

- [95] Patel, A. C.; Brooks, J. J.; Geoffroy, G.; Crawford, T. H.: J. inorg. nuclear Chem. **35** (1973) 1855
- [96] Thomas, P.; Rehorek, A.; Borsdorf, R.; Hennig, H.: Z. Chem. **20** (1980) 69
- [97] Ludwig, E.; Uhlemann, E.: Publikation in Vorbereitung
- [98] Kirmse, R.: Leipzig, Univ., Dissertation B 1978
- [99] Stach, J.; Kirmse, R.; Beyer, L.; Hoyer, E.; Ludwig, E.; Uhlemann, E.: Z. Chem. **20** (1980) 106
- [100] Uhlemann, E.; Morgenstern, R.: Z. Chem. **17** (1977) 405
- [101] Müller, J.: Angew. Chem. **84** (1972) 725
- [102] Das, M.; Livingstone, S. E.: Austral. J. Chem. **28** (1975) 513
- [103] Kettrup, A.; Riepe, W.: Z. analyt. Chem. **252** (1970) 1
- [104] Kettrup, A.; Neustadt, T.; Riepe, W.: Z. analyt. Chem. **272** (1974) 11
- [105] Nefedov, V. I.; Sinicin, N. M.; Salin, Y. V.; Beyer, L.: Koord. Chim. **1** (1975) 1618
- [106] Uhlemann, E.; Thomas, P.: Z. Naturforsch. **23 b** (1968) 275; Chaston, S. H. II.; Livingstone, S. E.; Lockyer, T. N.; Pickles, V. A.; Shannon, J. S.: Austral. J. Chem. **18** (1965) 672
- [107] Ho, R. K. Y.; Livingstone, S. E.; Lockyer, T. N.: Austral. J. Chem. **21** (1968) 103
- [108] Livingstone, S. E.; Mayfield, J. H.; Moore, D. S.: Austral. J. Chem. **29** (1976) 1209
- [109] Christensen, J. J.; Izatt, R. M.; Hansen, L. D.; Partridge, J. A.: J. phys. Chem. **70** (1966) 2003
- [110] Jäger, E. G.: unveröffentlichte Ergebnisse
- [111] Dietze, F.: persönliche Mitteilung, Publikation in Vorbereitung
- [112] Russev, P.; Bontschev, P. R.; Mitewa, W.; Müller, H.: J. prakt. Chem. **322** (1980)
- [113] Müller, H.; Beyer, L.; Müller, C.; Schröter, C.: Z. anorg. allg. Chem. **446** (1978) 216
- [114] Mühl, P.; Gloe, K.; Beyer, L.; Dietze, F.; Hoyer, E.: 5. Intern. Symp. „Reinstoffe in Wiss. u. Techn.“, 1980, Dresden, Poster Abstr. Nr. 99, S. 151
- [115] Mühl, P.; Gloe, K.; Schubert, I.; Beyer, L.; Hoyer, E.: Zum Patent eingereicht
- [116] Mühl, P.; Gloe, K.; Beyer, L.; Hoyer, E.: Hauptjahrestagung chem. Ges. DDR, 1980, Karl-Marx-Stadt

eingegangen am 19. November 1980

ZCA 6868

Vergleich der Wirkprinzipien von Strahlen- und Plasmachemie

Von Wolfgang Stiller und Jörg Friedrich

Akademie der Wissenschaften der DDR

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, 7050 Leipzig, Permoserstraße 15

Zentralinstitut für Organische Chemie, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

Einleitung

Ein Vergleich solcher Teilgebiete der Chemie, wie Photochemie, Strahlenchemie, Plasmachemie, Laserchemie, Heißatomchemie, Tribochemie oder auch die Hochtemperatur-Pyrolysechemie, zeigt als generelles Wirkprinzip, daß durch die Zufuhr von Energie (z. B. in Form von Licht, Strahlung, Wärme, mechanischer Energie usw.) Materie in den aktivierten, d. h. reaktionsbereiten Zustand versetzt wird. Aus den obigen Teilgebieten, die als eine „Chemie hoher Energien“ zu betrachten sind, sollen in dieser Übersicht Strahlenchemie und Plasmachemie einem gesonderten Vergleich unterzogen werden.

Ausgehend von den Gemeinsamkeiten bzw. Unterschieden in den Wirkprinzipien beider Disziplinen ist zu erwarten, daß sich auch entsprechende Analogien bzw. Gegensätze in den physikalisch-chemischen Elementarprozessen sowie darauf aufbauend im Ablauf komplexer Reaktionen und Prozesse ergeben werden. Dies wiederum sollte nicht unberücksichtigt bleiben im Hinblick auf die Anwendung der beiden Teilgebiete in der Synthesechemie bis hin zu industriellen Verfahren. Ein Vergleich der Gebiete Strahlenchemie und Plasmachemie setzt voraus, daß ihre wesentlichsten Erscheinungen knapp umrissen werden. Unter *Plasmachemie* seien die Stoffwandlungsprozesse verstanden, die unter Plasmabedingungen, d. h. unter den physikalischen Wirkungen eines (partiell) ionisierten Gases ausgelöst werden. Unter diesem zunächst noch einheitlichen Aspekt verbirgt die Plasmachemie zwei wesentlich voneinander verschiedene Forschungsrichtungen:

- die Chemie unter den Bedingungen eines nichtthermischen Plasmas („nichtthermische“ Plasmachemie, im weiteren kurz nt-Plasmachemie genannt)
- die Chemie unter den Bedingungen eines thermischen Plasmas („thermische“ Plasmachemie, kurz als t-Plasmachemie bezeichnet).

Während bei der nt-Plasmachemie die durch elektrische Felder aufgeheizten Elektronen infolge ihrer Stöße mit den „kalten“ Gasmolekülen (Molekülgastemperatur bei 300 K) für die chemi-

sche Aktivierung sorgen, bewirkt bei der t-Plasmachemie die hohe Neutralgastemperatur in der Größenordnung von 10^4 K die Reaktionsauslösung. Als typische Varianten von Entladungssystemen, die das Reaktionsmedium bilden, seien für die nt-Plasmachemie die Glimm- und Corona-Entladung, für die t-Plasmachemie die Bogen-Entladung und der Plasmastrahl genannt. Unter *Strahlenchemie* seien die Stoffwandlungsprozesse verstanden, die unter der Einwirkung von energiereicher (ionisierender) Strahlung — wie α -, β -, γ -Strahlung, Strahlen von elektrisch beschleunigten Teilchen (Elektronen, Protonen, schwere Ionen) — auf chemische Substanzen entstehen. Im Gegensatz zur Plasmachemie mit gasförmigen Stoffsystemen kann bei der Strahlenchemie das Reaktionssystem in allen drei Aggregatzuständen vorliegen, wenngleich in den praktischen Anwendungen die Bestrahlung von Stoffen der kondensierten Phase dominiert.

Das reaktionsauslösende Moment sind in der Strahlenchemie die aus der energiereichen Strahlung (meist Energien von einigen keV bis MeV) durch Abstopfung im Reaktionsmedium erzeugten Sekundärelektronen, die auf die Moleküle einwirken.

1. Allgemeine Eigenschaften und Besonderheiten beider Disziplinen

Die allgemeinen Eigenschaften und Besonderheiten beider Disziplinen sind in tabellarischer Form gegenübergestellt (Tab. 1). Hinsichtlich bereits vorliegender früherer Übersichten zu dieser Thematik sei auf [1]–[5] und die darin zitierte Literatur sowie auf einige Abschnitte in einschlägigen Büchern [6]–[11] verwiesen.

2. Elementarprozesse

2.1. Physikalische Grundprozesse

Da die Wirkprinzipien von Strahlen- und Plasmachemie auf das engste mit energetischen Umwandlungsprozessen innerhalb des betrachteten Reaktionssystems (einschließlich aller inerten Komponenten und der Gefäßwandungen) korrelieren, seien zunächst an

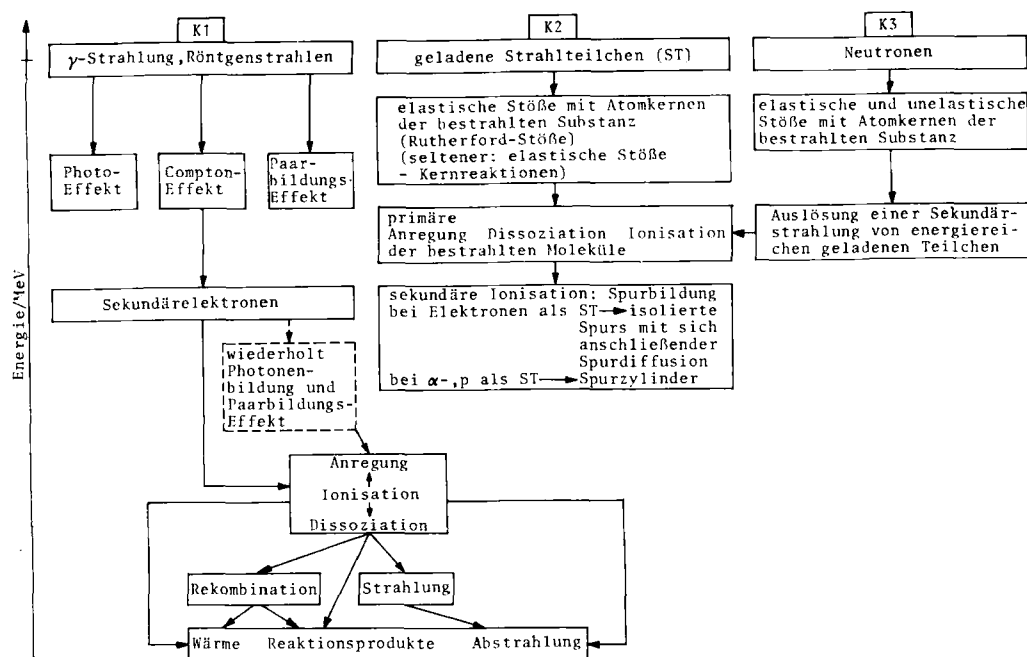


Bild 1 Energieumwandlung in der Strahlenchemie

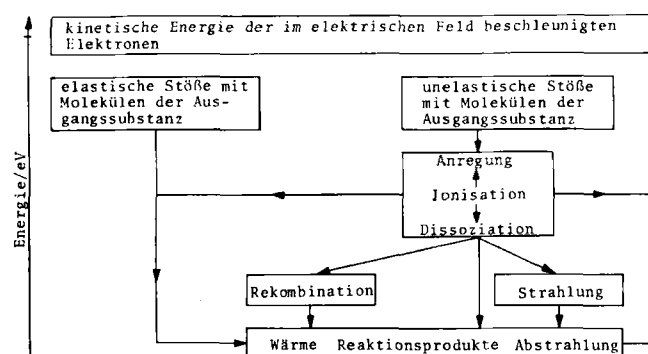


Bild 2 Energieumwandlung in der Plasmachemie (nt-Bedingungen)

Blockdiagrammen die wesentlichen Flußrichtungen gezeigt, längs deren sich die von „außen“ zugeführte physikalische Primärenergie im Reaktionssystem umverteilt.

