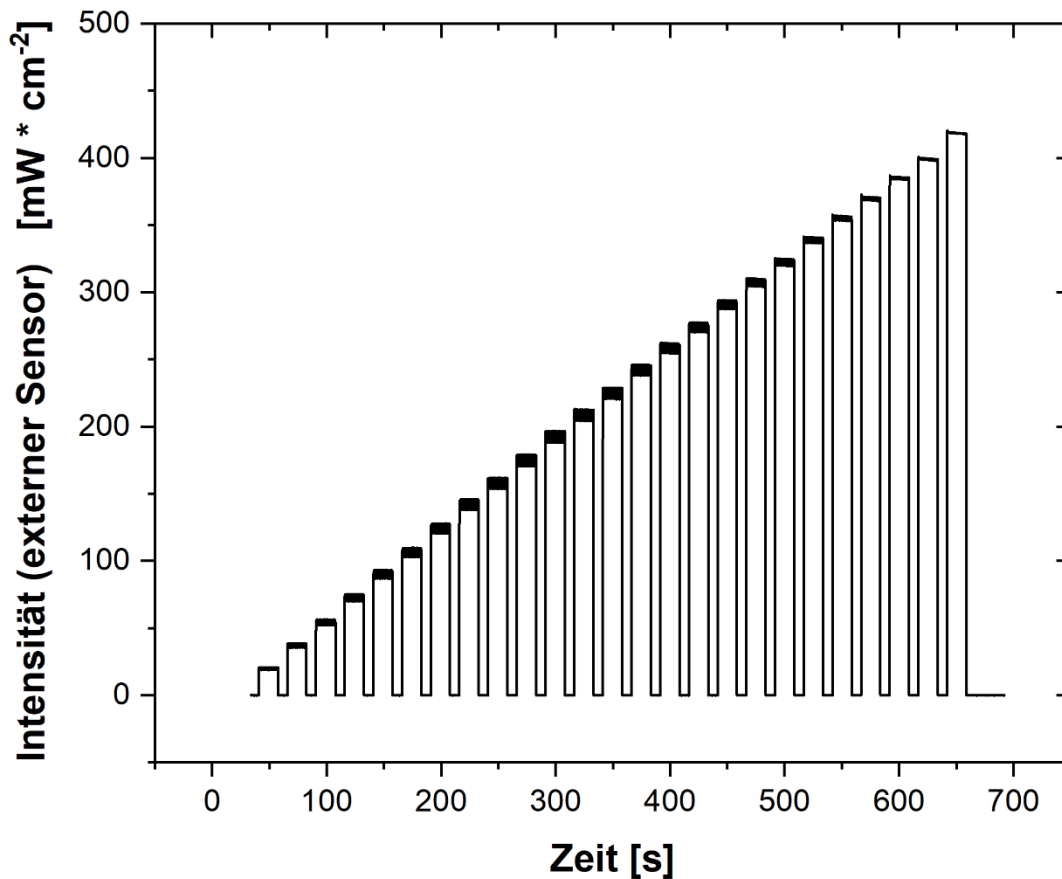


Abbildung 77: Signal des externen Lichtsensors

An der Position der Papierprobe hinter der Blende wurde der Lichtsensor „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ positioniert und damit die Belichtungsintensität gemessen. Die LED wurde in Intervallen mit steigender Pulsweitenmodulation eingeschaltet. Es zeigt sich, dass die Einschaltperioden kurz genug sind, damit der Effekt der Intensitätsabnahme der LED vernachlässigt werden kann.

(„S120VC“ mit Steuergerät „PM100USB“, siehe Kap. 4.1.3.1 [Pow]) gemessen wurde, gegen die eingestellte Pulsweitenmodulation der LED in Abbildung 79 dargestellt.

Hierbei zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit deutlich ein proportionaler Zusammenhang zwischen der eingestellten Pulsweitenmodulation und der Intensität der LED. Folglich kann mittels folgender Formel aus der eingestellten Pulsweitenmodulation auf die Flächenintensität geschlossen werden (die anfängliche Intensitätsabnahme wurde hierbei berücksichtigt):

$$I_{\text{Belichtung}}(x) = x * 1.58 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2 * \text{PWM}} \quad (4.2-1)$$

mit $x[\text{PWM}]$: eingestellte Pulsweitenmodulation

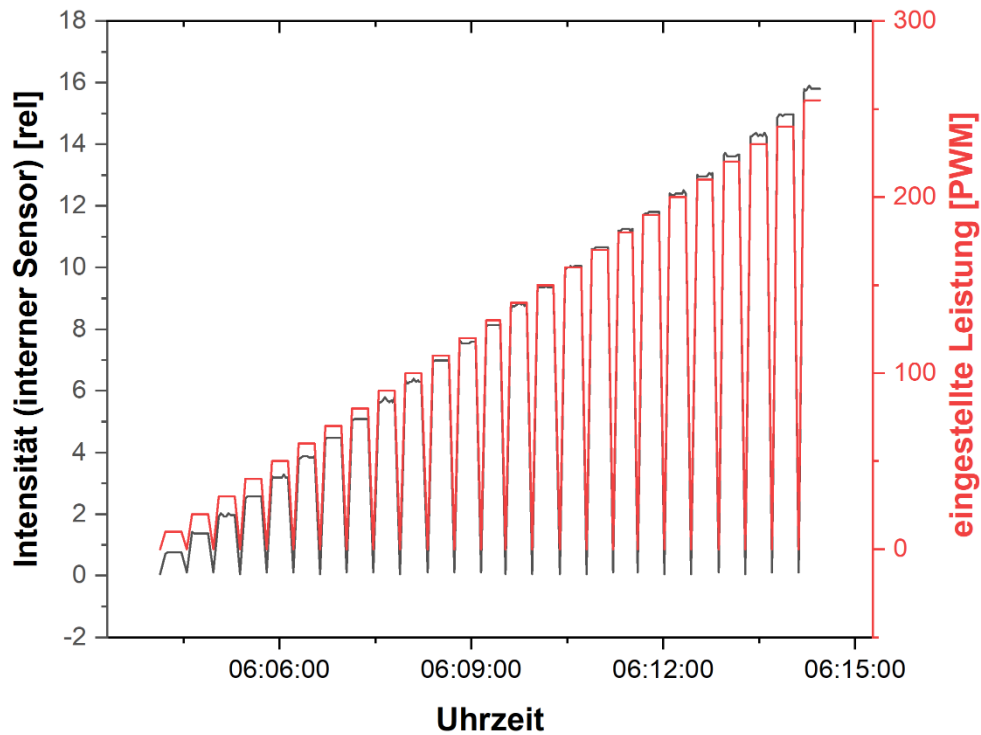


Abbildung 78: Messdaten des internen Sensors und eingestellte LED-Intensität

Zur Korrelation der gemessenen Belichtungsintensitäten und eingestellten Pulsweitenmodulationen mit den Messdaten des externen Fotosensors („S120VC“ mit Steuergerät „PM100USB“, siehe Kap. 4.1.3.1) werden die protokollierten Datensätze aus der Datenbank abgerufen und gegen die Uhrzeit aufgetragen.

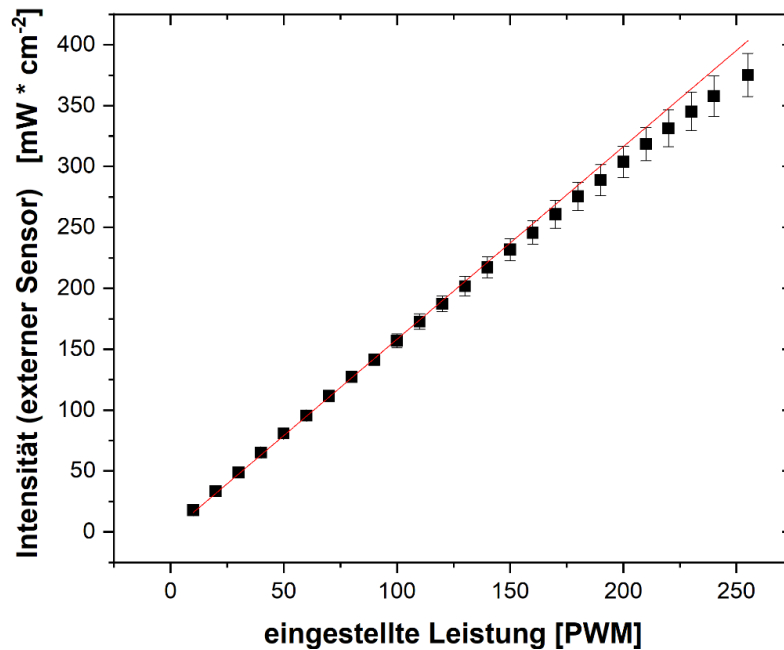


Abbildung 79: Zusammenhang zwischen der eingestellten LED-Leistung und der emittierten Intensität

Für jedes Belichtungsintervall ist der Mittelwert der extern gemessenen Belichtungsintensität gegen die eingestellte Pulsweitenmodulation aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann der Zusammenhang durch eine proportionale Funktion approximiert werden. Die Fehlerwerte entlang der Abszisse entfallen, da es sich hierbei um einen eingestellten Parameter handelt. Der zeitlich bedingte Intensitätsverlust wurde berücksichtigt.

Da sich die Leistungen der LED im Bereich von $I_{min} = 17 \text{ mW/cm}^2$ bis $I_{max} = 375 \text{ mW/cm}^2$ bewegen, grenzen diese überlappend an den unteren Leistungsbereich aus dem Projekt „Iceman“ an. Dies liegt vor allem daran, dass die Hochleistungs-LED „Omni-cure LX500“ zugunsten der Flächenhomogenität extrem defokussiert wurde und damit weit unter der erreichbaren Flächenintensität arbeitet.

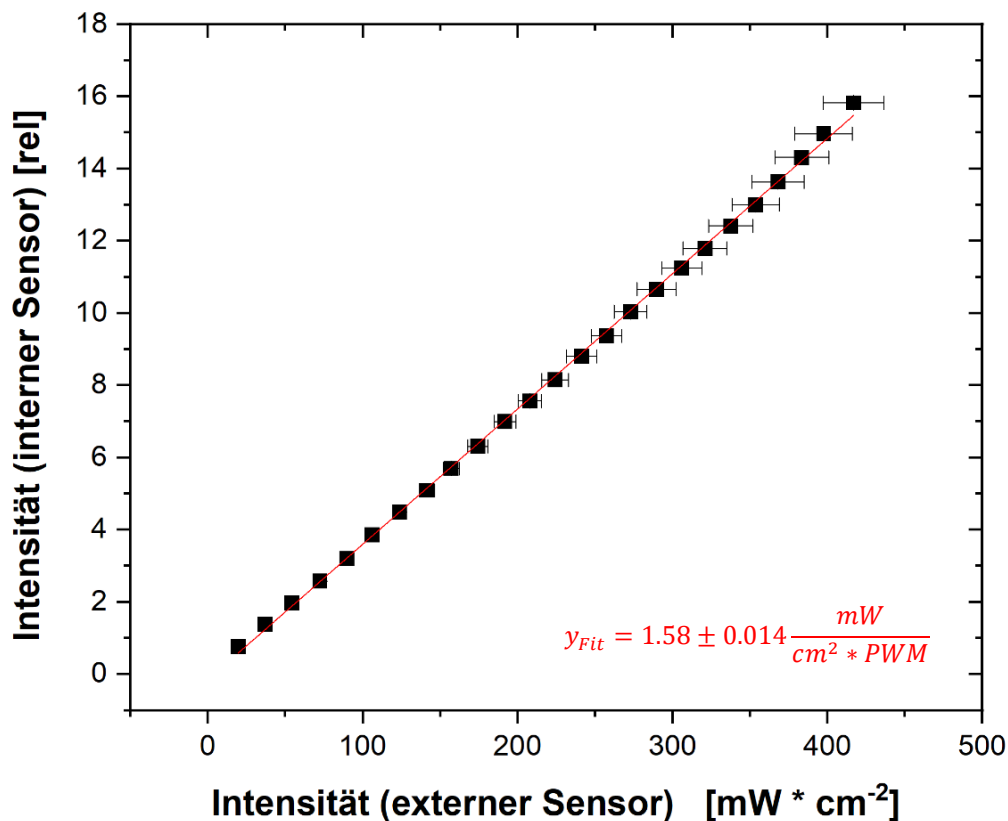


Abbildung 80: Linearität des internen Lichtsensors

Für jedes Belichtungsintervall sind die gemittelten Messwerte des internen Fotosensors gegen die gemittelten Messwerte des externen kalibrierten Fotosensors („S120VC“ mit Steuergerät „PM100USB“, siehe Kap. 4.1.3.1) aufgetragen. Es lässt sich deutlich ein proportionaler Zusammenhang erkennen. Die Fehler entlang der Ordinate sind zur Darstellung zu klein. Hierbei ist zu beachten, dass bei diesem Versuch der interne Fotosensor nur das Streulicht der LED empfängt, das durch den Lichtwellenleiter stark abgeschwächt wurde. Es wird aber davon ausgegangen, dass der interne Fotosensor für die unterschiedliche Wellenlänge (Emission der Aufheller statt Anregungslicht der LED) und höhere Intensität ebenfalls ein proportionales Verhalten zeigt.

Neben der Linearität der LED ist auch das Signalantwortverhalten des Fotosensors von enormer Bedeutung. Dieser empfing während der oben beschriebenen Belichtung des externen Fotosensors dessen Streulicht. In Abbildung 80 sind die gemittelten Signalwerte des internen Sensors gegen die mit dem externen Sensor gemessene Intensität aufgetragen. Hierbei ist zu beachten, dass das Streulicht der LED die Wellenlänge $\lambda_{LED} = 365 \text{ nm}$ besitzt. Es wird allerdings

von einem äquivalenten Verhalten für die Wellenlänge des Emissionslichtes der optischen Aufheller bei höherer Intensität ausgegangen. Obwohl das Signal aufgrund der Filterung durch den Lichtwellenleiter sehr gering ist, lässt sich deutlich ein proportionaler Zusammenhang erkennen. Des Weiteren zeigt sich, dass das Streulicht der Anregungsstrahlung den Lichtwellenleiter nur zu einem geringen Teil passieren kann und für Messungen der Emission optischer Aufheller nur eine geringe Störgröße darstellt.

Es konnte gezeigt werden, dass die SMD-LED zwar innerhalb der ersten 15 Minuten ca. 7 % an Intensität verliert, danach aber für mehrere Stunden eine konstante Intensität liefert. Dabei ist der Intensitätsbereich von 10 mW/cm^2 bis 375 mW/cm^2 frei wählbar, wobei die Intensität ein proportionales Verhalten zur eingestellten Pulsweitenmodulation besitzt. Ebenso zeigt der interne Fotosensor ein gutes proportionales Signal-Antwort-Verhalten und aufgrund des Lichtwellenleiters eine geringe Empfindlichkeit für direkte bzw. gestreute LED-Anregungsstrahlung. Somit ist dieser für die Vermessung der Emissionsintensität geeignet, und es können die oben genannten Anforderungen für eine Belichtungsapparatur erfüllt werden.

4.2.4 Aufarbeitung der Messsignale des Fotosensors

In Abbildung 81 sind beispielhafte Signalverläufe der Messung des Fotosensors dargestellt. Dabei wurde als Beispielmessung eine Belichtung geringer Intensität ($I_{Led} = 51 \text{ mW/cm}^2$) und mittlerer Intensität ($I_{Led} = 101 \text{ mW/cm}^2$) gewählt, die jeweils mit einer doppelten Exponentialfunktion gefittet wurden. Hierbei zeigen sich zwei wesentliche Aspekte, die zur Signalaufarbeitung zu beachten sind. Zum einen bedingt die geringere Belichtungsintensität eine geringere Signalstärke, da die Aufheller entsprechend geringer emittieren. Zum anderen ist die Größe des Untergrundsignals ebenfalls von der Belichtungsintensität dominiert. Es handelt sich zum Teil um direkte Strahlung des Anregungslichtes, das durch den Lichtwellenleiter nicht komplett gefiltert wurde. Eine weitere Störquelle ist die Emission der Aufheller, die am Rand der Belichtungsfläche in der Papierprobe liegen und entsprechend mit sehr geringer Intensität belichtet wurden.

Zur Aufarbeitung der Messdaten wurde für jeden Signalverlauf mittels der Approximation mit einer doppelten Exponentialfunktion der Form

$$I_{Fit,Rohsignal}(t) = A * e^{m_1*t} + B * e^{m_2*t} + I_{Offset} \quad (4.2-2)$$

die Signalstärke I_{Offset} des Grundsignals ermittelt. Diese wurde schließlich vom Signal subtrahiert, das anschließend auf das jeweilige Maximum normiert wurde.

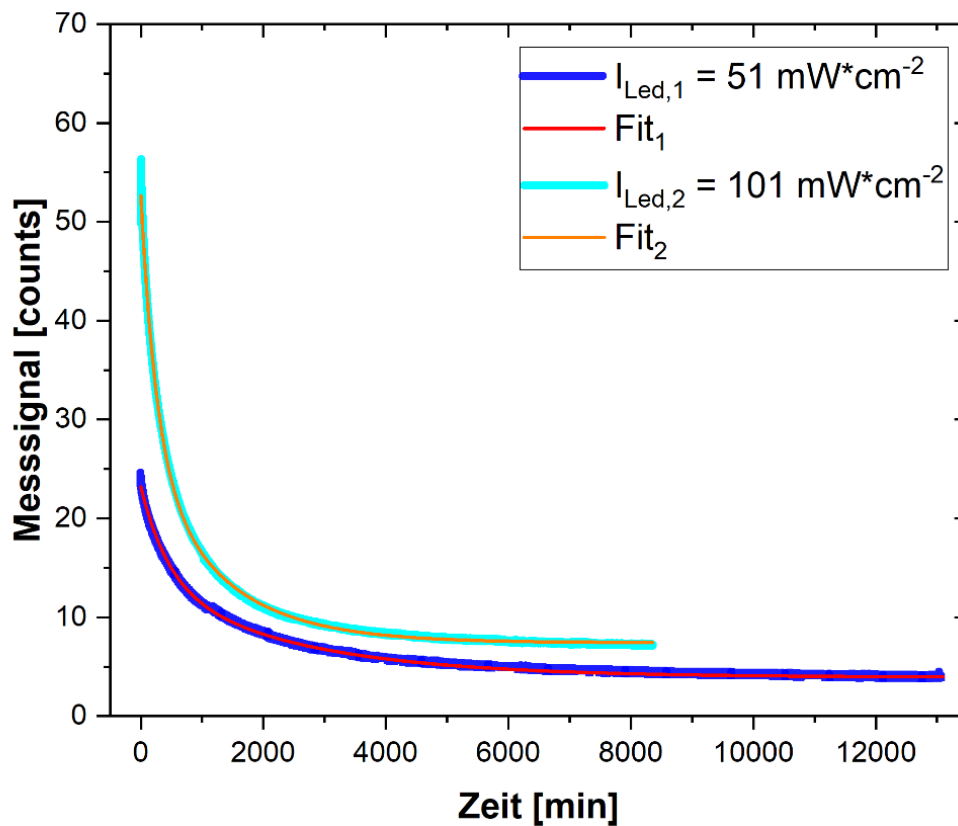


Abbildung 81: Vergleich der unaufbereiteten Messsignale des Fotosensors für die Belichtungsstärke $51 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ und $101 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$

Durch die unterschiedlichen Belichtungen machen sich zwei signifikante Effekte bemerkbar: Zum einen ist die Emissionsintensität bei der höheren Belichtungsintensität größer, zum anderen ist das Untergrundsignal höher. Um diese beiden Emissionsverläufe vergleichen zu können, müssen die jeweiligen Untergrundsignale subtrahiert werden. Anschließend werden die Verteilungen in relative Verteilungen, bezogen auf das Maximum, umgerechnet.

Durch die Normierung können nun die relativen Verläufe unterschiedlicher absoluter Signalstärken verglichen werden (Abbildung 82):

$$I_{aufgearbeitet}(t) = 100 * \frac{I_{Signal} - I_{Offset}}{\max(I_{Signal} - I_{Offset})} \quad (4.2-3)$$

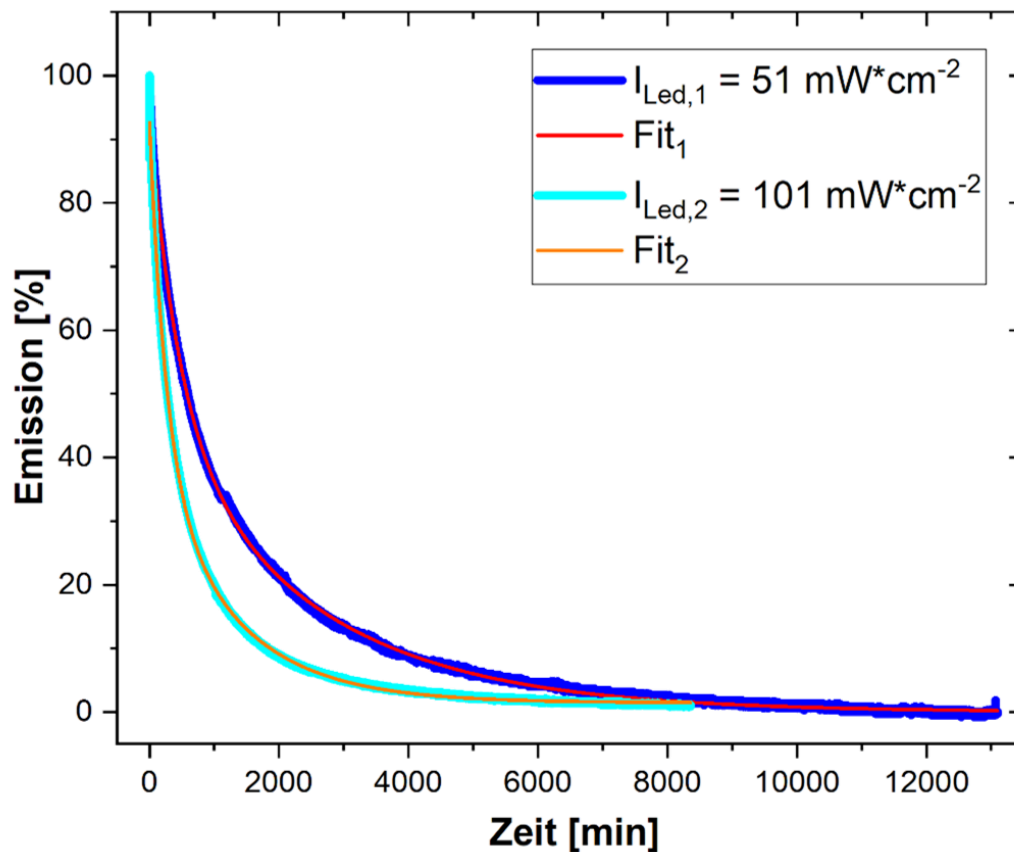


Abbildung 82: Vergleich der aufbereiteten Messsignale des Fotosensors für die Belichtungsstärke 60 PWM und 255 PWM

Nach der Subtraktion des Untergrundsignals und der Umwandlung in eine relative Verteilung können die Messkurven miteinander verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass die höhere Belichtungsintensität ein wesentlich schnelleres Abklingen der Aufhelleremission bewirkt.

4.2.5 Untersuchung der Reproduzierbarkeit und Vergleich mit Messungen eines branchentypischen Spektralradiometers

Mithilfe der autonomen Versuchsführung, die kein manuelles Eingreifen erfordert, können rund um die Uhr Messungen ohne personellen Aufwand durchgeführt werden. Somit wurde die Anzahl der möglichen Versuche, bei denen die Emission optischer Aufheller bis zu deren kompletter Degradierung gemessen wurde, erheblich erhöht. Mit dieser höheren Anzahl lässt sich die Reproduzierbarkeit des Messergebnisses beurteilen. In Abbildung 83 sind die Emissionsverläufe von 31 Degradierungsversuchen dargestellt, wobei unterschiedliche Belichtungszeiten verwendet wurden. Bei jedem eingetragenen Verlauf wurde die letzte gemessene Emission

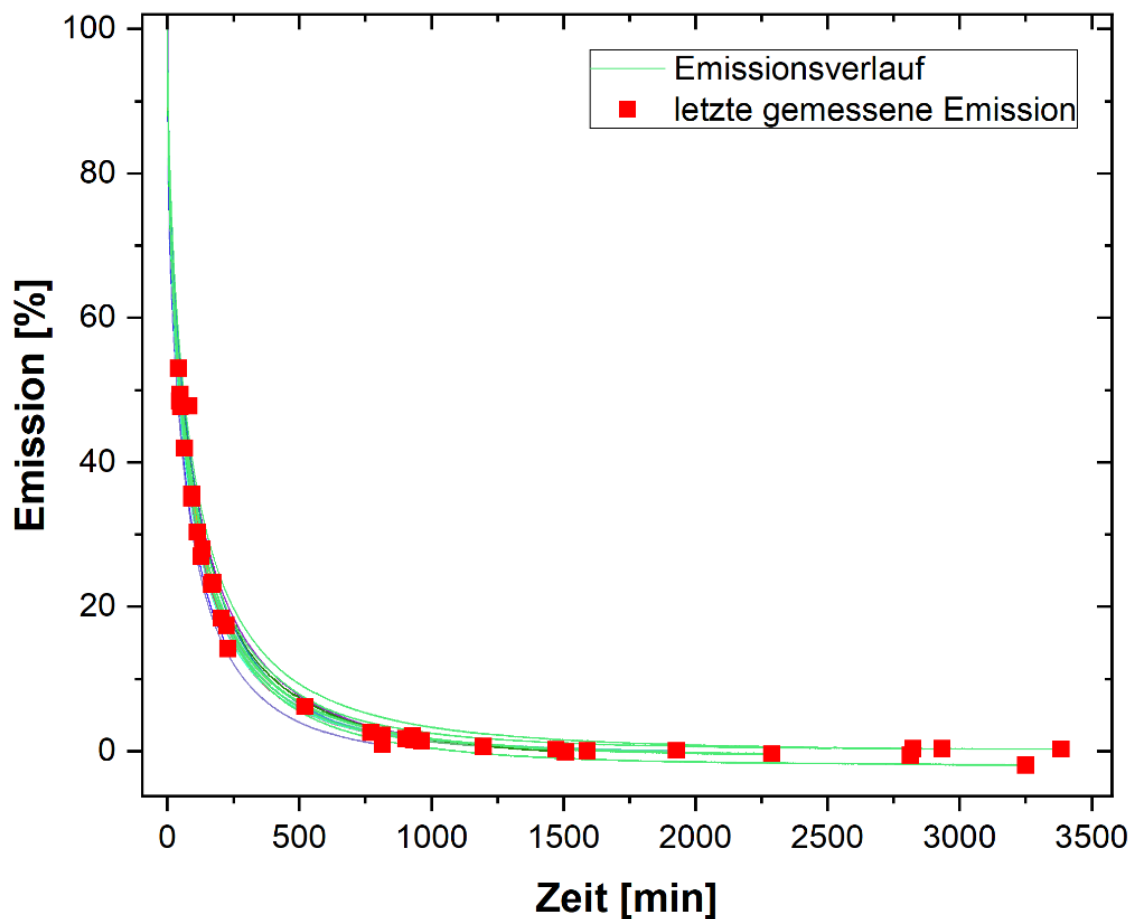


Abbildung 83: Prüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsanlage

Mit der Anlage zur Langzeitbelichtung wurden 31 Papierproben eines handelsüblichen Kopierpapiers mit unterschiedlichen Belichtungszeiten bei maximaler Intensität unter Luftkühlung belichtet. Dabei lagen die mit dem Pyrometer gemessenen Temperaturen des Papiers zwischen 20 °C und 30 °C. Mit den roten Quadraten sind die jeweils letzten Messwerte der Emission dargestellt, welche den Grad der Aufhellung der Papierprobe nach dem Belichtungsvorgang wiedergeben.

