

Methoden zur Glanzreduktion bei UV härtenden Pulverlacken

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Hakan Cinar

aus Varto-Ünaldiköyü (Iskender)

Mai 2008

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine Universität

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Helmut Ritter
Koreferent: PD. Dr. Klaus Schaper
Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2008

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie von April 2004 bis Mai 2008 - in der Zeit von Mai 2004 bis Januar 2006 bei der Firma Dupont Performance Coatings GmbH & Co.KG in Wuppertal.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter, gilt mein herzlicher Dank für die interessante Themenstellung und für die begeisternden Anregungen, die wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn PD Dr. Klaus Schaper danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Rekowski, Herrn Dr. Klostermann, Frau Dr. Flosbach Frau Dr. Becker und Frau Dr. Renkes für die fachliche Unterstützung und konstruktiven Ratschlägen während der Durchführung der Arbeiten bei der Firma DuPont Performance Coatings GmbH & Co.KG in Wuppertal.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die mir entgegen gebrachte Unterstützung.

Frau Brigitte Ohler danke ich für die freundliche Unterstützung bei den Synthesen.

Frau Renate Messing, Herrn Daniel Schmitz und Herrn Jens Bietz danke ich für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

Den Mitarbeitern der R&D Abteilung der Firma DuPont Performance Coatings GmbH & Co.KG, Wuppertal, namentlich Frau Matten, Herrn Krumpolt, sowie allen anderen Personen, deren Namen mir leider jetzt nicht mehr einfallen, danke ich für die freundliche und hilfsbereite Unterstützung und für die vielen praktischen Hinweisen.

Die Arbeit widme ich dem Andenken meiner Mutter Porsor Cinar.

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Glanzreduktion der Oberflächen dadurch erreicht, dass ein separat hergestellter ungesättigte Polyester-Pulverlack (UP-Pulverlack) mit verschiedenen Urethanacrylat-Pulverlacken (UA-Pulverlack) in 1:1 Gewichtsverhältnissen vermengt und nach den entsprechenden Prozessschritten (Applizierung und Temperierung) mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet wurde („DryBlend Prozess“). Durch den „DryBlend-Prozess“ des untersuchten UP-Pulverlackes mit geeigneten UA-Pulverlacken konnten Oberflächen erzeugt werden, die neben einem guten Oberflächenverlauf einen stark reduzierten Glanz aufweisen.

Es konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Unverträglichkeit von UP-Harz mit verschiedenen UA-Harzen für das raue Oberflächenprofil der pulverlackierten Oberflächen verantwortlich ist (diffuse Reflektion). Die Hauptursache für die Unverträglichkeit von UP/UA-Mischungen stellen starke polare Wechselwirkungen zwischen den Segmenten der Urethanacrylat-Urethanacrylat-Polymeren (H-Brücken), die über die Struktur der Diolkomponente der Urethanacrylate gesteuert werden können. Die Urethanacrylate mit dem linear-kurzkettigen Diolkomponenten, wie z.B. Ethylenglycol zeigen mit dem untersuchten UP-Harz eindeutige Phasenseparation, wogegen die Urethanacrylate mit den voluminösen bzw. langkettigen Dioleinbaukomponenten, wie z.B. TCD-A bzw. Decandiol mit dem untersuchten UP-Harz in jedem Verhältnis mischbar sind. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem untersuchten UP-Harz und den verschiedenen Urethanacrylaten werden umso intensiver, je kleiner die Unterschiede in der Oberflächenspannung zwischen dem UP-Harz und den Urethanacrylaten sind.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Polynitrone als thermische (Vor)Vernetzer zu den UV härtbaren Pulverlacken beigemischt, um den Glanz der Oberfläche zu reduzieren. Die eingesetzten Polynitrone reagieren bei niedrigen Temperaturen mit den Doppelbindungen der Bindemittelharze, so dass eine Vorstrukturierung stattfindet. Nach der abschließenden UV Härtung konnten Oberflächen erzeugt werden, die neben einem guten Oberflächenverlauf einen stark reduzierten Glanz aufweisen. („Dual Cure Prozess“).

Neben der beschriebenen Anwendung wurde gezeigt, dass ungesättigte Polymere, wie z.B. ungesättigte Polyester, durch den Zusatz von polyfunktionellen Nitronverbindungen unter milden Bedingungen und mit hoher Geschwindigkeit zu Netzwerken umgesetzt werden können. Hierbei entstehen mechanisch stabile Polymernetzwerke, wobei weder gesundheitsschädliche Metallkatalysatoren verwendet wurden, noch die Bildung von umweltschädlichen Abspaltprodukten beobachtet war. Diese Vernetzungsmethode eröffnet Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Werkstoffe nach einer umweltfreundlichen Variante.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Formelverzeichnis	X
1 Einleitung	1
1.1 Herstellung von Pulverlacken	3
1.2 Charakterisierung der pulverlackierten Oberflächen	4
1.2.1 Bestimmung von Oberflächenglanz	4
1.2.2 Laseroptische Oberflächentastung	4
1.3 Filmbildungsprozess bei den konventionellen Pulverlacken	6
1.4 UV härtende Pulverlacke	9
1.4.1 UV härtende Pulverlack-Bindemittel-Systeme	11
1.5 Beschichtungen mit reduziertem Oberflächenglanz	13
1.5.1 Lichtreflektion an Oberflächen	13
1.5.2 Methoden zur Glanzreduktion von Pulverlacken	16
1.5.2.1 Glanzreduktion durch Zusatz von Pigmenten und Füllstoffen	16
1.5.2.2 Glanzreduktion durch Zusatz von Wachsen	17
1.5.2.3 Glanzreduktion durch trockene Mischung von Pulverlacken (Dry Blend)	17
1.5.2.4 Glanzreduktion nach dem „Dual Cure Prinzip“ (Doppelhärtung)	18
1.6 Glanzreduktion von UV härtenden Pulverlacken	19
1.7 Vernetzung von ungesättigten Polymeren mittels 1,3 dipolaren Cycloaddition von Polynitronen	21
1.7.1 Synthesen von Nitronen	22
1.7.2 Reaktionen von Nitronen	24
1.7.3 Reaktionsgeschwindigkeit der 1,3 – dipolare Cycloaddition	24
2 Aufgabenstellung	28
3 Glanzreduktion durch „Dry Blend Prozess“ von UV härtenden UP-/UA-Pulverlacken ..	29
3.1 Synthese und Charakterisierung der verwendeten Materialien	29
3.1.1 Ungesättigte Polyester (UP)	29
3.1.2 Urethanacrylate (UA)	30
3.1.2.1 Synthese von Urethanacrylaten	30
3.1.2.2 Molekulargewichtsverteilungen der Urethanacrylate	32
3.1.2.2.1 Einfluss der Einsatzverhältnisse auf die Molekulargewichtverteilung	34
3.1.2.2.2 Glasübergangstemperaturen (T _g) von Urethanacrylaten	38
3.1.2.2.2.1 Einfluss der Molekulargewichtsverteilungen auf die T _g -Werte der Urethanacrylate	38
3.1.2.2.2.2 Einfluss der Kettenlänge der Diole auf die T _g -Werte der Urethanacrylaten	40

3.1.2.3.3 Einfluss der Diisocyanatgruppe auf die T_g -Werte der Urethanacrylate	41
3.1.2.4 Bestimmung der Viskositäten von Urethanacrylaten	42
3.1.2.4.3 Einfluss der Molekulargewichtsverteilungen auf die Viskosität	44
3.1.2.5 Bestimmung der Brechungsindices von UP- und UA-Harze	47
3.2 Mischbarkeit von UP1(1) mit verschiedenen Urethanacrylaten.....	48
3.2.1 Thermodynamik der Mischungsvorgänge von Polymeren	48
3.2.3 Allgemeine Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Mischbarkeit von Polymeren	50
3.2.3.1 Trübungstest an UP/UA-Mischungen	51
3.2.3.2 Licht – und fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen an den UP/UA-Mischungen	53
3.2.3.4 DSC-Untersuchungen an UP/UA-Mischungen.....	56
3.3 Die Ursachen für die Unverträglichkeit von UP/UA Mischungen.....	60
3.3.1 Einfluss der Molekulargewichtverteilung der Urethanacrylate auf das Phasenverhalten der UP/UA Mischungen	60
3.3.1 Urethangehalt der Urethanacrylate und deren Einfluss auf die UP/UA Mischungen	62
3.3.1.2 Oberflächenspannungsbestimmung durch Kontaktwinkelmessung	63
3.3.1.2.1 Theoretische Grundlagen	63
3.3.1.2.2 Bestimmung der Oberflächenspannung von einigen Urethanacrylaten und von UP1 (1)	66
3.4 Untersuchungen mit UP/UA-Pulverlacken	69
3.4.1 Herstellung von UP/UA-Pulverlacken.....	69
3.4.2 Beschreibung von „Dry Blend Prozess“ der UP/UA- Pulverlacken.....	70
3.4.3 „Dry Blend Prozess“ von P_UP1 (1a) mit P_UA_NPG (3a)	71
3.4.3.1 Einfluss der Schichtdicken und verschiedener Substrate im „DryBlend Prozess“ von auf den Glanz	72
3.4.3.2 Einfluss der Temperierungstemperatur/-zeit vor der Vernetzung im „DryBlend Prozess“ auf den Glanz	73
3.4.4 Charakterisierung der beschichteten Oberflächen mittels optischer Oberflächenabtastung (Wave scan)	76
3.5 Korrelationen von Oberflächenkennzahlen der UP-/UA-Pulverlacken mit den verschiedenen Eigenschaften der Urethanacrylate	77
4 Glanzreduktion“ von UV härtenden Pulverlacken im „Dual Cure Prozess“ mit Zusatz von Polynitronen	79
4.1 Synthese und Charakterisierung von Polynitronen	79
4.2. Synthese von ungesättigten Modell-Polyester UP2 (33).....	82
4.3 Die Vernetzung von ungesättigten Modell-Polyesters (33) mit dem Polynitron 24.....	84

4.4 Glanzreduktion von P_UP1 (1a) Pulverlack mit Zusatz von Polynitronen.....	88
5. Zusammenfassung und Ausblick	90
6 Experimenteller Teil	99
6.1 Chemikalien.....	99
6.2 Methoden	99
6.3 Synthesen	101
6.3.1 Allgemeine Synthese zur Urethanacrylaten	101
6.3.1.1 Synthese von UA_NPG (3).....	102
6.3.1.2 Synthese von UA_CHDM (4).....	102
6.3.1.3 Synthese von UA_TCD-A (5)	103
6.3.1.4 Synthese von UA_Hex (6).....	103
6.3.1.5 Synthese von UA_Eth (10)	104
6.3.1.6 Synthese von UA_Prop (11).....	104
6.3.1.7 Synthese von UA_But (12).....	105
6.3.1.8 Synthese von UA_Pent (13)	105
6.3.1.9 Synthese von UA_Oct (15).....	106
6.3.1.10 Synthese von UA_Dec (16)	106
6.3.1.11 Synthese von UA_Pent-MDI-arom (17).....	107
6.3.1.12 Synthese von UA_Pent-MDI-aliph. (18)	107
6.3.2 Synthese von Polynitronen.....	108
6.3.2.1 Synthese von 1,10-Di(4-formylphenoxy)-decan (23).....	108
6.3.2.1 Synthese von 4,4`-Decandiyldioxydi (N-methyl-p-phenylenenitron) (24)	108
6.3.2.3 Synthese von Terephthalaldehyd-bis (nitron) (26)	109
6.3.2.4 Synthese von 4-Hydroxyethyloxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde) (29)	109
6.3.2.5 Synthese von Urethanaldehyd (30)	110
6.3.2.6 Synthese von Urethannitron (31).....	110
6.3.3 Synthese von ungesättigte Polyester UP2 (33).....	111
6.4 Vernetzung von UP-Harzen mit Hilfe von Polynitronen.....	112
6.4.1 Die Vernetzung von UP1 (1) mit DN0 (26)	112
6.4.2 Die Vernetzung von UP2 (33) mit DN0 (26)	112
6.4.3 Die Vernetzung von UP2 (33) mit DN10 (24)	112
6.5 Versuche zur Glanzreduktion UP Pulverlack P_UP(1a) mit Zusatz von Polynitronen ...	112
6.5.1 P_UP (1a) Pulverlack ohne Zusatz von Polynitronen.....	112
6.5.2 P_UP Pulverlack mit Zusatz von Polynitronen	113
6. Literaturverzeichnis	114