Im Falle der Strahlenchemie (Bild 1) müssen je nach Strahlenart unterschiedliche Energiekanäle (siehe K1–K3 in Bild 1) betrachtet werden. Im Falle der γ - oder Röntgenbestrahlung werden über den Photoeffekt und den Compton-Effekt im Kanal 1 Sekundärelektronen erzeugt, die ihrerseits im System Anregung und Ionisation von intakten Molekülen sowie deren Dissoziation bewirken. Die endgültigen Reaktionsprodukte bilden sich dann über mannigfaltige Parallel- und Folgeprozesse der so erzeugten reaktiven Spezies (Ionen, Radikale, angeregte Neutrale usw.). Dieser Energiedegradations-Mechanismus wird begleitet durch Abgabe von Wärme (z.B. resultierend aus Rekombinationsreaktionen) und Strahlung (z.B. in Form von UV-Strahlung) an die Gefäßwandungen.

Im Falle von geladenen Strahlteilchen wie Elektronen, Protonen, α -Teilchen usw. (Kanal K2 in Bild 1) stoßen diese zunächst in elastischen Rutherford-Stößen auf die Atome der bestrahlten Substanz und führen damit primär die Anregung, Ionisation und Dissoziation der bestrahlten Moleküle herbei. Die auf diese Weise entstehenden Elektronen können ihrerseits längs ihrer Teilchenbahn („Spur“) weitere Anregungen und Ionisationen (sekundäre Ionisation) hervorrufen. Die reaktiven Teilchen in den Spurs verteilen nun im weiteren ihre Energie analog den Sekundärelektronen im Energiekanal K1, d.h., im Falle geladener Strahlteilchen mündet der zu nächst andersartig als bei γ - und Röntgenbestrahlung

verlaufende Energiefluß schließlich ebenfalls in K1 ein. Im Falle der Neutronenbestrahlung des Mediums (Kanal K3 in Bild 1) wird in diesem infolge von elastischen und unelastischen Stößen zwischen Neutronen und den Atomkernen der bestrahlten Substanz eine Sekundärstrahlung ausgelöst, die aus energiereichen geladenen Teilchen besteht. Damit sind die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß sich der Energiefluß im Kanal 3 qualitativ analog zu dem im Kanal K2 entwickeln kann.

In Bild 2 sind die wesentlichen Energiewandlungsprozesse in der Plasmachemie (unter nt-Bedingungen) dargestellt. Das entscheidende Energiereservoir ist hierbei das der ständig im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen, die ihrerseits mit den Molekülen der Ausgangssubstanz elastische und unelastische Stöße ausführen. Aus Anregungs-, Ionisations-, Rekombinations- sowie Dissoziationsprozessen entstehen (oft auch über Folgeprozesse wie Anionenbildung, Umladungsprozesse, Penning-Ionisation in Gasgemischen, Chemieionisation, Fragmentierungsprozesse usw.) die stabilen Endprodukte. Analog zur Strahlenchemie sind auch hier diese Prozesse meist von Wärmebildung an den Gefäßwandungen und Abstrahlung nach außen begleitet. In der Plasmachemie unter t-Bedingungen spielen neben den Stoßprozessen unter Beteiligung der Elektronen auch elastische Stöße der schweren Plasmaspezies eine bedeutende Rolle. Die bisherigen phänomenologischen wie auch mikroskopischen Betrachtungen ergeben hinsichtlich des jeweils geltenden Wirkprinzips folgendes Bild. Hinsichtlich der Bildung eines reaktiven Mediums stehen in der Strahlenchemie hochenergetische Strahlteilchen zur Verfügung, die über — je nach Strahlenart — unterschiedliche Energiekanäle letztlich stets Sekundärelektronen erzeugen, die ihrerseits die Bildung hochreaktiver Zwischenprodukte (Ionen, Angeregte, Radikale) auslösen. Diese hochreaktiven Spezies reagieren untereinander oder wiederum mit intakten Molekülen, bilden infolge Dissoziation Fragmentspezies und bauen damit in einem komplexen Umverteilungsprozeß ihre ursprünglich hohen Anfangsenergien in Richtung der Produktspezies ab (Energiedegradation, „slowing down“, Energiedissipation [11]).

Demgegenüber resultieren die chemische Reaktionen auslösenden Elektronen in der Plasmachemie aus thermischen Ionisationsprozessen (t-Plasmachemie) bzw. aus dem Vorgang der Stoßionisation im elektrischen Feld (nt-Plasmachemie).

Strahlenchemisch können folgende Phasen unterschieden werden (z.T. überlappen sich diese Prozesse zeitlich):

- „physikalisches Stadium“ (PS), in dem vor allem die Ionisations- und Anregungsprozesse ablaufen (10^{-16} – 10^{-14} s nach Bestrahlung)

Tabelle 1 Allgemeine Eigenschaften und Besonderheiten von Strahlen- und Plasmachemie

Eigenschaft	Strahlenchemie	Plasmachemie	
		t-Plasmachemie	nt-Plasmachemie
(A1): untersuchte Systeme	chemische Stoffe aller Phasen	bevorzugt: chemische Stoffe in der Gasphase sowie an der Grenzfläche Plasma-Wand und in oberflächennahen Schichten (infolge UV-Strahlung)	
(A2): Energiezufuhr	z.B. durch α -, β -, γ - u. Röntgenstrahlen, Elektronen, Atomkerne, schnelle Neutronen, schwere Ionen	Energie aus elektrischen Entladungen: z.B.: Bogenentladung Plasmastrahl	z.B.: Glimmentladung, einschl. Mikrowellenentladung Coronaentladung
(A3): charakteristische Systemparameter [12]–[14]			
– Temperatur	prinzipiell variabel, im allg. Raumtemperatur	hohe Gastemperatur $T_g \approx 10^3$ – 10^4 K	Gas bei Raumtemperatur, hohe Elektronentemperatur $T_e \approx 10^4$ – 10^5 K
– Druck	prinzipiell variabel, meist Atmosphärendruck	$p > 10^4$ Pa	$p \approx 0,1$ – 10^3 Pa
– Ionisationsgrad (Verhältnis $\alpha = n/n_g$ der Teilchenzahl-dichte n der Ladungsträger zu der n_g der Neutralen)	in bestrahlten Gasen: Zustand eines schwach bis mittelstark ionisierten (quasineutralen) Plasmas in bestrahlten Flüssigkeiten: örtlich hoch (Spurs, Tracks, Blobs) im weiteren Radiolyseverlauf 1. zahlreiche Rekombinationsvorgänge 2. Homogenisierung der Ladungsträger in Form „freier“ Ionenpaare	je nach Entladungstyp: Verhältnisse eines schwach bis stark ionisierten (quasineutralen) Plasmas $10^{-10} < \alpha < 10^{-3}$	
(A4): Wirkungsprinzip	– Anfangsphase: hochenergetische Strahlung ($\approx 10^2$ bis 10^7 eV) trifft auf Materie und unterliegt unter Bildung von Sekundärelektronen der Energiedegradation im weiteren Verlauf: chemische Umwandlungen durch Wechselwirkung von Sekundärelektronen mit Molekülen der bestrahlten Substanz	Betreiben einer Bogenentladung mittels relativ kleiner Spannung, aber großer Entladungsstromstärke, Aufheizung des Neutralgases auf $T_g \geq 10^3$ K chemische Aktivierung der Moleküle auf thermischem Wege infolge hoher Gastemperatur sowie durch Anregung der inneren Freiheitsgrade (Schwingungen, Rotation) bei Elektron-Molekül-Stößen	Im elektrischen Feld beschleunigte Elektronen wechselwirken mit Molekülen, die dadurch chemische Veränderungen erleiden; vielfache Wiederholung des Energiezyklus: – Elektronenbeschleunigung im E -Feld – Energieabgabe durch (bevorzugt) unelastische Stöße (Elektronenanregung, Ionisation) mit dem Molekülsystem – erneuter Energiegewinn der Elektronen durch Beschleunigung im Feld
(A5): Diagnostik [9], [15], [16]	optische Kurzzeit-Spektroskopie (Pulsradiolyse im ns- bzw. ps-Bereich), Leitfähigkeitsmessungen, ESR-Untersuchungen, Radiolumineszenz-Untersuchungen, Nebelkammerexperimente, chemische Untersuchungsmethoden (z.B. Scavenger-Verfahren)	Massenspektrometrie, Mikrowellenspektroskopie, Laserspektroskopie, Stoßwellenexperimente, spezielle Methoden der Gasentladungs- und Plasmaphysik (z.B. elektrische und kalorimetrische Sondenmessungen, optische Plasmaspektroskopie, Kurzzeitphotographie), chemische Untersuchungsmethoden (z.B. Gaschromatographie, Infrarotspektroskopie usw.)	
(A6): theoretisches Verständnis [1], [17]			
– einzelner Erscheinungen u. Effekte	relativ gutes Verständnis (zumindest qualitativ, z.T. aber auch quantitativ) der Einzelercheinungen		
– insgesamt	Synthese der Einzelercheinungen wird außerordentlich erschwert durch 1. die Vielfalt der zwischenzeitlich auftretenden reaktiven Spezies bzw. Energiezustände 2. die sich aus 1. ergebenden zahlreichen Wechselwirkungsmöglichkeiten 3. die (zeitlich wie auch räumlich) starke Korrelation von Relaxations-, Reaktions- und Diffusionsprozessen		