$I_{\text{Emission}}(t_{\text{end}})$ mit einem roten Quadrat markiert. Sowohl in der anfänglichen Phase, die ungefähr bis zum Zeitpunkt $t_{\text{photostationäres Gleichgewicht}} = 500 \text{ min}$ verweilt, als auch in der anschließenden langfristigen Phase lassen sich gute Übereinstimmungen der Emissionsverläufe feststellen.

Zur statistischen Begutachtung wurde in Abbildung 84 eine Standardabweichung in Abhängigkeit der Belichtungszeit aufgetragen. Es zeigt sich eine akzeptable Streuung von $\sigma \approx 1 - 3.25 \%$, deren Ursache in Temperatureffekten der LED zu vermuten ist. Damit kann die in dieser Arbeit verwendete Messmethodik und Messapparatur dazu verwendet werden, qualitative Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Emission optischer Aufheller zu treffen und das in Kap. 3 beschriebene Modell zu verifizieren.

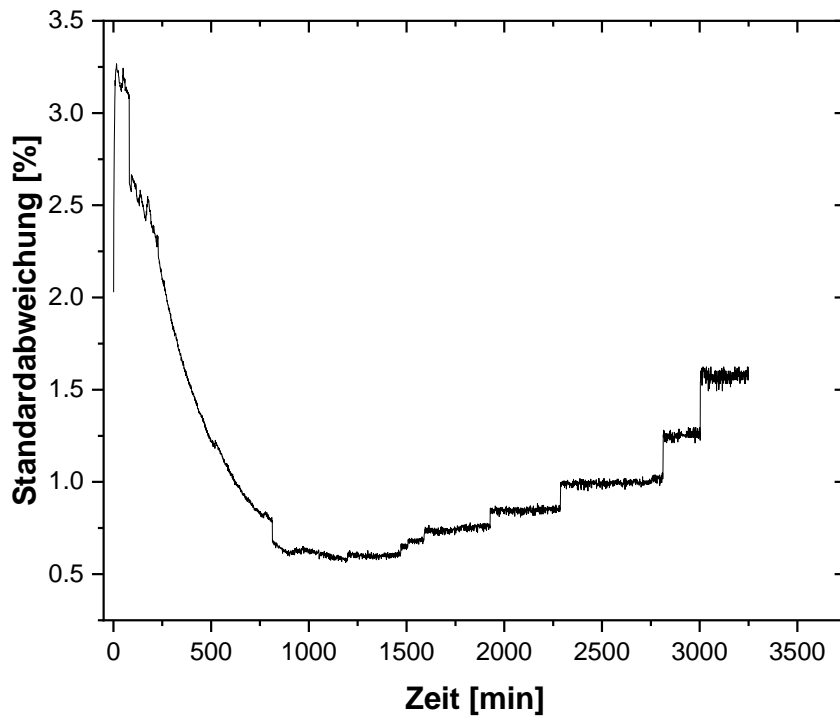


Abbildung 84: Abhängigkeit der Standardabweichung von der Belichtungszeit

Aus den Emissionsverläufen, die in Abbildung 83 dargestellt sind, wurden die Standardabweichungen in Abhängigkeit der Belichtungszeit berechnet. Damit kann die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und somit die Qualität der Messmethodik bewertet werden. Im Rahmen der Anforderungen einer wissenschaftlichen Analyse reichen diese Werte aus, um Aussagen über das Abklingverhalten optischer Aufheller zu treffen und das zugrunde liegende chemische Modell (Kap. 3) zu bestätigen.

Ein weiterer Vorteil der Versuchsanlage für Langzeitbelichtung ist die größere Belichtungsfläche, die nach der Versuchsdurchführung mit dem branchentypischen Fotospektrometer „SpectroDense“ der Firma „Techkon“ [Tec] vermessen werden kann. Dieses Gerät analysiert die Effektivität der optischen Aufheller eines Festkörpers. Dabei wird die Probe zum einen mit Licht bestrahlt, das UV-Anteile enthält. Zum anderen wird die Probe mit Licht bestrahlt, das frei von UV-Licht ist. Die farbmétrische Differenz Δb der jeweiligen Emissionen der Probe wird in der grafischen Industrie als Maß der Effektivität der optischen Aufheller betrachtet [Tec]. Eine genaue Betrachtung dieses Verfahrens ist in Kap. 4.3.3.1 vorgestellt. In Abbildung 85 ist die farbmétrische Differenz Δb zusammen mit der letzten gemessenen Emission $I_{\text{Emission}}(t_{\text{end}})$ gegen die gesamte Belichtungszeit der jeweiligen Probe dargestellt.

Es zeigt sich deutlich ein synchrones Verhalten beider Verteilungen, wobei mit zunehmender Belichtungszeit sowohl die Emission der optischen Aufheller als auch der Betrag der negativen farbmétrischen Differenz zweiphasig abnimmt. Damit zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung der Ergebnisse der Messmethode dieser Arbeit mit den Ergebnissen der weit verbreiteten

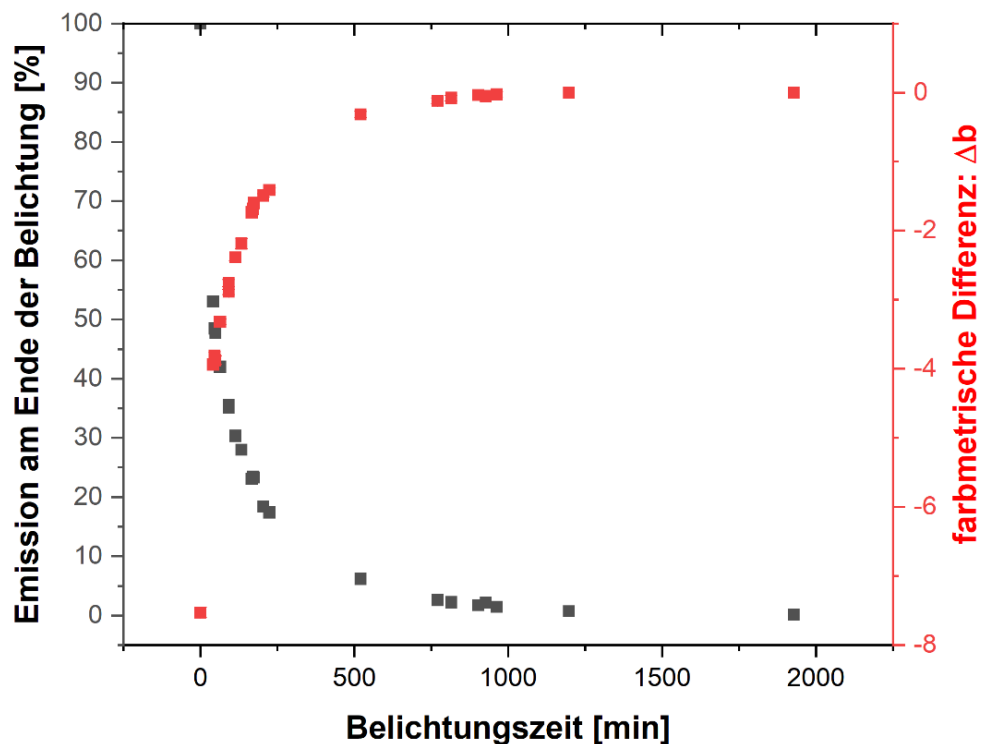


Abbildung 85: Vergleich der letzten Emission mit der farbmetrischen Differenz Δb

Während in dieser Arbeit zur Beurteilung der Effizienz optischer Aufheller deren Emission direkt gemessen wird, ist in der grafischen Industrie die Messung der farbmetrischen Differenz (beschrieben in Kap. 4.3.3.1) weit verbreitet. Der Vergleich beider Messmethoden zeigt eindeutig ein äquivalentes Verhalten, womit die Messmethodik dieser Arbeit bestätigt wird und die Übertragbarkeit auf die Methodik der grafischen Industrie gegeben ist.

Messmethode innerhalb der grafischen Industrie. Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings aufgrund der physikalischen Sichtweise des Emissionsprozesses und der verwendeten Messvorrichtung hauptsächlich die direkt gemessene Intensität der optischen Aufheller als Maß für deren Konzentration verwendet.

4.2.6 Messung des zeitlichen Verlaufs der Emission optischer Aufheller in Abhängigkeit der Belichtungsintensität

Bei den Experimenten im Projekt „Eclipse“ zeigte sich deutlich, dass die Abklingkoeffizienten mit steigender Belichtungsintensität zunahmen. Es konnte anhand der Messdaten auf einen proportionalen Zusammenhang zwischen den Abklingkoeffizienten und der Belichtungsintensität geschlossen werden. Ebenso zeigte sich eine Unabhängigkeit von der Belichtungsstärke, wenn die Aufhelleremission gegen die kumulative Belichtungs-dosis statt gegen die Belichtungszeit aufgetragen wird. Aus diesen Ergebnissen wurde ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Belichtungsintensität und den Isomerisierungswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ ermittelt. Die

gleichen Experimente wurden mit dem Aufbau des Projektes „Wire“ wiederholt, bei dem mit geringeren Belichtungsintensitäten gearbeitet wurde. Aufgrund der autonomen Versuchsführungen können allerdings wesentlich längere Messzeiten realisiert werden, wodurch auch bei geringeren Intensitäten komplette Degradierungen realisierbar waren. Somit war im Vergleich zu den Versuchen im Projekt „Eclipse“ für die Approximation gemäß einer doppelten Exponentialfunktion eine bessere Datengrundlage realisierbar. In Abbildung 86 sind die Temperaturverläufe dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Temperaturen in einem Intervall von 25 °C bis 40 °C liegen. Damit sind die Anforderungen an die Temperaturstabilität erfüllt. Ebenso sind die Temperaturunterschiede aufgrund der unterschiedlichen Umgebungstemperaturen während der Tageszeit und den Nachtstunden $\Delta T_{Tag,Nacht} < 5 \text{ °C}$. Auch diese Schwankungen nehmen keinen signifikanten Einfluss auf die Messungen.

In Abbildung 87 sind die Intensitätsverläufe, die mit dem Fotosensor vermessen und anschließend aufgearbeitet wurden, aufgetragen. Hierbei lassen sich die gleichen Ergebnisse erkennen,

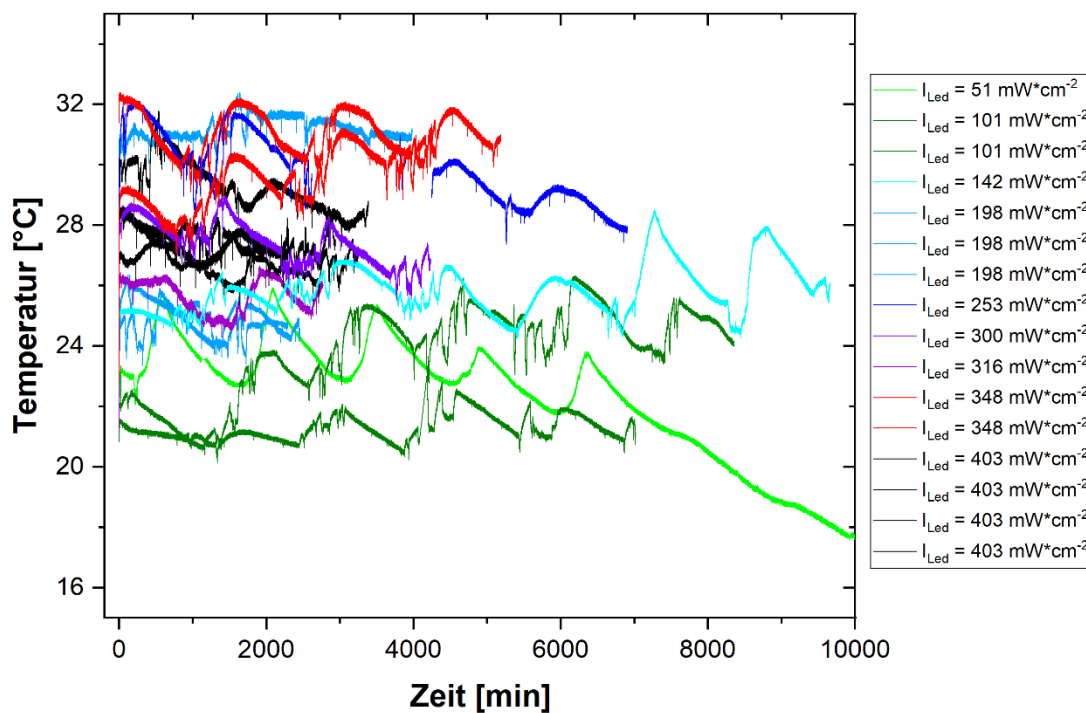


Abbildung 86: Temperaturverläufe bei verschiedenen Belichtungsintensitäten

Mit steigender Belichtungsintensität nimmt die Proben­temperatur zu. Dies kann zum einen an einer exothermen Reaktion der Aufheller liegen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde. Ein weiterer wichtiger Effekt ist allerdings die Wärmestrahlung der LED, die nur wenige Millimeter unter der Papierprobe liegt. Durch den Einsatz des Radiallüfters konnte dieser Effekt allerdings auf eine Temperaturspanne von $\Delta T = 13 \text{ °C}$ verringert werden. Wie in Kap. 4.1.5.4 dargelegt, können diese Temperaturunterschiede aber im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Arbeit vernachlässigt werden.

die im Projekt „Eclipse“ zu sehen waren. Mit zunehmender Intensität steigen die Abklingkoeffizienten, wodurch der Unterschied der anfänglichen und langfristigen Phase deutlicher in Erscheinung tritt. Da hierbei im Gegensatz zu den Messungen im Projekt „Eclipse“ alle Versuche bis zur vollständigen Degradierung der optischen Aufheller durchgeführt wurden, kann das zweiphasige Verhalten im Zusammenhang mit der Belichtungsintensität besser analysiert werden. So zeigt sich, dass der Übergang von der anfänglichen in die langfristige Phase mit zunehmender Belichtungsintensität schneller geschieht. Zudem sinkt die Emission innerhalb der ersten Phase bei höheren Belichtungsintensitäten stärker, da hierbei der Abklingkoeffizient λ_1 größer ist. Umgekehrt lässt sich feststellen, dass die beiden Phasen bei geringeren Belichtungsintensitäten visuell schwieriger zu unterscheiden sind, da die Emission innerhalb der anfänglichen Phase nicht auffällig steil abnimmt und die anfängliche Phase zudem einen längeren Zeitraum

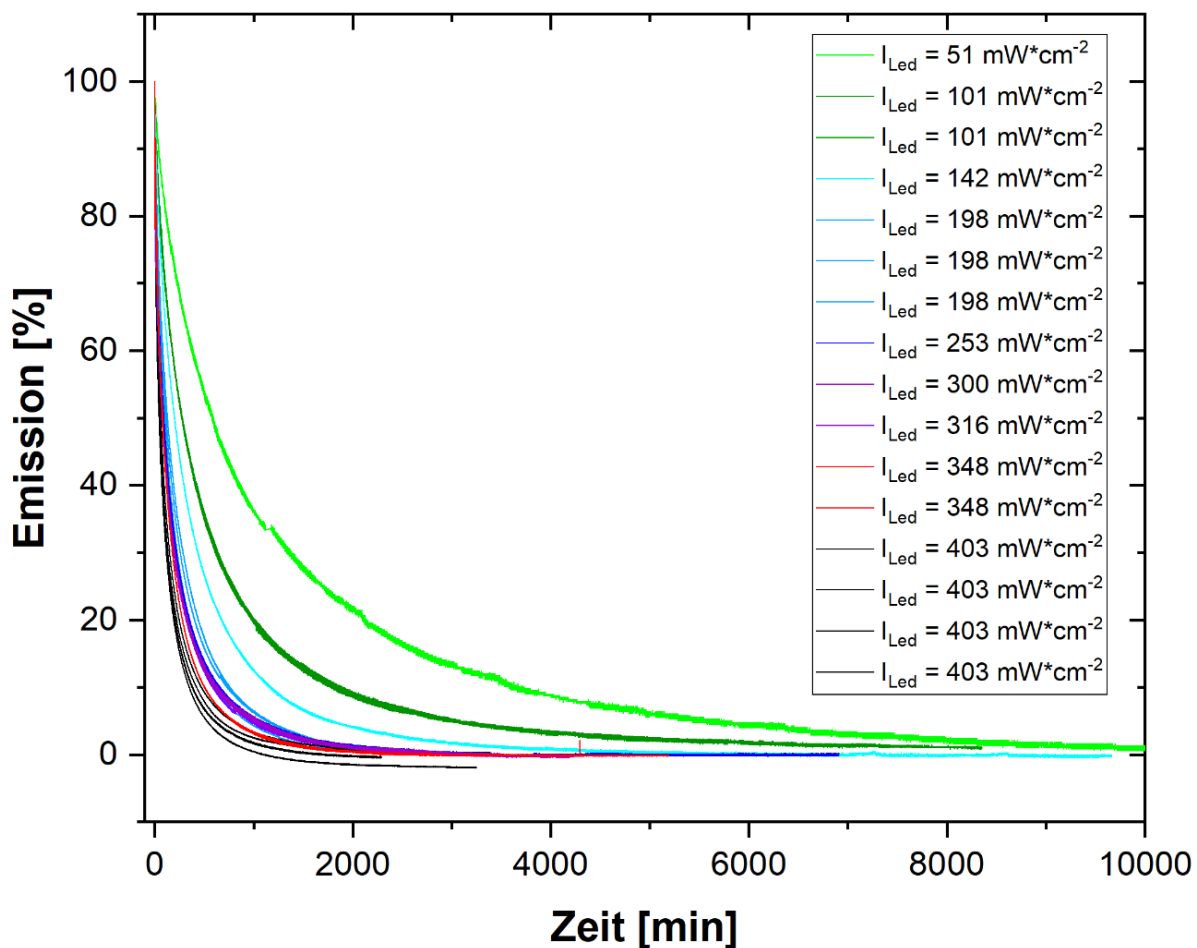


Abbildung 87: Emissionsverläufe unter verschiedenen Belichtungsintensitäten

Unter verschiedenen Belichtungsintensitäten wurde der zeitliche Verlauf der Emission der optischen Aufheller vermessen. Die Messdaten wurden aufgearbeitet und zusammen aufgetragen. Dabei zeigt sich deutlich, wie mit zunehmender Belichtungsintensität die Emission der Aufheller steiler abklingt. Für eine genauere Analyse müssen die Fitparameter der exponentiellen Approximationen verglichen werden.

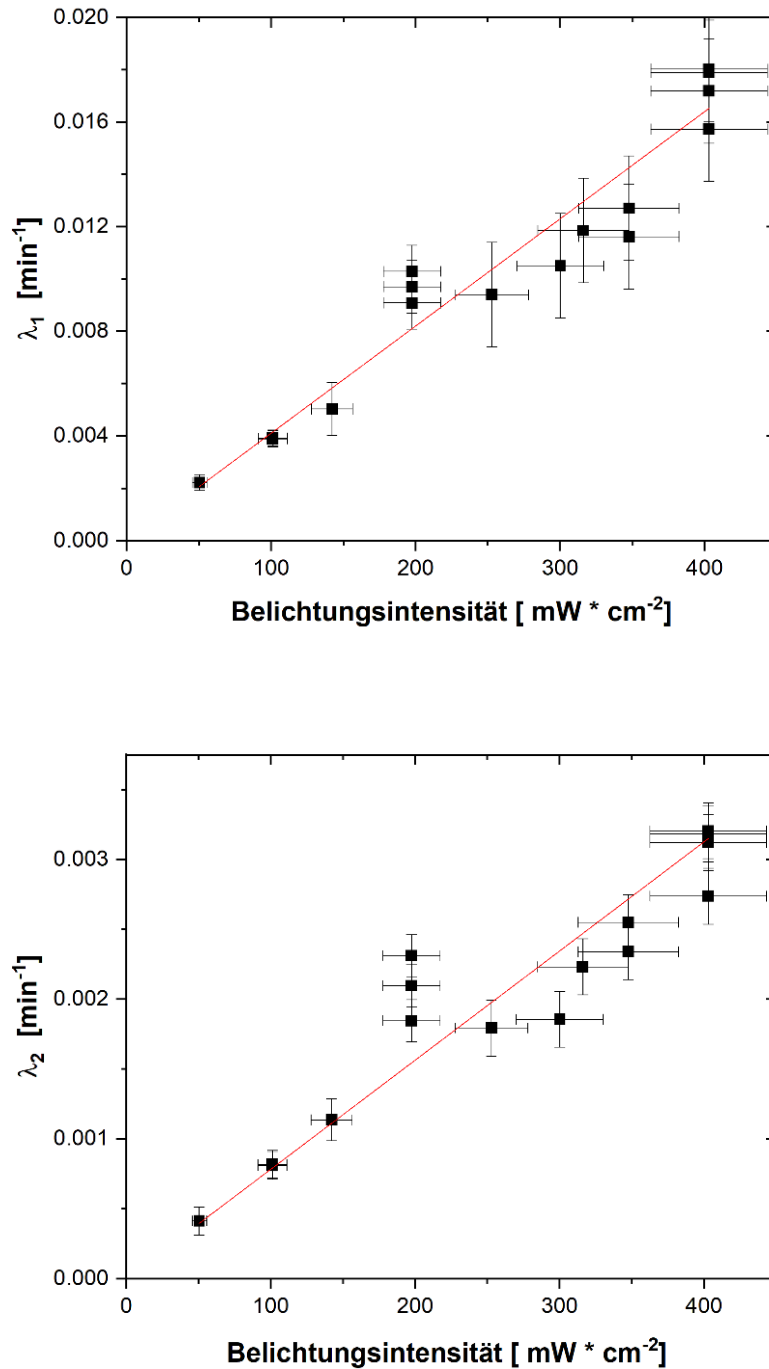


Abbildung 88: Abklingkoeffizient in Abhängigkeit der Belichtungsintensität

Die Emissionsverläufe aus der Versuchsreihe „Variation der Belichtungsintensität“ wurden mit einer doppelten Exponentialfunktion approximiert und die jeweiligen Abklingkoeffizienten (anfänglicher Zerfall und langfristiger Zerfall) gegen die Belichtungsintensität aufgetragen. Dabei lässt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Belichtungsintensität und den Abklingkoeffizienten erkennen. Dies würde bedeuten, dass die Belichtungsintensität und die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ in einem proportionalen Verhältnis stehen.

benötigt. Somit erklärt es sich, dass das zweiphasige Verhalten in bisherigen Alterungsuntersuchungen (siehe Kap. 2.4) kaum erkannt wurde, da diese mit wesentlich geringeren Intensitäten arbeiteten und das zweiphasige Verhalten entsprechend geringer ausgeprägt war.

Ein weiterer wichtiger Punkt der Analyse der Emissionsverläufe ist die Anwendbarkeit der Fitfunktion. Dazu wurde, äquivalent zu den Ergebnissen aus dem Projekt „Eclipse“, jeder Intensitätsverlauf mit einer doppelten Exponentialfunktion gefittet. Mit den Beispielen in Abbildung 82 zeigt sich deutlich die Anwendbarkeit der doppelten Exponentialfunktion. Demnach kann darauf geschlossen werden, dass das Tübinger Modell (Kap. 3) auch bei Belichtungen im Intensitätsbereich von 10 mW/cm^2 bis 375 mW/cm^2 anwendbar ist. Von besonderem Interesse sind nun die Zusammenhänge der Abklingkoeffizienten $\lambda_{1,2}$ von der relativen Belichtungsintensität. Diese sind zusammen mit proportionalen Approximationen in Abbildung 88 dargestellt.

Hierbei werden deutliche proportionale Zusammenhänge erkennbar. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem Projekt „Eclipse“ zeigt sich nun auch für den anfänglichen Abklingkoeffizienten ein proportionales Verhalten bzgl. der Belichtungsintensität.

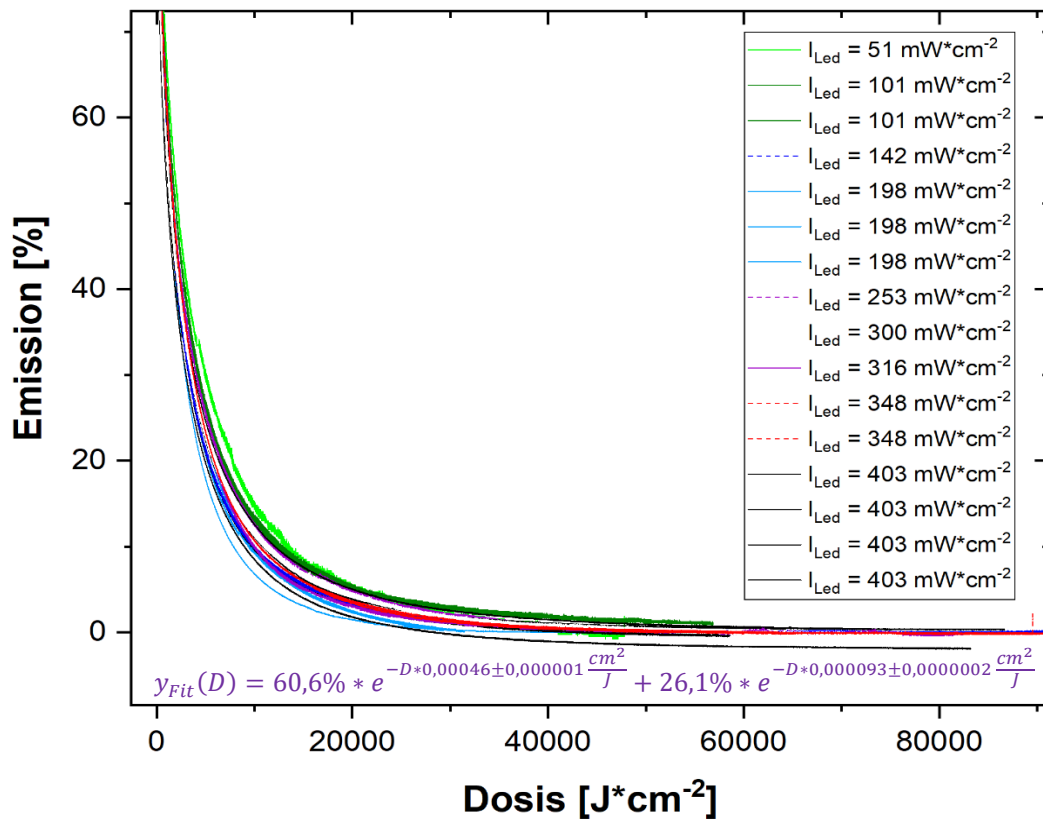


Abbildung 89: Verlauf der Aufhelleremission in Abhängigkeit der kumulativen Lichtdosis

Im Gegensatz zum zeitlichen Verlauf werden hierbei die Emissionsverläufe gegen die relative kumulative Lichtdosis aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass alle Kurven nur geringfügig voneinander abweichen, wodurch ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Belichtungsintensität und den Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ bestätigt wird.