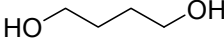
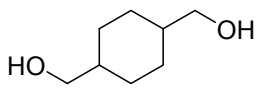
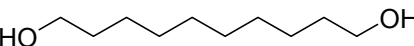
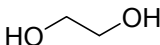
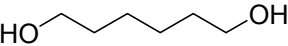
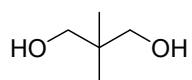
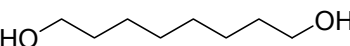
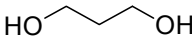
Abkürzungsverzeichnis

a	Konstante
a _v	Varianz
A ₀	Anfangsüberhöhung [µm]
A _t	Überhöhung zum Zeitpunkt t [µm]
But	1,4 Butandiol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Dec	1,10-Decandiol
G*	komplexer Schubmodul [Pa]
CHDM	1,4-Cyclohexandimethanol
Eth	Ethylenglycol
G'	Speichermodul [Pa]
G''	Verlustmodul [Pa]
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Höhe [mm]
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
Hex	1,6-Hexandiol
Hz	Hertz (s ⁻¹)
Int .	Intensität
IPDI	Isophorondiisocyanat
K	Geschwindigkeitskonstante
KOH	Kaliumhydroxid
l	Länge der Messstrecke [mm]
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight
MDI	4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat Dibenzylmethan
MDI (aliph.)	Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat
MDI (arom.)	4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und 4,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (Desmodur®1460 M).
Mn	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
MSA	Maleinsäureanhydrid
Mw	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
m/z	Molekülmasse zu Ionenladung
NMR	nuclear magnetic resonance
NPG	Neopentylglycol

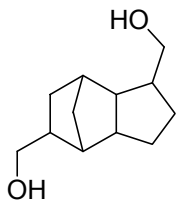
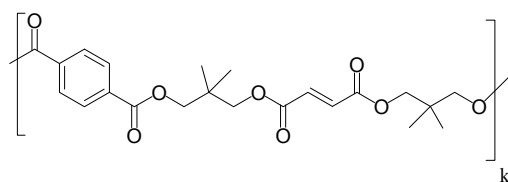
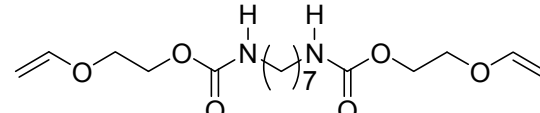
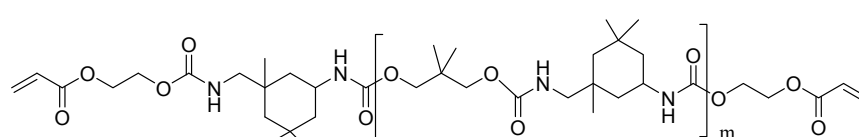
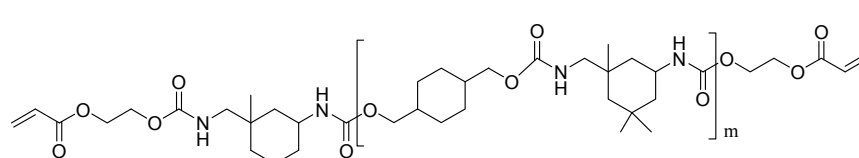
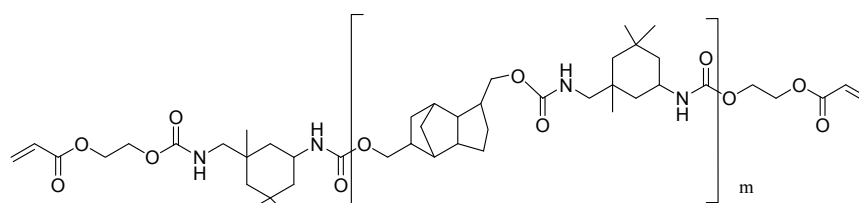
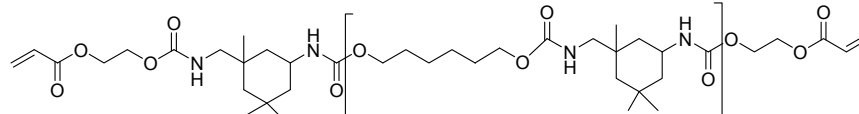
Abkürzungsverzeichnis

Oct	1,8-Octandiol
Mw	Gewichtsmittel [g mol ⁻¹]
n	Brechungsindex
Pent	1,5-Pentandiol
POM	Polarized Optical Microscopy
Prop	1,3-Propandiol
r	Fresnelscher Reflexionskoeffizient,
R	Reflektionsgrad
r-Wert	Molenbruch von IPDI- und Diolkomponente
rel	relativ
S	Spreadingkoeffizient [mN m ⁻¹]
TCD-A	4,8-Bis-(hydroxymethyl)-tricyclo-[5.2.0(2.6)]-decan
UA	Urethanacrylat
UP	ungesättigte Polyester
VEU	Vinyletherurethan
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
T _g	Glasübergangstemperatur [°C]
γ_L	Oberflächenspannung der Polymerschmelze [mN m ⁻¹]
γ_S	Oberflächenspannung des Substrates [mN m ⁻¹]
γ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Polymerschmelze [mN m ⁻¹]
η	Viskosität [Pa s]
η'	Realteil der Schwingungsviskosität [Pas]
η''	Imaginärteil der Schwingungsviskosität [Pas]
γ^*	komplexe Deformation
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeitsgefälle [s ⁻¹]
$\hat{\gamma}$	Schergeschwindigkeitsamplitude [s ⁻¹]
τ^*	komplexe Schubspannung [Pa]
λ	Abstand der Oberflächenstörung [μm]
Φ_1	Winkel des reflektierten Lichtstrahls,
Φ_2	Winkel des gebrochenen Lichtstrahls
ω	Kreisfrequenz

Formelverzeichnis

Nr.	Abkürzung	Chemische Struktur
	But	 1,4-Butandiol
-	CHDM	 1,4-Cyclohexandimethanol
-	Dec	 1,10-Decandiol
-	Eth	 1,2-Ethandiol
-	Hex	 1,6-Hexandiol
-	NPG	 Neopentylglycol
-	Oct	 1,8-Octandiol
	Prop	 1,3-Propandiol

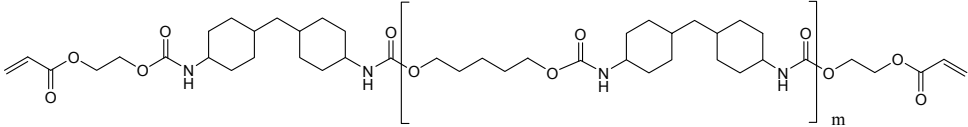
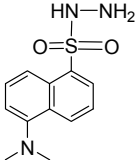
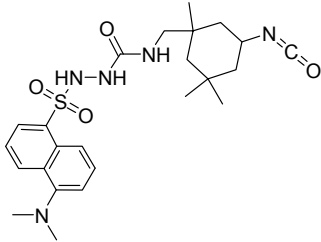
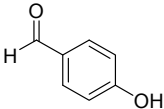
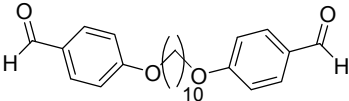
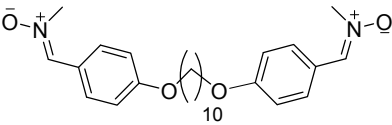
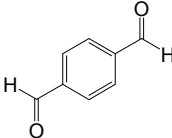
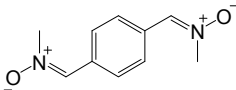
Formelverzeichnis

Nr.	Abkürzung	Chemische Struktur
-	TCD-A	 4,8-Bis-(hydroxymethyl)-tricyclo-[5.2.0(2.6)]-decan
1	UP1	
2	VEU	
3	UA_NPG	
4	UA_CHDM	
5	UA_TCD-A	
6	UA_Hex	
7	UA_Hex1	
8	UA_Hex2	
9	UA_Hex3	

Formelverzeichnis

Nr.	Abkürzung	Chemische Struktur
10	UA_Eth	
11	UA_Prop	
12	UA_But	
13	UA_Pent	
14	UA_Hex4	
15	UA_Oct	
16	UA_Dec	
17	UA_MDI_Pent-arom	

Formelverzeichnis

Nr.	Abkürzung	Chemische Struktur
18	UA_Pent-MDI-aliph.	
19	Dansylhydrazin	
20	markiertes Isocyanat(IPDI)	
21	-	
22	-	
23	-	
24	DN10	
25	-	
26	DN0	

Formelverzeichnis

Nr.	Abkürzung	Chemische Struktur
27	-	
28	-	
29	HEBA	
30	-	
31	UN1	
32	MSA	
33	UP2	

1 Einleitung

Als 3.000 vor Christus Geburt die Ägypter ihre Hieroglyphen-Schrift entwickelten, waren die Chinesen und Japaner bereits in der Lage, aus dem Saft des Rhus-Baums Lack herzustellen. Die asiatischen Lackmeister konnten den schwarzen oder roten Lack äußerst kunstvoll und in bis zu 30 hauchdünnen und hochglänzenden Schichten auf Kunstgegenstände auftragen.

Lackherstellung und Lackieren lagen bis in die Neuzeit in einer Hand – in der Hand des Künstlers. Der Lackierprozess war weniger durch Instrumente als vielmehr durch das Wissen um die richtige Handhabung des Materials geprägt.

Ob Fahrrad, Pferdeomnibus, oder Lokomotive, ob Werkstor, Wohnblock oder Gartenzaun, ob Küchentisch, Nähmaschine oder Spielzeug, alles musste im Zuge der industriellen Revolution mit einer Farbschicht vor Wetter und Abnutzung geschützt und ansehnlich gemacht werden.

Noch beruhte die Produktion von Lacken überwiegend auf der persönlichen Erfahrung des Siedemeisters. Das einzige Handwerkszeug für die Applikation war nach wie vor der Pinsel. Als Henry Ford aber das Automobil am Fließband fertigen ließ, endete 1913 das Zeitalter der Manufaktur.

Das Fließband veränderte den gesamten Fertigungsablauf. Schnellere und einfachere Methoden mussten gefunden werden. Die Spritzpistole, die der amerikanische Arzt Allen De Vilbiss 1890 eigentlich zur Zerstäubung von Medikamenten erfand, diente zur schnelleren Auftragung von Lackschichten.

Jedoch verstopften die gebräuchlichen Naturharzlacke die Düse der Pistole. Erst 1920 mit der Entwicklung des Bindemittels Nitrozellulose war der ideale Partner für die Spritzpistole gefunden. Mit der fortschreitenden Industrialisierung beschleunigten sich die technischen Innovationen. In den folgenden Jahrzehnten wurden immer mehr Naturprodukte durch Kunstharzlacke ersetzt.

Lacke schützen, verschönern und erregen Aufmerksamkeit. Lack besteht noch nach Jahrtausenden zumeist aus den gleichen Grundelementen wie früher: nämlich aus Bindemitteln, Lösemitteln, Farbmitteln sowie Hilfsstoffen.¹

Die Pulverlackierung ist ein noch recht junges Lackierungsverfahren. Erste Anwendungen werden schon Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts gefunden. Nach anfänglich zögerlichen Wachstumsraten bis 1980 verzeichnet die Pulverlack-Technologie bis Anfang der 90er Jahre überdurchschnittliche Zuwachsraten. Im Jahr 2006 wurden weltweit über 1,18 Mio. Tonnen Pulverlacke hergestellt und verarbeitet, mit einem Marktwachstum von ca. 7-8 %. Im Jahre 2009 wird das Produktionsvolumen auf 1,39 Mio. Tonnen geschätzt, mit einem

Einleitung

Gesamtwert von 5,2 Mrd. Euro (Abb. 1). Die wichtigsten Produzenten und Anwender sind Italien, Deutschland, USA und mittlerweile auch China².

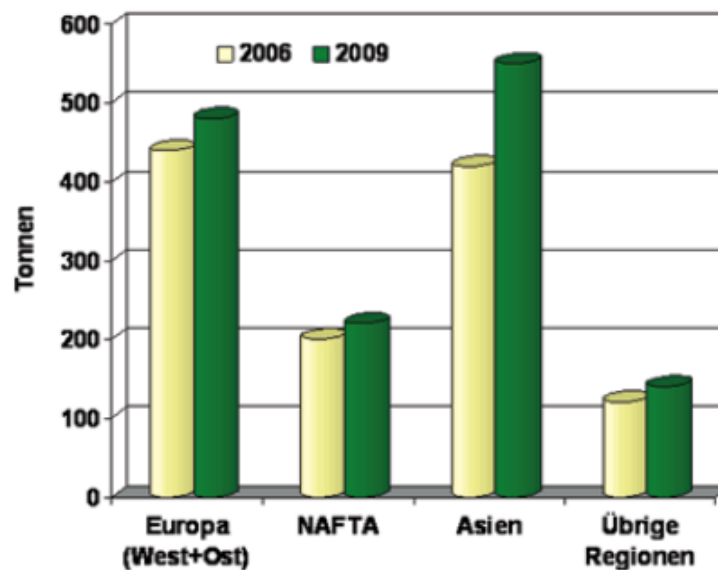


Abbildung 1: Der Pulverlackmarkt im Jahre 2006 und 2009³

In Deutschland werden vor allem sehr hochqualitative Pulverlacke hergestellt, deren Produktionsvolumen 2006 etwa 65000 Tonnen betrugen. Der Gesamtumsatz belief sich dabei auf 270 Mio. Euro. Die Nachfrage nach Pulverlacken in der EU wird in den kommenden Jahren weiterhin steigen. Für das Jahr 2009 wird eine Pulverlack-Nachfrage von 400000 Tonnen prognostiziert, was einem Wert von 1500 Mio. Euro entspricht.²

Seit Oktober 2007 dürfen nach der Richtlinie für Volatile Organic Compounds (VOC, flüchtige organische Verbindungen) lösemittelhaltige Lacke, die einen hohen Prozentsatz von VOCs enthalten, nur noch eingeschränkt verwendet werden. Für das Jahr 2010 sind weitergehende Regulierungen für die Handhabung der VOCs geplant. Die gesetzlichen Vorlagen zur Emissionsbegrenzung stellen weltweit die treibende Kraft für die Entwicklung umweltgerechter Lackierungstechniken dar. Hierbei gilt es, neue Konzepte zu erforschen, weiterzuentwickeln und technologisch umzusetzen, um so die Emissionsbelastungen in Luft, Wasser und Boden und somit das Gefährdungspotenzial der eingesetzten bzw. frei werdenden Rohstoffe, deren Verbrauch und den Energiebedarf zu minimieren. Im Rahmen einer ganzheitlichen Bilanzierung kommen derzeit zur Lösung dieser Problematik High Solid-, Wasser- und Pulverlacke, sowie photochemisch härtende Beschichtungsstoffe zum Einsatz.