Eigenschaft	Strahlenchemie	Plasmachemie	
		t-Plasmachemie	nt-Plasmachemie
(A7): einflußreiche Nachbargebiete und -methoden	Photochemie (speziell Blitzlichtphotolyse), Laserphotochemie, Elektrochemie, Strahlenphysik, Massenspektrometrie, Quantenchemie, molekulare Reaktionskinetik von insbesondere rasch ablaufenden Elementarreaktionen	Gasentladungs- und Plasmaphysik, Stoßwellenexperimente, Pyrolyse (→ t-Plasmachemie), Massenspektrometrie, chemische Kinetik der Gasreaktionen (einschließlich Experimente mit gekreuzten Teilchenstrahlen), kinetische Gastheorie, Hydrodynamik, Quantenchemie	
(A8): Anwendungen			
— Stoffe	keine prinzipiellen stofflichen Beschränkungen, in verdünnten Gasen schlechte Energieabsorption	— Plasmavolumenprozesse sind auf bestimmte Stoffklassen beschränkt (z.B. muß der Dampfdruck der nt-plasmachemisch behandelten Stoffe mindestens etwa 100 Pa erreichen; das sind in der organischen Chemie sehr viele kleine und mittelgroße Moleküle, in der anorganischen Chemie bleibt die Anwendung auf Sonderfälle beschränkt — Plasma-Wand-Wechselwirkung [18]–[30]	
— Prozeßstufen	Verlauf in zwei Etappen: 1. strahlenchemische Aktivierung (Initiierung) der Ausgangsstoffe 2. konventioneller Verlauf der Folgeprozesse	Verlauf in mehreren Etappen: 1. Plasmaerzeugung 2. Plasmathermische Aktivierung der Ausgangsstoffe 3. Abkühlung, Abschreckung (Quenchung) der separierten Endprodukte	1. Plasmaerzeugung 2. plasmaelektrische Aktivierung der Ausgangsstoffe 3. konventioneller Ablauf der Folgeprozesse (Möglichkeit weiterer Aktivierungsschritte)
— Synthesen [31]–[36]	z.B. Strahlenoxydation von Kohlenwasserstoffen; phosphororganische Verbindungen; Sulfoxydation, Sulfochlorierung, Strahlensynthese von Hydrazin, Synthese höherer Alkohole, von Aminen usw.	z.B. Ozonsynthese im Plasmastrahl, Acetylsynthese, Blausäuresynthese, Hydrazinsynthese, plasmathermische Halogenierung, Plasmametallurgie	z.B. Ozonsynthese, Acetylsynthese, Hydrazinsynthese, Isomerisierungs- und Umlagerungsreaktionen, plasmaelektrische Schichtbildung, — Synthese „ungewöhnlicher“ Verbindungen (z.B. Edelgasverbindungen), Simulation der Vorgänge in der Uratmosphäre
— Polymerisation (s. Abschn. 3.3. und 4. [37]–[46])	prinzipiell sowohl radikalisch als auch ionisch in Abhängigkeit vom Monomeren und evtl. weiteren Bedingungen (z.B. Temperatur, Sauerstoff) durchführbar		Polymerisation in Grenzschichten; Polymerisation fast aller organischen Verbindungen sowie ausgewählter anorganischer Verbindungen möglich
(A9): Vorteile [47], [48] (s.a. ausgedehnte Literaturangaben in [48])	Einsparung von Prozeßstufen, sehr hohes Energieniveau der Sekundärelektronen; gute Steuerbarkeit der Strahlenquellen bezüglich Bestrahlungszeit und Intensität; freie Wählbarkeit des Zustandes (fest, flüssig, gasförmig) des Systems sowie seiner Parameter (Temperatur, Druck usw.) in Lösung: Möglichkeit der „indirekten“ Strahlenwirkung über das strahlenchemisch zersetzte Lösungsmittel; Durchdringbarkeit der Gefäßmaterialien (Vorteil z.B. gegenüber Photochemie)	Realisierung endoergischer Reaktionen leichte Steuerbarkeit der elektrischen Entladungsparameter; umweltfreundliche Prozeßführung	Synthese auch komplizierterer Aufbauverbindungen
(A10) Nachteile [49], [50]	relativ hoher Aufwand an elektrischer bzw. Strahlenenergie, Einbuße an Selektivität in Abhängigkeit von Primärenergie und Dosisleistung, unerwünscht breites Produktespektrum, vor allem dann, wenn die Ausgangssubstanzen mehrere reaktive Stellen im Molekülaufbau besitzen. Zerfall gewünschter Endprodukte, u.a. durch die Strahlung selbst	indirekte Reaktionsmöglichkeit über vorzugsweise langlebigere (metastabile) Spezies z.B. Afterglow (s. Abschn. 2.2.3.2.) und Ozonisator Möglichkeit einer magnetischen Fokussierung des Plasmas; dadurch Schonung der Wandmaterialien Notwendigkeit der „Abkühlung“ (quenching) der Zielprodukte	Zerfall von Zielprodukten, u.a. durch begleitende UV-Strahlung; geringe Raum-Zeit-Ausbeute

- „physikalisch-chemisches Stadium“ (PCS), charakterisiert durch Rekombinations-, Reaktions- und Diffusionsvorgänge zwischen hochreaktiven Zwischenprodukten (10^{-14} – 10^{-8} s)
- „chemisches Stadium“ (CS), in dem schließlich auf chemischem Wege die stabilen Endprodukte gebildet werden [51] (10^{-8} –1 s).

Wie aus den bisherigen Überlegungen hervorgeht, spielen für das Wirkprinzip der Strahlenchemie und der nt-Plasmachemie die Elektronen eine primäre Rolle. Die physikalischen Grundvorgänge sowie ihre chemischen Folgeprozesse sind aber, je nach der Art der Energieverteilung der Elektronen, von unterschiedlicher Natur. Bezüglich der Wechselwirkungen, die die freien Elektronen

des niederenergetischen Bereiches bei Stößen mit den Molekülen eingehen, gibt es zahlreiche Analogien zwischen Strahlenchemie und Plasmachemie. Im Gegensatz zur nt-Plasmachemie, wo die freien Elektronen ein Energiespektrum zwischen thermischer Energie und (im elektrischen Feld erlangten) Energien von maximal etwa 20 eV besitzen, sind die Elektronenenergien in der Strahlenchemie auf Grund des Degradationsmechanismus in einem weiten Bereich bis zur oberen Grenze der Strahlenteilchenenergie (meist einige MeV) verteilt.

2.2. Chemische Elementarreaktionen

2.2.1. Gemeinsamkeiten beider Disziplinen

Im folgenden sollen einige reaktionskinetische Besonderheiten hervorgehoben werden, die sich sowohl für die Strahlenchemie als auch für die Plasmachemie aus dem Spezifikum eines energetisch angereicherten chemischen Systems ergeben.

Die zentrale makroskopische Größe der Kinetik bimolekularer Reaktionen ist der Geschwindigkeitskoeffizient k , der nach der Arrheniusschen Gleichgewichtskinetik bekanntlich die folgende Temperaturabhängigkeit zeigt:

$$k(T) = A(T) e^{-E_A/RT} \quad (1)$$

(A vorexponentieller „Frequenzfaktor“, E_A Arrheniussche Aktivierungsenergie).

Die disziplinspezifischen Bedingungen, die die Strahlenchemie, t- wie auch nt-Plasmachemie auf unterschiedliche Weise setzen, führen zu dem einheitlichen Resultat

$$k(T) \approx A(T) \quad (2)$$

für eine Vielzahl von Reaktionen beider Disziplinen [5].

Der Koeffizient $k(T)$ der bimolekularen chemischen Elementarreaktionen erhält also das Aussehen eines — in der Regel schwach von der Temperatur abhängigen — Transportkoeffizienten wie etwa Diffusions- oder Leitfähigkeitskoeffizient. Dies ist im Hinblick auf das verbreitete Auftreten von nahezu temperaturunabhängigen Ion-Molekül- bzw. Radikal-Radikal-Reaktionen in Strahlen- und Plasmachemie ein zumindest qualitativ vernünftiges theoretisches Resultat.

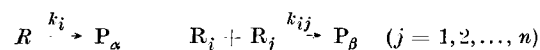
Die durch die äußere Energiezufuhr in der Regel erhöhte Reaktivität äußert sich in betragsmäßig großen Reaktionsquerschnitten. Da neben der eigentlichen rasch ablaufenden Reaktion mit vergleichbaren charakteristischen Zeiten gleichzeitig auch schnelle Relaxationsprozesse ablaufen, ergeben sich komplexe Nichtgleichgewichtszustände [52]–[58].

2.2.2. Reaktionskinetische Besonderheiten der Strahlenchemie

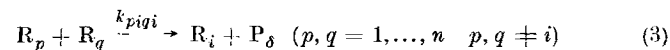
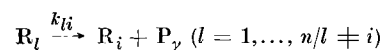
2.2.2.1. Inhomogene Diffusionskinetik (Radikalmodele)

Ein typisches Kennzeichen der Strahlenchemie (vgl. Tab. 1) ist die inhomogene Verteilung der hochreaktiven Spezies in Spurs zu Beginn der Radiolyse [59]–[64]. Mathematisch kann dem in Form eines Systems aus n gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen entsprochen werden, in dem folgende Reaktionstypen berücksichtigt werden [62]:

Vernichtungsprozesse rasch reagierender Teilchen („Radikale“)



Erzeugungsprozesse



Die Raum- und Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte $c_i(r, t)$ für das Auftreten von Teilchen einer beliebig herausgegriffenen Teilchensorte R_i zur Zeit t am Ort \vec{r} wird durch die in Gl. (3) beschriebenen Reaktionen sowie durch den Vorgang der Diffusion bestimmt.