Zur Bestätigung des proportionalen Zusammenhangs zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ und der Belichtungsintensität werden nun die Verläufe der Emissionen der optischen Aufheller gegen die kumulative Dosis in Abbildung 89 aufgetragen. Wie in Kap. 3.3 erläutert, wird diese These durch eine Unabhängigkeit von der Belichtungsintensität bei dieser Darstellung belegt.

Äquivalent zu den Ergebnissen aus dem Projekt „Eclipse“ liegen alle Messergebnisse sehr nahe beieinander. Werden sie als eine gemeinsame Messung der Abhängigkeit der Emission optischer Aufheller von der kumulativen Lichtdosis betrachtet, kann mit folgender Approximation der allgemeingültige Zusammenhang der relativen Emission optischer Aufheller mit der kumulativen Lichtdosis mit einer maximalen Standardabweichung von 4 % beschrieben werden:

Fazit

Bei den Untersuchungen des Einflusses der Belichtungsintensität auf das Abklingverhalten der Aufhelleremission zeigten sich die gleichen Ergebnisse wie im Projekt „Eclipse“. Es wird ein zweiphasiger Verlauf deutlich, der den Erwartungen aus dem Tübinger Modell entspricht und entsprechend mit einer doppelten Exponentialfunktion approximiert werden kann. Sowohl die anfängliche als auch die langfristige Phase klingt mit zunehmender Belichtungsintensität stärker ab. Die beiden Abklingkoeffizienten $\lambda_{1,2}$ zeigen bzgl. der relativen Belichtungsintensität ein proportionales Verhalten. Wenn die Intensitätskurven gegen die kumulative Lichtdosis aufgetragen werden, zeigt sich eine Unabhängigkeit von der Belichtungsintensität. Aus diesen Erkenntnissen kann der Schluss gezogen werden, dass die Isomerisierungswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ ein proportionales Verhalten zur Belichtungsintensität besitzen und der Grad der Aufhellerdeaktivierung allein durch die kumulative Lichtdosis bestimmt wird. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen aus dem Projekt „Eclipse“ und bilden die Grundlage für eine stark beschleunigte Alterungsuntersuchung optischer Aufheller. So verdichten sich die Hinweise, dass eine Degradierung optischer Aufheller, die durch geringe Lichtintensitäten I_{low} über einen langen Zeitraum t_{low} verursacht wird (z. B. UV-haltiges Kunstlicht, Sonnenlicht etc.), ebenso durch intensivere Strahlung I_{high} im entsprechend kürzeren Zeitraum t_{high} erwirkt werden kann. Dabei gilt dann der reziproke Zusammenhang:

$$D = I_{low} * t_{low} = I_{high} * t_{high} \quad (4.2-4)$$

$$\Rightarrow t_{high} = t_{low} * \frac{I_{low}}{I_{high}}$$

Hierbei sind allerdings drei essenzielle Bedingungen zu berücksichtigen: Zum einen wurden die Experimente nur mit kontinuierlicher Belichtung durchgeführt, zum anderen wurde die Temperatur weitgehend konstant gehalten. Des Weiteren gelten diese Aussagen nur für monochromatische Strahlung im Bereich $\lambda_{Anregung} = 365 \text{ nm}$.

4.2.7 Untersuchung des zeitlichen Emissionsverlaufes optischer Aufheller bei kurzzeitigen Belichtungen mit anschließenden langen Belichtungspausen

Während unter Laborbedingungen die kontinuierliche Belichtung mit konstanter Intensität gut realisiert und analysiert werden kann, kommt diese Art der Belichtung im Alltag eher selten vor. Vor allen bei Papierprodukten im Bereich der Außenwerbung ist eher eine zyklische Belichtung zu erwarten. In Kap. 3.4 wurde numerisch der Fall betrachtet, dass die Kinetik der optischen Aufheller auch in einer Phase geringer Belichtung bzw. Dunkelheit dem Tübinger Modell gehorcht.

Bei einem Belichtungsversuch mit kurzzeitigen Belichtungen und anschließenden langen Pausen wurde angenommen, dass aufgrund eines Temperaturunterschiedes die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ ein anderes Verhältnis annehmen und aufgrund der weitaus geringeren Lichtbedingungen wesentlich kleiner sind. Dabei zeigte sich, wie in Abbildung 26 zu erkennen, ein steileres Abklingen gegenüber einer konstanten Belichtung. Hierbei ist zu beachten, dass als Versuchszeit die kumulative Belichtungszeit gewertet wird, die Pausenzeiten also außer Betracht gelassen werden. Unter diesen Bedingungen sind, wie in Kap. 3.4 dargestellt, zwei Unterschiede im Bezug zur kontinuierlichen Belichtung zu erwarten:

- Die mittlere Emission der optischen Aufheller fällt schneller, da in den Pausenzeiten ebenfalls Aufheller deaktiviert werden.
- Nach jeder Pausenphase hat die Emission wieder zugenommen, da sich das Verhältnis $\frac{c_{Trans,rel}(t)}{c_{Cis,rel}(t)}$ zugunsten der lichtaktiven Trans-Stilbene verändert hat.

4.2.7.1 Prüfung des zeitlichen Belichtungsprofils

Selbstredend wird auch bei der Intervallbelichtung erwartet, dass die Belichtungsintensität während des Belichtungsintervalls konstant ist und die gleiche Größe wie die einer zu vergleichenden konstanten Belichtung besitzt. Jedoch kommt experimentell hierbei das LED-Verhalten in

der Aufwärmphase negativ zum Tragen, da die LED-Intensität innerhalb der ersten Minuten um ca. 8 % abnimmt. Aus diesem Grund wurden die Belichtungsintervalle nicht mit der maximalen Intensität der LED (375 mW/cm^2) realisiert, sondern nur mit einer Intensität von 330 mW/cm^2 . Somit konnte die kontinuierliche Belichtung mit einer höheren Intensität durchgeführt werden, die dann nach der Aufwärmphase die gleiche Intensität wie diejenige der Intervallbelichtung besitzt. In Abbildung 90 sind die Intensitätsverläufe der Intervallbelichtung mit der Intensität 330 mW/cm^2 und der kontinuierlichen Belichtung mit der Intensität 371 mW/cm^2 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die kontinuierliche Belichtung, nachdem die Aufwärmphase abgeschlossen ist, eine geringfügig größere Intensität besitzt als die durchschnittliche Intensität der Intervallbelichtung.

Da nach dem obigen Modell ein schnelleres Abklingen der Intervallbelichtung gezeigt werden soll, darf die Intensität der zu vergleichenden kontinuierlichen Belichtung nicht geringer, wohl aber größer sein. Folglich stellt auch die höhere Intensität in der Aufwärmphase bei der kontinuierlichen Belichtung kein Problem dar. Der Intensitätsverlust der Intervallbelichtung während eines Belichtungsintervalls ist kleiner als 2 % und im Rahmen der Messungenauigkeit hinnehmbar.

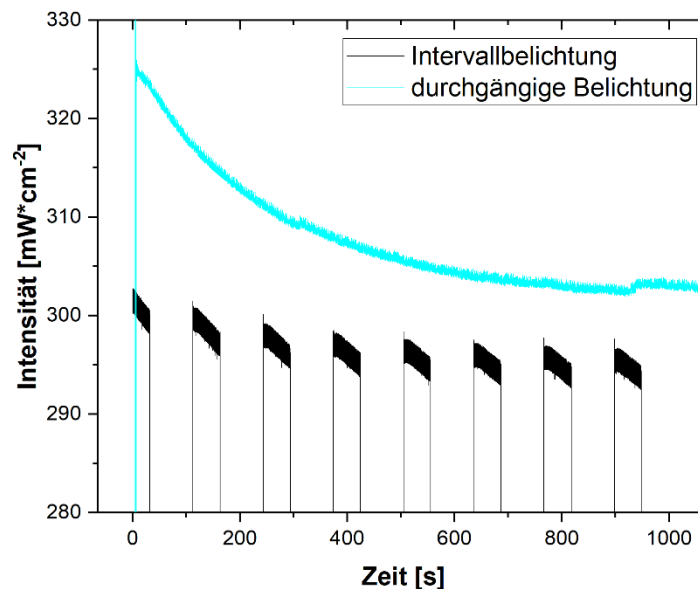


Abbildung 90: Verlauf der Belichtungsintensität (blau: kontinuierliche Belichtung mit $I_{cw} = 371 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$; schwarz: Intervallbelichtung mit mit $I_{Puls} = 330 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$)

Da die LED-Intensität innerhalb der ersten 15 Minuten abnimmt, muss für den Vergleich einer kontinuierlichen Belichtung mit einer Intervallbelichtung die kontinuierliche Belichtung mit einer höheren Intensität durchgeführt werden. Der Vergleich der kontinuierlichen Belichtung mit einer Intervallbelichtung zeigt, dass die Intensität der kontinuierlichen Belichtung nach der Aufwärmphase im Größenbereich der Intensität der Intervallbelichtung liegt. Die Intensität wurde mit dem Fotosensor „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ gemessen [Pow].

4.2.7.2 Belichtungen in Intervallen mit $\Delta t = 50 \text{ s}$

Mit diesem Belichtungsprofil wurden verschiedene Intervallbelichtungen mit $I_{\text{Puls}} = 330 \text{ mW/cm}^2$ durchgeführt, wobei die Intervallzeit immer $\Delta t_{\text{Licht}} = 50 \text{ s}$ betrug, während die Pausenzeit zwischen 80 und 4000 Sekunden variierte. Diese Ergebnisse sind zusammen mit dem Emissionsverlauf bei der Referenzbelichtung ($I_{\text{Puls}} = 371 \text{ mW/cm}^2$) in Abbildung 91 dargestellt.

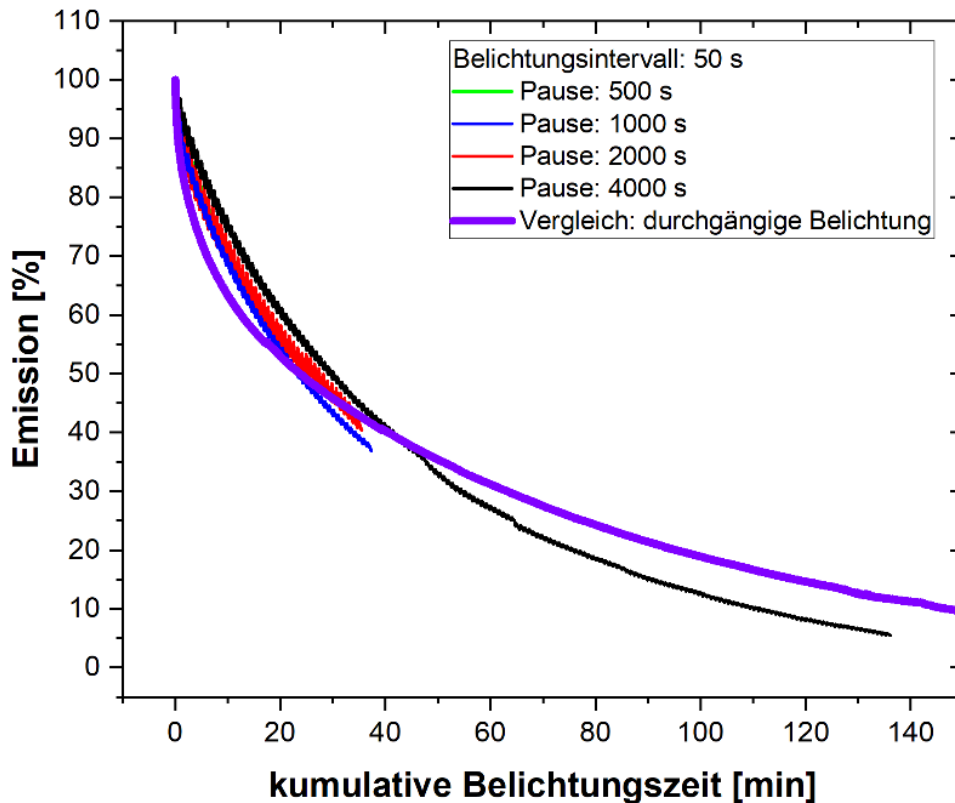


Abbildung 91: Vergleich der Emissionsverläufe bei Intervallbelichtungen

Die Emissionsverläufe der Intervallbelichtungen für verschiedene Pausenzeiten wurden gegen die kumulative Belichtungszeit aufgetragen. Die Pausenzeiten sind in dieser Auftragung folglich nicht dargestellt. Dabei zeigt sich, dass alle Messkurven im Rahmen der Messgenauigkeit dem gleichen Verlauf folgen. Dieser fällt zudem schneller als der Verlauf einer kontinuierlichen Belichtung (lila). Es wird daher vermutet, dass die Aufheller auch während der Pausenzeit zerfallen.

Die Messergebnisse zeigen beide Aspekte des erwarteten Verhaltens. Zum einen lässt sich deutlich erkennen, dass die Intervallbelichtung im Zeitraum der langfristigen Phase eine steilere mittlere Abklingrate bewirkt. In der anfänglichen Phase, bis zu einem Zeitraum von etwa 200 Sekunden, fällt die Emissionskurve der kontinuierlich belichteten Probe passend zum Tübingen Modell [Gau85,Gau86,Sto87] sehr steil, flacht dann aber mit Übergang in die langfristige Phase ab. So sind die Emissionen der kontinuierlich belichteten Probe bis zum Zeitpunkt $t_{\text{equal}} \approx 2000 \text{ s}$ geringer als die der intervallbelichteten Probe. Nach diesem Zeitpunkt macht

sich allerdings bemerkbar, dass die kontinuierlich belichtete Probe einen deutlichen zweiphasigen Prozess besitzt, während die intervallbelichtete Probe mit einer annähernd konstanten Abklingrate zerfällt. So sinkt die Emission der intervallbelichteten Probe unterhalb der Emission der kontinuierlich belichteten Probe. Weiterhin fällt auf, dass die gemittelten Emissionsverläufe keine Korrelation zur Pausenlänge zeigen, was im Gegensatz zum Modell aus Kap. 3.4 steht.

Ein wesentlich deutlicherer Unterschied zwischen der Intervallbelichtung und der kontinuierlichen Belichtung ist jedoch, dass bei der Intervallbelichtung das Emissionsvermögen während der Pausenzeit ansteigt, sodass es unter Betrachtung der kumulativen Belichtungszeit zu einem sprunghaften Emissionsanstieg zu Beginn jeden Belichtungsintervalls kommt (Abbildung 92).

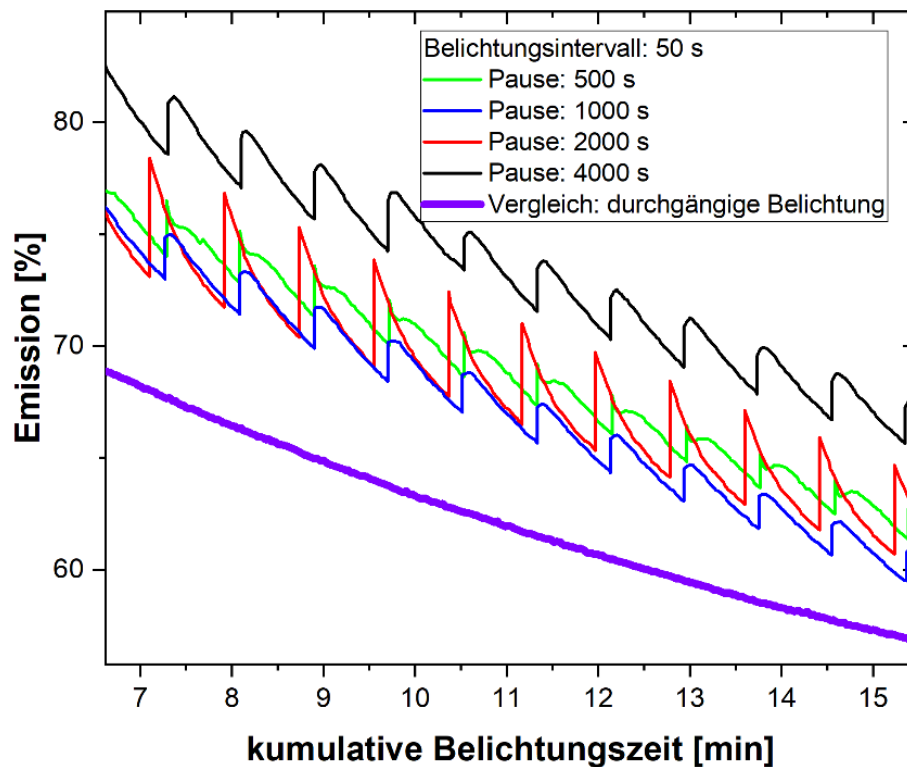


Abbildung 92: Messergebnisse der Intervallbelichtung

Bei den Intervallbelichtungen zeigt sich, dass die Emissionsintensität zu Beginn eines Belichtungsintervalls größer ist als die Intensität zum Ende des vorherigen Intervalls. Dies lässt vermuten, dass sich das Konzentrationsverhältnis der optisch aktiven Trans-Konzentration zur optisch inaktiven Cis-Konzentration während der Belichtungspause zugunsten der Trans-Konzentration änderte.

In Abbildung 93 sind die Differenzen zwischen den Maxima eines Belichtungsintervalls und die Minima des vorherigen Belichtungsintervalls dargestellt.

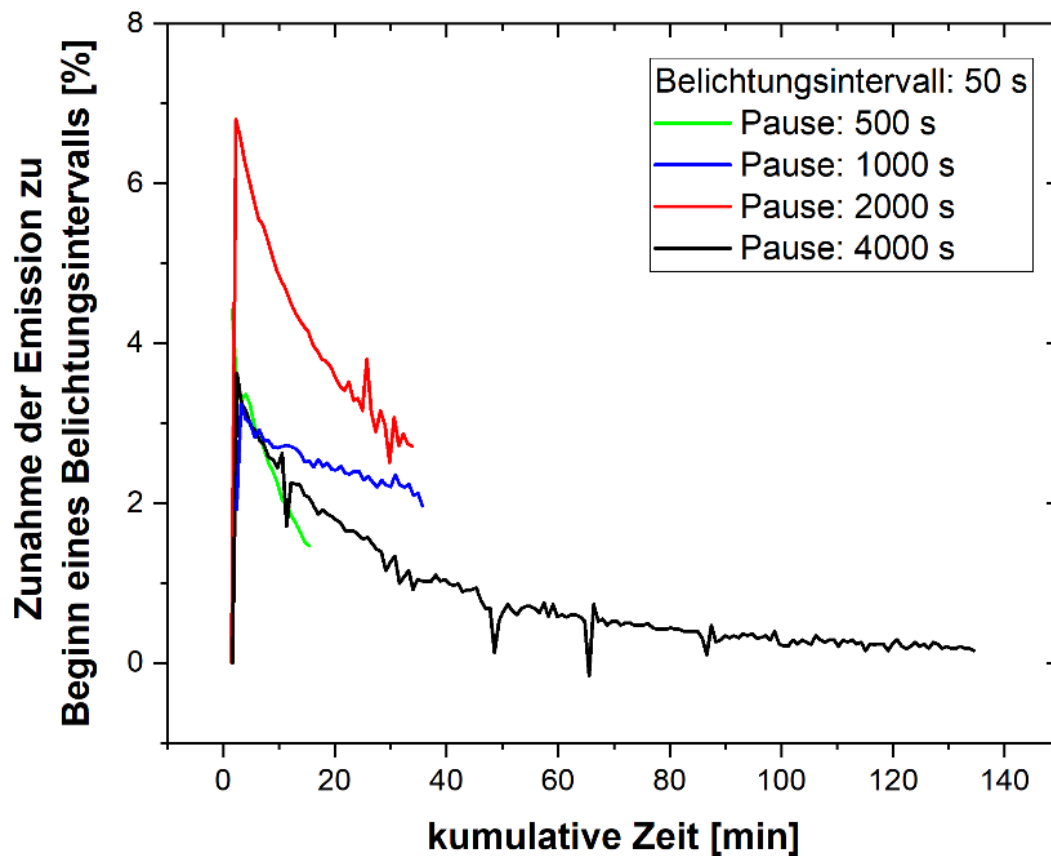


Abbildung 93: Größe des Emissionssprunges zu Beginn eines Belichtungsintervalls in Abhängigkeit der kumulativen Belichtungszeit

Bei jedem Belichtungsintervall ist die Emissionsintensität höher als die Intensität zum Ende der vorherigen Belichtung. Dieser Effekt macht sich in der Auftragung der Emissionsintensität gegen die kumulative Belichtungszeit als ein Sprung bemerkbar. Die Größe dieses Sprunges ist gegen die kumulative Belichtungszeit aufgetragen, wobei sich keine signifikante Abhängigkeit zur Pausenlänge zeigt.

Bei allen Versuchsreihen zeigte sich, dass die Differenz mit zunehmender kumulativer Belichtungszeit abnimmt. Es konnte jedoch kein Zusammenhang zur Dauer der Belichtungspause nachgewiesen werden.

Fazit

Die Messergebnisse der Intervallbelichtung zeigen sowohl ein langfristig steileres Abklingverhalten als die der kontinuierlichen Belichtungsexperimente als auch das typische sprunghafte Emissionsverhalten mit jedem neuen Belichtungsintervall. Allerdings konnten keine Zusammenhänge mit der Pausendauer geschlossen werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass in den Belichtungspausen ebenfalls eine Aufhellerdegradierung gemäß dem Tübinger Modell

[Gau85, Gau86, Sto87] stattfand, bei der jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten $k_{1,2,3}$ wesentlich niedriger sind, aber auch das Verhältnis $\frac{c_{Trans,rel}(t)}{c_{Cis,rel}(t)}$ geringer ist. Dies würde insgesamt eine Degradierung der Aufheller während der Pause bewirken, wodurch die gemittelte Emission stärker abfällt. Weil sich in der Pausenphase aber temperaturbedingt [Kra96, Can97] das Verhältnis $\frac{c_{Trans,rel}(t)}{c_{Cis,rel}(t)}$ zugunsten der fotoaktiven Trans-Stilbene ändert, ist mit jedem neuen Belichtungsintervall die Emission größer als zum Ende des vorigen Intervalls. Da sich dieses Verhalten mit Variation der Pausendauer nicht wesentlich ändert, lässt sich eine Unabhängigkeit von der Pausendauer vermuten. Dies würde bedeuten, dass die Prozesse während der Pause nicht durch die Photonen des Umgebungslichtes, die für diese Prozesse auch weitaus zu gering sind, angeregt werden. Eine mögliche Energiequelle wäre die thermische Energie, mit der die Papierprobe durch die Belichtung erwärmt wurde. Diese These, dass auch Wärme den Deaktivierungsprozess bewirken kann, ist allerdings rein spekulativ und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

4.3 Projekt „Cyclops“: Partielle Aufhellerdegradierung mittels geführter UV-Laserstrahlung

Neben der Methode der stark beschleunigten Degradierung optischer Aufheller zur Qualitätsuntersuchung bietet die Belichtung von Papier mit hochintensiver UV-Strahlung auch die Möglichkeit, latente Bilder in das Papier einzubringen. Dazu muss das Papier mit einem fährbaren UV-Laser behandelt werden, mit dem die Aufheller selektiv degradiert werden. Unter Schwarzlicht erscheinen die degradierten Flächen entsprechend ihren lokalen Aufhellerkonzentrationen dunkel und erzeugen so für den*die Betrachter*in verschiedene Graustufen.

4.3.1 Versuchsanforderungen für die selektive Aufhellerdegradierung zur Erzeugung latenter Bilder

In den Forschungsfeldern „Eclipse“ und „Wire“ wurde die Aufhellerdegradierung mittels monochromatischer LED-Strahlung untersucht. Dabei konnte das Ziel verfolgt werden, den Abklingprozess der optischen Aufheller anhand von deren Emission zu analysieren und damit das Tübinger Modell zu bestätigen. So war die Belichtungsfläche einige Quadratmillimeter groß, damit ein genügend hoher Lichtstrom der Aufhelleremission zur Verfügung stand. Die Belichtung mit einer fokussierten UV-LED eignet sich allerdings nicht dazu, ein latentes Bild durch die Degradierung der Aufheller ins Papier zu injizieren. Denn für einzelne Bildpunkte ist der Spot viel zu groß. Selbst mit den Methoden einer besseren Fokussierung wäre eine erforderliche Fokusbreite von 100 μm nur schwer erreichbar. Des Weiteren würde ein Druckprozess, bei dem jeder einzelne Bildpunkt in einem Rasterverfahren mit der verfügbaren Intensität belichtet wird, eine Zeitdauer von mehreren Tagen in Anspruch nehmen. Diese Zeitspanne liegt um mehrere Größenordnungen über der einer praktikablen Druckdauer. Somit ergeben sich für einen Druckprozess, bei dem durch Abrasterung mit einer UV-Punktlichtquelle ein latentes Bild degradierter Aufheller in das Papier projiziert wird, die folgenden Anforderungen. Die Belichtungsfläche darf nur eine Spotbreite von ca. 100 μm besitzen und muss über eine variable und während der Belichtung steuerbare Helligkeit von mehreren Hundert W/m^2 verfügen. Sie muss mit einer Präzision von 100 μm in x- und y-Richtung computergesteuert bewegbar sein und bzgl. der Intensität synchron gesteuert werden können. Diese Anforderungen werden zwar von kommerziellen Lasergravurmaschinen, die mit einem 405-nm-UV-Laser ausgerüstet ist, erfüllt. Jedoch besitzen derartige Lasergravurmaschinen erhebliche Nachteile. Eine direkte Steuerung

des Lasermoduls war bei dem getesteten Modell („Neje Master“ [Nej]) nicht in ausreichendem Maße möglich. Ein weiterer Nachteil des verwendeten Modells ist die Bewegung des kompletten Lasermoduls. So muss bei einer zeilenförmigen Bewegung zur Erzeugung eines vollflächigen Rechteckes am Ende jeder gelaserten Zeile die Masse des kompletten Lasermoduls abgebremst werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass der kontinuierlich eingeschaltete Laserspot in den Randbereichen langsamer bewegt wird, wodurch die Bestrahlungsdauer pro Flächenelement drastisch zunimmt. Somit verkohlt die Papierprobe in den Randbereichen. Bei weiteren Iterationen der Laserführung wird der Laser in den verkohlten Randbereichen stärker absorbiert, was zu einer höheren Wärmeaufnahme des Substrates führt. So vergrößert sich mit jeder weiteren Iteration der verkohlte Probenbereich bis zur Probenmitte hin, was die Probe schließlich für eine Auswertung unbrauchbar macht. Während der Verkohlungeffekt durch eine bessere Ansteuerung derart gelöst werden könnte, dass der Laser nur zu den Zeiten konstanter Bewegung eingeschaltet ist, bewirkt das Abbremsen des Lasers auch ein erhebliches Zeitproblem. Um die Proben nach dem Lasern spektrometrisch auswerten zu können, muss mindestens eine Fläche von 5 x 5 mm gelasert werden. Bei einem Linienabstand von 100 μm bedeutet dies, dass 50 Zeilen gerastert werden müssen. Diese Prozedur muss mehrere Hundert Mal wiederholt werden, um eine auswertbare Aufhellerdegradierung zu erreichen. Bedingt durch die lange Zeit für das Abbremsen und Beschleunigen des Lasers am Ende jeder Zeile, dauerten entsprechende Versuche ein bis drei Stunden (je nach Anzahl der Iterationen). Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden sollen, würden aufgrund der notwendigen Anzahl an Proben einen Zeitaufwand bedeuten, der nicht im Verhältnis zu den erhofften Erkenntnissen stünde. Um Versuche der selektiven Aufhellerdegradierung mittels geführter UV-Laserstrahlung durchführen zu können, muss eine entsprechende Versuchsanlage folgende Kriterien erfüllen:

- gleichmäßige Führung des Laserspots
- Spotdurchmesser: $d < 100 \mu\text{m}$
- direkte Ansteuerbarkeit der Bewegungs- und Intensitätsparameter
- Wellenlänge im UV-Bereich: $\lambda < 410 \text{ nm}$

4.3.2 Versuchsaufbau der Laserbelichtungsanlage

Aus den oben genannten Gründen wurde für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche eine eigene Laserbelichtungsanlage entwickelt, die im Folgenden beschrieben wird. Herzstück der Anlage ist das Ablenkspiegelsystem „Dragon DT40“ der Firma „Dragon Tiger Electronics“ (Abbildung 95) [Dra], das genauso wie der Laser mit dem Mikrokontroller „M5Stack“ angesteuert wird [M5S]. Zur Positionierung der Belichtungsfläche auf dem Probenpapier und zur Fokussierung des Lasers wurde eine 3D-Linearführung verwendet, die aus dem 3D-Drucker „I3 Pro C dual“ der Firma „Geeetech“ entwickelt wurde [Gee]. Der komplette Aufbau, der schematisch in Abbildung 94 dargestellt ist, wird aus Gründen des Laserschutzes durch eine Umhausung gekapselt und mit einer IP-Kamera observiert. Am Träger der Papierprobe war ebenfalls eine Kamera zur Observierung der Belichtungsfläche montiert.