Pulverlacke besitzen gegenüber konventionellen Lacksystemen ökologische Vorteile. Sie werden lösemittel- und damit emissionsfrei aufgebracht. Overspray (Lackpartikel, die nicht auf

dem zu lackierenden Substrat auftreten) wird zurück gewonnen und wieder verwendet. Damit lassen sich nahezu 100 % der Pulverlacksubstanz ausnutzen.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Pulverlacke sind Haushaltsgeräte, wie sog. „weiße Ware“, worunter man z.B. Kühl-, Gefrierschränke, Wasch-, Spülmaschinen, usw. versteht. Aber auch Computergehäuse, Satellitenantennen, Lampengehäuse, sowie Metallmöbel, wie z.B. Regale sind oft pulverlackiert. Weitere wichtige Anwendungsbereiche sind Fassadenelemente, vor allem aus Aluminium im Baugewerbe, Garagentore, und viele Autoanbauteile und Maschinengehäuse.²

1.1 Herstellung von Pulverlacken

Die allesamt festen Lackrohstoffe wie Bindemittel, Härter, Pigmente, Füllstoffe und Additive werden gemischt und in einem Extruder bei 100-120 °C in hochviskosem Zustand zu einer homogenen Masse verarbeitet. Anschließend wird die homogene Masse abgekühlt und in sog. Stift- bzw. Sietermühlen gemahlen. Die mittlere Korngröße von Pulverlacken liegt bei 40-50 Mikrometern.

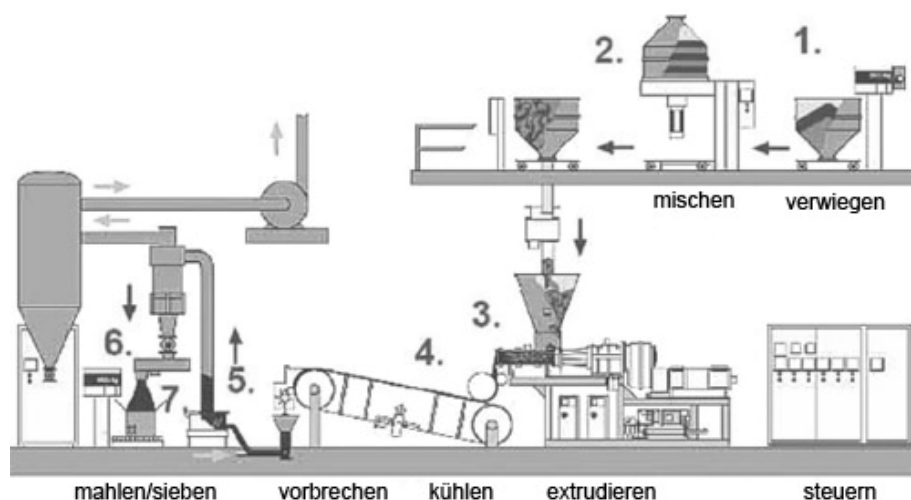


Abbildung 2: Konventionelle Pulverlackherstellung.²

Die so gefertigten Pulverlacke werden vor der eigentlichen Pulvera Auftrag durch die Zufuhr von Luft fluidisiert und in diesem liquidähnlichen Zustand zur Spritzpistole befördert. Dort wird das Pulver an einer Elektrode mittels Hochspannung geladen und scheidet sich so an dem besprühten Objekt ab. Für die durch Vernetzung erfolgende Härtung steht ein breites Spektrum an chemischen Reaktionen zur Verfügung.⁴

1.2 Charakterisierung der pulverlackierten Oberflächen

1.2.1 Bestimmung von Oberflächenglanz

Die Glanzmessung erfolgt mit Reflektometern, deren Aufbau genormt ist.⁵ Der für einen Einstrahlungswinkel (20° , 60° , 85°) eingerichtete Messkopf wird auf die Materialoberfläche aufgesetzt und der Glanzwert an der Skala der Glanzmessgeräte abgelesen. Die Kalibrierung des Messkopfes und die Ermittlung einer statistisch erforderlichen Datenmenge sind notwendig. Der Messwinkel wird durch den Glanz des Prüfkörpers vorbestimmt. Der gemessene Glanzwert wird in Glanzeinheiten (GE) von 0-180 wiedergegeben, die Messgenauigkeit ist kleiner 1 GE im Bereich von 0-100 GE. Die so ermittelten Messwerte unter einem festgelegten Einstrahlungswinkel stellen Vergleichszahlen dar, die mit dem Glanz der Oberfläche im Verhältnis stehen.

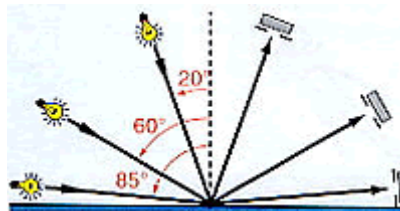


Abbildung 3: Glanzmessung unter verschiedenen Einfallswinkel.

1.2.2 Laseroptische Oberflächentastung

Das menschliche Auge erkennt Strukturen in der Größenordnung von 0,1 mm bis 10 mm. Das Auflösungsvermögen jedoch gering, um die Höhenunterschiede, wie sie bei Beschichtungen vorliegen ($1 - 2 \mu\text{m}$), wahrnehmen zu können.

Um den visuellen Eindruck bei der optischen Beurteilung von Oberflächenstrukturen zu simulieren, wurde von der Fa. BYK-Gardner die so genannte „wave scan“ Messung entwickelt.⁶ Das Messprinzip basiert auf der Modulation des von der Probenoberfläche reflektierten Lichtes einer kleinen Laserdiode durch Oberflächenstrukturen. Das Laserlicht bestrahlt die Oberfläche unter 60° , und das reflektierte Licht wird beim Glanzwinkel (60° gegenüberliegend) detektiert. Das Meßgerät wird auf der Probe über eine definierte Strecke bewegt und misst so von Punkt zu Punkt das optische Helligkeitsprofil. Das wave-scan analysiert die Strukturen bezüglich ihrer Größe: Um das Auflösungsvermögen des Auges bei unterschiedlicher Entfernung zu berücksichtigen, wird das optische Profil durch mathematische Filterung in mehrere Anteile aufgeteilt: Durch Berechnung der statischen Größe `Varianz` werden daraus die Kennwerte Langwelligkeit (LW) und Kurzwelligkeit (SW) bestimmt. Die Langwelligkeit (Gl. 3-20 und 3-21)-

Einleitung

berücksichtigt Strukturgrößen von 0,6 – 10 mm und entspricht einer Oberflächenstruktur, die ein Beobachter bei einem Objektabstand von 2,5 m wahrnehmen würde. Deutlich erkennbare Strukturen führen zu hohen LW-Werten.⁷

$$LW = 67 \times \log\left(\frac{a_v}{20} + 1\right) \quad (\text{Gl. 1-1})$$

$$a_v = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)\bar{x}^2} \times 1000 \quad (\text{Gl. 1-2})$$

Die Kurzwelligkeit errechnet sich in analoger Weise aus der normierten Varianz a_v des kurzwelligen Signals der optischen Strukturgrößen von 0,1 mm bis 0,6 mm. Dieser Wert korreliert mit den Oberflächenstrukturen, die das menschliche Auge bei einem Objektabstand von 0,5 m erkennt.

Das Erscheinungsbild wird auch von Strukturen kleiner als 0,1 mm Wellenlänge beeinflusst. Daher misst das wave-scan DOI mit einer CCD Kamera das diffuse Streulicht, das von diesen Feinstrukturen verursacht wird. Diese Messgröße wird als „Dullness“ oder „Mattigkeit“ bezeichnet. In Abb. 4 ist das Prinzip der Wellenbereichszerlegung schematisch dargestellt.

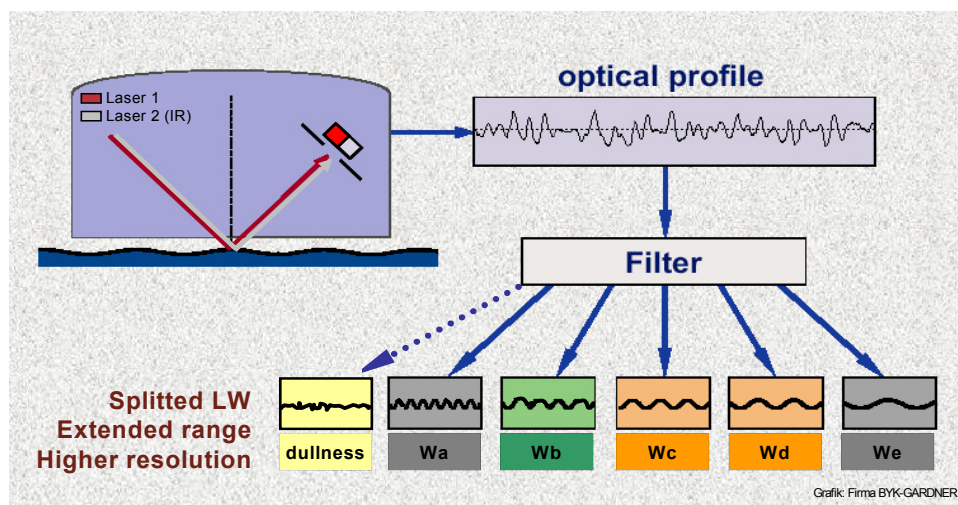


Abbildung 4: Funktionsweise der Wellenbereichszerlegung bei wave-scan DUAL Messungen

Zusätzlich zur Messgeometrie des wave-scan DOI besitzt wave - scan DUAL einen zusätzlichen IR-Laser, wobei bei jeder Messung das Messgerät zwei komplette Datensätze kreiert. Die Werte Dullness und Wa bis We werden im sogenannten „Struktur Spektrum“ aufgetragen. Dies ermöglicht eine differenzierende Bewertung der Welligkeit und des Einflusses von Material und Verarbeitungsbedingungen. Die Messskala läuft von 0 bis 100, niedrige Kennwerte in den Bereichen Wa bis We entsprechen einem glatten Verlauf. Die höheren Kennwerte.

1.3 Filmbildungsprozess bei den konventionellen Pulverlacken

Der nächste Schritt bei den so applizierten Pulverlacken ist die Filmbildung, die maßgebend für die Qualität einer Beschichtung ist.^{8, 9} Die Filmbildung von Pulverlacken unterscheidet sich fundamental von der lösemittelhaltiger Lacke, da sie in Form fester, kleiner Partikel auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden und bei erhöhter Temperatur aufgeschmolzen werden. Die Schmelze muss das Substrat vollständig und gleichmäßig benetzen, um einen glatten Film zu erzeugen.^{10,11} Der Filmbildungsprozess reaktiver Pulverlacksysteme stellt einen äußerst komplexen Vorgang dar. Zur Vereinfachung kann dieser in seine Einzelprozesse Sintern, Schmelzen, Spreiten, Verlaufen und Vernetzen aufgeteilt werden.¹² Diese Prozesse laufen allerdings nicht isoliert voneinander ab, sondern teilweise synchron, wie in Abbildung 5 schematisch dargestellt wird.

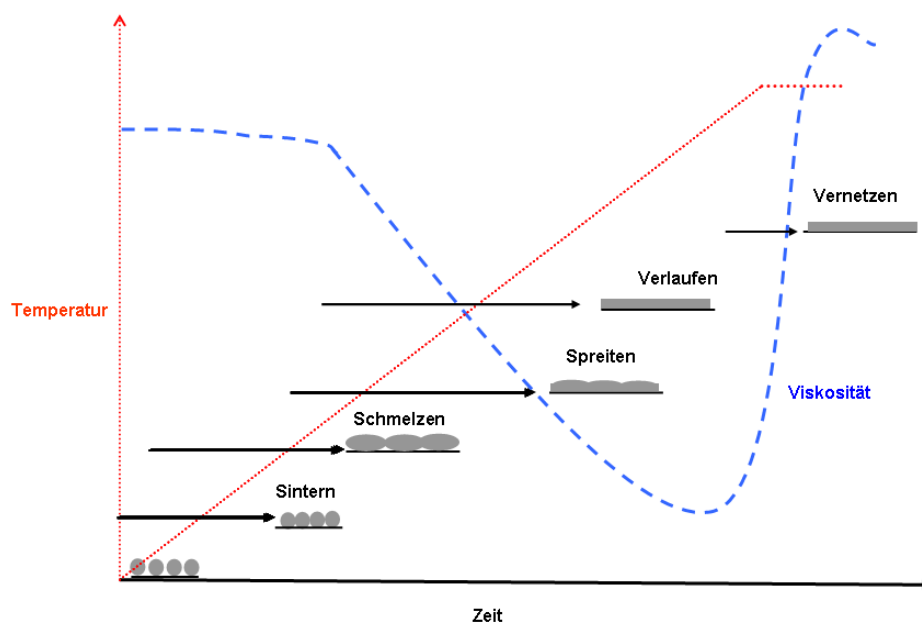


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Filmbildungsprozesses eines Pulverlacksystems.