Das in Allgemeinheit nur auf numerischem Wege lösbares Gleichungssystem kann über folgende Parameter physikalisch sachgemäß an Experimente angeknüpft werden:

- inhomogene Anfangsverteilung $c_i(\vec{r}, 0)$ der Radikale (vgl. z. B. [60])
- Einarbeitung der Randbedingung durch Festlegung der Anzahl $N_i(0)$ der Radikale pro Spur zu Beginn gemäß
$$N_i(0) = c_i(\vec{r}, 0) d\vec{r}$$
- Vorgabe von Geschwindigkeitskoeffizienten k_i bzw. k_l für unimolekulare Zerfälle bzw. die Erzeugung von Spezies R_i
- Vorgabe von Geschwindigkeitskoeffizienten k_{ij} bzw. k_{pqi} für bimolekulare Vernichtung bzw. Erzeugung von Spezies der Sorte R_i .

In zwei auch praktisch wichtigen Spezialfällen kann das Differentialgleichungssystem vereinfacht werden:

- Strahlung mit niedrigem linearem Energietransfer (LET): Hier liegt die physikalische Vorstellung von *Gauß*-verteilten Radikalen um Primäreignisse zugrunde, die infolge des niedrigen LET weit auseinanderliegen. Daraus resultiert eine kugelsymmetrische Radikalverteilung $c_i(r, t)$ in Spurs, d.h., es besteht nur noch die Abhängigkeit von zwei unabhängigen Variablen r und t .
- Strahlung mit hohem LET:

In diesem Spezialfall kommt es zur „Überlappung“ der einzelnen — hierbei räumlich dicht gelagerten — Teilchenpackungen in Form einer zylindrischen Radikalverteilung um die Ionisationsbahn; dies verringert ebenfalls die Variablenzahl.

2.2.2.2. Bildung und Reaktionen von angeregten Molekülen Optische Näherung für schnelle geladene Teilchen

Bei der Beschreibung der Wechselwirkung schneller geladener Strahlteilchen mit den Molekülen der bestrahlten und dadurch angeregten Substanz wird mit Vorteil auf photochemische Erfahrungen zurückgegriffen. Fliegt ein schnelles Strahlteilchen der Ladung $Z \cdot e$ mit einer Geschwindigkeit v im Abstand b (Stoßparameter) der nächsten Annäherung an einem (dennoch genügend weit) entfernten Molekül vorbei, so wird die Ladung des Strahlteilchens zur Ursache eines radialen elektrischen Feldes, das auf das Molekül einwirkt. Insbesondere die transversal zur Flugbahn gerichtete Feldstärkekomponente E^T ist entsprechend der nur sehr kurzen Vorbeiflugzeit eine zeitliche Impulsfunktion. Ihre Fourierdarstellung ermöglicht eine Zerlegung nach Eigenfrequenzen der Größe ω_i .

Das Spektrum der Frequenzen ω_i reicht dabei bis maximal $\omega_{\max} = 2\pi v/b$. Jeder dieser einzelnen Frequenzen ω_i kann formal ein Photon der Energie $\hbar\omega_i$ zugeordnet werden, wobei die Häufigkeitsverteilung dieser virtuellen Photonen der Photonenenergie umgekehrt proportional ist [65].

Die Wirkung eines schnellen geladenen Teilchens auf ein Molekül kann somit auf die einer Bestrahlung mit „weißem“ Licht zurückgeführt werden. Dies ist der Sinn der sog. optischen Näherung. Die Näherung versagt bei langsameren Elektronen, weil mit den Molekülen über einen Spinaustausch auf direktem Wege Tripletzustände angeregt werden können [10].

Fluoreszenz

Diese häufig bei Lösungen beobachtbare Lumineszenzerscheinung angeregter Moleküle besteht in einer Lichtabstrahlung bereits etwa 10^{-9} bis 10^{-8} s nach Anregung des Moleküls. Viele organische Stoffe senden Fluoreszenzlicht aus, das einem Übergang von dem untersten Schwingungsniveau des niedrigsten angeregten Singulettzustandes zu den Schwingungsniveaus des Elektronengrundzustandes entspricht. In Konkurrenz zur Fluoreszenz steht die Dissoziation des Moleküls in freie Radikale.

Lumineszenzerscheinungen, die etwa erst 10^{-5} s nach Anregung zur Lichtabstrahlung führen, bezeichnet man als Phosphoreszenz. Besonders bei tiefen Temperaturen lassen sich in organischen Gläsern solche Erscheinungen beobachten. Ferner ist es möglich, optische Absorptionsspektren des niedrigsten Triplettzustandes aufzunehmen.

Desaktivierung durch andere Moleküle

Eine Art „indirekter Strahlenwirkung“ ist dann vorhanden, wenn die elektronische Anregungsenergie der ursprünglich bestrahlten Molekülsorte von einer anderen „gelöscht“, d. h. aufgenommen wird. Chemische Zersetzung kann die Folge sein.

Hochangeregte Zustände („superexcited states“)

Hierbei handelt es sich um elektronisch angeregte Zustände von Molekülen oberhalb des ersten Ionisationspotentials. Diese erstmalig von R. L. Platzman [66] charakterisierten Molekülzustände haben ihr Analogon in den bereits länger bekannten Autoionisationszuständen von Atomen. Hinsichtlich der Bedeutung der hochangeregten Molekülzustände für die Strahlenchemie sei auf den Übersichtsartikel von W. I. Makarov und L. S. Polak verwiesen [67].

2.2.2.3. Reaktionen mit solvatisierten Elektronen

Die Tatsache, daß nicht nur Ionen, sondern auch Elektronen in polaren Lösungsmitteln eine (gegenüber den Ionen allerdings lockere) Solvathülle aufzubauen vermögen, hat zu der Vorstellung von „solvatisierten Elektronen“ geführt. Diese Teilchen besitzen ein hohes Absorptionsvermögen im roten bis ultraroten Spektralbereich und sind paramagnetisch mit einem Einlinien-ESR-Spektrum. Ihre Beweglichkeit ist etwa drei- bis viermal größer als die normaler solvatisierter Ionen [68]. Ihre zahlreichen Reaktionen sind — wie kaum bei einer anderen chemischen Spezies — untersucht worden (s. z. B. [69]–[72]). Mit Hilfe der Pulsradiolyse-Meßtechnik können die solvatisierten Elektronen nachgewiesen und in ihren Reaktionen mit gelösten Substanzen kinetisch verfolgt werden.

Bild 3 zeigt das Prinzip der Pulsradiolyse [73]–[75].

Die zu untersuchende Substanz wird kurzzeitig mit Elektronen bestrahlt. Das Auftreten und Verschwinden von intermediären Spezies wird durch die Änderung der optischen Absorption verfolgt.

Aus theoretischer Sicht besteht das Bedürfnis, die schnellen meist diffusionskontrolliert verlaufenden Reaktionen dieser solvatisierten Elektronen e_s^- mit neutralen Reaktionspartnern B durch einen geeigneten Ausdruck für den Geschwindigkeitskoeffizienten zu erfassen. Der Geschwindigkeitskoeffizient k für diffusionskontrollierte Reaktionen, der sich bei verdünnten Lösungen nach Smoluchowski zu $k = k_{sm}$ ergibt, muß — falls einer der Reaktionspartner geladene Spezies (hier speziell: solvatisierte Elektronen) darstellt — zu

$$k = k_{sm} \cdot f = \frac{4}{10^8} N_A D_{AB} r_{AB} \cdot f \quad (4)$$

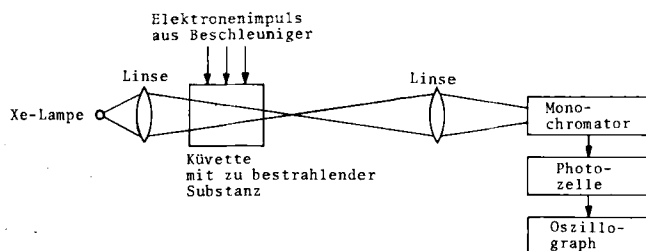


Bild 3 Prinzip des Pulsradiolyse-Verfahrens

korrigiert werden [76], [77]. Hierbei sind:

$$1/f = r_{AB} \int_{r_{AB}}^{\infty} e^{U_{eff}/k_B T} r^{-2} dr \quad (5)$$

k Geschwindigkeitskoeffizient in $l/mol \cdot s$, N_A Loschmidt-Zahl, k_B Boltzmannsche Konstante, $U_{eff}(r)$ effektives abstandsabhängiges Wechselwirkungspotential zwischen solvatisiertem Elektron und Molekül einer gelösten Substanz

$r_{AB} = r_A + r_B$ effektiver Reaktionsradius in cm

$D_{AB} = D_A + D_B$ effektiver Diffusionskoeffizient in cm^2/s .

Bei Verwendung eines geeigneten Wechselwirkungspotentials $U_{eff}(r)$, z. B. in der Form

$$U_{eff}(r) \approx U_d = - \frac{e\mu}{\epsilon r^2}, \quad (\bar{\epsilon} \text{ relative DK}) \quad (6)$$

die in adiabatischer Näherung („locked dipole“) die Wechselwirkung zwischen der Ladung e des solvatisierten Elektrons und dem Dipol eines mit einem permanenten Dipol behafteten gelösten polaren Moleküls beschreiben kann, ist es möglich, den Korrekturfaktor f in Gl. (5) zu berechnen. Dieser Faktor hängt dann von einem charakteristischen Radienverhältnis $q_d = r_d/r_{AB}$ ab. Hierbei stellt r_{AB} wiederum den effektiven Reaktionsradius dar,

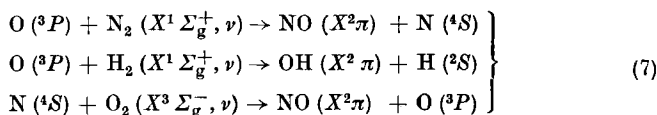
während $r_d = \left(\frac{e\mu}{k_B T} \right)^{1/2}$ denjenigen Abstand zwischen solvatisierten Elektronen und Dipolmolekül bezeichnet, bei dem die potentielle Energie der Reaktanten gerade der mittleren thermischen Energie gleich ist.