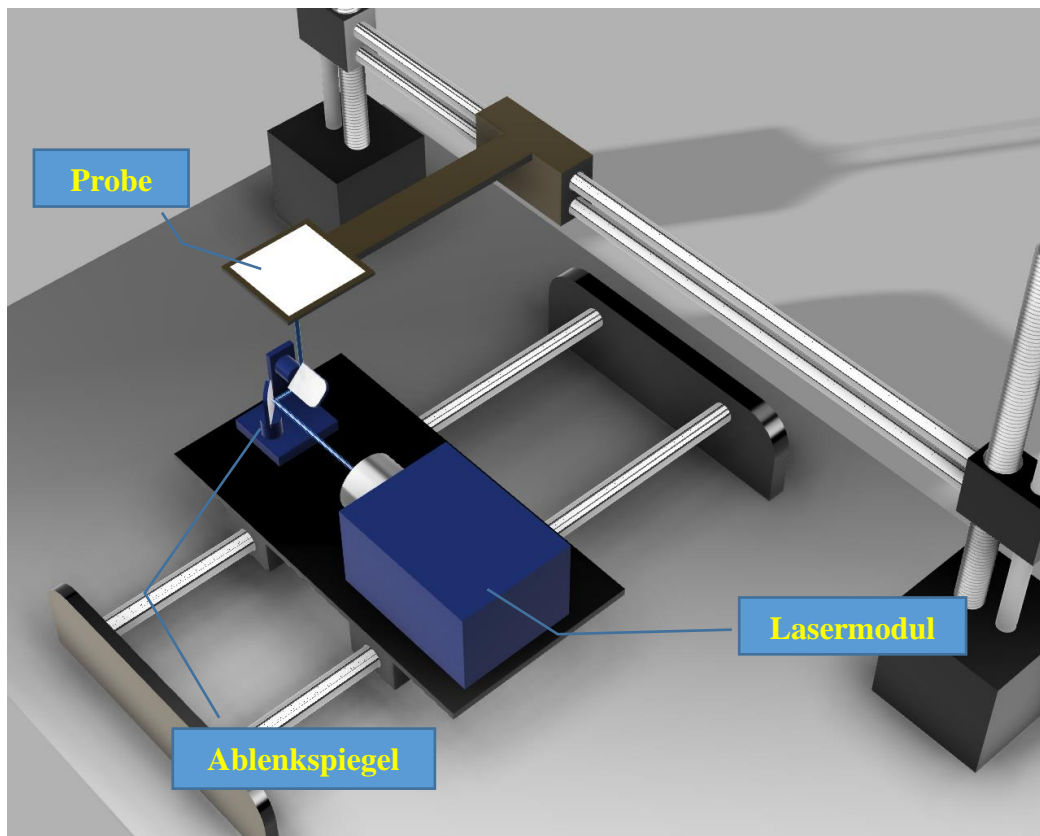


Abbildung 94: Schematischer Aufbau der Laserbelichtungsanlage „Odo“

Die Papierprobe (40 x 40 mm) liegt auf einem Träger, der entlang der x-Achse elektronisch geführt werden kann. Das Lasersystem ist auf einer Trägerplatte montiert, die in y-Richtung geführt werden kann. Da der Papierträger ebenfalls in z-Richtung führbar ist, kann der Laser durch Positionierung der Papierprobe fokussiert werden. Somit kann die Bearbeitungsfläche auf der Papierprobe positioniert und der Laser fokussiert werden, wobei eine Papierprobe in zwölf Bearbeitungsflächen unterteilt wird. Der Laser selbst wird durch das Spiegelsystem abgelenkt, mit dem er die Bearbeitungsfläche zeilenförmig belichten kann. Am Probenträger ist eine Kamera für die Observierung der Belichtungsfläche montiert (in der Grafik nicht dargestellt).

4.3.2.1 Laserschutz

Der verwendete Laser ist mit einer Leistung von 150 mW in die Klasse 4 einzustufen, weshalb besondere Schutzmaßnahmen getroffen werden mussten. Gemäß der „Verordnung zum Schutz der Beschäftigten vor Gefährdungen durch künstliche optische Strahlung“ (OStrV) [BdJ] muss ein*e Laserschutzbeauftragte*r bestellt und der Laser bei der zuständigen Unfallversicherung angemeldet werden. Der Autor wurde an der „Akademie für Lasersicherheit Berlin“ [ALS] als Laserschutzbeauftragter ausgebildet und konnte durch den Hintergrund seines Studiums (Dosi-metrie, Lasermedizin) die Fachkunde nachweisen. Es wurde gemäß OStrV [BdJ] eine Gefährdungsbeurteilung angefertigt, wonach die komplette Belichtungsanlage in einer lichtdichten Einhausung mit interner steuerbarer Videoüberwachung gekapselt wurde. Messungen zeigten, dass die verwendeten Materialien der Einhausung den Laserschutzanforderungen genügen. Um eine Bestrahlung bei geöffneter Tür zu verhindern, ist die Stromversorgung des Lasermoduls mit einem mechanischen Türkontakt und einem Notaus-Schalter gekoppelt. Selbstredend darf die Belichtungsanlage nur von Personen bedient werden, die im Laserschutz gemäß OStrV unterwiesen sind, wobei ein*e zuständige*r Laserschutzbeauftragte*r anwesend sein muss.

4.3.2.2 Ablenkspiegelsystem

Die verwendeten Ablenkspiegel (Abbildung 95) werden in professionellen Lasershows eingesetzt und müssen entsprechend hohe Anforderungen erfüllen. Laut Herstellerangaben können die Spiegel mit maximal 40 Kpps angesteuert werden. Dies bedeutet, dass das Anfahren einer Position mindestens 25 Mikrosekunden dauert. So werden die Ablenkspiegel durch Galvometer bewegt und besitzen aufgrund der geringen Masse ein entsprechend geringes Trägheitsmoment, sodass Verzögerungseffekte an den Rändern des Belichtungsfeldes weitgehend

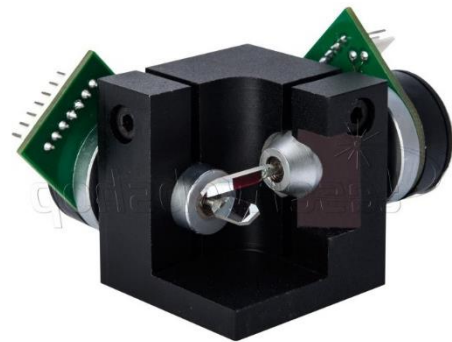


Abbildung 95: Ablenkspiegelsystem „Dragon DT40“

Die Spiegel können Laserstrahlen im Spektralbereich von 400–700 nm unter einem Winkel von $\pm 15^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von 40 Kpps ablenken. [Dra]

minimiert werden. Somit kam es bei den Experimenten, deren Bewegungsanforderungen weit unter den Herstellerangaben lagen, zu keinen relevanten Verzögerungen an den Rändern der Belichtungsflächen und damit zu keinen Verkohlungeffekten. Die eigentlichen Spiegel reflektieren in einem Spektralbereich von 400–700 nm und können damit das Laserlicht (405 nm) reflektieren. Die Galvometer werden über eine Spannung von -5 V bis 5 V betrieben, die entsprechend proportional in einem Winkel von -15° bis 15° anfahren [Dra].

4.3.2.3 Laser

Beim in dieser Arbeit verwendeten Laser handelt es sich um ein Lasermodule, das Laserlicht der Wellenlänge $\lambda_{\text{Laser}} = 405 \text{ nm}$ emittiert (Abbildung 96). Die Intensität des Lasers wurde mit dem Fotosensor „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ vermessen (siehe Kap. 4.1.3.1). Die maximale Intensität belief sich dabei auf 160 mW. Um die Größe der Bestrahlungsfläche abschätzen und den Laser fokussieren zu können, wurde bei maximaler Intensität eine Linie mit geringer Geschwindigkeit auf Papier gelasert. Aufgrund der hohen Dosis erhitzt sich dabei das Papier und verkohlt. Somit kann an der Breite der verkohlten Linie abgeschätzt werden, wie gut der Laser fokussiert ist. Aus der minimalen Linienbreite, die schließlich als Probenposition gewählt wurde, konnte eine Spotbreite von $d_{\text{Laserspot}} = 50 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Mittels eines TTL-Einganges kann der Laser durch Pulsweitenmodulation bzgl. der Intensität variiert werden.



Abbildung 96: Lasermodule aus dem Low-Cost-Bereich

Der Laser ist manuell fokussierbar und besitzt eine Wellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ bei einer maximalen Leistung von 160 mW.

Durch die Fokussierung erreicht der Laser eine Flächenleistung von $2000 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$, die mittels Pulsweitenmodulation variiert werden kann [Nej].

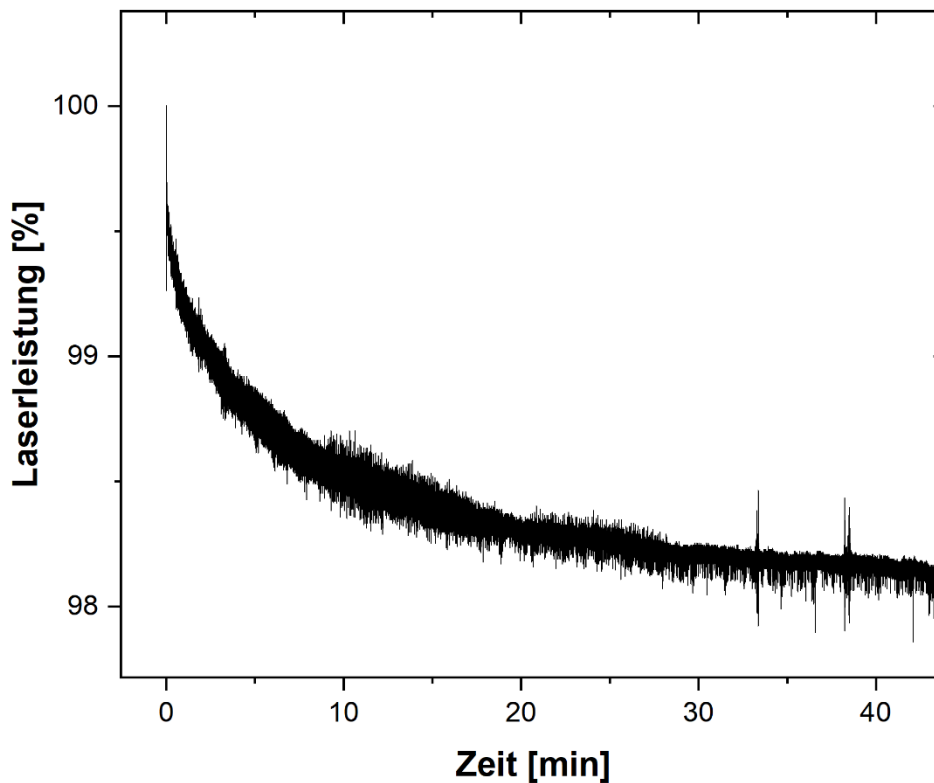


Abbildung 97: Intensitätsverlauf des Lasers

Mit dem Fotosensor „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ wurde der zeitliche Verlauf der Laserintensität vermessen. Dabei zeigte sich, dass die Abnahme der Laserleistung sehr gering ist: $\Delta I < 2\%$.

Um die Stabilität und Linearität des Lasers zu beurteilen, wurde dieser mit dem Fotosensor „S120VC“ der Firma „Thorlabs“ vermessen (siehe Kap. 4.1.3.1) [Pow]. Dabei strahlte der Laser in einem Abstand von ca. 30 cm defokussiert auf die Sensorfläche, sodass die gesamte Strahlung eingefangen wurde. Die Defokussierung war notwendig, um eine Beschädigung des Sensors zu vermeiden. In Abbildung 97 ist die Laserleistung über einen Zeitraum von 40 Minuten gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Laserleistung etwa 2 % geringer wird, was im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Linearität der Laserleistung bezogen auf die eingestellte Pulsweitenmodulation. Dazu wurden unter verschiedenen Pulsweitenmodulationen die Laserleistungen gemessen und mit dem Radius des Laserspots in eine Flächenleistung umgerechnet (Abbildung 98). Dabei wird die gemittelte Flächenleistung betrachtet, die Intensität in der Fokusmitte liegt weitaus höher.

Des Weiteren muss aufgrund der hohen Intensität auch die Streustrahlung zur Aufhellerdeaktivierung in Betracht gezogen werden. Außerdem kommt es zu Überlappungen der einzelnen

Laserspots an benachbarten Laserpositionen, wodurch die eingebrachte Laserleistung erhöht wird.

Aus diesen Gründen ist die Intensitätsbetrachtung des eigentlichen Laserspots zur Ermittlung der injizierten Lichtdosis wenig zweckmäßig. Daher wurde betrachtet, dass der Laser während der Experimente an 10.000 Positionen auf der Belichtungsfläche mit einer gleichbleibenden Verweildauer und gleichbleibender Intensität verharrt. Für die mittlere Laserleistung über die gesamte Belichtungsfläche ergibt sich folglich:

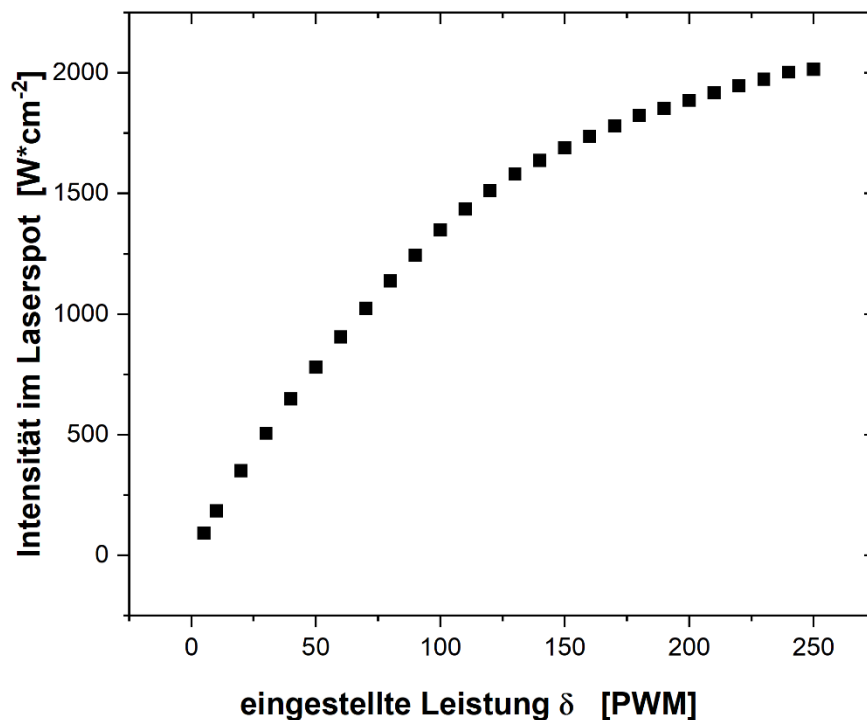


Abbildung 98: Laserleistung im Fokus in Abhängigkeit der Pulsweitenmodulation

Es fällt deutlich auf, dass die Laserleistung keinen proportionalen Zusammenhang zur Pulsweitenmodulation besitzt. Im Vergleich zu üblichen Belichtungsintensitäten im Druckbereich liegt die Laserleistung etwa 3 Dekaden höher.

$$\overline{I_{Laser}} = \frac{n_{Laserpositionen}}{A_{Belichtungsfläche}} * I_{Laser} \quad (4.3-1)$$

Zur Berechnung der Belichtungsdosis muss diese mittlere Laserleistung mit der Verweildauer an den Laserpositionen (nicht mit der gesamten Belichtungszeit) multipliziert werden.

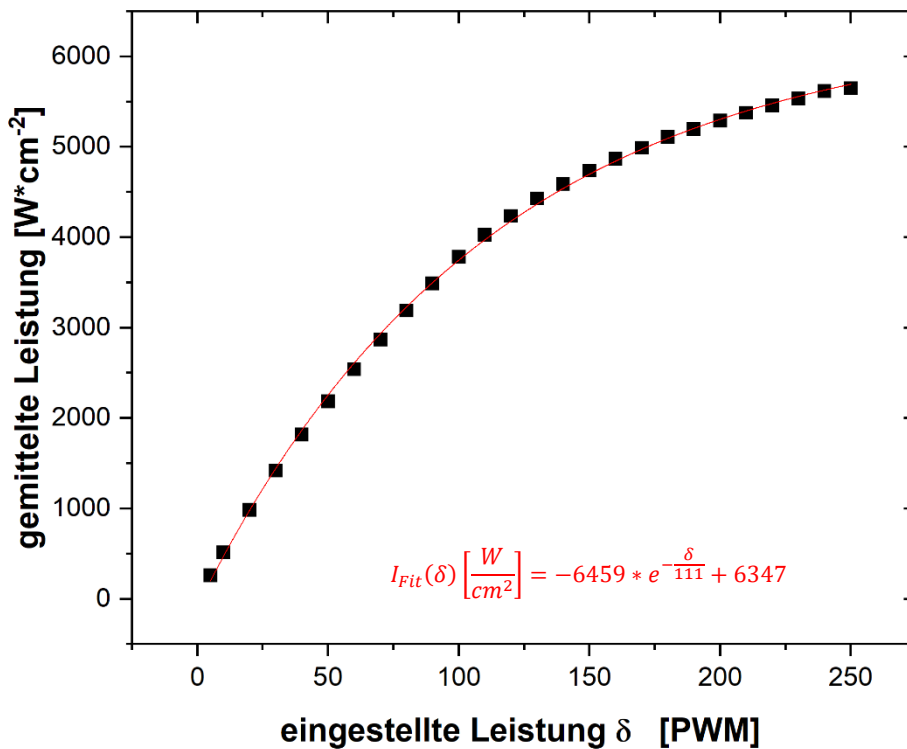


Abbildung 99: Laserleistung, gemittelt über die gesamte Belichtungsfläche

Zur Ermittlung der mittleren Laserintensität wurde die Laserleistung mit der Anzahl der Laserpunkte multipliziert und durch die Belichtungsfläche dividiert. Dadurch werden Überlappungs- und Streueffekte mit in Betracht gezogen. Es zeigt sich, dass die Intensität bis zu 6000-mal höher ist als die übliche Intensität von UV-Trocknern.

In Abbildung 99 ist die Laserleistung, die über die gesamte Belichtungsfläche gemittelt wurde, gegen die Pulsweitenmodulation aufgetragen. Dabei ist die mittlere Intensität etwa 6000-mal größer als die Intensität eines branchenüblichen UV-Trockners und 1,5 Mio.-mal stärker als die Intensität einer UV-Alterungskammer [Bra08]:

4.3.2.4 Steuersignale und Bildentstehung

Als Steuersignalgeber für Spiegel und Laser diene das Mikrokontrollersystem „M5Stack Gray“ der Firma „M5Stack“. Dieses Modul, das in Abbildung 100 zu sehen ist, besteht aus einem ESP32-Mikrokontroller, der u. a. mit zwei Digital/Analog-Wandlern (DAC) und mehreren PWM-Ausgängen (Signalspannung 3.3 V) ausgestattet ist. Der Basisbaustein verfügt über drei Taster, einen Lautsprecher und ein kleines Display und kann durch eine Vielzahl von Sensoren und Aktoren erweitert werden [M5S].

Die beiden DAC dienen zur Ansteuerung der Lasergalvometer und können einen Spannungsbereich von 0–3.3 V in 255 Stufen generieren. Dies bedeutet, dass nur 11 % (im Vergleich zur Ansteuerung mit dem Spannungsbereich -5 V bis 5 V) der verfügbaren Laserfläche angesteuert



Abbildung 100: „M5Stack Grey“: ESP32 mit Display

Der Mikrokontroller besitzt u. a. pulswertenmodulierte digitale Ausgänge, mit denen die Intensität des Lasers gesteuert wurde, und zwei Digital/Analog-Wandler, mit denen die Ablenkspiegel gesteuert wurden. Zudem wurde ein Temperatursensor angeschlossen, mit dem die Temperatur des Verstärkermoduls der Ablenkspiegel überwacht werden konnte. Da der Mikrokontroller mit einem WLAN-Modul ausgestattet ist, konnte im lokalen Netzwerk ein Webserver aufgebaut werden, mit dem die Steuerprozeduren aktiviert und die Messdaten des Temperatursensors ausgelesen werden konnten. Während der Belichtung wurde der Fortschritt des Belichtungsprozesses über die virtuelle serielle Schnittstelle an einen PC übertragen, um dies mit der Videoaufnahme der Probenkamera zu synchronisieren [M5S].

werden können. Allerdings reicht die damit erzielbare Belichtungsfläche aus, um Belichtungsproben zu generieren, die sich spektrometrisch auswerten lassen.

In Abbildung 101 ist ein beispielhaftes Steuersignal für die Ablenkspiegel zu sehen, bei dem eine Linie entlang der x-Richtung gelasert wird. Eine Linie entlang der y-Achse wäre äquivalent. Es ist erkennbar, dass die Spannung für die x-Ablenkung (gelb) eine Stufenfunktion zeigt, während die y-Ablenkung (magenta) eine konstante Spannung darstellt. Dies hat zur Folge, dass der Laserspot alle 1000 μs entlang der x-Achse zur nächsten Position weiterbewegt wird, während keine y-Bewegung stattfindet. Durch Variation der Verweildauer an einer einzelnen Laserposition kann schließlich die Geschwindigkeit, mit der der Laser bewegt wird, und damit die Dosis, die der Laserspot bei jeder Position auf das Papier injiziert, variiert werden. Bedingt durch das Auflösungsvermögen der DAC ist jede Linie, die entlang der x-Achse gelasert wird, in 255 Einzelpositionen aufgeteilt. Durch Anpassen der Laserfokussieroptik kann der Brennpunkt auf eine Entfernung justiert werden, bei der die erreichbare Linienlänge 8 mm beträgt. Folglich könnte ein Belichtungsfeld mit 8 x 8 mm gelasert werden, was den Anforderungen der späteren spektralanalytischen Untersuchungen genügt. Bei einer Linienlänge von 8 mm und einer Einteilung von 255 Laserpositionen bedeutet dies eine Rasterweite von 32 μm . Wenn gemäß der Abschätzung aus Kap. 4.3.2.3 mit einer Laserspotbreite von $d_{\text{Laser}} = 50 \mu\text{m}$ gerechnet wird,

bedeutet dies, dass jedes Flächenelement bei einer Laserlinie von zwei Laserpositionen abgedeckt wird. Der Laser wird über einen pulsweitenmodellierten Port angesteuert. Das pulswitenmodellierte Steuersignal besitzt eine Trägerfrequenz von 1000 Hz, wobei die Pulsweite in 255 Schritten variiert werden kann. Abbildung 101 (türkisfarbene Linie) zeigt ein Beispiel des Laser-Steuersignals.

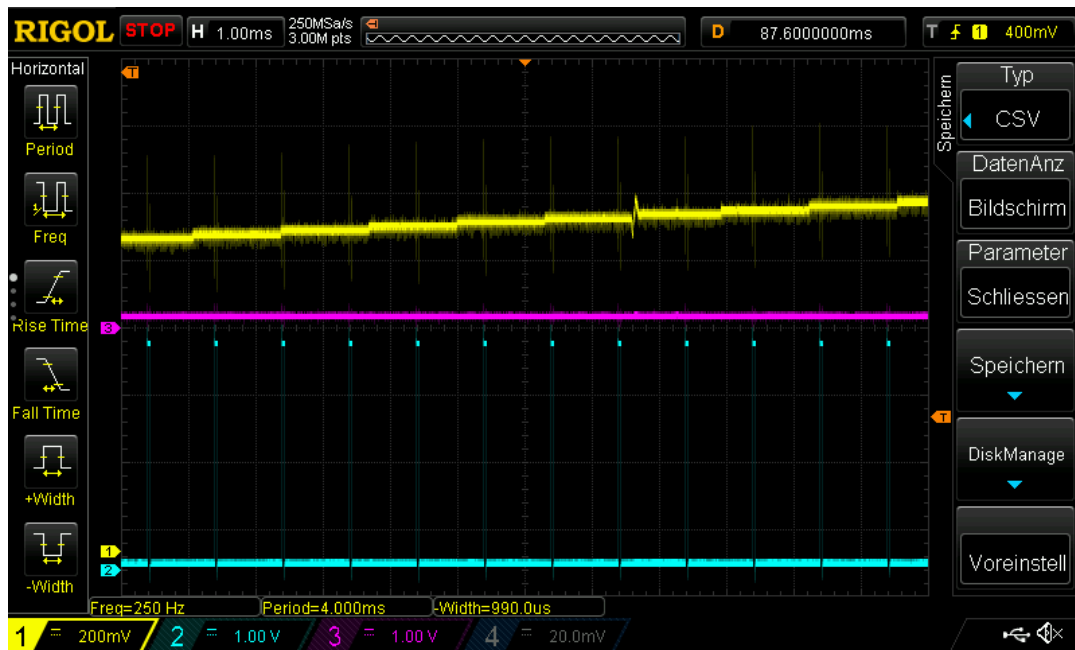


Abbildung 101: Steuersignale des Lasersystems

Die Ablenkspiegel werden über Spannungen gesteuert, wobei jeder Spannung ein Winkel zugeordnet ist. Während des betrachteten Zeitintervalls wurde die Spannung für die x-Ablenkung (gelbe Kurve) 9-mal erhöht, wodurch der Laser entlang der x-Achse bewegt wurde. Gleichzeitig blieb die Spannung für die y-Ablenkung (magenta) konstant, sodass der Laser entlang der y-Achse nicht bewegt wurde. Folglich beschrieb der Laserspot eine Linie, die parallel zur x-Achse der Belichtungsfläche verlief. Innerhalb des betrachteten Zeitintervalls wurde der Laser jeweils 0.05 ms eingeschaltet und 0.95 ms ausgeschaltet, wie an dem türkisfarbenen Signalverlauf (PWM-Signal) zu sehen ist. Folglich belichtete der Laser mit einer relativen Intensität von 5 %. Die Messungen wurden mit dem Digital-Oszilloskop „DS1054Z“ der Firma „Rigol“ durchgeführt [Rig].