Durch die Zufuhr von Wärme wachsen die Pulverpartikel zusammen, infolge der veränderten freien Energie des Systems. Der Zeitraum, der für das Sintern einzelner Partikel benötigt wird, kann nach der Beziehung von V.G. Nix und J.S. Dodge (Gl. 1-3) berechnet werden.¹³

$$t = f\left(\frac{\eta R_c}{\sigma}\right) \quad (\text{Gl. 1-3})$$

Einleitung

Durch die Frenkel-Gleichung (Gl. 1-2) kann die Kinetik des Sinterns besser beschrieben werden.¹⁴ Dieser Ansatz gilt für Fließvorgänge unter der Voraussetzung, dass kugelförmige Teilchen mit dem Radius R vorliegen, und dass die Berührungsflächen zwischen den Teilchen punktförmig sind.

$$\left(\frac{X}{R}\right)^2 = A(T)t = \frac{3\sigma t}{2\eta R} \quad (\text{Gl. 1-4})$$

$A(T)$ ist eine Funktion, deren Form im Wesentlichen von den Materialkenngrößen Oberflächenspannung σ und Viskosität η , der Temperatur T und der Teilchengometrie abhängt und das Zusammenwachsen der Teilchen beschreibt. Die Größe X stellt den Radius des Kontakthalses (Berührungsfläche zwischen zwei Partikeln) dar. Unberücksichtigt bleiben hierbei die Relaxationserscheinungen, die zu veränderten viskoelastischen Eigenschaften führen.

Wegen des geringen Partikeldurchmessers ($< 100 \mu\text{m}$) können die erzeugten Partikelladungen, und damit auftretenden Feld- und Bildkräfte, hinsichtlich des Sinterverhaltens vernachlässigt werden.^{15, 16}

Bei weiterer Temperaturerhöhung schmelzen die Pulverteilchen auf. Die Schmelzviskosität (Nullviskosität) ist dabei nach Berry¹⁷ unmittelbar vom Gewichtsmittel M_w des jeweiligen Harzes abhängig (Gl. 1-5).

$$\eta_0 = KM_w^\alpha \quad (\text{Gl. -1.5})$$

mit

$$\begin{array}{ll} 1 < \alpha < 2,5 & \text{für: } M_w < M_{w,c}, \\ \alpha = 3,5 & \text{für: } M_w \geq M_{w,c} \end{array}$$

Von entscheidender Bedeutung ist dabei die kritische Kettenlänge, ausgedrückt über $M_{w,c}$, die eine Verschlaufung der Ketten untereinander ermöglicht und zu einem starken Anstieg der Viskosität führt. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann durch die Beziehungen von Arrhenius, Frenkel und Eyring¹⁸ (Gl. 1-6), gültig für $T > T_g + 100^\circ \text{K}$ oder der Gleichung von Williams, Landel, Ferry¹⁹ beschrieben werden (Gl. 1-7).

$$\ln \eta = \ln \eta_\infty + \frac{\Delta E_\eta}{RT(t)} \quad (\text{Gl. 1-6})$$

$$\ln \eta = -\frac{C_1 \Delta E_\eta}{C_2 + (T(t) - T_B)} + \ln \eta_B \quad (\text{Gl. 1-7})$$

Einleitung

Parallel zum Schmelzprozess setzt der Spreitungsvorgang ein, der dann spontan abläuft, wenn der Spreitungskoeffizient S einen positiven Wert besitzt (Gl. 1-8)

$$S = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} > 0 \quad (\text{Gl. 1-8})$$

mit

γ_S = Oberflächenspannung des Substrates

γ_L = Oberflächenspannung der Polymerschmelze

γ_{SL} = Grenzflächenspannung zwischen Substrat und der Polymerschmelze

Gegeben ist das bei der Beschichtung von Substraten mit metallischer Oberfläche ($\gamma_L \approx 100\text{-}2000 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) mit einer Polymerschmelze ($\gamma_S \approx 15 - 40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Bei der Beschichtung von Kunststoffoberflächen, die im Allgemeinen eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen, kann es jedoch zu Benetzungsschwierigkeiten kommen.

Arbeiten von Gabriel ²⁰ und P. Uhlmann ²¹ zeigen, dass die Oberflächenspannung der Schmelze mit steigender Temperatur linear abnimmt.

In der sich daran anschließenden Verlaufsphase bildet sich nun aus der unregelmäßig geformten Schmelzoberfläche, mit ihren Überhöhungen und Vertiefungen, ein glatter, ebener Film. Als Wellenlänge λ wird dabei der Abstand zwischen solchen Oberflächenstörungen definiert. A_0 stellt die Anfangsüberhöhung direkt nach der Auftragung dar. Durch das Sintern und Schmelzen der Pulverpartikeln, dem anschließenden Spreiten auf dem Substrat und dem nun folgenden Vorlaufsvorgang, findet eine Glättung der Oberfläche statt. Nach der Verlaufszeit t wird deshalb eine geringere Überhöhung A_t gefunden. Eine mathematische Beschreibung dieses Prozesses erfolgte von S.E. Orchard ²², T.C. Patton ²³ und J.R. Rhodes ²⁴ (Gl. 1-9).

$$\ln \frac{A_t}{A_0} = - \frac{16\pi^4 h^3 \sigma}{3\lambda^4 \eta} t \quad (\text{Gl. 1-9})$$

Dieser Ansatz gilt streng genommen nur für thermoplastische Polymere bei isothermer Temperaturführung. Bei der Aushärtung von reaktiven Pulverlacken muss berücksichtigt werden, dass weder die Viskosität, noch die Oberflächenspannung konstante Parameter darstellen. Sie sind von der Temperatur und dem Zeitintervall der thermischen Beanspruchung abhängig. Im Vergleich zu den drastischen Viskositätsänderungen, von bis zu vier Zehnerpotenzen, ist die Änderung der Oberflächenspannung von untergeordneter Bedeutung und wird deshalb als konstant angesehen. Neben diesen substanzspezifischen Parametern besitzen besonders die verfahrenstechnischen Größen, wie die mittlere Schichtdicke h und der Abstand der Oberflächenstörungen, repräsentiert durch die Wellenlänge λ , eine große Bedeutung, da sie mit der dritten bzw. vierten Potenz in die Gleichung (Gl. 1-9) eingehen.

Da gemäß der Arrhenius-Gleichung die Geschwindigkeitskonstante bei steigender Temperatur exponentiell zunimmt, gewinnt die chemische Vernetzung bei höheren Temperaturen immer mehr an Bedeutung. Durch die Vernetzung steigt die Schmelzviskosität signifikant an und beendet somit den Verlaufsvorgang. Als Ergebnis wird ein duromeres Netzwerk erhalten.

Limitiert ist die Anwendung der Pulverlacktechnologie bisher dadurch, dass der Lackierungsprozess mit Pulverlacken bei deutlich höheren Einbrenntemperaturen abläuft. So härten wetterstabile, thermisch härtende Pulverlacke in der Regel bei Temperaturen über 160 °C aus. Bei diesen Temperaturen können wärmelabile Substrate wie Holz und Kunststoffe, aber auch metallische Legierungen mit speziellen Eigenschaften, nicht beschichtet werden.^{25, 26} Ein Lösung für diese Substratklassen bietet die photochemisch initiierte Vernetzung, die im folgenden Kapitel vorgestellt und eingehender behandelt wird.

1.4 UV härtende Pulverlacke

Die UV-Pulverlacktechnologie ist eine neue Entwicklung, in der die Pulverlacke bei niedrigen Temperaturen unter UV-Bestrahlung gehärtet werden, wodurch weitere Anwendungsgebiete für die Pulverlackierung zugänglich werden. Das Verfahren ermöglicht eine unkomplizierte Oberflächenbeschichtung von thermisch empfindlichen Produkten, wie z.B. Holzoberflächen, mitteldichten Faserplatten (MDF), Kunststoffoberflächen oder Papier.

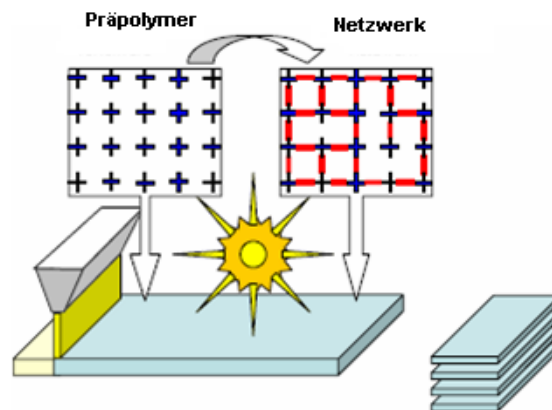


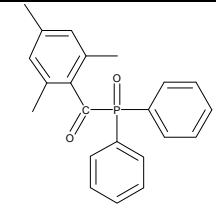
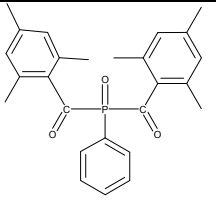
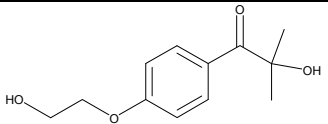
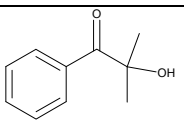
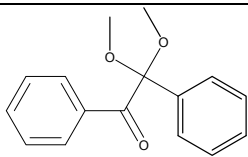
Abbildung 6: Prinzip der Härtung von Pulverlacken mittels UV-photochemisch induzierter Polymerisation.

Der Filmbildungsprozess (Schmelzen, Spreiten, Benetzen) und die eigentliche Vernetzung (UV-photochemisch induzierte Polymerisation) lassen sich dadurch verfahrenstechnisch voneinander trennen. Das Aufschmelzen der Pulverpartikel kann zum einen durch konventionelle Wärmezufuhr von außen als auch durch die Bestrahlung mit Licht im IR-Bereich erfolgen. Nach der Koaleszenz der Pulverpartikel und der anschließenden Bildung des

Einleitung

gleichmäßigen Films wird die zu Filmhärtung führende Polymerisation durch die Einwirkung von UV-Strahlung gestartet. Die Härtingsreaktion stellt meist eine radikalische Polymerisation von ungesättigten Polymeren dar, gestartet durch einen im Substrat enthaltenen UV-Photoinitiator (Tab. 1).

Tabelle 1: Beispiele für industriell wichtige Photoinitiatoren.

Triarylphosphinoxid (Lucirin , BASF)	
Bisacrylphosphinoxid (Irgacure 819 , Ciba S C)	
4-(2-hydroxyethoxy)phenyl- (2-hydroxy-2-propyl)keton (Irgacure 2959 , Ciba S C)	
α -Hydroxyphenylketon (Darocur 1173 , Ciba S C)	
2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon (Irgacure 651 , Ciba S C)	

Die UV-Strahlung liegt im Spektrum der elektromagnetischen Strahlung im Bereich kleiner Wellenlänge. Es wird zu längeren Wellenlängen vom sichtbaren Licht und zu kleineren Wellenlängen von der Röntgenstrahlung begrenzt. Die UV-Strahlung kann in drei Bereiche eingeteilt werden.

UVC: 100-280 nm

UVB: 280-315 nm

UVA: 315-380 nm

Die bei der Aushärtung der Pulverlacke verwendete UV-Strahlenquelle stellt eine Quecksilber-Halogen-Lampe dar, die aus einem Quarzrohr besteht und mit Quecksilber gefüllt ist. Die UV-Strahlung entsteht infolge der elektromagnetischen Anregung des Quecksilbers im Quarzrohr.