Die hier dargestellte Theorie des Geschwindigkeitskoeffizienten ist somit eine Erweiterung der bekannten Smoluchowski-Debye-Theorie diffusionskontrollierter Ion-Ion-Reaktionen in verdünnten Lösungen für den Fall, daß eine Ion-Molekül-Wechselwirkung vorliegt, wobei hier speziell der Fall der reaktiven Wechselwirkung zwischen solvatisierten bzw. hydratisierten Elektronen und Molekülen mit permanentem Dipolmoment vorgestellt wurde. Zusätzliche Spezialfälle von anderen Ion-Molekül-Wechselwirkungen bei derartigen diffusionskontrollierten Reaktionen, wie sie für die Strahlenchemie typisch sind, werden in [77] untersucht, in [78] speziell auch unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes.

2.2.3. Reaktionskinetische Besonderheiten der Plasmachemie

2.2.3.1. Reaktionen schwingungsangeregter Moleküle

Sowohl in der t- wie auch in der nt-Plasmachemie treten infolge der äußeren Anregung in charakteristischer Weise schwingungsangeregte Moleküle auf, die in äußerst variantenreicher Form mit anderen Partnern zu reagieren vermögen. In diesem kurzen Abriss soll auf einige erfolgversprechende Versuche hingewiesen werden, die in jüngster Zeit von theoretischer Seite unternommen wurden, um an Wirkungsquerschnitte und Geschwindigkeitskoeffizienten für derartige Reaktionen mit Monte-Carlo-Methoden heranzukommen. So wurden z. B. von A. L. Levitzkij und L. S. Polak im Translationstemperaturbereich zwischen 2 000 und 3 000 K die adiabatischen Kanäle folgender Reaktionen näher untersucht [79]:



Unter Zugrundelegung von LEPS-Potentialflächen und bei Boltzmann-Verteilung der Schwingungsniveaus (v Schwingungsquantenzahl) mit dem Verteilungsparameter T_v (Schwingungstemperatur) wird für den Geschwindigkeitskoeffizienten k folgender Ausdruck erhalten:

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{a \cdot E_0}{k_B T} \right) \frac{\sum_v \exp \left[\frac{E_v}{k_B T_v} \left(\frac{a T_v}{T} - 1 \right) \right]}{\sum_v \exp \left(- \frac{E_v}{k_B T_v} \right)} \quad (8)$$

k_0 Geschwindigkeitskoeffizient für Reaktionen vom nullten Schwingungsniveau aus, T Translationstemperatur der Reaktanden, T_v Schwingungstemperatur im v -ten Schwingungsniveau des Moleküls, E_0, E_v Energieniveaus, a derjenige Anteil der Schwingungsenergie, der zur Überwindung der Reaktionsbarriere benötigt wird ($a = 0,5; 0,31; 0,24$ in der Reihenfolge der oben genannten Reaktionen).

2.2.3.2. Das Flowing-Afterglow-Verfahren

Dieses Verfahren gründet sich auf die Idee (s. Bild 4), daß ein in einem zylindrischen Gefäß gehaltenes Trägergas — meist Helium von etwa 10–100 Pa — auf eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 m/s gebracht wird, wobei es (z. B. über eine Mikrowellenentladung) ionisiert wird. An einer in Strömungsrichtung ein wenig von der Entladungszone entfernt befindlichen ersten Injektionsstelle wird nun das Molekülgas X zugelassen. Durch Penning-Ionisation mit metastabil angeregten He-Atomen bzw. Ladungsübertragung mit He^+ -Ionen entstehen X^+ -Ionen, die mit Molekülen, die als Gas an einer zweiten Injektionsstelle eingelassen werden, reagieren. Die entstehenden Sekundärionen können in einem sich anschließenden Massenspektrometer analysiert werden (s. Skizze in Bild 4). Durch Trennung von Ionisations- und Reaktionszone bietet das Flowing-Afterglow-Verfahren die Möglichkeit, die reagierenden Partner in physikalisch unterschied-

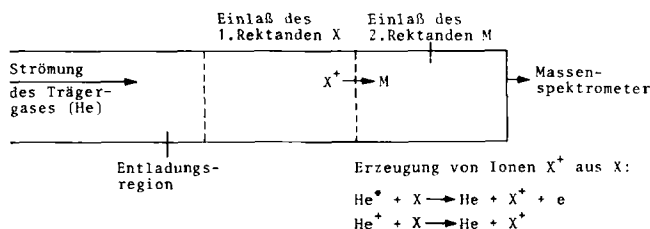


Bild 4 Prinzip des Flowing-Afterglow-Verfahrens (Einzelheiten s. Text)

lichen Anfangszuständen (Grundzustand, elektronisch bzw. schwingungsmäßig angeregte Zustände) reagieren zu lassen. Dies kann z. B. durch Photoionisation erreicht werden. Bisher wurden mit Hilfe des Flowing-Afterglow-Verfahrens thermische Geschwindigkeitskoeffizienten z. B. für Reaktionen zwischen positiven Sauerstoffionen und Stickstoffmolekülen, positiven Ionen des CO und CO_2 mit O, NO und anderen Stickoxiden vermessen. Auch Negativion-Molekül-Reaktionen (z. B. $\text{S}^- + \text{NO}_2$ oder $\text{NO}_2^- + \text{Cl}_2$) wurden untersucht [80].

2.2.3.3. Ion-Molekül-Reaktionen in Driftröhren-Experimenten

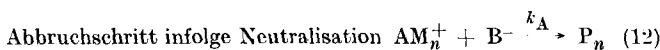
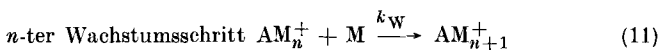
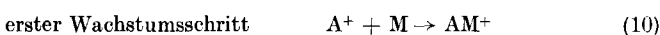
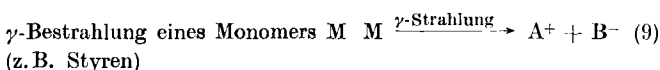
Während Flowing-Afterglow-Untersuchungen geeignet sind, Ion-Molekül-Reaktionen im thermischen Bereich zu erforschen, bilden Driftröhren-Experimente in Ergänzung dazu eine gute Möglichkeit, derartige Reaktionen bei höheren kinetischen Energien der Relativbewegung der Reaktanden zu untersuchen [80]. Ein anderes bevorzugtes Forschungsthema ist die Charakterisierung von endoergischen Ion-Molekül-Reaktionen. Dabei werden Ionen auf einer Driftstrecke im elektrischen Feld beschleunigt, erleiden Stöße mit den Molekülen und ergeben Sekundärionen, die massenspektrometrisch analysiert werden können. Ein Problem bei diesen Untersuchungen ist es, den Einfluß der Anregungszustände möglicher Reaktanden auf den Ablauf der Ion-Molekül-Reaktionen genau zu fixieren. Von theoretischer Seite interessiert man sich für die Abweichung der Ionenenergie-Verteilungsfunktion von der Maxwell-Verteilung infolge des Einwirkens des elektrischen Feldes und der elastischen und reaktiven Stöße zwischen Ionen und Molekülen [81]–[86] sowie für die Gültigkeitsgrenzen der Einstein-Nernst-Relation zwischen Beweglichkeit und Diffusionskoeffizient (s. z. B. [87]–[88]).

2.3. Kinetik komplexer Reaktionen; Ansätze zur formalkinetischen Erfassung der Polymerisationsprozesse

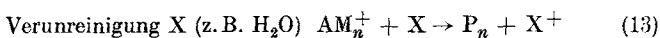
2.3.1. Volumenprozesse in der Strahlenchemie (kationische Polymerisation)

Die bei Bestrahlung entstandenen zahlreichen Molekülfragmente, Radikale, Ionen, Elektronen usw. durchlaufen bis zur Bildung von stabilen Endprodukten vielfältige Parallel- und Folgereaktionen, die im einzelnen schwer diagnostizierbar sind. Modellmäßige Vorstellungen über das wesentliche Geschehen sind daher unerlässlich. Diese laufen zumeist darauf hinaus, ein simultanes Gleichungssystem zur Bestimmung der Konzentrationsänderungen infolge der ablaufenden Parallel-, Folgereaktionen, vorgelagerten Gleichgewichte usw. zu entwerfen, wobei die einzelnen Reaktionstypen, z. B. ionische Fragmentierung, Ion-Molekül-Reaktionen, Reaktionen mit angeregten Molekülen usw., in Form entsprechender Geschwindigkeitskoeffizienten charakterisiert werden. Wie in einem solchen Reaktionsschema die zusätzlichen Einflüsse einer äußeren Strahlung berücksichtigt werden können, sei an dem Beispiel einer kationischen Polymerisation über frei wachsende Ionenketten etwas näher ausgeführt. Dazu wird folgendes Schema betrachtet [37], [10], [89]:

Ionenpaarbildung infolge



Abbruch infolge Reaktion mit einer



Hieraus ergeben sich die entsprechenden Geschwindigkeiten (in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) der Einzelreaktionen zu:

$$V_S = \frac{G(I)}{100 N_L} \cdot \frac{dD_{\text{abs}}}{dt} \quad (\text{Kettenstart}) \quad (14)$$

[$G(I)$ — G -Wert der freien Ionen, $\frac{dD_{\text{abs}}}{dt}$ absorbierte Dosisleistung in $\text{eV} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}$]

$$V_W = k_W \cdot [AM_n^+] \cdot [M] \quad (\text{allgemeines Kettenwachstum}) \quad (15)$$

$$V_A = k_A \cdot [AM_n^+] \cdot [B^-] = k_A [AM_n^+]^2 \quad (16)$$

(Abbruch durch Neutralisation)

Im weiteren seien Verunreinigungen einmal ausgeschlossen. Außerdem werde lediglich der stationäre Fall betrachtet, in dem pro Zeiteinheit genauso viele Ketten gestartet wie vernichtet werden:

$$V_S = V_A \rightarrow [AM_n^+] = \frac{1}{k_A^{1/2}} \left(\frac{G(I)}{100 N_L} \right)^{1/2} \left(\frac{dD_{\text{abs}}}{dt} \right)^{1/2}$$

Der so berechnete Ausdruck für die Konzentration der AM_n^+ -Ionen wird in Gl. (15) eingesetzt. Ist die Geschwindigkeit des Kettenwachstums V_W viel größer als die der Startreaktion V_S , kann man die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation — definiert als die Abnahme der Monomerkonzentration mit der Zeit — gleich der Geschwindigkeit des Kettenwachstums setzen. Damit erhält man für die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation:

$$-\frac{dM}{dt} = V_W = \frac{k_W}{k_A^{1/2}} \left(\frac{G(I)}{100 N_L} \right)^{1/2} \left(\frac{dD_{\text{abs}}}{dt} \right)^{1/2} [M] \quad (17)$$

Beim Kettenabbruch durch freie Ionen ist also die Geschwindigkeit der strahlenchemischen Polymerisation der Wurzel aus der Dosisleistung proportional [10].