4.3.2.5 Positionierung der Belichtungsfläche und Fokussierung des Lasers

Zur Positionierung der Laserprojektion auf der Papierprobe dient die 3D-Linearführung „Odo“, die aus dem 3D-Drucker „Prusa I3 pro C dual“ der Firma „Geeetech“ entwickelt wurde. Dabei liegt, wie in Abbildung 94 zu sehen ist, die aus Lasermodul und Ablenkspiegel bestehende Lasereinheit auf dem Druckbett, während die Papierprobe vom Extruderschlitten gehalten wird. Oberhalb der Papierprobe ist eine Kamera montiert, die die Probenrückseite observiert (Kamerabild: Abbildung 102). Gemäß den Herstellerangaben kann die Belichtungsfläche mithilfe der Linearführung mit einer Genauigkeit von 0.01 mm auf der Papierebene verschoben werden,

wodurch auf ein Probenpapier zwölf Versuchsfelder passen. Der Fokus kann durch Veränderung der Probenhöhe ebenfalls mit einer Genauigkeit von 0.01 mm angepasst werden.

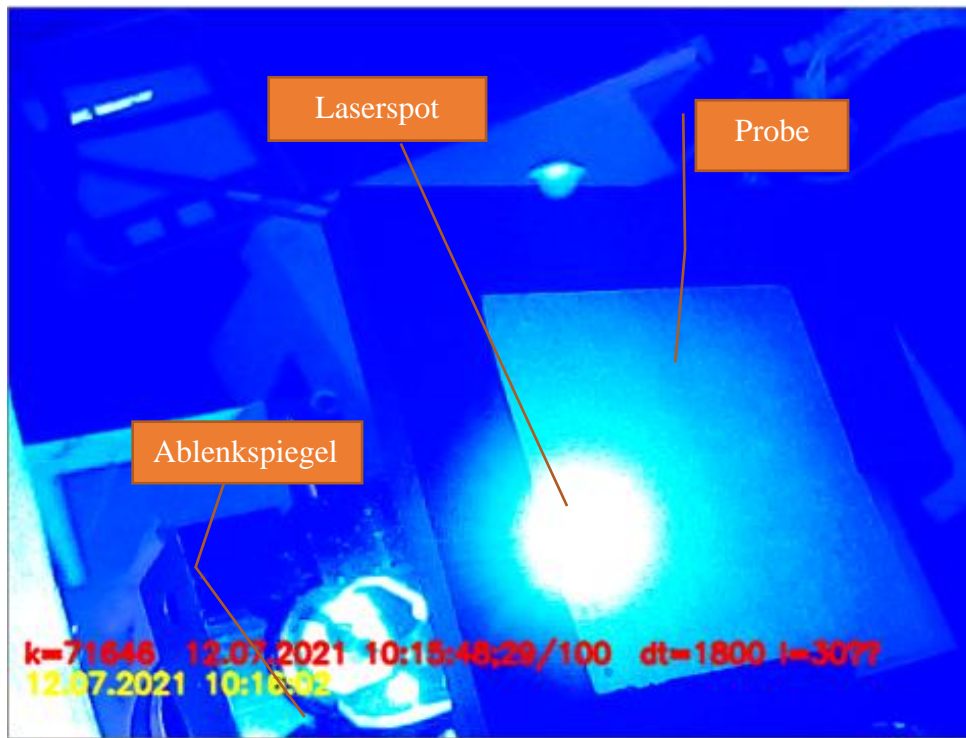


Abbildung 102: Bild der internen Kamera während der Laserrasterung

Auf der Papierprobe, die in einem 3D-gedruckten Rahmen fixiert wurde, ist der Laserspot deutlich erkennbar. Aufgrund der extremen Intensität wird die Kamera übersteuert, weshalb eine Farbdetektion nicht möglich ist (entsprechend der Wellenlänge müsste der Laserspot blau erscheinen). Unterhalb der Papierprobe sind die Ablenkspiegel erkennbar, auf denen der jeweilige Laserspot ebenfalls sichtbar ist. Die in das Videobild eingebettete Schrift gibt die Parameter wieder, die vom Mikrokontroller über die serielle Schnittstelle übertragen werden.

In der roten Zeile sind die Framenummer und die Informationen des Mikrokontrollers eingebettet: Framenummer / Datum / Uhrzeit / aktuelle Iterationsnummer / Anzahl der Iterationen / Verweildauer an jedem Laserpunkt / Intensität des Lasers. Mit der gelben Zeile wird die Systemzeit des Computers, der das Videosignal aufzeichnet, eingetragen.

4.3.2.6 Programmroutine zur Ansteuerung

Der Mikrokontroller „M5Stack“ [M5S], mit dem die Spiegel und der Laser gesteuert werden, ist über seine WLAN-Schnittstelle mit dem lokalen Netzwerk verbunden und erzeugt einen Webserver. Dieser Webserver kann mit einem Browser aufgerufen werden, wobei die Temperatur an der Steuerelektronik der Ablenkspiegel angezeigt wird und folgende Befehle ausgeführt werden können:

- Änderung der Verweildauer an jeder Laserposition
- Änderung der Laserintensität

- Änderung der Anzahl der Laseriterationen
- Umrandung des Belichtungsfeldes mit schwacher Laserleistung zur Positionierung der Belichtungsfläche
- Laserung der intern eingespeicherten Laserpositionsliste mit den eingestellten Parametern

Die eigentliche Punktwolke, also eine Liste mit den anzufahrenden Laserpositionen, muss mit der Software „Arduino“ auf den Mikrokontroller geladen werden. Bei den Experimenten, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, handelt es sich um schrittweise angesteuerte Linien, wobei auf der x-Achse 250 Punkte angefahren werden und jede Linie um fünf Punktabstände entlang der y-Achse verschoben ist. Folglich sind die Winkelabstände zwischen zwei Punkten auf der Rasterlinie $0,08^\circ$ und der Winkel zwischen zwei Rasterlinien $0,4^\circ$. Bedingt durch die Fokusweite, beträgt der Abstand zwischen zwei angefahrenen Punkten $d_{\text{Laserpositionen}} \approx 30 \mu\text{m}$ und der Abstand zweier Linien $d_{\text{Linien}} \approx 150 \mu\text{m}$.

4.3.3 Beschreibung der Versuchsdurchführung der Laserbelichtungen und anschließenden Probenauswertung

Mit der Laserbelichtungsanlage wurden Papierproben unter verschiedenen Laserparametern belichtet. Dabei wurde in Anlehnung an die Anwendung eines universell einsetzbaren Sicherheitsdruckers für Dokumente des alltäglichen Bereiches handelsübliches Kopierpapier verwendet. Eine Papierprobe besaß eine Größe von 40 x 40 mm, worauf zwölf Laserungen appliziert werden konnten. Da die gelaserten Felder unter normalen Lichtbedingungen nicht sichtbar sind, wurde jedes Feld mit eingebrennten Punkten in den Ecken markiert, wobei die linke obere Ecke zum Zweck der Orientierung mit zwei Punkten markiert wurde.

Neben der Aufhellerdegradation bewirkt der Laser auch eine Erhitzung des Papiers bis hin zur Verkohlung. Dabei waren keine Flammen, wohl aber Rauchentwicklung zu erkennen. Eine Messung mit einem Strahlungsthermometer ergab, dass das Papier sich nicht kontinuierlich erhitzt, es folglich nur kurzzeitig dem Fokus des Lasers ausgesetzt wird. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Laserstrahlung durch Dehydrierung langsam die Absorptionsfähigkeit des Papiers vergrößert, bis die Laserleistung schließlich für einen Pyrolyse-Effekt ausreicht. Diese Vermutung wird auch dadurch untermauert, dass die Pyrolyse oft von einem kleinen Brandloch ausgeht. So wird der Laser an den Rändern des Brandloches stärker absorbiert und kann die Papierprobe an diesen Stellen verbrennen. Dadurch wird das Brandloch immer weiter vergrößert, bis die gesamte Laserfläche verbrannt ist. Besonders interessant ist die Tatsache, dass der

Pyrolyse-Effekt teilweise auch bei niedrigen Lichtdosen auftrat, bei denen das Papier in anderen Experimenten keine Veränderungen aufwies. Es liegt die Vermutung nahe, dass einzelne singuläre Fehlerstellen im Papier den Laser stärker absorbierten und dadurch verkohlten. Danach fand dann der oben genannte Prozess der Vergrößerung des Brandloches statt.

Im Gegensatz zur LED-Belichtung ist das Vermessen des Remissionslichtes der Probe während der Laserbelichtung mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen ist der Laserspot und die damit verbundene Emissionsintensität kleiner als die Störstrahlung durch Streulicht. Zum anderen ist der Laserspot nicht statisch, sodass eine fokussierende Messvorrichtung ebenso wenig möglich ist wie eine Mikroskopkamera. Des Weiteren geschieht der Belichtungsprozess eines Flächenbereiches bei jeder Laseriteration innerhalb weniger Millisekunden und bedarf daher eines Messsystems mit einer sehr hohen Abtastrate. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Messung des Remissionslichtes verzichtet und stattdessen die gelaserten Proben nach der Belichtung mit dem Spektral-Densitometer „Spectrodense“ der Firma „Techkon“ analysiert [Tec].

4.3.3.1 Messung der gelaserten Papierproben

Nach der Laserbelichtung wurden die Papierproben spektral vermessen. Dabei kam das Spektral-Densitometer „SpectroDens“ der Firma „Techkon“ zum Einsatz, welches die Remission der Probe in einem Spektralbereich von 400–700 nm mit einer spektralen Auflösung von 10 nm vermessen kann [Tec]. Als Anregungslicht können verschiedene normgerechte Lichtarten verwendet werden. Im Rahmen dieser Experimente wurde das Normlicht D50 verwendet. Zur Vermessung der Emission der optischen Aufheller muss eine Probe mit definiertem, zuschaltbarem UV-Licht bestrahlt werden. Dazu dienen die verschiedenen Messbedingungen M1 und M2, die in der Norm ISO 13655-2009 festgelegt sind. So soll die Methode M1 der spektralen Energieverteilung „CIE D50“ entsprechen, oder der UV-Anteil muss mittels Kalibrierung derart anpassbar sein, dass die Emission der einer D50-Belichtung entspricht [XRI]. Die Bedingung M2 hingegen darf keinen UV-Anteil besitzen, was in der Regel durch einen Cut-Filter erfüllt wird.

Wird nun eine Probe, die Aufheller enthält, mit beiden Lichtarten vermessen, kann aus dem Vergleich der Remissionsspektren das Emissionslicht der Aufheller abgeleitet werden. Dieser Vergleich, der in industriellen Bereichen große Anwendung findet, wird durch die Differenz

im Farbraum Δb ausgedrückt. In Abbildung 103 sind die Remissionskurven unter verschiedenen Lichtbedingungen dargestellt. Es ist auffällig, dass im spektralen Bereich der Aufhelleremission die Probenremissionen deutlich unterschiedliche Intensitäten zeigen.

Diese Methode stellt jedoch keine absolute Messung dar, da optische Aufheller mit einem geringen Wirkungsquerschnitt auch von Licht im sichtbaren Bereich, also auch unter der Bedingung M2, angeregt werden. Im Rahmen der Experimente dieser Arbeit ist es daher zweckmäßig, auch die relative Änderung des Remissionsspektrums unter der Messbedingung M1 im Vergleich zu einer Referenzprobe zu betrachten. Dieses Remissionsspektrum setzt sich aus der Remission der Papierprobe durch den sichtbaren Anteil des Anregungslichtes und aus der Emission der optischen Aufheller zusammen.

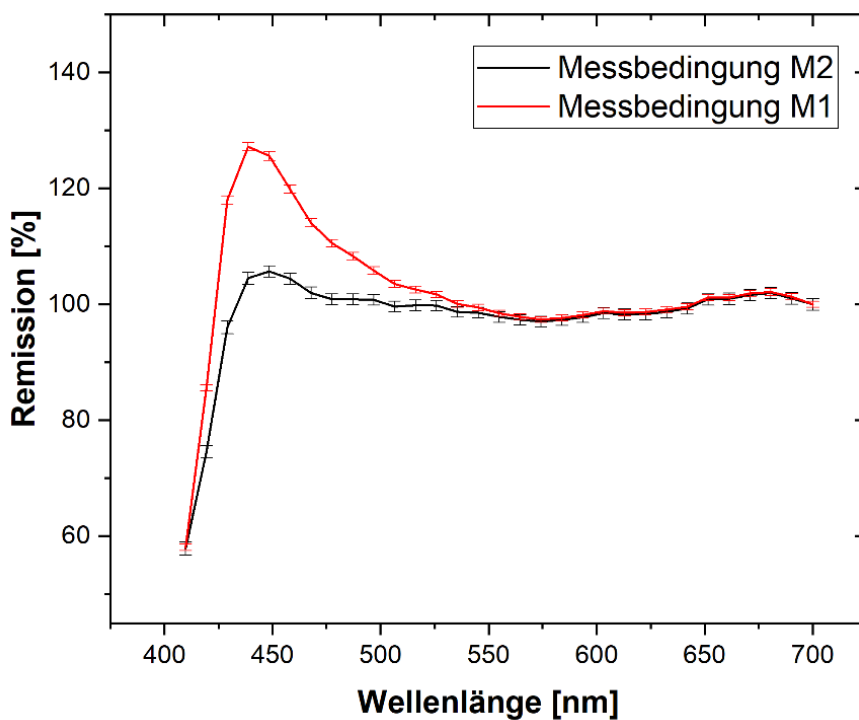


Abbildung 103: Remission von aufgehelltem Papier unter verschiedenen Messbedingungen

Die Verteilung wurde auf die Remission der Wellenlänge $\lambda_{\text{Ref}} = 700 \text{ nm}$ normiert. Um optische Aufheller zur Emission ($\lambda = 440 \text{ nm}$) anzuregen, bedarf es Anregungslicht im UV-Bereich. Dies ist definitionsgemäß unter der Lichtbedingung M2 nicht verfügbar, weshalb hierbei im Gegensatz zur Bedingung M1 nur geringe Emission erkennbar ist. In der grafischen Industrie ist es üblich, die farbmimetrische Differenz Δb der beiden Verteilungen als Maß der Wirkung der optischen Aufheller zu werten. Für analytische Untersuchungen ist dieses Verfahren allerdings nur geringfügig geeignet, da der Anteil der UV-Strahlung und die Gesamtintensität nur bedingt normiert sind. Ebenfalls kann auch Licht im niedrigen sichtbaren Bereich optische Aufheller anregen, was sich in dem schwach ausgeprägten Peak der M2-Verteilung bemerkbar macht.

Mit der Abnahme der Aufhellerkonzentration sinkt die Emission der Aufheller, bis als Remissionslicht der Papierprobe nur noch die Remission des sichtbaren Lichtes verbleibt. Durch den

Abzug dieses Offsets kann die absolute Aufhelleremission betrachtet werden. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die Emission der Aufheller wiederum vom UV-Anregungslicht abhängig ist, das keiner festgelegten Norm entspricht. Somit müssen verschiedene Papierproben, die miteinander verglichen werden sollen, immer mit demselben Messgerät analysiert werden. Ebenso wird hierbei der Remissionsverlust der Papierfaser außer Acht gelassen. Vergleiche zwischen den beiden Methoden zeigen allerdings, dass diese Störeffekte vernachlässigbar waren [Boh18, XRi].

Um die Emission der Aufheller aus dem Remissionsspektrum zu berechnen, wurden von der Papierprobe ca. 30 Remissionsmessungen angefertigt. Dabei zeigte sich, dass diese bzgl. der Intensität eine Streuung aufwiesen, weshalb alle Einzelmessungen auf eine Wellenlänge von 700 nm normiert wurden. Bei dieser Wellenlänge ist keine Emission der Aufheller vorhanden, sodass diese als Referenz für eine relative Verteilung benutzt werden kann. In Abbildung 104 werden beispielhaft sechs normierte Einzelmessungen gezeigt.

Aus der Verteilung der Mittelwerte mit der Standardabweichung als Fehlerwert wird mit dem Integral

$$I_{OBA} = \int_{430 \text{ nm}}^{460 \text{ nm}} I_{\text{Emission}} d\lambda \quad (4.3-2)$$

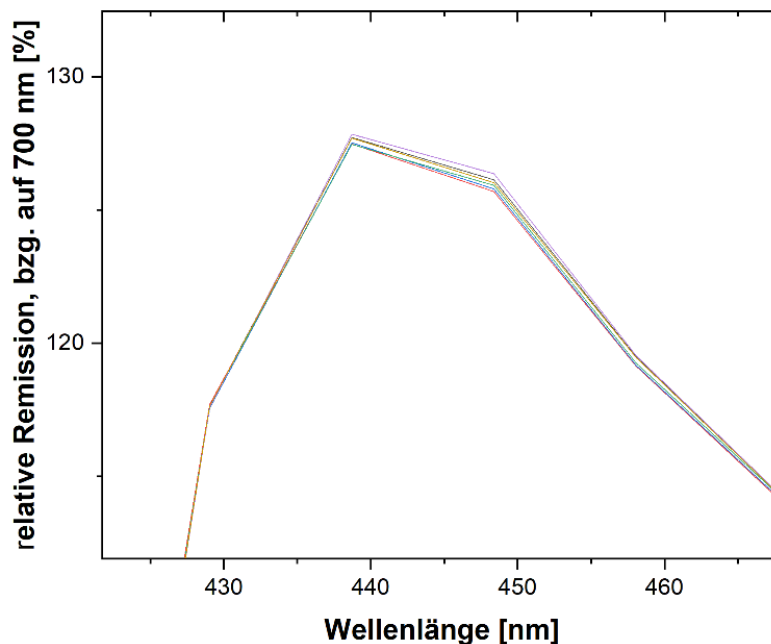


Abbildung 104: Streuung der Einzelmessungen einer Papierprobe

Bei einer belichteten Probe wurde an verschiedenen Stellen die spektrale Remission vermessen und auf die Remissionsintensität für die Wellenlänge $\lambda_{\text{Ref}} = 700 \text{ nm}$ normiert. Dabei zeigt sich eine natürliche Streuung der Messkurven, die hier im Wellenlängenbereich der Emission der optischen Aufheller dargestellt ist.

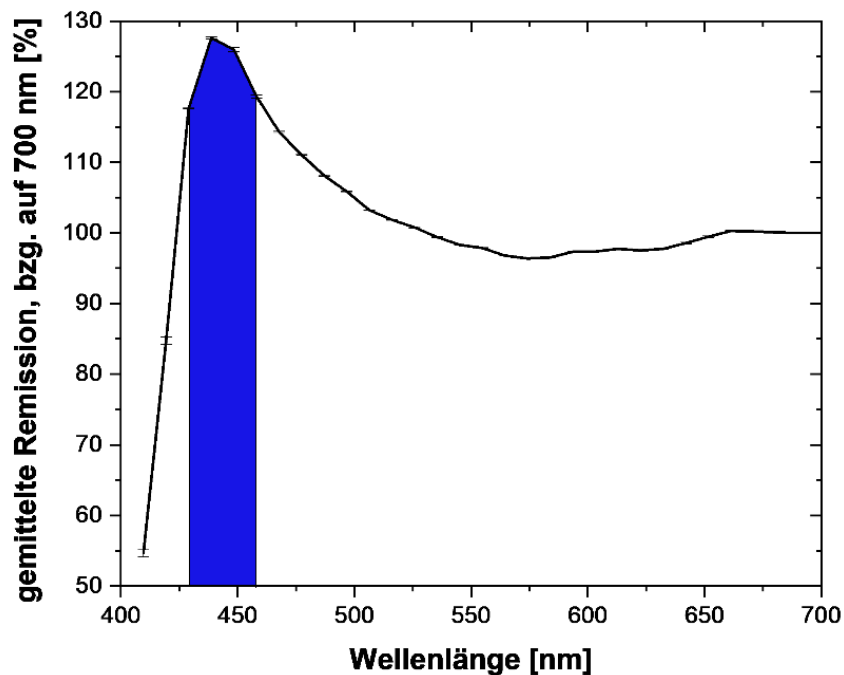


Abbildung 105: Grafische Darstellung der Bestimmung der Emission

Im Spektralbereich der Aufheller wird die gemittelte spektrale Remission integriert (blaue Fläche). Dieses Integral stellt die Remission der Papierfasern summiert mit der Emission der optischen Aufheller dar.

die Emission im Spektralbereich der Aufheller ermittelt. Hierbei ist zu beachten, dass sowohl die einzelnen Intensitäten als auch das Integral über dem Wert von 100 % liegen kann, da die Verteilung auf die viel kleinere Remissionsintensität der Wellenlänge 700 nm normiert ist. In Abbildung 105 ist das gesamte normierte Spektrum mit dem eingezeichneten Integral dargestellt.

Fazit

Mithilfe des Spektral-Densitometer, das für Messungen in der grafischen Industrie konzipiert wurde, können aufgrund des automatisch kalibrierbaren UV-Anregungslichtes, das dem sichtbaren Anregungslicht überlagert ist, keine direkten absoluten Messungen der Aufhelleremission angefertigt werden. Schließlich ist diese von der Intensität des UV-Anregungslichtes abhängig und wird gleichzeitig von der Remission des sichtbaren Anregungslichtes überlagert. Unter der Voraussetzung, dass diese Überlagerung genauso wie die Intensität des UV-Anregungslichtes aber für alle Papierproben konstant ist, können mehrere Proben mit demselben Gerät relativ verglichen werden. Der in der grafischen Industrie verwendete farbmetrische Abstand Δb zwischen einer Remission unter M1-Bedingung und M2-Bedingung wird im Rahmen dieser Arbeit nur zum Zwecke des Vergleiches mit anderen Arbeiten herangezogen [Boh18,

XRi]. Stattdessen wird das Remissions-Spektrum unter M1-Bedingung zur Gewinnung der Emission im Spektralbereich der Aufheller ausgewertet und als „OBA-Emission“ (Emission im Spektralbereich der OBA) bezeichnet.

4.3.4 Untersuchung des Degradierungsgrades optischer Aufheller in Papierprodukten in Abhängigkeit der Laserintensität

Bei den Experimenten mit LED-Strahlung (Kap. 4.1.5) konnte gezeigt werden, dass die Abklingkoeffizienten mit steigender Belichtungsintensität zunahmen, wodurch bei gleicher Belichtungszeit auch der Grad der degradierten Aufheller zunahm.

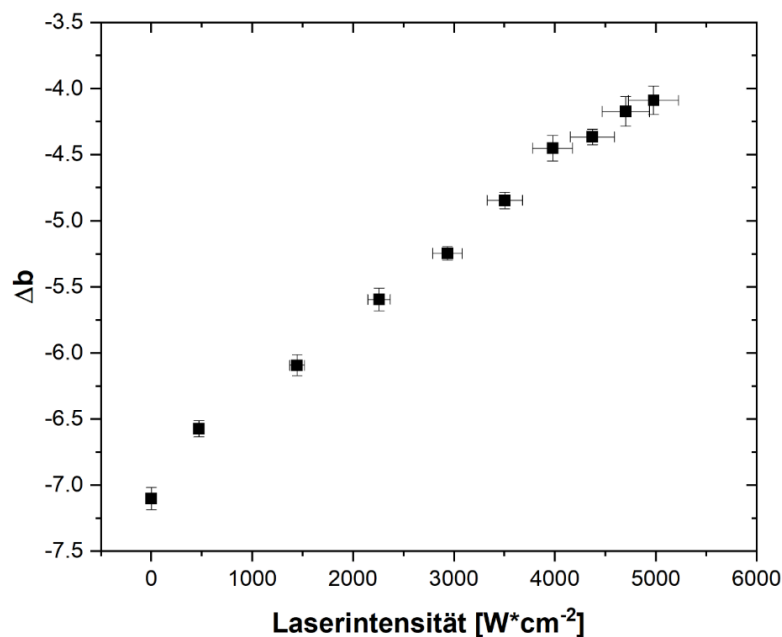


Abbildung 106: Variation der Laserintensität: Abhängigkeit der Farbverschiebung Delta B von der Laserintensität

Papierproben wurden mit einer Iterationszahl von 100 und einer Laserpositionsverweildauer von 900 μ s bei unterschiedlichen Laserintensitäten belichtet. Dabei zeigt sich eine Abnahme der Farbverschiebung mit zunehmender Belichtungsintensität.

Nun soll untersucht werden, in welchem Maß eine Variation der Laserintensität mittels Pulsweitenmodulation den Grad der Aufhellerdegradierung, gemessen mit der farbmétrischen Verschiebung Δb , verändern kann. In Abbildung 106 sind diese in Abhängigkeit der Belichtungsintensität aufgetragen. Hierbei wurde eine Verweildauer von $\Delta t = 900 \mu$ s bei 100 Iterationen gewählt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass der Spot während des Belichtungspulses

nicht weiterwandert. Eine Abnahme der Aufhellerkonzentration lässt sich deutlich daran erkennen, dass Δb von -7,2 auf -4 gefallen ist. Eine weitere Erhöhung der Laserintensität bewirkte ein Verbrennen der Papierprobe.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob dieses Verhalten auch für andere Verweildauern beobachtet werden kann (Abbildung 107).

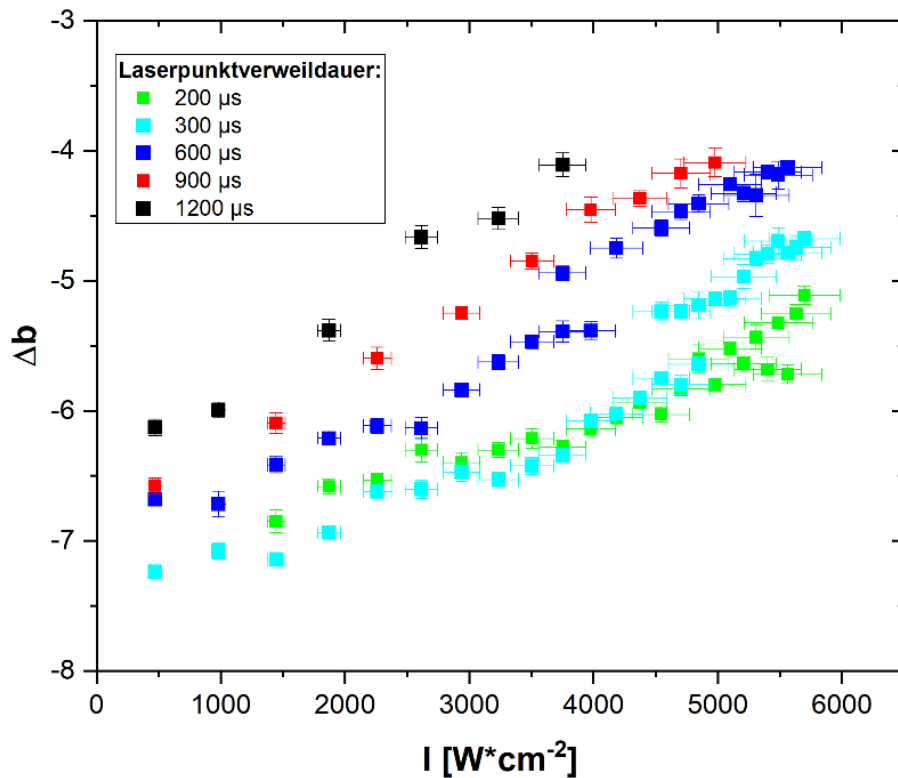


Abbildung 107: Variation der Laserintensität, verschiedene Verweildauern, aufgetragen gegen die relative Laserleistung

Unter verschiedenen Verweildauern (verschiedenen Lasergeschwindigkeiten entsprechend) wurden Messreihen mit aufsteigender relativer Laserintensität erstellt. Bei allen Messreihen lässt sich der steigende Verlauf erkennen. Ebenfalls zeigt sich, dass eine langsamere Laserführung (größere Verweildauer) eine stärkere Aufhellerdegradation bewirkt.