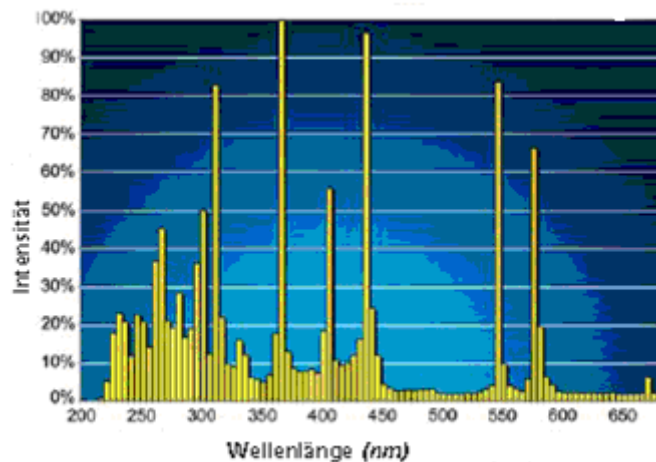


Abbildung 7: Quecksilber-Spektrum (Standard UV-Lampe, signifikante Emissionen im UVC-Bereich)

In Abbildung 7 sieht man das Emissionsspektrum einer Standard-Quecksilberlampe, die in ca. 80 % der Anwendungen zum Einsatz kommt. Diese UV-Lampe zeigt eine starke Emission im UVC-Bereich, unterhalb von 250 nm. Durch die Dotierung mit Gallium und Indium wird das Lampenspektrum um intensive Kennlinien im Bereich von 400 nm bis 450 nm ergänzt. Diese Lampen emittieren überwiegend im langwelligen, sichtbaren Bereich und werden daher meist zur Härtung von pigmentierten Holzlacken verwendet.

1.4.1 UV härtende Pulverlack-Bindemittel-Systeme

Bindemittel sind organische, vorwiegend polymere Verbindungen, die in Beschichtungsstoffen für die Filmbildung verantwortlich sind. Entscheidend für die Bindemittel chemisch härtender Systeme ist ihre Reaktionsfähigkeit, d.h. die Anzahl reaktiver Gruppierungen im Molekül, die sie zu Polyreaktionen befähigt.

In die photochemisch initiierte Vernetzung sind vorwiegend polymere Verbindungen beteiligt, die eine ungesättigte funktionelle Gruppe tragen. Im Bereich der UV-härtbaren Bindemittelsysteme wurden in der Literatur bisher folgende Beispiele beschrieben:

- Kombination eines ungesättigten Polyesters mit einem kristallinen Co-Reaktanden, eines auf Vinylethern basierenden Vernetzers,²⁷
- Methacrylat -funktionalisierte Polyester mit oder ohne kristallinen Komponenten,^{28, 29}
- Kombination eines ungesättigten Polyesters mit einem Urethanacrylat,³⁰
- ein kationisch härtbares Epoxidpulverlack-System,³¹
- Kombinationen eines Acrylat-funktionalisierten Polyacrylats mit einem kristallinen Urethanacrylat.³²

Einige Bindemittel werden als Zwei- oder Drei-Komponentensysteme angeboten. Einige dieser Bindemittelsysteme enthalten ein amorphes Harz und eine oder zwei kristalline Komponenten. Da die kristallinen Harze, im Gegensatz zu den amorphen, über einen relativ scharfen Schmelzpunkt verfügen, wirken sie als Reaktivverdünner, ermöglichen niedrigere Temperaturen für Schmelzen und Filmbildung und Verbessern den Verlauf des Films.³³

Die UV-photochemisch härtenden Pulverlacke zeichnen sich, wie erwähnt, gegenüber den thermisch härtenden Pulverlacken durch folgende Vorteile aus. Zum einen wird das Beschichtungsgut durch die moderaten thermischen Bedingungen kaum belastet. Zum anderen erfolgt eine Verkürzung der Härtingszeit und das Verlaufsprofil zeichnet sich durch eine überdurchschnittliche Gleichmäßigkeit aus. Zu erwähnen sind allerdings die noch zu lösenden Schwierigkeiten, die beim Vergleich mit konventionellen Pulverlacksystemen berücksichtigt werden müssen. Das Augenmerk liegt hier auf der Begrenzung der minimalen Schichtdicken und auf der Erschwerung einer Oberflächenstrukturierung oder Mattierung. In Abhängigkeit vom Einsatzfeld kann es erforderlich sein, den Glanz des Pulverlackes zu reduzieren, z.B. in der Möbelindustrie. Aufgrund der limitierten Schichtdicken bei der UV-photochemisch härtenden Pulverlacke können viele Verfahren, mit denen die konventionellen, thermisch härtenden Pulverlacke normalerweise strukturiert und modifiziert werden, z.B. mit Pigmenten, Füllstoffen oder festen Additiven, nicht bzw. nur begrenzt eingesetzt werden.

Angesichts dieser Informationen ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit, die Beschichtungen mit matten Oberflächen zu erzeugen, wobei die photochemisch vernetzbare Pulverlacke eingesetzt werden.

1.5 Beschichtungen mit reduziertem Oberflächenglanz

Für die Glanzreduktion thermisch härtender Pulverlacke gibt es eine Reihe ausgereifter Lösungen. UV-Pulverlacke gelten hingegen noch immer als schwierig zu mattieren. Die Matt- bzw. Semi-Mattpulverlacke, die im Innen- und Außenbereich angewendet werden, besitzen einen Marktanteil von etwa 40% des gesamten Pulverlackmarktes³⁴. Um diesen Markt weiterhin zu bedienen, müssen neue Methoden entwickelt werden, die bei der Anwendung der UV-Technologie einen „Matteffekt“ erzeugen.

1.5.1 Lichtreflektion an Oberflächen

Die Stärke des Glanzes einer Oberfläche hängt unmittelbar von der Rauigkeit der Oberfläche ab. Eine hochglänzende Oberfläche ist relativ glatt, wogegen eine matte Oberfläche ein starkes Rauigkeitsprofil aufweisen muss. Der Glanz entsteht durch die so genannte reguläre Reflektion des einfallenden Lichts. Bei einer glatten, einheitlichen Oberfläche, auch auf der mikroskopischen Ebene betrachtet, wird das einfallende überall im gleichen Winkel reflektiert und die Oberfläche glänzt (Abb.4a). Ist die Oberfläche aber rau, wird das Licht über eine Vielzahl kleiner Flächen in viele Richtungen gelenkt und der Glanz nimmt ab (Abb.8b). Die Oberflächen von realen Substraten sind nicht vollständig planer, sondern weisen meist eine bestimmte Rauigkeit auf. Der nahezu ideale Glanz zeigt sich z.B. bei einer hochglanzpolierten Metallplatte.

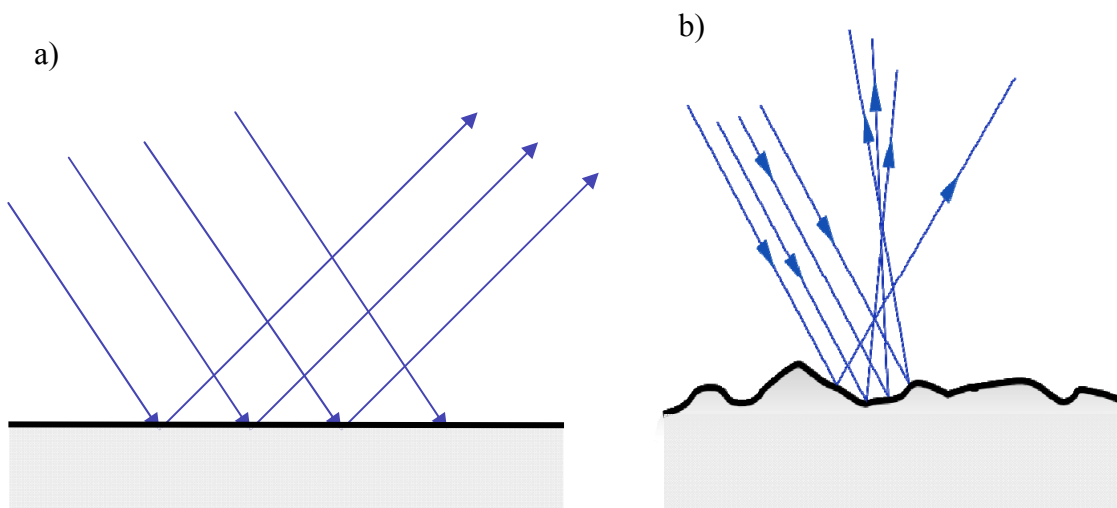


Abbildung 8: Die Reflektion an Oberflächen:

a) Glatte Oberfläche (reguläre Reflektion)

b) Raue Oberfläche (diffuse Reflektion)

Einleitung

Der Stärke des Glanzes wird neben der Reflexion auch durch die Absorption an der Oberfläche bestimmt. Eine polierte Glasscheibe glänzt weniger stark als ein geschliffener Diamant, da der Diamant durch seinen hohen Brechungsindex ein höheres Reflektionsvermögen hat. Wenn Licht von einem Medium in ein anderes tritt, so kann es zu Reflexion, Transmission und Absorption kommen³⁵. Trifft ein Lichtstrahl von einer Phase mit dem Brechungsindex n_1 auf die Grenze zu einer Phase mit dem Brechungsindex n_2 , so wird ein Teil des Lichts transmittiert und der Rest reflektiert. Der Reflexion- und Transmissionswinkel sind über das *Snelliussche Brechungsgesetz* miteinander verbunden (Gl. 1-10).

$$n_1 \cdot \sin \Phi_1 = n_2 \cdot \sin \Phi_2 \quad (\text{Gl. 1-10})$$

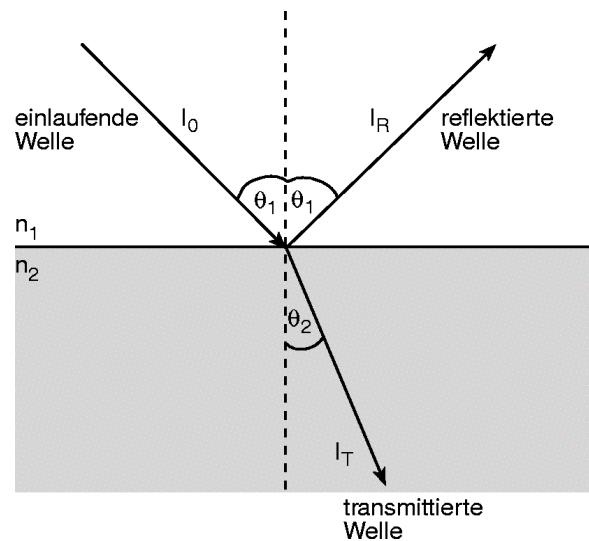


Abbildung 9: Reflexion u. Transmission einer Welle an der Grenzfläche von zwei transparenten Medien mit den Brechungsindizes n_1 bzw. n_2 .

Für die Reflexion gilt allgemein das Reflexionsgesetz „Einfallswinkel = Ausfallswinkel“. Das Reflektionsvermögen eines Mediums wird durch die Fresnelkoeffizienten^{36, 37} beschrieben:

$$r^p_{12} = \frac{n_2 \cdot \cos \Phi_1 - n_1 \cdot \cos \Phi_2}{n_2 \cdot \cos \Phi_1 + n_1 \cdot \cos \Phi_2} \quad r^s_{12} = \frac{n_1 \cdot \cos \Phi_1 - n_2 \cdot \cos \Phi_2}{n_1 \cdot \cos \Phi_1 + n_2 \cdot \cos \Phi_2} \quad (\text{Gl. 1-11})$$

Mit

r = Fresnelscher Reflexionskoeffizient,

12 = Übergang von Phase 1 nach Phase 2,

p = parallel des polarisierten Lichtstrahls

s = senkrecht zur Einfallsebene des polarisierten Lichtstrahls,

Φ_1 = Winkel des reflektierten Lichtstrahls,

Einleitung

Φ_2 = Winkel des gebrochenen Lichtstrahls

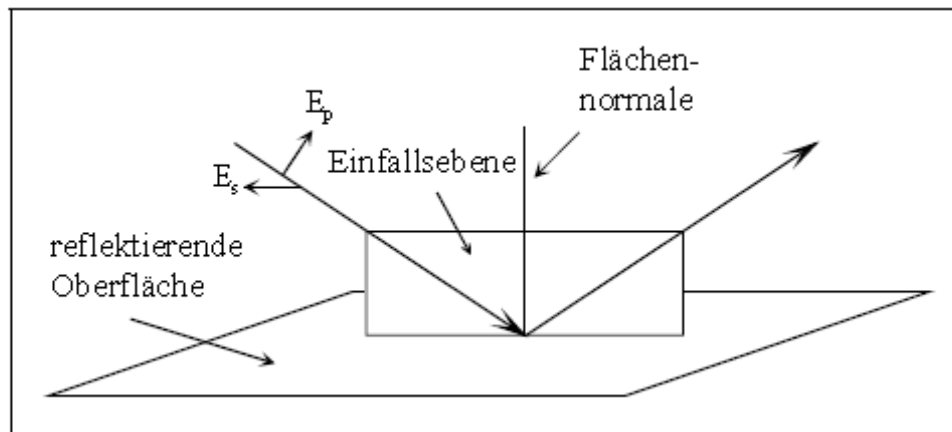


Abbildung 10: Koordinatensystem für die Reflexion eines Lichtstrahls an einer Oberfläche.