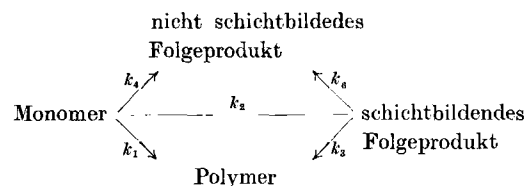
2.3.2. Plasma-Wand-Wechselwirkungen

Bei der Wechselwirkung eines nichtisothermen Plasmas mit Festkörperoberflächen sind auf Grund der Komplexität des Reaktionsgeschehens verschiedene Prozesse zu berücksichtigen [90]. Alle Vorgänge werden durch eine Desorption von Adsorbatschichten auf der Festkörperoberfläche eingeleitet. In einem reaktiven Molekülplasma folgt die Bildung plasmagasspezifischer funktioneller Gruppen einschließlich des Einbaus von Plasmabestandteilen als Vorstufe für Abbauvorgänge oder für die Bildung von Polymerschichten. Die Abbauprozesse werden durch chemische Abbaureaktionen und durch Beschluß mit energiereichen Plasmaspezies hervorgerufen. Die Wechselwirkungen Plasma-Festkörper beschränken sich jedoch nicht nur auf die unmittelbare Grenzfläche. In oberflächennahen Schichten bis in etwa 100 µm Tiefe werden durch die Wirkung der Plasmastrahlung Veränderungen der Festkörperstruktur und -zusammensetzung erzeugt, Defektzentren gebildet usw. Insbesondere der Anteil an Vakuum-UV-Strahlung zwischen 80 bis 200 nm ist hierfür verantwortlich. Diese UV-Strahlung kann auch sehr feste kovalente Bindungen, z. B. C—C-, C—H-, Si—O- usw., direkt ohne Vermittlung chromophorer Gruppen spalten [19], [91]. Die plasmagasspezifische Funktionalisierung der unmittelbaren Oberfläche läßt sich sehr gut mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie und der Sekundärionen-Massenspektrometrie verfolgen. So werden im NH₃-Plasma an der Oberfläche von Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Glas- und Kohlenstoff-Fasern ätzgasspezifische N- und H-haltige Gruppen gebildet [19], [91]–[93]. Dieser Prozeß verläuft zunächst sehr rasch (Sekundenbereich) und schreitet dann langsamer fort (Minutenbereich). Oft entsteht ein Spektrum verschiedener funktioneller Gruppen. Bei geeigneten Plasmabedingungen ist es möglich, bevorzugt nur eine Spezies, z. T. in hohen Oberflächenkonzentrationen, zu erhalten [92].

Ob nur physikalische Sputterprozesse stattfinden oder ob auch chemische den Abbau stark beschleunigende Reaktionen möglich sind, hängt stark von der Art des Ätzgases ab. Bei organischen Polymeren muß ähnlich wie in der Strahlenchemie zwischen langsam abbaubaren, vernetzenden und schnell abbaubaren, sich z. T. zersetzenden Polymeren unterschieden werden [94].

Wegen der großen Vielzahl an möglichen Folge- und Parallelprozessen bei der Glimmpolymerschichtbildung, sei es im Plasma-volumen oder in der Adsorptionsschicht, mißlang bisher auch eine detaillierte kinetische Beschreibung dieses Prozesses. Nur mit sehr vereinfachten Ansätzen wurde bislang versucht, das Reaktionssystem zu erfassen [95]–[98]. Dabei konnten jedoch viele Einflußfaktoren, z. B. das sogenannte „Quasiwasserstoffplasma“, nicht mit erfaßt werden [98].

Ein relativ einfaches Reaktionsschema existiert von Tiller [99]:



Die Lösungsgleichung für die Schichtbildungsrate R hat dann für Reaktionen 1. Ordnung folgendes Aussehen:

$$R(t) = \frac{dR}{dt} = [M] \left[k_1 e^{-(k_1+k_2+k_4)t} + \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 + k_2 + k_4 - (k_6 + k_3)} \times (e^{-(k_6+k_3)t} - e^{-(k_1+k_2+k_4)t}) \right]$$

Neben den auf die Oberfläche des Festkörpers beschränkten Prozessen ruft die Plasma-UV-Strahlung auch in tieferliegenden Zonen Veränderungen hervor. In silicatischen Stoffen werden (paramagnetische) Defektzentren erzeugt, in Polymeren erfolgen Vernetzung, Kristallinitätsveränderungen, Bildung von Doppelbindungen und Radikalen, Oxydationsprozesse usw. Diese und die

oberflächlichen Veränderungen beeinflussen auch sehr stark das mechanische Verhalten der Festkörper.

3. Anwendungsmöglichkeiten

3.1. Prinzipielle Möglichkeiten

Die Anwendbarkeit von ionisierender Strahlung und von plasmaelektrischen Entladungen wird durch folgende spezifische Eigenschaften bestimmt (siehe auch Tab. 1):

- hohes Durchdringungsvermögen ionisierender Strahlung von Flüssigkeiten und Festkörpern.
- Überwiegen der Grenzflächenreaktionen bei Plasma/Flüssigkeit-, Feststoffreaktionen.
- hohes Ausgangsniveau des Energiegehalts ionisierender Strahlung, aber Energiedegradation durch sekundäre Reaktionen.
- niedriges Niveau der Elektronenenergie, aber ständige Nachbeschleunigung bei der nt-Plasmachemie.

Daraus folgt, daß plasmachemisch an Festkörperoberflächen um mehrere Größenordnungen höhere spezifische Energiedosen umgesetzt werden als strahlenchemisch (z. B. werden beim Polyethylen je CH₂-Struktureinheit strahlenchemisch 10⁶–10⁸ Ws/mol umgesetzt, plasmachemisch 10⁶–10⁹ Ws/mol [94], s. a. Abschnitt 3.2.). Dies gilt auch dann, wenn berücksichtigt wird, daß wegen der Vakuum-UV-Strahlung des Plasmas in stark begrenzten, oberflächennahen Schichten (max. 100 µm [91]) eine „Volumenreaktion“ neben der eigentlichen Grenzflächenreaktion Plasma/Festkörper stattfindet.

Auch für Volumenreaktionen im Plasma (Gasphase) gilt die Tatsache, daß im Plasma hohe Energiedosisleistungen umgesetzt werden. Ionisierende Strahlung wird nur in sehr geringem Maße in der Gasphase absorbiert. Für die Anwendung ergeben sich daraus folgende grob verallgemeinernde Schlußfolgerungen. Bei Gasphasenreaktionen und Oberflächenumsetzungen sind plasmachemische Verfahren begünstigt, bei Festkörper- und Flüssigkeiten-Volumenreaktionen ist eine strahlenchemische Umsetzung vorteilhaft.

Der nichtthermischen Plasmachemie und der Strahlenchemie ist gemeinsam, daß sie in der Regel keine thermische Belastung des Substrats verursachen. Demgegenüber ist die Prozeßführung bei der thermischen Plasmachemie eine thermische (pyrolytische). Nachteilig ist, daß für plasmachemisch initiierte Reaktionen die G -Werte generell niedriger sind als für strahlenchemisch initiierte, weil durch die relativ hohe absorbierte Energiedosis die Selektivität des Reaktionsgeschehens sinkt. Im nichtthermischen Plasma bei vermindertem Druck kommt noch hinzu, daß die Stoßzahlen der Atome bzw. Moleküle, Ionen usw. sehr viel kleiner sind und die kinetische Kettenlänge von vornherein geringer sein muß.

3.2. Methodenvergleich am Beispiel der strukturellen Veränderung als Folge strahlen- und plasmachemischer Behandlung von Polyethylen

Die Radiolyse und die „Plasmolyse“ von Polyethylen haben eine fast gleichartige Veränderung der Polymerstruktur zur Folge. Im Falle des Plasmas ist dessen Vakuum-UV-Strahlung die Ursache für Strukturveränderungen auch außerhalb des unmittelbaren Oberflächenbereichs. Damit ist ein wichtiger Unterschied zur Strahlenchemie genannt. Im Gegensatz zum großen Durchdringungsvermögen ionisierender Strahlung ist das Eindringvermögen der Plasma-UV-Strahlung auf 10–100 µm im Falle des Polyethylens begrenzt.