Bei allen Kurven lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Laserintensität die Emission und damit die Konzentration der optischen Aufheller abnimmt. Zudem ist es offensichtlich, dass bei höherer Verweildauer die Verteilung steiler verläuft, also mit geringerer Intensität mehr Aufheller degradiert werden konnten. So konnte bei einer Verweildauer $\Delta t_{Laserpunkt} = 1200 \mu s$ und einer Intensität $I_{Laser} = 500 W/cm^2$ mehr Aufheller degradiert werden, als dies unter einer Verweildauer $\Delta t_{Laserpunkt} = 200 \mu s$ mit einer Laserintensität von $I_{Laser} = 3000 W/cm^2$ möglich war. Ebenso machte sich bemerkbar, dass das Papier bei höheren Verweildauern schon unter geringeren Intensitäten verbrannte, so konnte es mit der Verweildauer

$\Delta t_{\text{Laserpunkt}} = 1200 \mu\text{s}$ maximal mit der Intensität von $I_{\text{Laser}} = 3500 \text{ W/cm}^2$ belichtet werden.

Äquivalent zur Belichtung mit der LED soll auch hierbei der Grad der verbliebenen Aufheller gegen die kumulative Dosis aufgetragen werden (Abbildung 108/ Abbildung 109).

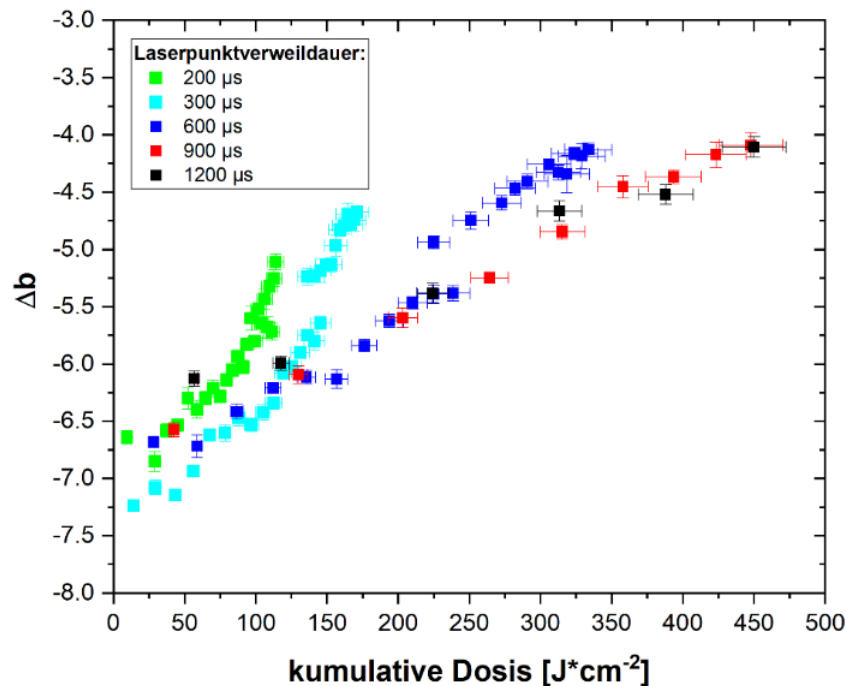
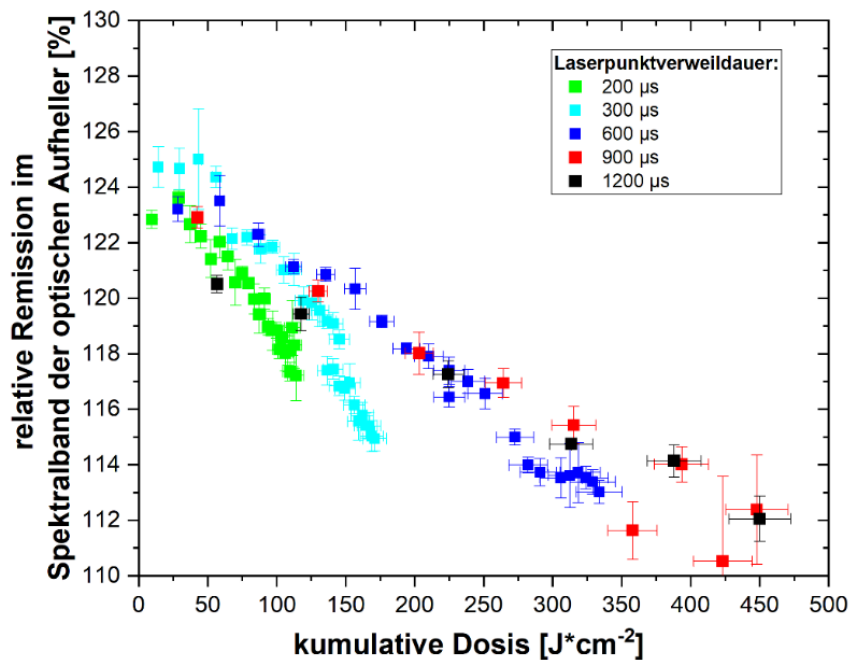


Abbildung 108: Variation der Laserintensität, verschiedene Lasergeschwindigkeiten, aufgetragen gegen die kumulative Dosis.

Unter verschiedenen Verweildauern (verschiedenen Lasergeschwindigkeiten entsprechend) wurden Messreihen mit aufsteigender relativer Laserintensität erstellt. Bei allen Messreihen lässt sich der steigende Verlauf erkennen.

Es lassen sich im Gegensatz zu den gegen die Intensität aufgetragenen Verteilungen keine signifikanten Unterschiede mehr erkennen, stattdessen verlaufen alle Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit in der gleichen Verteilung. Insgesamt zeigt sich, dass der Belichtungsprozess mittels Laserrasterung ebenso wie der Belichtungsprozess mittels LED bei einer Auftragung gegen die Dosis von der Laserintensität unabhängig ist.



**Abbildung 109: Variation der Laserintensität, verschiedene Laser-
geschwindigkeiten, aufgetragen gegen die Dosis**

Unter verschiedenen Verweildauern (verschiedenen Lasergeschwindigkeiten entsprechend) wurden Messreihen mit aufsteigender relativer Laserintensität erstellt. Im Gegensatz zur Auftragung gegen die Intensität zeigt sich bei der Auftragung gegen die Dosis für alle Messreihen der gleiche Verlauf. Somit wird genauso wie bei der Belichtung mit der LED eine Unabhängigkeit der Aufhellerdegradierung von der Intensität deutlich, wenn der Verlauf gegen die Dosis aufgetragen wird.

Fazit

Es konnten deutliche Zusammenhänge zwischen der Laserintensität, der Verweildauer und dem Grad der Aufhellerdegradierung festgestellt werden. So wird die Degradierungsrate sowohl durch eine Erhöhung der Laserintensität als auch eine Erhöhung der Verweildauer gesteigert. Ebenso zeigt sich, dass der Verlauf der Aufhellerdegradierung bei einer Auftragung gegen die kumulative Dosis von der Belichtungsintensität unabhängig zu sein scheint. In diesem Punkt zeichnen sich Parallelen zu den Belichtungsversuchen aus den Projekten „Eclipse“ und „Wire“ ab. Allerdings zeigt sich bei den Versuchen der Aufhellerdegradierung mittels Laserstrahlung kein zweiphasiges Verhalten. Es ist aber anzumerken, dass im Gegensatz zu den Experimenten mit der LED die erzielbaren Lichtdosen verhältnismäßig gering sind. So beträgt die maximal erreichbare Dosis bei den Experimenten an der Laseranlage lediglich $D_{\text{Laser,max}} = 450 \text{ J/cm}^2$, während im Projekt „Wire“ die anfängliche Phase erst mit der Dosis $D_{\text{LED, fSGG}} \approx 5000 \text{ J/cm}^2$ endete. Da keine höheren Laserleistungen zur Verfügung stehen und eine Erhöhung der Verweildauer eine Verkohlungen der Papierprobe zur Folge hat, kann die Dosis nur durch eine Erhöhung der Iterationszahl gesteigert werden.

4.3.5 Untersuchung des Degradierungsgrades optischer Aufheller in Papierprodukten in Abhängigkeit von der Anzahl der Laseriterationen

Neben der Variation der Laserintensität und Verweildauer kann als dritte Größe auch die Anzahl der Iterationen variiert werden. Abbildung 110 zeigt die Messungen von Proben, die mit einer Verweildauer $\Delta t_{\text{Laserpunkt}} = 300 \mu\text{s}$ und einer Intensität $I_{\text{Laser}} = 5 \text{ kW/cm}^2$ belichtet wurden. Die gemessenen Degradierungsgrade sind durch die metrische Farbverschiebung dargestellt. Hierbei wird das zweiphasige Verhalten deutlich, das aus den Projekten „Eclipse“ und „Wire“ bekannt ist. Es bestätigt sich ebenso die Annahme, dass die Belichtungsversuche, bei denen die Intensität variiert wurde (Kap. 4.3.4), Aufhellerdegradierungen innerhalb der anfänglichen Phase zeigen. In diesem Dosisbereich sind die Verläufe der beiden Versuchsserien deckungsgleich.

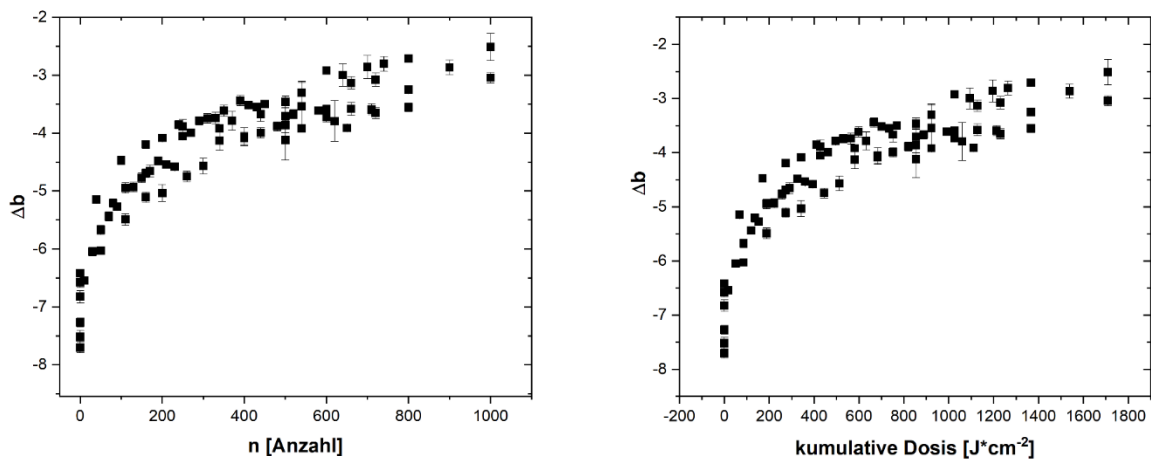


Abbildung 110: Verteilung der Farbverschiebung Δb in Abhängigkeit der Iterationszahl bzw. Dosis

Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der kontinuierlichen Belichtung mit der LED. In der anfänglichen Phase steigt die Farbverschiebung schnell, was eine rapide fallende Emission der Aufheller bedeutet. Danach steigt die Farbverschiebung nur langsam weiter, was eine gemäßigte Intensitätsabnahme der Aufheller widerspiegelt.

Während in der Druckindustrie hauptsächlich die Farbabweichung Δb zur Qualitätskontrolle verwendet wird [XRi], lässt sich zur Deutung des physikalischen Prozesses besser das in Kap. 4.3.3.1 beschriebene Emissionsintegral betrachten [Bra08]. Wie in Abbildung 111 zu erkennen, verläuft die Aufhelleremission ebenfalls in einer zweifachen Exponentialfunktion, allerdings mit einem deutlichen Offset bei 80 %. Dieser Offset ist offensichtlich messtechnisch bedingt, da die Papierprobe mit breitbandigem Licht spektral vermessen wird, sodass auch die

einfache Remission der Papierfasern mitgemessen wird. Diese remittieren dann den blauen Anteil des Anregungslichtes entsprechend blau und überlagern damit die Emission der Aufheller. Bei den Experimenten mit der LED ist dieser Effekt nicht zu erwarten, da das Anregungslicht monochromatisches UV-Licht ist und entsprechend nur von den optischen Aufhellern in Blaulicht verwandelt wird. Somit zeigt die Emission der Aufheller bei der Belichtung mittels Laserstrahlung den Verlauf gemäß einer doppelten Exponentialfunktion, der nach dem Tübinger Modell [Gau85, Gau86, Sto87] zu erwarten ist.

Allerdings sind die Abklingkoeffizienten des Emissionsverlaufes bei der Auftragung gegen die kumulative Dosis wesentlich größer als die Abklingkoeffizienten der Emissionsverläufe bei LED-Bestrahlungen (vgl. Abbildung 67 und Abbildung 89). Es steht zu vermuten, dass dies an Temperatureffekten liegt, da die Papierprobe während des Laserpulses stark erhitzt wird. Wie

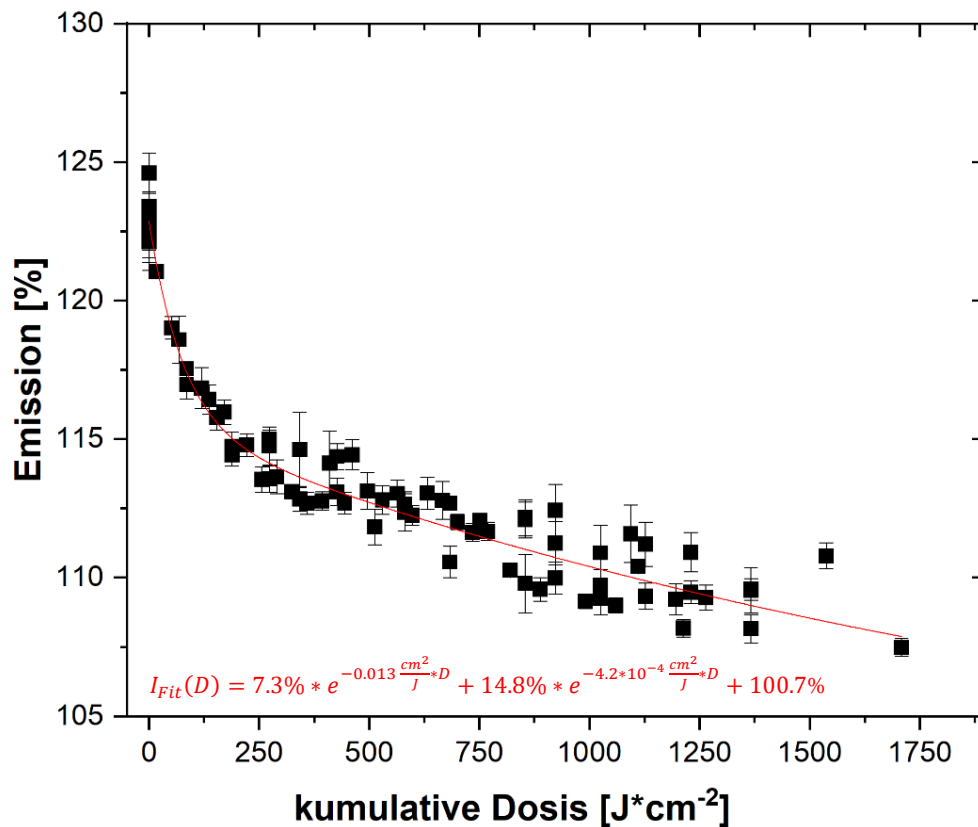


Abbildung 111: Variation der Iterationszahl: Verteilung der Remissionsintensität im spektralen Bereich der Aufheller, aufgetragen gegen die kumulative Dosis

Papierproben wurden mit denselben Laserparametern, aber mit unterschiedlichen Iterationszahlen belichtet. Somit wurden diese mit unterschiedlichen kumulativen Lichtdosen behandelt. Bei der Betrachtung der Remissionsintensität im spektralen Bereich der optischen Aufheller, die die Emission der optischen Aufheller widergespiegelt, zeigt sich ein zweiphasiges Verhalten. Die Approximation mit einer doppelten Exponentialfunktion verdeutlicht, dass die Abnahme der Aufhelleremission dem Verlauf entspricht, der nach dem Tübinger Modell zu erwarten ist.

in Kap. 4.1.6 beschrieben, bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Zunahme der Abklingkoeffizienten [Kra96, Can97]. Aufgrund der geringen Ausmaße der Spotfläche konnte deren Temperatur im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden.

5 Zusammenfassung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit, die im Fachgebiet Druck- und Medientechnik der Universität Wuppertal angefertigt wurde, untersuchte das Verhalten optischer Aufheller während der Belichtung mit hochintensiver monochromatischer Strahlung.

Als theoretische Grundlage wurde ein Modell verwendet, das in den 1980er-Jahren für Stilbene, die in Flüssigkeit gelöst sind, entwickelt wurde. Danach können Stilbene durch Isomerisierungsprozesse zwischen den Formen Trans und Cis wechseln [Gau85, Gau86, Sto87]. Im Cis-Zustand können sie aber auch irreversibel zerfallen. Dieses Modell wurde im Kap. 3 weitgehend untersucht, und es wurde das zugrunde liegende Differentialgleichungssystem gelöst. Demnach degradiert die Trans-Konzentration, die einen proportionalen Bezug zur Emission der optischen Aufheller besitzt, in einen zweiphasigen Prozess. Bis zum Erreichen des sog. „fotostationären Gleichgewichts“ nimmt diese in einer anfänglichen Phase rapide ab und degradiert anschließend mit einer wesentlich geringeren Rate bis zum vollständigen Zerfall aller Stilbenemoleküle [Gau85, Gau86, Sto87]. Durch analytische und numerische Simulationen ließen sich unterschiedliche Belichtungsszenarien untersuchen. Zum einen wurde analytisch berechnet, wie sich eine proportionale Zunahme der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten, wie sie bei der Vergrößerung der Belichtungsintensität erwartet wird, auf den Verlauf der Konzentrationen auswirkt. Es konnte analytisch ermittelt werden, dass sich diese Abhängigkeit in einem proportionalen Zusammenhang zwischen der Belichtungsintensität und den Abklingkoeffizienten bemerkbar macht. Ebenso ist unter dieser Bedingung eine Auftragung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration gegen die kumulative Lichtdosis von der verwendeten Belichtungsintensität unabhängig. Des Weiteren wurde durch iterative Simulationen das Verhalten ermittelt, das bei einer abnehmenden Belichtungsintensität zu erwarten ist. Zudem wurde eine Intervallbelichtung simuliert.

Die theoretischen Grundlagen sollten schließlich mit den Ergebnissen von Belichtungsexperimenten verglichen werden. Dazu wurde eine Belichtungsanlage entwickelt, unter der Papierproben mit hochintensiver UV-Strahlung in einem Intensitätsbereich von 50 mW/cm^2 bis 700 mW/cm^2 unter einer kontinuierlichen Luftkühlung und Temperaturkontrolle bei gleichzeitiger Messung des Emissionslichtes und Observation der Belichtungsfläche belichtet werden konnten. Aus den gewonnenen Messdaten zeigte sich das prognostizierte zweiphasige Verhalten der Emission, das durch entsprechende Approximation einer doppelten Exponentialfunktion

bestätigt werden konnte. Zur Verifizierung der theoretischen Grundlagen, die bisher nur für Aufheller in Flüssigkeiten galten, wurden verschiedene Störeffekte des Experimentes auf die Erklärbarkeit des zweiphasigen Verhaltens hin untersucht. Jedoch konnten weder die Abnahme der Belichtungsintensität noch Temperatureinflüsse oder Inhomogenitäten der Beleuchtungsintensität das zweiphasige Verhalten erklären. Folglich wird mit hinreichender Sicherheit der Schluss gezogen, dass das chemische Modell für Stilbene in Flüssigkeiten [Gau85, Gau86, Sto87] ebenfalls auf Stilbene, die an Papierfasern gebunden sind, anwendbar ist.

In weiteren Versuchen wurde an der identischen Belichtungsanlage der Einfluss der Belichtungsintensität für Intensitäten zwischen 300 mW/cm^2 und 700 mW/cm^2 bei gleichbleibender Proben temperatur untersucht. Dabei lässt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Belichtungsintensität und dem langfristigen Abklingkoeffizienten erkennen. In der anfänglichen Phase, die zwischen 40 und 100 Minuten dauert, nimmt die Emission mit einer exponentiellen Rate von 0.002 min^{-1} bis 0.018 min^{-1} ab. In dieser Phase reduziert sich die Emission auf 30 % bis 50 %, bevor das Abklingverhalten in die langfristige Phase übergeht. In dieser zweiten Phase, die zur vollständigen Degradierung führt, nimmt die Emission mit einer Rate von 0.0005 min^{-1} bis 0.003 min^{-1} ab. Ebenso zeigte sich für den Emissionsverlauf der Aufheller während der Belichtung bei einer Auftragung gegen die kumulative Lichtdosis eine Unabhängigkeit von der Belichtungsintensität, wobei die erste Phase bei einer Dosis von ca. 2000 J/cm^2 in die langfristige Phase übergeht. In dieser Auftragung, die von der Belichtungsintensität unabhängig ist, nimmt die Emission in der anfänglichen Phase mit einer Rate von 0.0012 min^{-1} bis auf eine relative Emission von ca. 30 % ab. In der anschließenden langfristigen Phase degradiert die Emission mit einer Rate von 0.00027 min^{-1} . Der Zusammenhang der Abklingkoeffizienten zur Belichtungsintensität und die Unabhängigkeit des Verlaufs der Emission von der Belichtungsintensität bei der Auftragung gegen die Dosis lassen vermuten, dass die Isomerisierungswahrscheinlichkeiten des chemischen Modells in einem proportionalen Zusammenhang zur Belichtungsintensität stehen.

Neben der Variation der Belichtungsintensität unter gleichbleibender Proben temperatur wurde auch die Proben temperatur unter gleichbleibender Belichtungsintensität variiert. Hierbei zeigte sich ebenfalls eine starke Zunahme der Abklingkoeffizienten mit steigender Proben temperatur, die in einem Temperaturbereich zwischn $T_{min} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T_{max} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ lag. Dabei liegt der

Verdacht nahe, dass sich durch die Probentemperatur das Verhältnis der Isomerisierungswahrscheinlichkeiten ändert [Kra96, Can97], was entsprechend dem analysierten mathematischen Modell einen schnelleren Abklang zur Folge hat.

In einer weiteren Belichtungsanlage wurden über mehrere Tage andauernde Belichtungsversuche durchgeführt. Unter Verzicht der Möglichkeit der Probenerhitzung und Probenobservation arbeitet diese Belichtungsanlage, die Papierproben mit einer Belichtungsstärke von 50 mW/cm^2 bis 375 mW/cm^2 bei Temperaturen zwischen $T_{\min} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\max} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ belichtete, komplett autonom und überträgt die Daten kontinuierlich in eine Datenbank. Zudem war die verwendete LED auch für Einschaltzeiten von bis zu mehreren Tagen verwendbar. Dadurch konnten Experimente mit geringerer Belichtungsintensität und entsprechend langer Laufzeit erstellt werden, bei denen sich das gleiche Verhalten zeigte wie bei der Hochleistungs-LED mit der erstgenannten Anlage. Unter diesen Bedingungen dauerte die anfängliche Phase zwischen 400 und 2000 Minuten, wobei die relative Emission auf 15 % bis 30 % mit einer exponentiellen Rate zwischen $\lambda_{1,\min} = 0.002 \text{ min}^{-1}$ und $\lambda_{1,\max} = 0.018 \text{ min}^{-1}$ sank. In der anschließenden langfristigen Phase, die bis zu sieben Tage dauerte, degradierten die optischen Aufheller mit einer Rate zwischen $\lambda_{2,\min} = 0.0005 \text{ min}^{-1}$ und $\lambda_{1,\min} = 0.003 \text{ min}^{-1}$. Bei der Auftragung gegen die Lichtdosis, zeigte sich ein Übergang in die langfristige Phase bei einer kumulativen Lichtdosis von 10 kJ/cm^2 , wobei die optischen Aufheller in der anfänglichen Phase mit einer exponentiellen Rate von $\overline{\lambda}_1 = 0.0004 \text{ J}^{-1}$ und in der langfristigen Phase mit einer exponentiellen Rate von $\overline{\lambda}_2 = 0.00009 \text{ J}^{-1}$ degradieren.

Darüber hinaus konnten zeitintensive Intervallbelichtungen durchgeführt werden, bei denen die Belichtungspause zwischen Minuten und mehreren Stunden dauern konnte. Entgegen den Simulationen zeigte sich bei den Experimenten allerdings kein signifikanter Zusammenhang mit der Belichtungspause. Jedoch konnte eine sprunghafte Zunahme der Belichtungsintensität nach der Belichtungspause und ein stärkerer Abklang im Vergleich zur kontinuierlichen Belichtung gezeigt werden. Daher liegt der Verdacht nahe, dass sich das Trans-/Cis-Verhältnis während der Belichtungspause zugunsten der Trans-Konzentration änderte. Gleichzeitig wird eine geringe Degradierung der Aufheller während der Belichtungspause angenommen, deren Ursache allerdings nicht ermittelt werden konnte.