Die Reflektionsgrad errechnet sich zu:

$$R_p = |r_p|^2 \text{ und } R_s = |r_s|^2 \quad (\text{Gl. 1-12})$$

Sie sind von dem Einfallswinkel und der Polarisation abhängig (Abb. 11).^{38, 39}

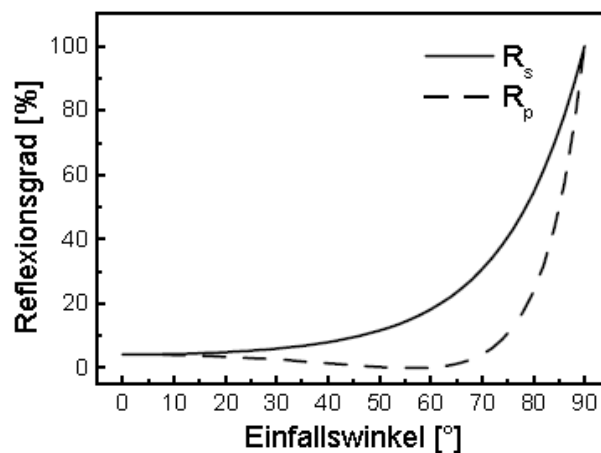


Abbildung 11: Abhängigkeit der Reflektivität von der Polarisation und vom Einfallswinkel beim Übergang von einem Medium mit $n_1=1,0$ nach $n_2 = 1,51$ (Luft/Glas).

Die Abbildung 11 macht den Zusammenspiel Lichteinfallswinkel und reflektierte bzw. Lichtintensität von einem dünnen (Luft; $n_1= 1$) ins dichte Medium (z. B Lacke; $n_2 = 1,51$) deutlich. Die Brechungsindizes von fast alle Kunststoffen liegen im Bereich zwischen 1,47 bis 1,56 so dass die Abbildung 7 auch die Reflektion an Pulverlackoberflächen nach der Wechselwirkung mit Licht widerspiegelt. Damit wird auch Erklärlich, wie die Glanzwerte sich

unterscheiden, wenn man verschiedene Einfallwinkel vergleicht. Die Glanzmessung kann unter verschiedenen Einfallwinkeln erfolgen, je nachdem welcher Einfallwinkel gewählt ist, werden unterschiedliche Glanzwerte gemessen.

Unter Betrachtung dieser Gesetzmäßigkeiten wird es allgemein verständlich, dass die Mattierung einer Oberfläche nur erfolgt, wenn erwartungsgemäss die Oberfläche eine gewisse Oberflächenrauigkeit zeigt. Alle Oberflächen, die einen höheren Brechungsindex als Luft haben, werden das Licht reflektieren und damit glänzen. Der Glanzgrad wird umso höher vorliegen, je höher der Brechungsindex des betroffenen Mediums ist.

1.5.2 Methoden zur Glanzreduktion von Pulverlacken

1.5.2.1 Glanzreduktion durch Zusatz von Pigmenten und Füllstoffen

Die Glanzreduktion der Pulverlacke wird dadurch erreicht, dass dem System entsprechende Pigmente oder Füllstoffe in den erforderlichen Konzentrationen zugegeben werden, die zu einer Verminderung des Glanzes führen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die so genannte kritische Pigment-Volumenkonzentration (KPVK), die die maximale Pigment-Volumenkonzentration (PVK) darstellt, bei der noch alle Pigmente mit Bindemittel benetzt sind. Oberhalb der KPVK ist dies nicht mehr gegeben, was zu drastisch veränderten Glanz-Eigenschaften der Beschichtung führt. Der Glanz eines pigmentierten Lackes ist darauf zurückzuführen, dass unterhalb der KPVK die Pigmente in das Bindemittel eingebunden sind und dadurch keinen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften des entstehenden Lackes nehmen. Der Glanzverlust entsteht, wenn die PVK größer als die KPVK ist, weil dann die Pigmente teilweise frei auf der Oberfläche vorliegen, und für eine Aufrauung der Oberfläche sorgen. Die aufgeraute Oberfläche zeigt nun eine gestörte Lichtreflexion, im Vergleich zum glänzenden Lack, wodurch dieser Lackfilm seine Mattierung erhält⁴⁰. Diese Methode findet selten Anwendung, da die hohe Pigment- bzw. Füllstoffkonzentration die mechanistische Beanspruchung des Lackes nach der Härtung stark reduzieren. Darüber hinaus kann eine vermehrte Porenbildung stattfinden, die wiederum zu einer gesteigerten Wasseraufnahme und Durchlässigkeit des Lackes führen kann. Die Schichtdicke der photochemisch härtenden Pulverlacke ist aus verfahrenstechnischen Gründen begrenzt, wodurch diese Art der Mattierung für diese Systeme ungeeignet ist.

1.5.2.2 Glanzreduktion durch Zusatz von Wachsen

Bei der Mattierung durch Wachse wandern diese während der Härtung an die Oberfläche und reichern sich dort in Form kleiner Tröpfchen im μm -Maßstab an. Dadurch wird die Oberfläche des Lackes ungleichmäßig und die raue Filmoberfläche erscheint matt. Verschiedene Typen von Wachsen können der Pulverlackformulierung beigemischt werden, die meistens in Kolloidmühlen zu feinen Pulvern verarbeitet worden sind.

Häufig werden auch Wachse zugesetzt, die aus Polypropylen-, Polyethylenpulver oder auch aus einer Kombination von beiden bestehen^{41, 43}. Als nicht schmelzendes Pulverlackadditiv wird meist Teflonpulver (PTFE) verwendet, überwiegend in Kombination mit Wachsen⁴⁴. Auch Kieselgele finden als nicht schmelzendes Additiv Anwendung in der Mattierung von Pulverlacken. Der Vorteil der nicht schmelzenden Additive liegt in der definierten Partikelgröße und -gestalt, die sich während des Schmelzprozesse nicht ändert. Der Mattierungs-Mechanismus dieser Additive entspricht dem der Wachse,^{45, 46, 47}.

1.5.2.3 Glanzreduktion durch trockene Mischung von Pulverlacken (Dry Blend)

Das Verfahren beruht auf der Vermischung von zwei getrennt hergestellten Pulverlacken in trockener Form. Die ersten Beispiele für die Anwendung dieser Methode wurde in den Patenten von Wagemakers⁴⁸ Lackfabriken und Shell⁴⁹ veröffentlicht. Die Glanzreduktion wird durch die Mischung zweier Epoxid-Dicyanamid (DICY)-Pulverlacke unterschiedlicher Reaktivität erzeugt. Die beiden Pulverlacke werden im festen Zustand im Verhältnis 1:1 vermengt. Beide Epoxid-DICY-Pulverlacke haben dieselbe Formulierung, außer dass dem einen zusätzlich ein tertiäres Amin als Katalysator zugegeben wurde. Die Gelzeit beider Pulverlacke ist abhängig von der Temperatur und beträgt im Fall des unkatalysierten Pulverlackes zwischen 6 min. bis 30 min und in dem des katalysatorhaltigen Pulverlackes zwischen 1 min. bis 6 min. Die resultierende Mattierung beruht auf dem Reaktivitäts-unterschied beider Pulverlacke.

Eine andere Methode, die zur Glanzreduktion von Pulverlacken sehr oft praktiziert wird, ist die trockene Mischung von Pulverlacken, die miteinander unverträglich sind. Die trockene Mischung (Dry Blend) von zwei Pulverlacken mit unterschiedlicher chemischer Struktur und unterschiedlicher Schmelzviskosität bzw. Oberflächenspannung, kann bedingt durch die Unverträglichkeit einen „Matteffekt“ erzeugen. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind die Mischungen von Hybrid- mit Polyester / TGIC- Pulverlack, Hybrid- mit Epoxidpulverlack oder Polyurethan- mit Polyester / TGIC Pulverlack⁵⁰. Diese Methode ist eine der wenigen, die auch zur Mattierung von UV-härtbaren Pulverlacken eingesetzt wird.

1.5.2.4 Glanzreduktion nach dem „Dual Cure Prinzip“ (Doppelhärtung)

Eine gängige Methode zur Formulierung von matten Pulverlacken besteht in der gemeinsamen Extrusion ("one-shot-Verfahren") zweier Pulver-Bindemittel, die stark unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Der Mattierungseffekt basiert auf dem Prinzip der Doppelhärtung, welche von einem Bindemittel mit zwei unterschiedlichen Funktionalitäten, einem Bindemittel mit zwei verschiedenen Vernetzern oder auch zwei verschiedenen Bindemittel mit einem Vernetzer ausgelöst werden kann. Die Glanzreduktion ist umso höher, je größer der Geschwindigkeitsunterschied zwischen beiden Reaktionen wird.

Das älteste Beispiel für die so genannte Doppelhärtung ist das Salz, das unter dem Namen „Vestagon B 55“ und „Vestagon B 68“ als Handelsprodukte bekannt ist (Patente von Hüls 1980 und 1983)⁵¹ und zur Glanzreduktion von Epoxid- und Hybridpulverlacken eingesetzt wird. Das Salz setzt sich aus 2-Phenyl-2-imidazolin oder 2-Methyl-2-imidazolin und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure zusammen, und wirkt besonders bei Epoxidpulverlacken stark glanzreduzierend. Während der Härtung werden aus dem Salz die beiden Komponenten, das reaktivere Amidin und die weniger reaktive Polycarbonsäure freigesetzt⁵². Somit basiert hier die Mattierung auf der unterschiedlichen Reaktivität, die zu einer uneinheitlichen Filmbildung führt. Der Mechanismus der Mattierung bei diesem Vorgang ist von Schülde⁵² wie folgt beschrieben. Die im Vergleich zu den Amidingruppen im Überschuss vorliegenden, freien Epoxigruppen sorgen für eine unvollständige Vernetzung, so dass der Lack in einer flexiblen Form vorvernetzt wird. Durch den weiteren Anstieg der Temperatur reagiert nun auch die weniger reaktive Benzoltetracarbonsäure mit den restlichen Epoxidgruppen des Epoxydharzes. Da aber das Harz schon vorvernetzt ist und die Mobilität der Polymermoleküle an bestimmten Stellen dadurch eingeschränkt ist, kann durch die weitere Vernetzung keine einheitliche Verschrumpfung des Harzes stattfinden, so dass sich in der Filmoberfläche Bereiche mit unterschiedlichem Profil ausbilden, was zur Mattierung führt. Diese Theorie lässt sich auch bestätigen, in dem man den Salzgehalt im Epoxidpulverlack soweit erhöht, dass alle Epoxidgruppen bereits bei niedrigen Temperaturen mit dem Amidin vollständig reagieren, so dass keine reaktive Epoxidgruppen mehr vorhanden sind, die mit den Carboxylgruppen weiter reagieren können. Hierbei erzeugte Oberflächen sind glatt und bedingt durch die reguläre Reflexion der Oberfläche hochglänzend. Von der Anwendung bei Epoxid- oder Epoxid-/Hybridpulverlacken sind mittlerweile sehr viele Mattierungsmittel auf dem Markt erhältlich. In allen wird der Mattierungseffekt dadurch erzeugt, dass zwei unterschiedliche Reaktionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit parallel bzw. nacheinander ablaufen.

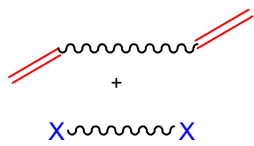
1.6 Glanzreduktion von UV härtenden Pulverlacken

Für die Glanzreduktion von thermisch härtenden Pulverlacken gibt es eine große Anzahl von ausgereiften Lösungen. Dagegen gelten UV-photochemisch härtende Pulverlacke als schwierig zu mattieren. Der Einsatz von Wachsen oder Füllstoffen, wie z.B. Talk zur Mattierung wurden bereits durchgeführt, die zum Teil einen Reduzierung der Glanzwerte erreichen.^{53, 54}

Das „Dry Blend“ – Verfahren ist eine oft angewandte Methode für die Glanzreduktion von UV-photochemisch härtenden Lacken, die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit detailliert beschrieben und durchgeführt wird. Hierbei werden trockene Mischungen von nicht mischbaren Pulverlacken appliziert und gehärtet.