Während die Radiolyse von Polyethylen in großen Volumenbereichen homogen verläuft, müssen bei der Plasmolyse eine sehr dünne, ätzgasspezifisch veränderte Schicht an der unmittelbaren Oberfläche ($d \approx 3$ nm, „Oberflächeneffekt“-zone) und die schon erwähnte etwa 1–100 µm dicke UV-modifizierte oberflächennahe Schicht („Tiefeneffekt“-Zone) unterschieden werden. Wegen der

stark limitierten Eindringtiefe der Plasma-UV-Strahlung in das Polyethylen muß innerhalb der „Tiefeneffekt“-Zone noch ein Gradient der strukturellen Veränderungen berücksichtigt werden. Bei Berücksichtigung der genannten Spezifika von Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen und Plasmabehandlung von Polyethylen bleiben jedoch insbesondere hinsichtlich der Art der chemischen bzw. strukturellen Veränderungen viele Gemeinsamkeiten. Dies betrifft insbesondere den Vergleich zwischen bestrahltem Polyethylen und der „Tiefeneffekt“-Zone. Infrarotspektroskopisch können praktisch gleichartige Veränderungen festgestellt werden. Besonders charakteristisch ist das Auftreten einer starken Bande bei $\bar{\nu} = 964 \text{ cm}^{-1}$ (transvinyle-Doppelbindung). Gleichzeitig werden jeweils die ursprünglich im Polyethylen niederer Dichte vorhandenen Vinylidengruppen ($\bar{\nu} = 889 \text{ cm}^{-1}$) abgebaut [91], [94], [100], [101]. Auch eine Abspaltung seitenständiger Gruppen ist festzustellen. In beiden Fällen tauchen auch Banden für OH- und C=O-Gruppen in starker Intensität auf, die durch Reaktionen erzeugter Radikale mit Luftsauerstoff entstehen. Die Vernetzung vollzieht sich nach *Patel* vorwiegend in den amorphen Gebieten des Polyethylens [101]. Prinzipiell konnte dies auch bei der Plasmaexposition bestätigt werden [26].

Mit Hilfe von Dichtebestimmungen, Röntgenweitwinkelstreuung und infrarotspektroskopischen Untersuchungen können z.T. erhebliche Veränderungen der Kristallinität von Polyethylen festgestellt werden. Besonders nach Bestrahlung mit hohen Dosen ist eine beträchtliche Abnahme der Kristallinität zu beobachten. Es bilden sich dabei innerhalb der kristallinen Phase die schon erwähnten Defektstellen in Form von transvinyle Doppelbindungen, da der Kettenabstand im kristallinen Bereich mit 0,4 nm zu groß für die Ausbildung einer intermolekularen C—C-Bindung ($d_{C-C} \approx 0,2 \text{ nm}$, Vernetzung) ist. Radikale „wandern“ an den Rand des kristallinen Bereichs und sind dann ebenso wie die Doppelbindungen Ausgangspunkt der Kristallitzerstörung.

Im Prinzip passiert im Bereich der Tiefeneffektzone bei der Plasmabehandlung ähnliches. Es sind jedoch Besonderheiten dabei zu beachten.

Bei hochkristallinen Proben linearen Polyethylens (hohe Dichte-PEHD) mit Kristallinitätsgraden $\alpha > 0,75$ (75%), wurde nach Plasmabehandlung ebenfalls eine Kristallinitätsabnahme festgestellt [26]. Dem steht jedoch gegenüber, daß in stark abbauenden Plasmen (z. B. Sauerstoffplasma) bei PEHD-Proben von $\alpha \leq 0,75$ und Polyethylenproben niederer Dichte (PEND) bevorzugt die amorphe Phase wegen ihrer schwächeren inter- und intramolekularen Wechselwirkungen weggeätzt wird („selektives Ätzmodell“ [91], [97]). Der Tiefeneffekt ist im Sauerstoffplasma sehr gering ausgebildet, da das O_2 -Plasma nur eine relativ energiearme, wenig intensive Vakuum-UV-Strahlung emittiert. Neben dem Wegätzen der amorphen Anteile kommt als weitere Ursache für den Kristallinitätsanstieg eine „Chemikristallisation“ der amorphen Phase durch die plasmachemische Einführung polarer Gruppen in Betracht ($C=O$ -, OH-, $C-O-OH$ -, $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ -Gruppen). Da-

durch ist die Realisierung größerer Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten möglich. Ein gleicher Effekt wurde auch bei der UV-Bestrahlung von Polyethylen an Luft beobachtet [97], [102], [103].

4. Zusammenfassung

Strahlenchemie und Plasmachemie haben gemeinsam, daß infolge der Einwirkung physikalisch erzeugter Energieformen auf chemische Substanzen eine hohe Konzentration an reaktiven Spezies (elektronisch und schwingungsmäßig angeregte Moleküle, Ionen, Elektronen, angeregte Atome, Radikale usw.) im System entsteht. Die Teilchen gestatten gegenüber solchen in konventionellen Systemen eine potenzierte Vielfalt an Wechselwirkungsmöglichkeiten sowohl untereinander als auch mit Neutralteilchen.

Die damit gewonnene Erhöhung der Reaktivität des strahlen- bzw. plasmachemischen Systems wird begleitet von einer Einbuße an Selektivität in der Reaktionsführung. Die Folgen sind ein unerwünscht breites Produktespektrum und evtl. nachträgliche Zersetzung erwünschter Zielprodukte.

Das Anwendungsgebiet der Strahlenchemie liegt vor allem bei kondensierten Stoffsystemen und dichten Gasen, das der Plasmachemie bei Gasen und Gas-Festkörperoberflächen-Wechselwirkungen.

Ein Vorteil der nt-Plasmachemie ist ohne Zweifel darin zu sehen, daß die Energien (bis etwa 20 eV) der Plasmaelektronen gewissermaßen ständig in Resonanz zu den chemischen Bindungsenergien sind.

Die Möglichkeiten der t-Plasmachemie liegen denen einer Hochtemperatur-Pyrolyse nahe.

Im Gegensatz zur Plasmachemie bewirken die bis zu einigen MeV reichenden Strahlteilchenenergien in der Strahlenchemie ein physikalisches Anfangsstadium, in dem infolge von Anregungs- und Ionisationsakten rasch Energie ins System übertragen wird. Im Zuge eines z.Z. unkontrollierbar kurzzeitigen Dissipationsmechanismus wird eine sich zeitlich schnell verändernde Sekundärelektronenkaskade von unbekannter Energieverteilung erzeugt. Frühestens die ersten chemischen Wirkungen dieser Elektronen können meßtechnisch verfolgt werden (Pulsradiolyse). Ein Vorteil der (angewandten) Strahlenchemie besteht in der Möglichkeit, Polymerisationsreaktionen in Lösungen über die Strahlenzerstörung des Lösungsmittels starten zu können. Polymerisationen bei relativ niedrigen Temperaturen sind strahlenchemisch zu bevorzugen, während bei der Veredlung von Polymeren strahlen- und plasmachemische Verfahren jeweils spezifische Vorteile aufweisen. Plasma- und Strahlenchemie müssen als sich ergänzende Disziplinen innerhalb einer Chemie hoher Energien verstanden werden. Wann jeweils mit Vorteil welches der drei Wirkprinzipien (Strahlenprinzip, t-Plasmabedingungen, nt-Plasmabedingungen) eingesetzt werden sollte, läßt sich aus heutiger Sicht generell nicht ohne weiteres entscheiden.

Literatur

- [1] *Burton, M.; Funabashi, K.*: Advances Chem. Ser. **80** (1969) 140
- [2] *Eyring, L. R.* (ed.): Advances High Temperature Chemistry, Vol. 1, New York, Academic Press 1967
- [3] *Schirmer, W.*: Chem. Techn. **24** (1972) 129, 264
- [4] *Kaufman, F.*: Advances Chem. Ser. **80** (1969) 18
- [5] *Stiller, W.; Mehnert, R.*: ZfI-Mitt. **1** (1975) 1, AdW der DDR, Leipzig
- [6] *Kondratjev, W. N.; Nikitin, E. E.*: Kinetika i mechanism gasofasnych reakcii, Moskau, Izdat. Nauka 1974, 360ff.
- [7] *Venugopalan, M.* (ed.): Reactions under Plasma Conditions, New York, Wiley-Interscience 1971
- [8] *Polak, L. S.; Ovsjannikov, A. A.; Slovezki, D. I.; Wursel, F. B.*: Teoretičeskaja u prikladnaja plasmochimija, Moskau, Izdat. Nauka 1975, S. 74ff.
- [9] *Drost, H.*: Plasmachemie, Berlin, Akademie-Verlag 1978, 382ff.
- [10] *Henglein, A.; Schnabel, W.; Wendenburg, J.*: Einführung in die Strahlenchemie, Berlin, Akademie-Verlag 1969
- [11] *Burton, M.*: Abhandlungen der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (BRD), Heft 120, Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag 1963
- [12] *Mc Taggart, F. K.*: Plasma Chemistry in Electrical Discharges Amsterdam, Elsevier 1967
- [13] *Frank-Kamenetzki, D. A.*: Vorlesung über Plasmaphysik, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1967
- [14] *Cap, F.*: Einführung in die Plasmaphysik, WTB, Bd. 12, Berlin, Akademie-Verlag 1970
- [15] *Loeb, L. B.*: Basic Processes of Gaseous Electronics, Berkeley, University of California Press 1961
- [16] *Hertz, G.; Rompe, R.*: Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung, Berlin, Akademie-Verlag 1968
- [17] *Flügge, S.* (Hrsg.): Handbuch der Physik. Bd. 21, New York, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag 1956