Zusammengefasst konnte das in Kap. 5 beschriebene chemische Modell [Gau85, Gau86, Sto87, Kra96, Can97], das bisher nur für optische Aufheller in Fluidsystemen galt, auf die Degradierung optischer Aufheller in Papiermedien bei Belichtungen im Intensitätsbereich von

$I_{min} = 50 \text{ mW/cm}^2$ bis $I_{max} = 700 \text{ mW/cm}^2$ erweitert werden. Zudem wurden Erkenntnisse bzgl. des Einflusses der Belichtungsintensität und der Proben­temperatur gewonnen sowie eine zyklische Intervallbelichtung betrachtet. Bei allen Belichtungsversuchen zeigte sich, dass der Grad der Aufhellerdegradierung im Rahmen der Nachweisgrenzen durch die kumulative Lichtdosis bestimmbar ist. Dies bedeutet, dass eine zeitlich lange Aufhellerdegradierung mit geringer Intensität die gleiche Wirkung zeigt wie eine kurzfristige Belichtung mit hoher Intensität. Entscheidend ist dabei allerdings, dass die Temperatur konstant ist. Somit ließe sich eine Alterungsuntersuchung optischer Aufheller um mehrere Größenordnungen beschleunigen. Eine weitere Möglichkeit der Beschleunigung des Zerfallsprozesses der optischen Aufheller liegt in der Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf bis zu $T_{max} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, was jedoch eine Umrechnung erfordern würde, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Möglichkeit erforscht, optische Aufheller mit geführter Laserstrahlung im Leistungsbereich von 50 W/cm^2 bis 6000 W/cm^2 und einer Wellenlänge von $\lambda_{Laser} = 405 \text{ nm}$ zu degradieren. Mit der eigens dafür entwickelten Laserbelichtungsanlage konnten Papierproben mit unterschiedlichen Laserintensitäten und Laserführungsgeschwindigkeiten behandelt und anschließend spektral vermessen werden. Hierbei zeigten sich sowohl bei der Erhöhung der Laserintensität als auch bei der Verlangsamung der Laserführungsgeschwindigkeit ebenfalls deutliche Steigerungen des Grades der Aufhellerdegradierung, und bei einer Auftragung gegen die kumulative Lichtdosis ließ sich das gleiche zweiphasige Verhalten erkennen wie bei der Belichtung mit der LED. Ebenso zeigte sich bei dieser Auftragung eine Unabhängigkeit von der Laserintensität. Somit ist anzunehmen, dass das aus der theoretischen Chemie bekannte Modell hier ebenfalls anwendbar ist.

Durch Intensitäten, wie sie mit Laserstrahlung erreichbar sind, lassen sich Aufheller in Zeitbereichen von 50 ms bis 500 ms degradieren, sodass ein geführter Laserstrahl ein latentes Bild durch räumlich selektive Deaktivierung einbringen kann. In dieser Arbeit wurde das Abklingverhalten optischer Aufheller in Papiermedien bei der Bestrahlung mit hochintensiver UV-Strahlung erforscht. Damit wurden die Ziele verfolgt, die chemischen Prozesse optischer Aufheller besser zu verstehen, Alterungsuntersuchungen von Papiermedien stark zu beschleunigen und ein neuartiges Sicherheitsmerkmal für den Dokumentendruck zu entwickeln.

6 Hilfsmittel und persönliche Erklärung des Autors

Die vorliegende Arbeit wurde neben vielen fachlichen Beratungen an zwei Stellen essenziell von anderen Personen unterstützt:

- Im Projekt „Wire“ wurde die Datenbank von Frau Kirsten Vanessa Schäfer, B.Sc. erstellt und gewartet.
- Herr Andrej Raiko, B.Eng. nahm unter meiner Anweisung eine Vielzahl von Messungen vor und half bei der Konstruktion mehrerer Messanlagen.

Für die fachlichen Lektorate möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Daniel Bohn, Frau Sarah Patejdl, M.Sc. , Frau Georgina Voß, M.Sc. und Frau Melike Karasu bedanken.

Für das stilistische Lektorat gilt mein Dank Frau Corina Altmann, M.A.

Ich versichere, nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben. Ebenso versichere ich, dass alle Stellen dieser Arbeit, deren Inhalte inhaltlich oder wörtlich übernommen wurden, entsprechend gekennzeichnet sind.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energieschema beim Prozess der Fluoreszenz.....	16
Abbildung 2: Verlauf der Anzahl angeregter Systeme	17
Abbildung 3: Grundaufbau des Stilben-Moleküls	18
Abbildung 4: Diagramm der Energiepotentiale in Abhängigkeit des Rotationswinkels	19
Abbildung 5: Absorptions- und Emissionsspektrum von Aufhellern, die in Flüssigkeit gelöst sind	20
Abbildung 6: Remissionsspektren verschiedener handelsüblicher Kopierpapiere	21
Abbildung 7: Chemische Strukturformel der Aufheller.....	22
Abbildung 8: Absorptionsspektrum der Aufheller in Lösungen verschiedener pH-Werte	23
Abbildung 9: Änderung des Absorptionsspektrums mit zunehmender Belichtungszeit.....	24
Abbildung 10: Änderung der relativen Emission.....	25
Abbildung 11: Vergleich der Absorptionsspektren des Trans- und Cis-Moleküls bei den pH-Werten 6.0 und 1.7	26
Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der Absorption ($\lambda_{\text{Messung}} = 300 \text{ nm}$) für Trans- und Cis-Stilbene unter Belichtung $\lambda_{\text{Emission}} = 313 \text{ nm}$	27
Abbildung 13: Verhältnis der Quantenausbeuten der Isomerisierungsprozesse von der Temperatur	28
Abbildung 14: Zusammenhang zwischen der Emission und der benötigten Aufhellerkonzentration, gemessen an Papierprodukten aus dem Sanitärbereich. Es wurde ein exponentieller Verlauf ermittelt [Lee12].....	29
Abbildung 15: Fluoreszenz in Abhängigkeit der Aufhellerkonzentration und Schichtdicke für Modellpapiere.....	31
Abbildung 16: Abnahme der CIE-Weiße durch Bestrahlung mit UV-Licht.....	32
Abbildung 17: Verlauf der farbmétrischen Differenz durch Bestrahlung mit UV-haltigem Licht	33
Abbildung 18: Übergangsschema der Stilben-Moleküle	36
Abbildung 19: Berechnete Konzentrationsverläufe	41

Abbildung 20: Vergleich der Konzentrationsverläufe der Trans-Stilbene und der Summe aus Trans- und Cis-Stilbenen	42
Abbildung 21: Belichtungsprozess, bei dem die relative Transkonzentration vor der Belichtung kleiner ist als im fotostationären Gleichgewicht.....	44
Abbildung 22: Belichtungsprozess, bei dem die relative Transkonzentration vor der Belichtung gleich ist mit der im fotostationären Gleichgewicht	45
Abbildung 23: Verhalten der Trans-Konzentration für verschiedene relative Trans-Konzentrationen im fotostationären Gleichgewicht.....	46
Abbildung 24: Simulierte Trans-Konzentrationsverläufe bei proportional vergrößerten Übergangswahrscheinlichkeiten.....	50
Abbildung 25: Schema der Intervallbelichtung	52
Abbildung 26: Gemittelte Verläufe der simulierten Trans-Konzentration bei Intervallbelichtung für verschiedene Pausenzeiten	53
Abbildung 27: Einzelne Belichtungsintervalle.....	54
Abbildung 28: Verlauf der Größe der sprunghaften Intensitätszunahme der Trans-Konzentration zu Beginn eines Belichtungsintervalls	55
Abbildung 29: Modellierter relativer Intensitätsverlauf der LED, die Parameter wurden empirisch ermittelt.....	56
Abbildung 30: Simulierter Vergleich bei konstanter Belichtung und Belichtung mit fallender Intensität	58
Abbildung 31: Abweichung der Trans-Konzentrationen, wenn statt einer stabilen eine abklingende Belichtungsquelle verwendet wird.....	58
Abbildung 32: Alternatives Übergangsschema gemäß Canonica und Kramer.....	59
Abbildung 33: Vergleich der Trans-Konzentrationen für das Tübinger Modell und das alternative Modell	61
Abbildung 34: Schematischer Aufbau der LED-Belichtungsanlage.....	67
Abbildung 35: Versuchsaufbau „Eclipse“	68
Abbildung 36: Fotosensor „S120VC“ mit Steuergerät „PM100USB“ der Firma „Thorlabs“	69
Abbildung 37: Spektrale Empfindlichkeit des Fotosensors	70
Abbildung 38: Transmissionsspektrum des Filters „FB440-10“ der Firma „Thorlabs“	71

Abbildung 39: Steuergerät der Hochleistungs-LED	72
Abbildung 40: Querprofil des LED-Lichtes unter verschiedenen Entfernungen.....	73
Abbildung 41: Emissionsspektrum der UV-LED	74
Abbildung 42: Zeitlicher Intensitätsverlauf der LED.....	74
Abbildung 43: Linearität der LED	75
Abbildung 44: Intensitätsprofil der LED, gemessen mit einem CCD Chip [M5C] in verschiedenen Abständen	76
Abbildung 45: Mikroskopkamera der Firma „Semikon“	77
Abbildung 46: Kameraaufnahme bei verschiedenen LED-Intensitäten.....	77
Abbildung 47: Korrekturfunktion der Mikroskopkamera	78
Abbildung 48: IR-Temperatursensor	79
Abbildung 49: Mess- und Steuerdatenfluss	80
Abbildung 50: Beispielhafte Emissionsmessung zur Ermittlung der temperaturabhängigen Aufhelleremission	81
Abbildung 51: Abhängigkeit der maximalen Aufhelleremission von der Proben temperatur.....	82
Abbildung 52: Verlauf der Aufhelleremission, die mit dem Fotosensor vermessen wurde.....	84
Abbildung 53: Messdaten zusammen mit anfänglichem (rot) und langfristigem Fitsummanden (blau).....	85
Abbildung 54: Temperaturverlauf der Probe während der Belichtung.....	88
Abbildung 55: Mikroskopaufnahmen zu verschiedenen Belichtungszeiten	89
Abbildung 56: Markierungen der hellen und dunklen Bereiche, die ausgewertet werden sollen	90
Abbildung 57: Intensitätsverlauf der hellen und dunklen Bereiche	91
Abbildung 58: Mikroskopaufnahmen bei einer Belichtung mit quadratischer Blende zu verschiedenen Belichtungszeiten.....	92
Abbildung 59: Auswertungsflächen, bei denen der Pixelverlauf analysiert wurde	93
Abbildung 60: Beispielhafte Verläufe der Pixelwerte	94
Abbildung 61: Darstellung der räumlichen Verteilung der reziproken Abklingkoeffizienten λ_1 und λ_2	95

Abbildung 62: Intensitätsverlauf der Aufhelleremission, gemessen mit dem Fotosensor	96
Abbildung 63: Histogramm der Abklingkoeffizienten, die mittels Videoanalyse ermittelt wurden	97
Abbildung 64: Temperaturverläufe der Messreihe „Intensitätsvariation“	99
Abbildung 65: Relative Emission der optischen Aufheller unter verschiedenen Belichtungsintensitäten.....	100
Abbildung 66: Variation Intensität: Verteilung der Abklingkoeffizienten	101
Abbildung 67: Variation Intensität: Aufhelleremission gegen die kumulative Lichtdosis aufgetragen	102
Abbildung 68: Variation der Proben temperatur	104
Abbildung 69: Variation der Proben temperatur, Temperaturverläufe	105
Abbildung 70: Variation der Proben temperatur: Verteilung der Abklingkoeffizienten	107
Abbildung 71: SMD-LED, 365 nm.....	110
Abbildung 72: Relatives Emissionsspektrum der SMD-LED.....	110
Abbildung 73: Transmissionsspektrum von PMMA	111
Abbildung 74: Schematischer Aufbau	112
Abbildung 75: Signalschema im Projekt „Wire“	114
Abbildung 76: Intensitätsverlauf der SMD-LED	116
Abbildung 77: Signal des externen Lichtsensors	117
Abbildung 78: Messdaten des internen Sensors und eingestellte LED-Intensität	118
Abbildung 79: Zusammenhang zwischen der eingestellten LED-Leistung und der emittierten Intensität	118
Abbildung 80: Linearität des internen Lichtsensors.....	119
Abbildung 81: Vergleich der unaufbereiteten Messsignale des Fotosensors für die Belichtungsstärke $51mW/cm^2$ und $101mW/cm^2$	121
Abbildung 82: Vergleich der aufbereiteten Messsignale des Fotosensors für die Belichtungsstärke 60 PWM und 255 PWM	122
Abbildung 83: Prüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsanlage	123
Abbildung 84: Abhängigkeit der Standardabweichung von der Belichtungszeit	124
Abbildung 85: Vergleich der letzten Emission mit der farbmetrischen Differenz Δb	125

Abbildung 86: Temperaturverläufe bei verschiedenen Belichtungsintensitäten.....	126
Abbildung 87: Emissionsverläufe unter verschiedenen Belichtungsintensitäten	127
Abbildung 88: Abklingkoeffizient in Abhängigkeit der Belichtungsintensität.....	128
Abbildung 89: Verlauf der Aufhelleremission in Abhängigkeit der kumulativen Lichtdosis	129
Abbildung 90: Verlauf der Belichtungsintensität (blau: kontinuierliche Belichtung mit $I_{cw} = 371\text{mW/cm}^2$; schwarz: Intervallbelichtung mit mit $IPuls = 330\text{mW/cm}^2$).....	132
Abbildung 91: Vergleich der Emissionsverläufe bei Intervallbelichtungen	133
Abbildung 92: Messergebnisse der Intervallbelichtung.....	134
Abbildung 93: Größe des Emissionssprunges zu Beginn eines Belichtungsintervalls in Abhängigkeit der kumulativen Belichtungszeit	135
Abbildung 94: Schematischer Aufbau der Laserbelichtungsanlage „Odo“	139
Abbildung 95: Ablenkspiegelsystem „Dragon DT40“	140
Abbildung 96: Lasermodul aus dem Low-Cost-Bereich.....	141
Abbildung 97: Intensitätsverlauf des Lasers	142
Abbildung 98: Laserleistung im Fokus in Abhängigkeit der Pulsweitenmodulation.....	143
Abbildung 99: Laserleistung, gemittelt über die gesamte Belichtungsfläche	144
Abbildung 100: „M5Stack Grey“: ESP32 mit Display	145
Abbildung 101: Steuersignale des Lasersystems	146
Abbildung 102: Bild der internen Kamera während der Laserrasterung	147
Abbildung 103: Remission von aufgehelltem Papier unter verschiedenen Messbedingungen	150
Abbildung 104: Streuung der Einzelmessungen einer Papierprobe.....	151
Abbildung 105: Grafische Darstellung der Bestimmung der Emission	152
Abbildung 106: Variation der Laserintensität: Abhängigkeit der Farbverschiebung Delta B von der Laserintensität.....	153
Abbildung 107: Variation der Laserintensität, verschiedene Verweildauern, aufgetragen gegen die relative Laserleistung	154
Abbildung 108: Variation der Laserintensität, verschiedene Lasergeschwindigkeiten, aufgetragen gegen die Dosis	155

Abbildung 109: Variation der Laserintensität, verschiedene Lasergeschwindigkeiten, aufgetragen gegen die kumulative Dosis.	156
Abbildung 110: Verteilung der Farbverschiebung Δb in Abhängigkeit der Iterationszahl bzw. Dosis.....	157
Abbildung 111: Variation der Iterationszahl: Verteilung der Remissionsintensität im spektralen Bereich der Aufheller, aufgetragen gegen die kumulative Dosis.....	158

Quellen

Veröffentlichungen:

- [BdJ] Bundesministerium der Justiz: Verordnung zum Schutz der Beschäftigten vor Gefährdungen durch künstliche optische Strahlung. Online verfügbar unter <https://www.gesetze-im-internet.de/ostrv/BJNR096010010.html>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Bra08] N. Brandt (2008): PTS-Forschungsbericht IK-MF 090073 UV-Stabilität optisch aufgehellter Offsetdruckpapiere. Papiertechnische Stiftung.

Dissertationen:

- [Boh18] Daniel Bohn(2018): Entwicklung einer lichtartunabhängigen Weißpunktanpassung für Proof-Prozesses auf Basis des Verdrucks von optischen Aufhellern unter spezieller Beruecksichtigung von chemischen und farbmtrischen Effekten. Dissertation. Bergische Universität, Wuppertal.
- [Kra96] Johannes Bernardus Kramer (1996): Photodegradation of fluorescent whitening agents in Sunlit Natural Waters. Dissertation. ETH, Zürich.
- [Sch00] Matthias Schacht (2000): Vergleichende Untersuchungen zur Zellstoffbleiche mit chlorhaltigen und chlorfreien Bleichmitteln. Dissertation. Technischen Universität Darmstadt. Fachbereich Chemie.
- [Sto87] Dr. Werner Stooß (1987): Stilbenderivate als Laserfarbstoff. Dissertation. Eberhard-Karls-Universität, Tübingen.

Publikationen in Fachzeitschriften:

- [Ban10] Swati Bandyopadhyay, Phil Green (2010): Effect of fluorescent agents on the permanence of printed materials. In: J. Phys.: Conf. Ser. (231).
- [Bla17] Barbara Blaznik,Diana Gregor Svetec and Sabina Bracko (2017): Influece of light and temperature on optical properties of papers. In: Cellulose Chem Technol 51(7–8), S. 755–764.

- [Can97] Silvio Canonica, Johannes B. Kramer, Daniel Reiss, Hansruedi Gyss (1997): Photoisomerization Kinetics of Stilbene-Type Fluorescent Whitening Agents. In: Environ. Sci. Technol (31), S. 1754–1760.
- [Chu01] P. Wong-Wah-Chung, G. Mailhot, M. Bolte (2001): 4,4'-Diaminostilbene-2,2'-disulfonate (DSD) behaviour: under irradiation in water. Decrease of its activity as a fluorescent whitening agent. In: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (138), S. 275–280.
- [Gau85] G. Gauglitz, R. Goes, W. Stooß, and R. Raue* (1985): Determination of Partial Photochemical Quantum Yields of Reversible Photoisomerizations of Stilbene-1 Derivatives. In: Zeitschrift für Naturforschung (40(4)), S. 317–323.
- [Gau86] G. Gauglitz, R. Goes, W. Schmid (1986): photochemical degradation mechanism of stilbene-1 examined by spectroscopic and chromatographic methods. In: Journal of Photochemistry (34), S. 339–348.
- [Glo62] Chr. Gloxhuber, G. Hecht, G. Kimmerle (1962): Toxikologische Untersuchungen mit Aufhellern. In: Archiv für Toxikologie (19), S. 302–312.
- [Gre10] Phil Green, Mike Honess (2010): Effect of short-term simulated daylight exposure on optically brightened papers. In: J. Phys.: Conf. (231).
- [Hon14] Hongbin Liu, He Shi, Yating Wang, Wei Wu, Yonghao Ni (2014): Interactions of Lignin with Optical Brightening Agents and Their Effect on Paper Optical Properties. In: Ind. Eng. Chem. Res. 53 (8), S. 3091–3096. DOI: 10.1021/ie4032082.
- [Hun03] Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Edited by Klaus Hunger Copyright 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30426-6
- [Law18] K. Lawson-Wood, K. Evans, U. K. Seer Green (2018). Measurement of Optical Brightening Agents in Samples Using the FL 6500 Fluorescence Spectrometer and Solid Sample Holder. Application Brief, Fluorescence Spectroscopy
- [Lee12] Ji Young Lee, Hye Jung Youn, Hak Lae Lee (2012): Fundamental Study for Quantitative Analysis of the fluorescent whitening agent content of paper and process water. In: BioResources (7(1)), S. 315–326.

- [Mal64] Shmuel Malkin, Ernst Fischer (1964): Temperature Dependence of Photoisomerization. III.1 Direct and Sensitized Photoisomerization of Stilbenes. In: The Journal of Physical Chemistry (68(5)), S. 1153–1163.
- [Mei92] Herbert Meier (1992): Die Photochemie stilbenoider Verbindungen und ihre materialwissenschaftlichen Aspekte. In: Angewandte Chemie (11), S. 1425–1576.
- [Pra11] V. Prajzler, J. Klapuch, O. Lyutakov, I. Hüttel, J. Špírková, P. Nekvindová, V. Jeřábek, (2011). Design, fabrication and properties of rib poly (methylmethacrylimide) optical waveguides.
- [Ras16] S. Raschke, S. Spickermann, T. Toncian, M Swantusch, J Boeker, U. Giesen, et al. (2016): Ultra-short laser-accelerated proton pulses have similar DNA-damaging effectiveness but produce less immediate nitroxidative stress than conventional proton beams. In: Scientific reports 6, S. 32441. DOI: 10.1038/srep32441.
- [Rin84] Rinke (1984): Photophysikalische und Lasereigenschaften von neuen organischen Laserfarbstoffen im blauen und ultravioletten Spektralbereich. Dissertation. Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe.
- [Sum77] M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihaju (1977): Temperature dependence of fluorescence lifetimes of transstilbene. In: Chemical Physics Letters (51(1)).
- [Zha10] Shu Yan Zhao, Phil Green (2010): Wavelength-Dependence of Exposure-Induced Fluorescent Fading. In: AMR 174, S. 337–340

Gebundene Fachliteratur

- [Bur12] Klemens Burg, Herbert Haf, Friedrich Wille, Andreas Meister (2012): Höhere Mathematik für Ingenieure Band II. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
- [Bur13] Klemens Burg, Herbert Haf, Friedrich Wille, Andreas Meister (2013): Höhere Mathematik für Ingenieure Band III. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- [Dem16] Wolfgang Demtröder (2016): Experimentalphysik 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

[Imk19] Thorsten Imkamp, Sabrina Proß (2019): Differentialgleichungen für Einsteiger. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

[Tip15] Paul A. Tipler, Gene Mosca, Jenny Wagner (2015): Physik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Webseiten

[ALS] Akademie für Lasersicherheit Berlin. Online verfügbar unter <https://www.laserstrahlenschutz.com/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.

[Apa] Apache Friends: XAMPP Apache + MariaDB + PHP + Perl. Online verfügbar unter <https://www.apachefriends.org/de/index.html>, (zuletzt geprüft am 19.05.2022).

[Arc] Archroma: Archroma Introduces Leucophor® MT, A New Cost-Effective Optical Brightening Agent For High Whiteness Surface Applications. Online verfügbar unter <https://www.archroma.com/press/releases/archroma-introduces-leucophor-mt-a-new-cost-effective-optical-brightening-agent-for-high-whiteness-surface-applications>, zuletzt geprüft am 27.05.2022.

[avo] avonev. Online verfügbar unter <https://www.avonec.de/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.

[Ban] Thorlabs: UV/VIS Bandpass & Laser Line Filters: 340 - 694.3 nm Center Wavelength. Online verfügbar unter https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?object-group_id=1001&pn=FB440-10#5413, zuletzt geprüft am 18.05.2022.

[Bla22] <https://www.blankophor-oba.com/historie/> zuletzt geprüft am: 18. Mai 2022

[DM2] Somikon: USB-Mikroskop DM-200. Online verfügbar unter <http://www.somikon.de/Digitales-USB-Mikroskop-bis-zu-500-face-Vergroess-PX-2325-919.shtml>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.

[Dra] Dragon Tiger Electronics: DT-40Pro User Manual. Online verfügbar unter http://www.dtelectronic.cn/DT-40Pro_User_Manual.pdf, zuletzt geprüft am 19.05.2022.

- [Dre] Drewsen: Druck- & Verpackungspapiere Verlagspapiere. Online verfügbar unter <https://www.drewsen.com/de/druck-verpackungspapiere/verlagspapiere>, zuletzt geprüft am 27.05.2022.
- [evi] eviscan: Luminol – Nachweis von Blutspuren. Online verfügbar unter <https://www.eviscan.com/de/luminol-nachweis-von-blutspuren/>, zuletzt geprüft am 28.05.2022.
- [Gee] Geeetech: Prusa I3 PRO C Dual Extruder 3D Printer DIY Kit. Online verfügbar unter <https://www.geeetech.com/prusa-i3-pro-c-dual-extruder-3d-printer-diy-kit-p-927.html>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Hea] Excelitas: OmniCure LED Head Assembly Specification Guide UV LED Head for OmniCure LX500/LX505. Online verfügbar unter www.excelitas.com , zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [ico] Bildnachweis: Online verfügbar unter <https://icon-icons.com/de/download/70204/PNG/512/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Kal22] Kallenrode: Übungsaufgaben Gekoppelte Differentialgleichungen. Online verfügbar unter https://osnadocs.ub.uni-osnabrueck.de/bitstream/urn:nbn:de:gbv:700-2017081816207/39/ueb-dglgekopp-lsg.pdf?fbclid=IwAR1XkcmvB-BUzjhGluGhR_TS7RjBLrb1hH6O9SzduHTlCtNGpFdjNR71quhE, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [LDD] Mean Well: Datasheet-LDD-L. Online verfügbar unter <https://www.avonec.de/media/products/Datenbl%C3%A4tter/KSQ/Datasheet-LDD-L.pdf>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Lig] Materialarchiv.ch: Lignin. Online verfügbar unter https://materialarchiv.ch/de/ma:material_1752/?maapi:f_all_groups=ma:group_982 , zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [M5C] M5Stack: M5Camera. Online verfügbar unter <https://docs.m5stack.com/en/unit/m5camera>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [M5S] M5Stack: M5Stack Gray. Online verfügbar unter <https://docs.m5stack.com/en/core/gray>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.