Besonders interessant ist die Glanzreduktion von UV-photochemisch härtenden Pulverlacken durch das so genannte „Dual Cure“- Prinzip. Beschichtungsmittel, die durch zwei unabhängige Prozesse aushärten, werden allgemein als Dual-Cure-Systeme bezeichnet. Üblicherweise besitzen die enthaltenen Bindemittelkomponenten dabei unterschiedliche funktionelle Gruppen, die sich unter geeigneten Bedingungen in der Regel unabhängig voneinander vernetzen. Die üblichen, zum Stand der Technik entsprechenden Dual-Cure-Systeme besitzen strahlen- sowie thermisch härtende Gruppen. Verschiedene solcher Systeme sind in Tabelle 2 dargestellt. Es sind die Härtungsmethoden, die in der Lackchemie bereits vertreten sind und nun mit der Strahlungshärtung kombiniert werden.⁵⁵

Tabelle 2: Kombination unterschiedlicher Härtungsmechanismen von strahlungshärtenden Doppelbindungen mit thermisch reaktiven Gruppen in Dual-Cure-Systemen.⁵⁵

Strahlungshärtbare Doppelbindungen () mit thermisch reaktiven Gruppen (X)	
Zweikomponentensystem (als Mischung) 	Epoxid / (Carboxy, etc.) Polyaddition
	Isocyanat / (Alkohol) Polyaddition
Einkomponentensystem (bifunktionales Harz) 	Aminoharz Polykondensation
	Amin Michael Reaktion
	Mercaptan Michaelreaktion
	Silicon Polykondensation

Solche Pulverlacke könnten als Ein- bzw. Zweikomponenten-Systeme vorliegen. Da die UV-photochemisch härtenden Pulverlacke insbesondere dafür gedacht sind, die thermisch sensiblen Materialien, wie Holz oder Kunststoffe zu beschichten, kann nur unterhalb bestimmter

Temperaturen (bis 140 °C) gearbeitet werden. Damit fallen die Polykondensationsreaktionen aus, da diese hohe Temperaturen (~ 200°C) benötigen. Die Literatur⁵⁶ beschreibt ein Dual Cure-System, das einen Vernetzer enthält, der sowohl strahlungshärtende Doppelbindungen als auch Isocyanatgruppen enthält, die z.B. mit OH-gruppenhaltigen Bindemitteln thermisch ausgehärtet werden können. Da NCO- und OH-Gruppen bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren, kann das vorliegende Beschichtungssystem nur als zwei Komponentensystem gehandhabt werden: Bei den NCO-haltigen und NCO-reaktiven Bestandteilen müssen diese kurz vor oder beim Beschichtungsvorgang miteinander vermischt werden. Der Nachteil einer nur sehr kurzen Verarbeitungszeit dieser Systeme kann durch Blockierung der freien NCO- Gruppen beseitigt werden. Die Kombination solcher strahlen- und thermische härtenden Systeme, die blockierte Isocyanatgruppen enthalten, ist in der Literatur ⁵⁷ ebenso beschrieben. Bei den meisten blockierten Polyisocyanaten werden die enthaltenen Blockierungsmittel bei der Vernetzungsreaktion abgespalten und anschließend frei gesetzt. Dies wirkt sich einerseits negativ auf den VOC-Gehalt der Beschichtungssysteme aus, andererseits verbleibt abgespaltenes Blockierungsmittel im Lackfilm, wodurch die Eigenschaften der Beschichtung negativ beeinflusst werden. Die Abspaltung des Blockierungsmittels und dessen Abdampfen aus dem Lackfilm können darüber hinaus zur Blasenbildung im Lack führen. ⁵⁸ Für besonders niedrige Vernetzungstemperaturen im Bereich von 90 °C bis 120 °C finden neuerdings Malonsäurediethylester-blockierte Isocyanate Verwendung. ⁵⁹ Im Gegensatz zu der Blockierung mit z.B. N-heterocyclischen Verbindungen, wie Caprolactam oder Butanonoxim, wird hierbei nicht das vollständige Blockierungsmittel abgespalten, sondern es kommt beim Aushärten zu einer Umesterung am Malonsäurediethylester, unter Abspaltung von Ethanol. Nachteilig ist allerdings, dass solche Systeme aufgrund der labilen Esterbindung äußerst anfällig gegen Säureeinwirkung sind, so dass die Anwendungsmöglichkeiten dieser Produkte eingeschränkt sind.

Es hat sich gezeigt, dass Nitronen-haltige Verbindungen besonders gut geeignet sind, um abspaltfrei reagierende, lagerstabilen Dual Cure-Systeme zu erhalten. Die Substanzklasse der Nitronen ist in der Literatur seit langem bekannt und gut erforscht. Aber bisher wurde noch nicht über deren Einsatz zur Vernetzung von ungesättigten Polymeren berichtet.

1.7 Vernetzung von ungesättigten Polymeren mittels 1,3 dipolaren Cycloaddition von Polynitronen

In der Literatur werden verschiedene Reaktionen von Nitronen beschrieben. Beispielsweise ist die stereospezifische Addition an Maleinsäure- oder Fumarsäuredimethylestern bekannt.⁶⁰ Über das Zusammenspiel von Nitrongruppen und Polymeren ist in der Literatur nur wenig bekannt. Beispielsweise wurde der Einbau der Nitrone an die Seitenketten von Polyacrylaten für die Anwendung als "Waveguides" in der Literatur beschrieben.⁶¹ Durch die UV-Sensibilität der Nitrongruppen wurde der Brechungsindex des Materials bei Bestrahlung mit UV-Licht stark verändert.

Basierend auf früheren Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe, die sich mit photosensiblen Polymeren befassten, wurden Nitrone in Polymere eingebaut und deren Eigenschaften detailliert untersucht (Abb. 12).⁶²

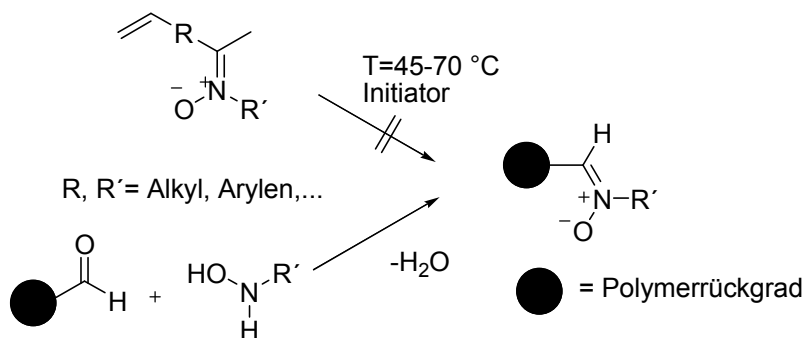


Abbildung 12: Synthese von Polynitronen über die polymeren Aldehyde.⁶²

Hierbei werden die polymeren Nitrone über eine zweistufige Reaktion hergestellt. In der ersten Stufe werden durch radikalische Polymerisation die polymeren Aldehyde synthetisiert, die dann durch Umsetzung mit *N*-Hydroxylaminen zu polymeren Nitronen umgesetzt werden. Eine direkte radikalische Polymerisation der Nitronen-haltigen, ungesättigten Verbindung zu den entsprechenden polymeren Nitronen kann aufgrund der bei höheren Temperaturen konkurrierenden 1,3 dipolare Cycloaddition der Nitrongruppen an die Doppelbindungen, nicht realisiert werden.

Untersucht wurde das Photosensibilisierbarkeits-Verhalten der Polynitrone⁶². Hierbei zyklisieren die Nitrongruppen durch die UV-Strahlung zu den dreigliedrigen Oxaziridinen (Abb. 13).

Einleitung

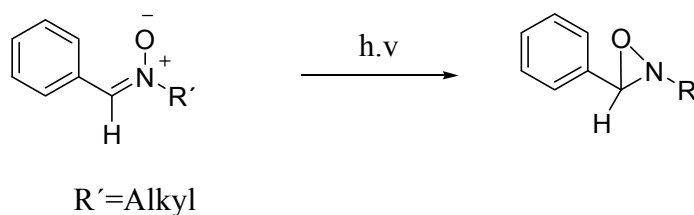


Abbildung 13: Photochemische Zyklisierung von Nitronen zu Oxaziridinen.

Darauf erfolgte auch die Herstellung von Polymeren mittels 1,3-dipolare Cycloaddition von Dinitronen an dipolarophile Dimaleinimide und deren Analyse.⁶³

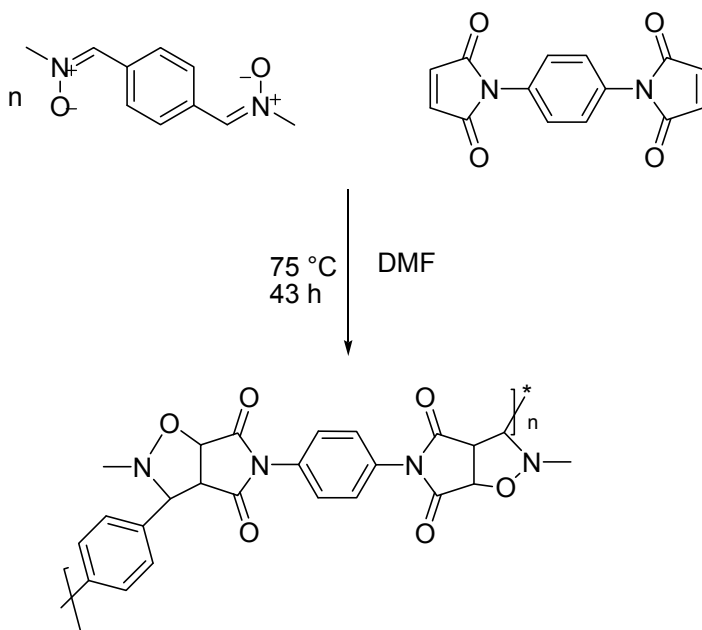


Abbildung 14: Polymere Dinitrone durch 1,3 Cycloaddition von Terephthal dinitron an das Dimaleimide.

Die in unserem Arbeitskreis gemachten Erfahrungen regten dazu an, polyfunktionelle Nitronhaltigen Verbindungen zur Vernetzung von ungesättigten Polymeren einzusetzen.

1.7.1 Synthesen von Nitronen

Die Reaktion von Aldehyden und *N*-substituierten Hydroxylaminen verläuft bereits bei Raumtemperatur meistens glatt und mit nahezu quantitativer Ausbeute zu den Nitronen.⁶⁴ Oft können die Hydrochloride der Hydroxylamine eingesetzt und die Reaktion in Ethanol, unter Zusatz von Basen wie Hydrogencarbonate oder Natriumhydroxid, durchgeführt werden.

Einleitung

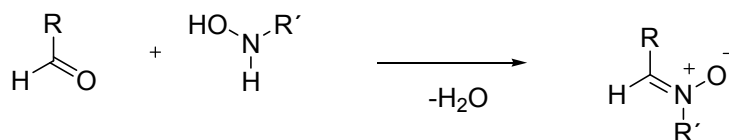


Abbildung 15: Kondensation von Aldehyden mit *N*-Hydroxylaminen zu Nitronen.

Durch die Kondensationsreaktionen von Nitrosoverbindungen mit aktivierten C-H-Gruppierungen können die aktivierten Methyl- oder Methylenkomponenten zum Nitron umgesetzt werden (Abb.16).⁶⁵ In der Reaktion wird die Nitrosoverbindung im Überschuss eingesetzt und dient gleichzeitig als Dehydrierungsmittel. Es entstehen durch die Dehydratisierung auch Nebenprodukte, weshalb Basen, wie z.B. Natriumcarbonat oder Piperidin zugesetzt werden, um den Wasserstoff an der C-H-aciden Komponente zu aktivieren.

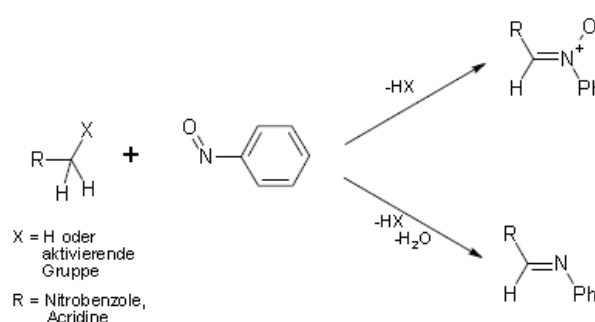


Abbildung 16: Reaktion von aktivierten Methyl(en)komponenten mit Nitrobenzol zu Nitronen.

In der Literatur wird die Synthese von Nitronen aus Oximen beschrieben,⁶⁶ in der deprotonierte Oxime unter $\text{S}_{\text{N}}2$ Bedingungen alkyliert werden, was wiederum zu einem Gemisch aus einem o-Alkyloxim und einem Nitron umgesetzt wird, wobei die Ausbeuten an Nitron oft sehr gering ist (Abb. 17).

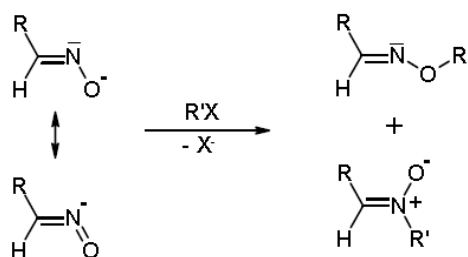


Abbildung 17: Reaktion von Oximen mit Alkylierungsmitteln zu Nitronen.

Einleitung

Die Dehydrierung von *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen führt ebenfalls zu Nitronen. Als Oxidationsmittel kommen, je nach Empfindlichkeit der Nitrone, Wasserstoffperoxid in Eisessig, tert.- Butylhydroperoxid, HgO in org. Phase, PbO₂ oder Nitrosobenzol in Frage. Die Reaktionstemperaturen liegen bei etwa 60 °C und die Ausbeuten beträgt ca. 80 % (Abb. 18).

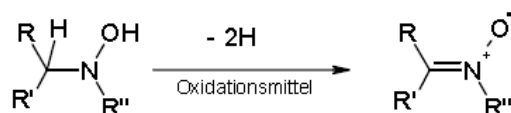


Abbildung 18: Nitrone durch Dehydrierung von *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen

1.7.2 Reaktionen von Nitronen

Die wichtigste Reaktion der Nitrone ist die von *Huisgen* et al. erforschte 1,3-dipolare Cycloaddition an geeignete Doppelbindungssysteme (Abb. 19).^{60, 67}

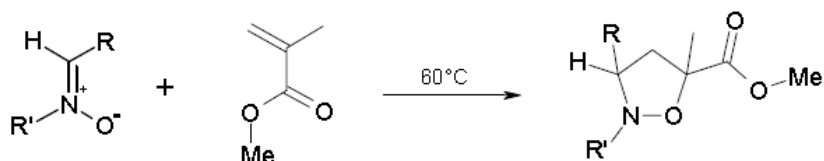


Abbildung 19: 1,3 dipolare Cycloaddition von Nitron an Mathacrylat.