- [18] *Ivanova, W. P.; Andrejevskaja, G. D.; Friedrich, J.; Gähde, J.*: Acta Polymerica **31** (1980), im Druck
- [19] *Friedrich, J.; Gähde, J.; Ivanova, W. P.; Andrejevskaja, G. D.; Ebert, I.; Reiner, H.-D.; Richter, K.*: Acta Polymerica im Druck
- [20] *Holland, L.*: Properties of Glass Surfaces, London, Chapman & Hall 1964
- [21] *Poulsen, R. G.*: J. Vac. Sci. Technol. **14** (1977) 206
- [22] *Hollahan, J. R.; Bell, A. T.* (eds.): Techniques and Applications of Plasma Chemistry, New York, Wiley-Interscience 1971
- [23] *Friedrich, J.; Wittrich, H.; Gähde, J.*: Acta Polymerica **31** (1980) 59
- [24] *Chalych, A. E.; Petrova, I. I.; Vassilenko, Š.; Gerassimov, W. G.; Brusentsova, W. G.*: Vysokomol. Soedin. **A16** (1974) 1289
- [25] *Spit, B. Y.*: Faserforsch. u. Textiltechn. **18** (1966) 161
- [26] *Friedrich, J.; Pohl, M.; Gähde, J.*: Acta Polymerica **31** (1980) 312
- [27] *Dietl, J. J.*: Kunststoffe **59** (1969) 792
- [28] *Kanig, G.*: Kunststoffe **64** (1974) 470
- [29] *Yasuda, H.; Marsh, H. C.; Brandt, S.; Reilley, C. N.*: J. Polymer Sci. Polymer Chem. Edit. **15** (1977) 991
- [30] *Hollahan, J. R.; Stafford, B. B.; Falb, R. D.; Payne, S. T.*: J. appl. Polymer Sci. **13** (1969) 807
- [31] *Spedding, P. L.*: Chem. Engineer. (1969) CE 17-C50, Nature **214** (1967) 124
- [32] *Gorzny, K.*: Chemiker-Ztg. **99** (1975) 257
- [33] *Müller, K. G.*: Chem. Labor, Betrieb **3** (1978) 79
- [34] *Baddour, R. F.; Timmins*: The Application of Plasmas to Chemical Processing, Cambridge, Mass., M.I.T. Press 1967
- [35] *Suhr, H.*: Angew. Chem. **84** (1972) 876
- [36] *Suhr, H.*: Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. **36** (1974) 39
- [37] *Chapiro, A.*: Radiation Chemistry of Polymeric Systems, New York, Interscience Publ. 1962
- [38] *Henglein, A.; Fock, J.; Schnabel, W.*: J. phys. Chem. **68** (1964) 310
- [39] *Potter, R. C.; Johnson, C. L.; Metz, D. J.; Bretton, R. H.*: J. Polymer Sci. A-1 (1966) 419
- [40] *Ueno, K.; Williams, F.; Hayashi, K.; Okamura, S.*: Trans. Faraday Soc. **63** (1967) 1478
- [41] *Auerbach, I.*: Polymer [London] **9** (1968) 1
- [42] *Yasuda, H.*: J. macromol. Sci. **A 10** (1976) 383; Polymer Prepr. **19** (1978) (2) 491
- [43] *Bell, A. T.*: Polymer Prepr. **19** (1978) (2) 429
- [44] *Bradley, A.; Fales, Y. D.*: Chem. Technol. **4** (1971) 232
- [45] *Bradley, A.*: Org. Coat. Plast. Chem. **29** (1969) 237
- [46] *Mearns, A. M.*: Thin Solid Films **3** (1969) 201
- [47] *Blauenstein, B. D.; Fu, Y. C.* in: Physical Methods of Chemistry, Weissberger, A.; Rossiter B. W. (eds.), New York, Wiley-Interscience 1971
- [48] *Friedrich, J.*: Chem. Techn. **32** (1980)
- [49] *Hudis, M.*: J. appl. Polymer Sci. **16** (1972) 2397
- [50] *Fowler, R. G.* in [17]
- [51] *Platzman, R. L.*: The Vortex **23** (1962) 372
- [52] *Shizgal, B.*: J. chem. Physics **55** (1971) 76; **57** (1972) 2915
- [53] *Hochstim, A. R.* (ed.): Kinetic Processes in Gases and Plasmas, New York, Academic Press 1969
- [54] *Stiller, W.; Naumann, W.*: Z. physik. Chem. [Leipzig] **255** (1974) 464; **257** (1976) 507, 1038
- [55] *Polak, L. S.*: Pure appl. Chem. **39** (1974) 307
- [56] *Stiller, W.*: Int. Conf. Statistical Physics, contrib. pap. 256, Budapest, Akademiai Kiado 1975
- [57] *Stiller, W.*: Berlin, AdW der DDR, Dissertation B 1978
- [58] *Stiller, W.; Schmidt, R.*: Z. physik. Chem. [Leipzig] **261** (1980) 271
- [59] *Samuel, A. H.; Magee, J. L.*: J. chem. Physics **21** (1953) 1080
- [60] *Kupperman, A.*, in: Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, Vol. 5, Haissinsky, M. (ed.), Paris, Masson et Cie. 1961
- [61] *Samuel, A. H.*: J. phys. Chem. **66** (1962) 242
- [62] *Peil, A.; Peil, J.*: Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle, math. naturwiss. R. **XIX** (1970) 151; **XX** (1971) 25
- [63] *Naumann, W.; Stiller, W.*: Z. physik. Chem. [Leipzig] **254** (1973) 323
- [64] *Naumann, W.; Stiller, W.*: Int. J. Radiat. Physics and Chem. **8** (1976) 407
- [65] *Turro, N. J.*: Molecular Photochemistry, New York, W. A. Benjamin Inc. 1967
- [66] *Platzman, R. L.*: Radiation Res. **17** (1962) 419
- [67] *Makarov, W. I.; Polak, L. S.*: Chim. Wyss. Energ. **4** (1970) 3
- [68] *Schindewolf, U.*: Angew. Chem. **80** (1968) 165
- [69] *Matheson, M. S.*: Advances Chem. Ser. **50** (1965) 45
- [70] *Dainton, F. S.*, in: Chemical Kinetics, Polanyi, J. C. (ed.), London, 1972, S. 271
- [71] *Anbar, M.; Bamnolker, M.; Ross, A. B.*: Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solutions, U.S. Nat. Bur. Stand., NS RDS-NSB 43 (1973)
- [72] *Perkey, L. M.; Farhatziz; Hentz, R. R.*: J. chem. Physics **60** (1974) 4383; Int. J. Radiat. Physics Chem. **7** (1975) 719
- [73] *Dorfman, L. M.; Matheson, M. S.*, in: Progress in Reaction Kinetics, Porter, G.; Stevens, B. (eds.), Oxford. Pergamon Press 1965
- [74] *Schneider, Ch.*: Naturwissenschaften **55** (1968) 197
- [75] *Bertram, D.; Brede, O.; Helmstret, W.; Mehnert, R.*: Z. Chem. **15** (1975) 125
- [76] *Debye, P.*: Trans. electrochem. Soc. **82** (1942) 265
- [77] *Stiller, W.; Schmidt, R.*: 4th Symposium on Radiation Chemistry, Contr. pap. C/18, Keszthely (Ungarn), Akademiai Kiado 1976; ZfM-Mitt. **14** (1978) 161
- [78] *Stiller, W.; Naumann, W.*: Physica **101 A** (1980) 265
- [79] *Levitckij, A. A.; Polak, L. S.*: Chim. Wyss. Energ. **14** (1980) 3
- [80] *Parker, I. E.; Lehrle, R. S.*: Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics **7** (1971) 421
- [81] *Rebentrost, F.*: Ber. Bunsenges. physik. Chem. **77** (1973) 555
- [82] *Stiller, W.; Schmidt, R.*: Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics **14** (1974) 237
- [83] *Huxley, L. G.; Crompton, R. W.*: The Diffusion and Drift of Electrons in Gases, New York, Wiley 1974
- [84] *Albritton, D. L.; Dotan, I.; Lindinger, W.; Mc Farland, M.; Tellinghuisen, I.; Fehsenfeld, F. C.*: J. chem. Physics **66** (1977) 410
- [85] *Viehland, L. A.; Mason, E. A.*: J. chem. Physics **66** (1977) 422
- [86] *Lin, S. L.; Bardsley, J. N.*: J. chem. Physics **66** (1977) 435
- [87] *Robson, R. E.*: Canberra, Australian National University, Thesis 1972
- [88] *Skullerud, H. R.*: J. Physics B, **6** (1973) 728
- [89] *Porter, R. C.; Schneider, Ch.; Ryska, M.; Mummel, D. O.*: Angew. Chem. **80** (1968) 921
- [90] *Friedrich, J.*: Contributions to Plasma Physics, im Druck
- [91] *Friedrich, J.; Kuhn, G.; Gähde, J.*: Acta Polymerica **30** (1979) 470
- [92] *Friedrich, J.; Loeschcke, I.; Gähde, J.*: Acta Polymerica, im Druck
- [93] *Friedrich, J.; Ivanova, W.; Gähde, J.; Andrejevskaja, G. D.*: Veröffentl. in Vorbereitung
- [94] *Friedrich, J.; Gähde, J.*: Acta Polymerica **31** (1980) 52
- [95] *Denaro, A. R.; Owens, P. A.; Crawshaw, A.*: European Polymer J. **4** (1968) 93
- [96] *Yasuda, H.; Lamaze, C. E.*: J. appl. Polymer Sci. **15** (1971) 2277
- [97] *Friedrich, J.; Gähde, J.; Frommelt, H.; Wittrich, H.*: Faserforsch. u. Textiltechn. **27** (1976) 517, 599, 604
- [98] *Friedrich, J.; Wittrich, H.; Gähde, J.*: Faserforsch. u. Textiltechn. **29** (1978) 481
- [99] *Wickleder, K.-H.; Poll, H.-U.; Tiller, H.-J.*, in: Technisch-Physikalische Monographien, Bd. 34 (Hrsg. Görlich, P.; Schneider, H. G.; Hamann, C.) Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1978
- [100] *Kummel, D. O.; Scholl, F.*: Atlas der Kunststoff-Analyse, München, Carl Hanser Verlag, Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1968
- [101] *Patel, G. N.; Keller, A.*: J. Polymer Sci. **13** (1975) 303, 323, 332, 351
- [102] *Tsuji, K.*: Advances Polymer Sci. **12** (1973) 131
- [103] *Bunyat-Sade, A. A.; Kachramanov, N. T.*: Vysokomol. Soedinjeniji **21** (1979) 441

eingegangen am 2. Juli 1980

ZCA 6734