- [Mar] MariaDB Foundation: MariaDB Server: The open source relational database. Online verfügbar unter <https://mariadb.org/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [MLX] MakerPortal (2022): MLX90614 Non-Contact Infrared Temperature Sensor (GY-906 IR). Online verfügbar unter <https://makersportal.com/shop/mlx90614-non-contact-temperature-sensor-infrared>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [Nej] Neje: NEJE Master 2 mini laser engraver. Online verfügbar unter <https://neje.shop/collections/all-products/products/neje-master-2-mini-laser-engraver-with-b25425-laser-module-110-x-120mm-bluetooth-405nm?variant=39432588525704>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Omn] Excelitas: Steuergerät OmniCure LX500 UV-LED-Punktstrahler. Online verfügbar unter <https://www.excelitas.com/de/product/omnicure-lx500-led-spot-uv-curing-system-controller>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [Ops] Opsytec: UVPad E. Online verfügbar unter <https://www.opsytec.de/produkte/spektrometer/uvpad-e>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [Par] Parade.com: Excelsior! 100 Stan Lee Quotes About Courage, Optimism and Success. Online verfügbar unter <https://parade.com/1113871/samuelmurrian/stan-lee-quotes/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [PHP] The PHP Group: PHP. Online verfügbar unter <https://www.php.net/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [PLA] filamentworld.de: PLA. Online verfügbar unter <https://www.filamentworld.de/3d-druck-wissen/was-ist-pla/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022
- [Pow] Thorlabs: Power and Energy Meter Interfaces with External Readout. Online verfügbar unter https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4037, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [Pyt] Python Software Foundation. Online verfügbar unter <https://www.python.org/>, zuletzt geprüft am 18.05.2022

- [Ras] Raspberry Pi Foundation: Raspberry Pi 4. Online verfügbar unter <https://www.raspberrypi.com/products/raspberry-pi-4-model-b/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Rig] Rigol: Datenblatt-DS1000Z Series. Online verfügbar unter https://rigol.eu/Public/Uploads/uploadfile/files/20220117/20220117195321_61e558b14b64b.pdf, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Sid] Bestway: Sidewinder™ Elektro-Luftpumpe 680 l/min. Online verfügbar unter <https://www.bestwaystore.de/luftpumpen-zubehoer/elektropumpen/elektropumpen/3264/sidewinder-elektro-luftpumpe-680-l/min>, zuletzt geprüft am 18.05.2022.
- [Sim] Simac GmbH: SBC-NodeMCU-ESP32-Anleitung-2021-06-29. Online verfügbar unter <https://joy-it.net/files/files/Produkte/SBC-NodeMCU-ESP32/SBC-NodeMCU-ESP32-Anleitung-2021-06-29.pdf>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Tec] Techkon: Spektral-Densitometer SpectroDens. Online verfügbar unter <https://www.techkon.com/support.html#spectrodens>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [TSL] Adafruit: Adafruit TSL2591 High Dynamic Range Digital Light Sensor. Online verfügbar unter https://www.distrelec.de/Web/Downloads/_t/ds/Adafruit_1980_eng_tds.pdf, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [vev] Bildnachweis: Online verfügbar unter https://www.vevor.de/laser-graviermaschine-c_11141/vevor-cnc-lasermodule-laserkopf-550mw-pwm-ttl-fuer-lasergravur-mit-adapterkabel-p_010182359140, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [XRi] X-Rite GmbH: Der M-Faktor ... und seine Bedeutung! Online verfügbar unter https://xritephoto.com/documents/literature/de/L7-510_M_Factor_de.pdf, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- [Wei] Weiß, D., <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/aufheller.htm> zuletzt geprüft am: 18. Mai 2022

Anhang

Program zur Datenerfassung im Projekt Wire (Mikrokontroller: ESP 32):

```
1
2  /*****
3   * Teile des Programs:
4   Rui Santos
5   Complete project details at http://randomnerdtutorials.com
6   *****/
7  // Ansteuerung des LED an Port 14
8  // Sensoren: SDA/SCL
9  // verwendete Bibliotheken-----
10 #include <WiFi.h>
11 #include "FS.h"
12 #include <stdio.h>
13 #include <string.h>
14 #include <OneWire.h>
15 #include <NTPClient.h>
16 #include <WiFiUdp.h>
17 #include <Stepper.h>
18 #include <Wire.h>
19 #include <Adafruit_Sensor.h>
20 #include "Adafruit_TSL2591.h"
21 #include <Adafruit_MLX90614.h>
22 #include <MySQL_Connection.h>
23 #include <MySQL_Cursor.h>
24 // verwendete Bibliotheken--ENDE-----
25
26 const char* ssid   = ""; //muss manuell angepasst werden:
27 const char* password_WLAN = ""; // Zugangsdaten WLAN
28
```

```

29 //-----Datenbank-Initialisierung-----
30 WiFiClient client;
31 MySQL_Connection conn(&client);
32 MySQL_Cursor* cursor;
33 //-----Datenbank-Initialisierung---ENDE-----
34
35
36 //-----Zugangsdaten der Datenbank, muss manuell angepasst werden
37 IPAddress server_addr(192, 168, 178, 72);
38 char user[] = "esp";
39 char password[] = "esp";
40 //-----
41 int Versuchsnummer=0; // Variablen deklarieren
42 int Trigger_DB=1;
43 float t_0=0;
44 float t=0;
45 //Wifi Controll Funktionen-----
46 void WiFiStationConnected(WiFiEvent_t event, WiFiEventInfo_t info){
47     Serial.println("Connected to AP successfully!"); }
48
49 void WiFiGotIP(WiFiEvent_t event, WiFiEventInfo_t info){
50     Serial.println("WiFi connected");
51     Serial.println("IP address: ");
52     Serial.println(WiFi.localIP());}
53
54 void WiFiStationDisconnected(WiFiEvent_t event, WiFiEventInfo_t info){
55     Serial.println("Disconnected from WiFi access point");
56     Serial.print("WiFi lost connection. Reason: ");
57     Serial.println(info.disconnected.reason);
58 //Wifi Controll Funktionen-----ENDE-----
59

```

```

60  const int oneWireBus = 4;
61  OneWire oneWire(oneWireBus);
62  int Wartezeit=200;                                //Wartezeit fuer Schleifendurchlauf
63  Adafruit_MLX90614 mlx = Adafruit_MLX90614();        //Temperatursensor initialisieren
64  Adafruit_TSL2591 tsl = Adafruit_TSL2591(2591);      //Fotosensor initialisieren
65
66  // Ansteuerung LED PWM-----
67  int pwmChannel =9;
68  int ledPin=14;                                     //GPIO-Pin der LED
69  const int freq = 1000;
70  const int ledChannel = 0;
71  const int resolution = 8;
72  int duty_soll=220;                                //Intensität LED: manuell Eingabe !!!!!!!!!!!!!!!
73  // Ansteuerung LEDr PWM- ENDE-----
74
75  //Variablen fuer Messwerte initialisieren-----
76  float I=1000;
77  float T=3000;
78  int k=0;
79  //Variablen fuer Messwerte initialisieren----ENDE-----
80
81  // PROZEDUREN-----
82  // Prozeduren zur Auslesung der Sensoren und Eintragung in die Datenbank-----
83  void Datenlesen(void)
84  {
85      advancedRead();                                //Fotosensor auslesen
86      T=float(mlx.readObjectTempC());                // Temperatursensor auslesen
87      Serial.println("Einzelwerte:"+String (I) + " , " + String (T));
88      if (conn.connected()) {                        //Aufbau Verbindung DB
89          Serial.print("schon DB verbunden");
90      } else {                                        //sollte DB nicht verbunden sein, zunächst

```

```

91         k=0;                                //Netzwerk neu anmelden
92         while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
93             delay(500);
94             Serial.print(String(k)+" ");
95             k++;
96             if (k%10==0){                    // nach 10 Fehlversuchen -> Neustart WLAN
97                 Serial.println("WLAN restart");
98                 client.flush();
99                 client.stop();
100                WiFi.disconnect();
101                delay(5000);
102                WiFi.begin(ssid, password);
103                delay(5000);}
104            if (k==20)                        //bei 20 Fehlversuchen ESP32 neustarten
105                { ESP.restart();}
106        }
107        Serial.print("Connecting...");        -----//DB-Verbindung aufbauen
108        conn.connect(server_addr, 3306, user, password);
109        int m=0;
110        while (conn.connected()!=1) {
111            m++;
112            conn.connect(server_addr, 3306, user, password); //Connector verbinden
113            delay(500);
114            Serial.print("DB.");
115            if (m==20)                        //bei 20 Fehlversuchen ESP32 neustarten
116                { ESP.restart();}
117        }
118    }
119
120
121

```

```

122 // Statement für DB generieren und in Char umwandeln-----
123 char statementChar[256];
124 String statementStr = "INSERT INTO UVBelichtung.Belichtung (Versuchsnr, I_LED, Zeit, I_Re-
125 mission, Temperatur) VALUES (" + String (Versuchsnummer) + ", " + String (duty_soll) + ", " +
126 String (t) + ", " + String (I) + ", " + String (T) + "));";
127 statementStr.toCharArray (statementChar, statementStr.length());
128 // Statement für DB generieren und in Char umwandeln-----ENDE-----
129
130 //Statement in DB eintragen oder Fehler ausgeben-----
131 if ((conn.connected()) && (WiFi.status() == WL_CONNECTED)){
132     if (Trigger_DB == 1){ // Trigger wird aktuell nicht verwendet
133                         //und dessen Wert steht dauerhaft auf 1
134         cursor->execute(statementChar);
135         conn.close();
136         Serial.println("DB ok");}
137     }
138     else{
139         Serial.print("DB Error");
140         Serial.print(conn.connected());
141         Serial.print(" ");
142         Serial.print(WiFi.status() == WL_CONNECTED);
143         Serial.println(";");
144         WiFi.disconnect();
145         WiFi.reconnect(); // einmaliger Versuch der Neuverbindung
146         k=0;}
147     }
148 //Statement in DB eintragen oder Fehler ausgeben----ENDE-----
149
150 // Prozeduren zur Auslesung des Fotosensors-und Temperatursensors-und Eintragung in die Daten-
151 bank-----ENDE-----
152
153

```

```

154 //Prozeduren der Lichtsensoren-----
155 void displaySensorDetails(void)                // Anzeige der Einstellungen
156     {
157         sensor_t sensor;
158         tsl.getSensor(&sensor);
159         Serial.println(F("-----"));
160         Serial.print (F("Sensor:  ")); Serial.println(sensor.name);
161         Serial.print (F("Driver Ver:  ")); Serial.println(sensor.version);
162         Serial.print (F("Unique ID:  ")); Serial.println(sensor.sensor_id);
163         Serial.print (F("Max Value:  ")); Serial.print(sensor.max_value); Serial.println(F(" lux"));
164         Serial.print (F("Min Value:  ")); Serial.print(sensor.min_value); Serial.println(F(" lux"));
165         Serial.print (F("Resolution:  ")); Serial.print(sensor.resolution, 4); Serial.println(F(" lux"));
166         Serial.println(F("-----"));
167         Serial.println(F(""));
168         delay(500);
169     }
170 //Prozedur, um Verstaerkung und Integrationszeit einstellen
171 void configureSensor(void)
172     {
173         tsl.setGain(TSL2591_GAIN_MED);          // Verstaerkung und Integrationszeit
174         tsl.setTiming(TSL2591_INTEGRATIONTIME_300MS); // einstellen (manuelle Eingabe)
175         Serial.println(F("-----"));
176         Serial.print (F("Gain:  "));
177         tsl2591Gain_t gain = tsl.getGain();
178         switch(gain)
179             {
180                 case TSL2591_GAIN_LOW:          //Anzeige der Einstellung
181                     Serial.println(F("1x (Low)"));
182                     break;
183                 case TSL2591_GAIN_MED:
184                     Serial.println(F("25x (Medium)"));

```

```

185             break;
186         case TSL2591_GAIN_HIGH:
187             Serial.println(F("428x (High)"));
188             break;
189         case TSL2591_GAIN_MAX:
190             Serial.println(F("9876x (Max)"));
191             break;
192     }
193     Serial.print (F("Timing:  "));
194     Serial.print((tsl.getTiming() + 1) * 100, DEC);
195     Serial.println(F(" ms"));
196     Serial.println(F("-----"));
197     Serial.println(F(""));
198 }
199 void simpleRead(void)                                // Prozedur zum einfachen Ansteuern
200 {
201     uint16_t x = tsl.getLuminosity(TSL2591_VISIBLE);
202     Serial.println(x, DEC);
203     I = x;                                            // Messwert wird auf globale Variable I gespeichert
204 }
205 void advancedRead(void)
206 {
207     uint32_t lum = tsl.getFullLuminosity();
208     uint16_t ir, full;
209     ir = lum >> 16;
210     full = lum & 0xFFFF;
211     Serial.print(tsl.calculateLux(full, ir), 6);
212     I = tsl.calculateLux(full, ir);
213     Serial.print(";");
214 }
215 //Prozeduren der Lichtsensors---ENDE-----

```

```

216
217 void setup() {
218     Serial.begin(115200);
219     cursor = new MySQL_Cursor(&conn);          //Curser für DB initialisieren
220     ledcSetup(ledChannel, freq, resolution);    //PWM-Channel initialisieren und zuweisen
221     ledcAttachPin(ledPin, ledChannel);
222     WiFi.onEvent(WiFiStationConnected, SYSTEM_EVENT_STA_CONNECTED);
223     WiFi.onEvent(WiFiGotIP, SYSTEM_EVENT_STA_GOT_IP);
224     WiFi.onEvent(WiFiStationDisconnected, SYSTEM_EVENT_STA_DISCONNECTED);
225
226     // Per WLAN mit dem Netzwerk verbinden
227     Serial.print("Connecting to ");
228     Serial.println(ssid);
229     WiFi.begin(ssid, password_WLAN);
230     while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
231         delay(500);
232         Serial.print(".");
233     }
234     // Die IP vom Webserver auf dem seriellen Monitor ausgeben
235     Serial.println("WLAN verbunden.");
236     Serial.println("IP Adresse: ");
237     Serial.println(WiFi.localIP());
238     // Per WLAN mit dem Netzwerk verbinden-----ENDE-----
239     mlx.begin(); //Temperatursensor initialisieren
240
241     //Lichtsensoren initialisieren-----
242     Serial.println(F("Starting Adafruit TSL2591 Test!"));
243     if (tsl.begin())
244     {
245         Serial.println(F("Found a TSL2591 sensor"));
246     }
    else

```



```

247         {
248             Serial.println(F("No sensor found ... check your wiring?"));
249         displaySensorDetails();
250         configureSensor();
251         //Lichtsensoren initialisieren-----ENDE-----
252         t_0= millis();
253         ledcWrite(ledChannel,duty_soll);           //LED einschalten
254         conn.connect(server_addr, 3306, user, password); //DB verbinden
255     }
256
257 void loop(){
258     Datenlesen(); // Prozedur zur Datenauslesung ein Eintragung in DB ausführen
259     t=millis()-t_0;
260     Serial.print(t);
261     Serial.print(";");
262 }
263
264
265
266
267
268

```

Programm im Projekt Cyclops

```
1
2  /*****
3   Rui Santos
4   Complete project details at http://randomnerdtutorials.com
5   *****/
6
7  // Ansteuerung des Lasers an Port 21
8  // Ablenkspiegel: DAC-Chanel
9  //Temperatursensor: I2c
10
11 // Einbindung der Bibliotheken-----
12 #include <M5Stack.h>
13 #include <WiFi.h>
14 #include "FS.h"
15 #include "SPIFFS.h"
16 #include <stdio.h>
17 #include <string.h>
18 #include <OneWire.h>
19 #include <DallasTemperature.h>
20 #include <driver/dac.h>
21 // Einbindung der Bibliotheken--ENDE-----
22
23 const int oneWireBus = 3;
24 OneWire oneWire(oneWireBus);
25 DallasTemperature sensors(&oneWire);
26 float Temperatur=0.0;
27
28 // Zuweisungsvariablen PWM-----
29 int pwmChannel =9;
```

```

30  int ledPin=21;
31  const int freq = 1000;
32  const int ledChannel = 0;
33  const int resolution = 8;
34  // Zuweisungsvariablen PWM---ENDE-----
35
36  //Variable Laserintensität
37  int duty=0;
38  int duty_soll=0;
39
40  //Variable Laserverweildauer
41  int delta_t=500;
42  int n=50;
43
44  //Variablen mit Positionen der Laserpunkte, manuelle Eingabe: Anzahl der Laserpunkte
45  int Anzahl_Laserpunkte=5000;
46  int Laserpunkte[5000][3];
47  int i=0;
48
49  // Hier geben wir den WLAN Namen (SSID) und den Zugansschlüssel ein
50  const char* ssid  = "*****";
51  const char* password = "*****";
52
53  WiFiServer server(80);
54  String header;                                     //Variable fuer HTTP Request
55
56  //Daten der Laserpunkte aus Datei lesen-----
57  String getValue(String data, char separator, int index)
58  {
59      int found = 0;
60      int strIndex[] = {0, -1};

```

```

61     int maxIndex = data.length()-1;
62     for(int i=0; i<=maxIndex && found<=index; i++){
63         if(data.charAt(i)==separator || i==maxIndex){
64             found++;
65             strIndex[0] = strIndex[1]+1;
66             strIndex[1] = (i == maxIndex) ? i+1 : i;
67         }
68     }
69
70     return found>index ? data.substring(strIndex[0], strIndex[1]) : "";
71 }
72 // Prozedur zur Extrahierung der Zahlenwerte aus String-----ENDE
73
74 // Prozedur zur Datenauslesung-----
75 void Datei_lesen(){
76     Serial.println("Daten einlesen");
77     delay(1000);
78     //-----x Punkte lesen-----
79     Serial.println("x einlesen");
80     SPIFFS.begin();                // Filesystem mounten
81     File f = SPIFFS.open( "/points_x.csv", "r");    // Datei zum lesen öffnen
82     if (!f) {
83         Serial.println("file open failed");}
84     String daten = f.readString();    // Inhalt der Textdatei wird gelesen...
85     f.close(); // Wir schließen die Datei
86     for (int i=0;i<Anzahl_Laserpunkte;i++){    //Zahlenwert auslesen -> Variablenarray
87         int part = getValue(daten,',',i).toInt();
88         Laserpunkte[i][0]=part;
89         Serial.println(Laserpunkte[i][0]);
90     }
91

```

```

92      //-----y Punkte lesen-----
93      Serial.println("y einlesen");
94      File f_y = SPIFFS.open( "/points_y.csv", "r");      // Datei zum lesen öffnen
95      if (!f_y) {
96          Serial.println("file open failed");}
97      String daten_y = f_y.readString();      // Inhalt der Textdatei wird gelesen...
98      f.close(); // Wir schließen die Datei
99      for (int i=0;i<Anzahl_Laserpunkte;i++){      //Zahlenwert auslesen -> Variablenarray
100          int part = getValue(daten_y,',',i).toInt();
101          Laserpunkte[i][1]=part;
102          Serial.println(Laserpunkte[i][1]);
103      }
104
105      //-----l Punkte lesen-----
106      Serial.println("l einlesen");
107      File f_l = SPIFFS.open( "/points_l.csv", "r");      // Datei zum lesen öffnen
108      if (!f_l) {
109          Serial.println("file open failed");}
110      String daten_l = f_l.readString();      // Inhalt der Textdatei wird gelesen...
111      f.close(); // Wir schließen die Datei
112
113      for (int i=0;i<Anzahl_Laserpunkte;i++){
114          int part = getValue(daten_l,',',i).toInt();
115          Laserpunkte[i][2]=part;
116          Serial.println(Laserpunkte[i][2]);
117      }
118      // Prozedur zur Datenauslesung---ENDE-----
119  }
120  //Daten lesen-ENDE-----
121
122  void setup() {

```

```

123      M5.begin(true, false, true);                // M5Stack initialisieren
124      M5.Power.begin();
125      ledcSetup(ledChannel, freq, resolution); //PWM-Chanel (Laser) initialisieren
126      ledcAttachPin(ledPin, ledChannel);
127      digitalWrite(18, HIGH);
128      //DAC-Channel (Spiegelsteuerung) initialisieren
129      dac_output_enable(DAC_CHANNEL_1);
130      dac_output_enable(DAC_CHANNEL_2);
131
132      sensors.begin();
133      // Displayanzeige des M5 Stacks-----
134      Serial.begin(115200);
135      M5.Lcd.setTextColor(YELLOW);
136      M5.Lcd.setTextSize(2);
137      M5.Lcd.setCursor(65, 50);
138      M5.Lcd.printf("DAC Webserver");
139      // Displayanzeige des M5 Stacks-----ENDE-----
140
141      // Per WLAN mit dem Netzwerk verbinden
142      Serial.print("Connecting to ");
143      Serial.println(ssid);
144      WiFi.begin(ssid, password);
145      while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
146          delay(500);
147          Serial.print(".");}
148      // Die IP vom Webserver auf dem seriellen Monitor ausgeben
149      Serial.println("");
150      Serial.println("WLAN verbunden.");
151      Serial.println("IP Adresse: ");
152      Serial.println(WiFi.localIP());
153      server.begin();                                // Webserver starten

```

```

154     }
155
156 void loop(){
157     //Temperatursensor lesen-----
158     sensors.requestTemperatures();
159     Temperatur = sensors.getTempCByIndex(0);
160     Serial.println(Temperatur);
161     // TEMperatursensor lesen-ENDE-----
162     WiFiClient client = server.available();           // Hört auf Anfragen von Clients
163
164     if (client) {                                     // Falls sich ein neuer Client verbindet,
165         Serial.println("Neuer Client.");              // Ausgabe auf den seriellen Monitor
166         String currentLine = "";                     // eingehenden Daten vom Client
167         while (client.connected()) {                  // wiederholen bis der Client verbunden ist
168             if (client.available()) {                 // Fall ein Byte zum lesen da ist,
169                 char c = client.read();               // lese das Byte, und dann
170                 Serial.write(c);                      // gebe es auf dem seriellen Monitor aus
171                 header += c;
172                 if (c == '\n') {                       // wenn das Byte eine Neue-Zeile Char ist
173                     if (currentLine.length() == 0) {
174                         client.println("HTTP/1.1 200 OK");
175                         client.println("Content-type:text/html");
176                         client.println("Connection: close");
177                         client.println();
178                     //REQUEST -ABFRAGEN-----
179                     if (header.indexOf("GET /5/on") >= 0) { // Daten lesen
180                         Datei_lesen();
181                         Serial.println("Daten gelesen");
182                         Serial.println("Daten Lesen Ende");
183                     }else if (header.indexOf("GET /3/on") >= 0) { //Verweildauer verringern
184                         if (delta_t>11){

```

```

185         delta_t=delta_t-10;}
186     }else if (header.indexOf("GET /2/on") >= 0) {    //Verweildauer erhöhen
187         delta_t=delta_t+10;
188     }else if (header.indexOf("GET /1a/on") >= 0) {    // Umrandungspunkte anfahren
189         ledcWrite(ledChannel, 1);                //Laser auf minimale Intensität einschalten
190         for (int p=0;p<10;p++){
191             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,0);    // Ecken anfahren
192             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,0);
193             delay(200);
194             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,0);
195             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
196             delay(200);
197             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,250);
198             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
199             delay(200);
200             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,250);
201             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,0);
202             delay(200);
203         }
204         ledcWrite(ledChannel, 0);                // Laser ausschalten
205     } else if (header.indexOf("GET /1d/on") >= 0) {    //1x Punktwolke
206         Serial.println("dt="+String(delta_t)+" l="+String(duty_soll));
207         //für jeden Eintrag in Liste entsprechende Werte an DAC-// PWM-Channel einstellen
208         for (int j=0;j< Anzahl_Laserpunkte;j++){
209             delayMicroseconds(delta_t);
210             ledcWrite(ledChannel,Laserpunkte[j][2]);
211             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1, Laserpunkte[j][0]);
212             dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2, Laserpunkte[j][1]);
213         }
214         ledcWrite(ledChannel,0);                //Laser ausschalten
215

```



```

216          //Randpunkte einbrennen-----
217          ledcWrite(ledChannel, 255);
218          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,0);
219          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,0);
220          delay(800);
221          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,0);
222          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
223          delay(800);
224          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,50);
225          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
226          delay(800);
227          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,250);
228          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
229          delay(800);
230          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,250);
231          dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,0);
232          delay(800);
233          ledcWrite(ledChannel, 0);
234          //Randpunkte einbrennen-ENDE-----
235      }
236      else if (header.indexOf("GET /1e/on") >= 0) {          //50x Punktwolke, Beschreibung s.o.
237          for (int i=0;i< n;i++){
238              Serial.println(String(i)+"/"+String(n)+" dt="+String(delta_t)+"
239              l="+String(duty_soll));
240              for (int j=0;j< Anzahl_Laserpunkte;j++){
241                  delayMicroseconds(delta_t);
242                  ledcWrite(ledChannel,Laserpunkte[j][2]);
243                  dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1, Laserpunkte[j][0]);
244                  dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2, Laserpunkte[j][1]);
245              }
246          }

```

```

247         ledcWrite(ledChannel, 0);
248         ledcWrite(ledChannel, 255);
249         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,0);           //Randpunkte einbrennen
250         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,0);
251         delay(800);
252         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,0);
253         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
254         delay(800);
255         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,50);
256         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
257         delay(800);
258         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,250);
259         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,250);
260         delay(800);
261         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_1,250);
262         dac_output_voltage(DAC_CHANNEL_2,0);
263         delay(800);
264         ledcWrite(ledChannel, 0);
265     }else if (header.indexOf("GET /1f/on") >= 0) {      // Laseriterationen um 20 erhöhen
266         n=n+20;
267         Serial.println("n="+String(n));
268     }else if (header.indexOf("GET /1g/on") >= 0) {      // Laseriterationen um 20 verringern
269         n=n-20;
270         Serial.println("n="+String(n));
271     }else if (header.indexOf("GET /1h/on") >= 0) {      //Laser auf Justiermodus schalten
272         duty=5;
273         ledcWrite(ledChannel, duty);
274         Serial.print(duty);
275         Serial.println("Laser Justiermodus");
276     }else if (header.indexOf("GET /1i/on") >= 0) {      //Laser ausschalten
277         duty=0;

```

```

278         ledcWrite(ledChannel, duty);
279         Serial.print(duty);
280         Serial.println("Laser aus");
281
282     }else if (header.indexOf("GET /1j/on") >= 0) {    //Laserintensität um 5 erhöhen
283         if (duty_soll<250){
284             duty_soll=duty_soll+5;}
285         Serial.print(duty_soll);
286         Serial.println("Laser soll");
287
288
289     }else if (header.indexOf("GET /1k/on") >= 0) {    //Laserintensität um 5 verringern
290         if (duty_soll>5){
291             duty_soll=duty_soll-5;}
292         Serial.print(duty_soll);
293         Serial.println("Laser soll");
294     }
295
296
297     //REQUEST-ABFRAGE-ENDE-----
298
299     //--Hier wird nun die HTML Seite angezeigt:-----
300     client.println("<!DOCTYPE html><html>");
301     client.println("<head><meta name=\"viewport\" content=\"width=device-width, initial-");
302     scale=1\">");
303     client.println("<link rel=\"icon\" href=\"data:;\">");
304     // Es folgen der CSS-Code um die Ein/Aus Buttons zu gestalten
305     client.println("<style>html { font-family: Helvetica; display: inline-block; margin: 0px auto;");
306     text-align: center;});");
307     client.println(".button { background-color: #333344; border: none; color: white; padding:");
308     16px 40px;");
309     client.println("text-decoration: none; font-size: 30px; margin: 2px; cursor: pointer;});");

```

```

310     client.println(".button2 {background-color: #888899;}</style></head>");
311 // Webseiten-Überschrift
312     client.println("<body><h1>Projekt Cyclops von Alexander Mick-Schaefer, Uni Wupper-
313     tal</h1>");
314     client.println("<p>Temperatur: " + String(Temperatur) + "</p>");
315     //Anzeige der gemessenen Temperatur
316     client.println("<p>Zeitdelay: " + String(delta_t) + " n=" + String(n)+ " duty=" + String(duty)+
317     duty_soll=" + String(duty_soll)+ "</p>");
318     client.println("<p><a href=\"/5/on\"><buttonclass=\"button\">Einlesen</button></a></p>");
319     //Anzeige der Buttons
320     client.println("<p><a href=\"/3/on\"><button class=\"button\">schneller</button></a>");
321     client.println("<a href=\"/2/on\"><button class=\"button\">langsamer</button></a></p>");
322     client.println("<p><a href=\"/1a/on\"><buttonclass=\"button\">Grenzen</but-
323     ton></a></p>");
324     client.println("<p><a href=\"/1d/on\"><button class=\"button\">einzel nur
325     Punktwolke</button></a>");
326     client.println("<a href=\"/1e/on\"><button class=\"button\">n mal Punktwolke</but-
327     ton></a></p>");
328     client.println("<p><a href=\"/1f/on\"><button class=\"button\">n+20</button></a>");
329     client.println("<a href=\"/1g/on\"><button class=\"button\">n-20</button></a></p>");
330     client.println("<p><a href=\"/1h/on\"><button class=\"button\">Laser Justiermodus</but-
331     ton></a>");
332     client.println("<a href=\"/1i/on\"><button class=\"button\">Laser aus</button></a></p>");
333     client.println("<p><a href=\"/1j/on\"><button class=\"button\">Laser heller</button></a>");
334     client.println("<a href=\"/1k/on\"><button class=\"button\">Laser dunkler</but-
335     ton></a></p>");
336     client.println("</body></html>");
337 // Die HTTP-Antwort wird mit einer Leerzeile beendet
338     client.println();
339     break;
340 } else { // falls eine neue Zeile kommt, lösche die aktuelle Zeile
341     currentLine = "";
342 }

```

```
343     } else if (c != '\r') {           // wenn etwas kommt was kein Zeilenumbruch ist,
344         currentLine += c;             // füge es am Ende von currentLine an
345     }
346 }
347 }
348 // Die Header-Variable für den nächsten Durchlauf löschen
349 header = "";
350 // Die Verbindung schließen
351 client.stop();
352 Serial.println("Client getrennt.");
353 Serial.println("");
354 }}
355
```