Die Additionsreaktion verläuft bei etwa 60°C und in sehr guten Ausbeuten. Dabei entstehen Tetrahydro-1,2-oxazole. Die C-H-aciden Verbindungen addieren sich an die Doppelbindung von Nitronen in Form einer Aldolreaktion und die Reaktion von Nitronen mit dem Grignard-Reagenz verläuft carbonylanalog.

1.7.3 Reaktionsgeschwindigkeit der 1,3 – dipolare Cycloaddition

Der Verlauf der 1,3 – dipolare Cycloaddition wird grundsätzlich maßgeblich durch die sterischen, vor allem aber auch durch die elektronischen Eigenschaften der Reaktanden beeinflusst, während der vielfach bei anderen Reaktionen zu betrachtende Einfluß des Lösungsmittels eine eher untergeordnete Rolle spielt. Der Einfluß der Dipolarophilie auf die Reaktionsgeschwindigkeit der [3+2] Cycloaddition hängt maßgeblich von den elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Dipolarophiles ab, wie in Tabelle 3 anhand

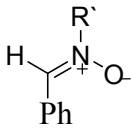
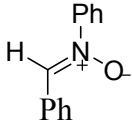
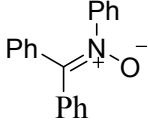
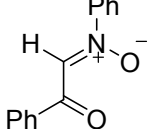
der relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung mit N-Methyl-phenylnitron eindrucksvoll dargestellt ist.⁶⁸ So reagiert Methylacrylat als elektronenarmes Alken beispielsweise 150-mal schneller als 1-Hepten. Maleinsäureanhydrid wird im Vergleich zu 1-Hepten sogar etwa 2500-mal schneller umgesetzt, während andererseits der Einfluss einer Methoxygruppe oder eines Phenylsubstituenten eher mäßig ist. Weiterhin kommt dem sterischen Einfluß oftmals eine entscheidende Rolle zu,⁶⁹ wie der Vergleich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von Methylacrylat, Methylmethacrylat und Ethyl- β,β -dimethylacrylat verdeutlicht. Entsprechend zeigen trans-1,2-disubstituierte Ethylene gegenüber dem entsprechend cis-1,2-disubstituierten eine höhere Reaktivität (Tab. 3).

Tabelle 3. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten von Dipolarophilen in (3+2) Cyclo-additionen mit N-Methyl-phenylnitron.

Dipolarophil	$K_{rel, \text{Toluol}, 120^\circ\text{C}}$
1-Hepten	1,0
Methylvinylether	2,8
Styrol	4,4
Methylmethacrylat	49
Methylacrylat	145
cis-1,2-Dibenzoylethylen	210
trans-1,2-Dibenzoylethylen	902
Maleinsäureanhydrid	2522

Entsprechend dem Dipolarophil entscheidet ebenso das verwendete Nitron über den Verlauf der Reaktion, wie von Huisgen⁷⁰ bereits im Jahre 1969 exemplarisch an Cycloadditionen mit Ethylcrotonat gezeigt wurde (Tab. 4). So verlaufen die Reaktionen mit elektronenarmen Dipolen wesentlich schneller.

Tabelle 4: Einfluß des Nitrons auf die Reaktionsgeschwindigkeit der [3+2] Cyclo-addition unter Verwendung von Ethylcrotonat.

Nitron	<i>K_{rel}</i> , Toluol, 120 °C
	1,1
	5,7
	1,1
	642

Die Phenylnitronen zeigen sehr hohe Reaktivität gegenüber den Maleat-/Fumarat- und Alkylacrylatgruppen, die auch bei den UV-photochemisch härtbaren Pulverlacksystemen im Wesentlichen die polymerisierbaren, funktionellen Gruppen der Bindemitteln darstellen (siehe auch den Abschnitt 1.3.1). Durch den Einsatz von Polynitronen in den so genannten „Dual Cure Systemen“ könnten insbesondere bei UV-photochemisch härtbaren Pulverlacksystemen spezielle Problemlösungen bezüglich der Glanzreduktion der Pulverlacke entstehen.

2 Aufgabenstellung

Aus den vorausgegangenen Ausführungen ergaben sich im Detail folgende Aufgabenstellungen für die vorliegende Arbeit.

Teil1: Glanzreduktion von UV härtenden Pulverlacken durch „DryBlend Prozess“ von ungesättigten Polyester (UP) und Urethanacrylat (UA)-Pulverlacken

- Synthese und Charakterisierung von UP-/ UA-Harzen
- Untersuchungen zur Mischbarkeit von UP-/UA-Harzen
- Herstellung von UP-/UA- Pulverlacken
- „DryBlend Prozess“ von UP-/UA-Pulverlacken
- Charakterisierung von pulverlackierten Oberflächen
- Korrelationen zwischen dem Glanz von pulverlackierten Oberflächen und verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Pulverlackbindemittel

Teil 2: Glanzreduktion von UV härtenden Pulverlacken durch „Dual-Cure Prozess“ unter Anwendung von Polynitronen

- Synthese und Charakterisierung von Polynitronen
- Kinetische Untersuchungen zur 1,3 dipolaren Cycloaddition von Polynitronen an UP Harzen
- Einsatz von Polynitronen zur Vernetzung von ungesättigten Polymeren
- Einsatz von Polynitronen in „Dual Cure – Systemen“ zur Mattierung von UP-Pulverlacken

3 Glanzreduktion durch „Dry Blend Prozess“ von UV härtenden UP-/UA-Pulverlacken

3.1 Synthese und Charakterisierung der verwendeten Materialien

3.1.1 Ungesättigte Polyester (UP) ^{71, 72, 73}

Der ungesättigte Polyester (**1**), der bei der Herstellung von ungesättigten Polyesterpulverlacken verwendet wird, ist ein Handelsprodukt Namens Uracross® P 3125 von der Firma DSM, zur Verfügung gestellt von der von Firma Dupont.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass es sich hierbei um das Kondensationsprodukt aus Maleinsäureanhydrid mit Terephthalsäure und Neopentylglycol (NPG) handelt. Gemäß der Integration des ¹H-NMR Spektrums aus Abbildung 20 beträgt das molare Verhältnis von Maleat zu Terephthalat etwa 1:4, während das Diol NPG im leichten Überschuss vorliegt, im Vergleich zur Säurekomponente.

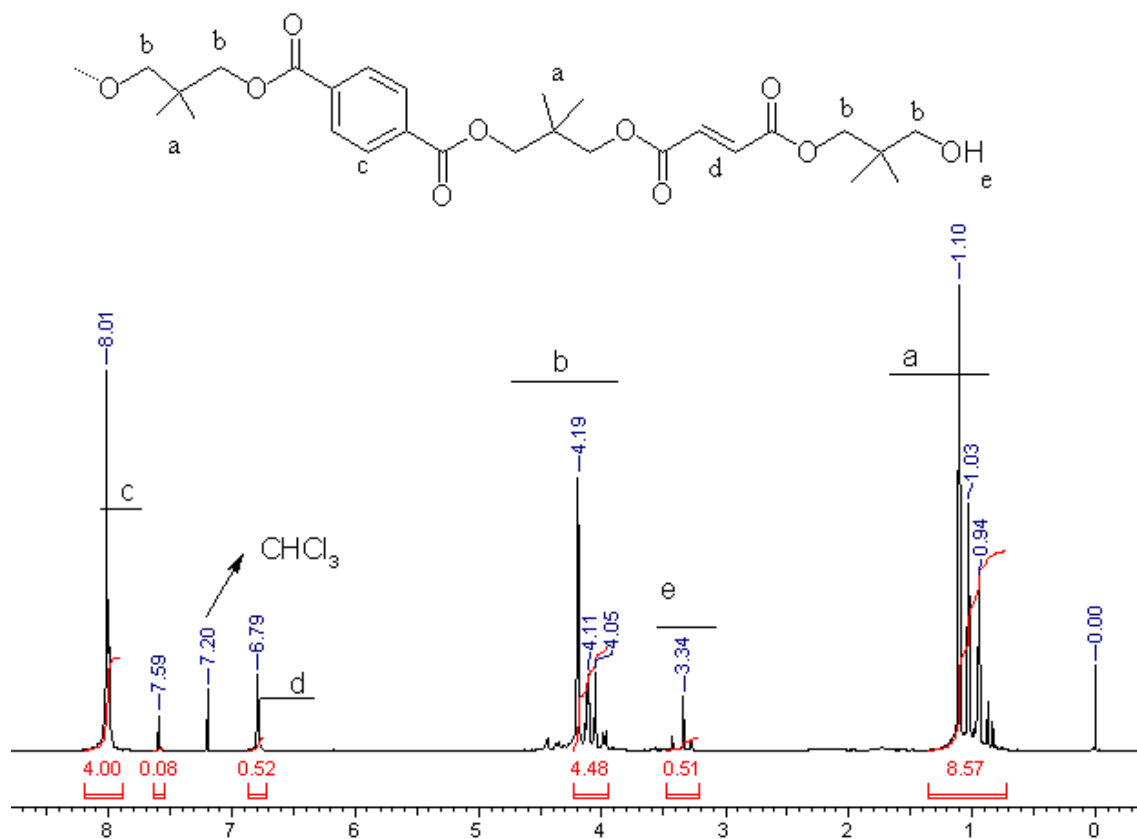
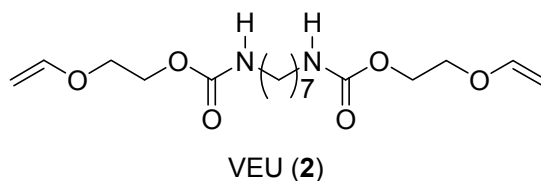


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektrum von UP1 (**1**, Uracross® P 3125)

Dem aufgenommenen Maldi-TOF Spektrum kann ebenfalls entnommen werden, dass der ungesättigte Polyester hydroxyterminiert vorliegt. Die bestimmte Iodzahl liegt unter 5 mg KOH

pro Gramm Polymer, was wiederum auf die OH-Endgruppen hinweist. Die Verbindung UP1 (**1**) zeigt im Maldi-TOF Spektrum eine Molekulargewichtsverteilung von 1000 - 2500 m/z. Die Glasübergangstemperatur der Verbindung UP1 (**1**) liegt laut DSC-Analyse bei ca. 50 °C.

Der kristalline Vinyletherurethan-Monomer (VEU, **2**) wurde als Co-Monomer für die UP1-Harz (**1**) verwendet. Es handelt sich hierbei um das Handelsprodukt (Uracross® P 3307) der Firma DSM, das auch als Reaktivverdünner für UP-Harz (UP1 (**1**)) dient. Die Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur des VEU's (**2**) lieferten die folgende Struktur.



Das VEU (**2**) zeigt eine Schmelztemperatur von etwa 100 °C und eine Molekulargewicht von 358 m/z laut Massenspektrum. Die vorschlagende Struktur wurde aus den aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ermittelt.

3.1.2 Urethanacrylate (UA)

Acrylierte Urethane entstehen prinzipiell durch Umsetzung von Isocyanaten mit hydroxygruppenhaltigen Acrylat- oder Methacrylatmonomern. Kommen Diisocyanate zur Anwendung, werden die entsprechenden Divinyladdukte erhalten. Die einfachsten Urethanacrylate ergeben sich durch Umsetzung eines Diisocyanates mit einem hydroxygruppenhaltigen Monomer. Wenn mehrwertige Hydroxyl-Verbindungen, zum Beispiel Polyole, Polyester oder Polyether eingesetzt werden, findet eine Kettenverlängerung statt. Kommerziell erhältliche, acrylierbare Diisocyanate sind Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethyldiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI). Die in der Praxis angewendeten acrylischen Monomere mit Hydroxyl-Funktionalität sind vor allem 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) und 3-Hydroxypropylacrylat (HPA).

3.1.2.1 Synthese von Urethanacrylaten

Im Allgemeinen ist die Synthese der Urethanacrylate auf zwei Wegen möglich. Zum einem kann ein hydroxylgruppenhaltiges Monomer oder Polymerisat mit einem Diisocyanat umgesetzt werden. Das ungesättigte Urethanacrylat bildet sich durch Hydroxyalkylacrylat-Addition. Alternativ lässt man zuerst das Diisocyanat und Hydroxyalkylacrylat reagieren und setzt

anschließend dieses Zwischenprodukt mit einem hydroxylgruppenhaltiges Monomer oder Polymerisat um.

Die Urethanacrylate-Synthese erfolgt im Rahmen dieser Arbeit auf dem zweiten Weg (Abb.21). Hierbei wird das Diisocyanat IPDI (Isophorondiisocyanat) in einem Reaktor vorgelegt, zu dem das HEA bei 65 °C langsam zugetropft wird. Nach der vollständigen Reaktion zwischen IPDI und HEA wird die Diolkomponente schrittweise zugetropft. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C erfolgt die Reaktion solange, bis der Isocyanat-Gehalt unterhalb von 0,1 Gew.-% liegt.

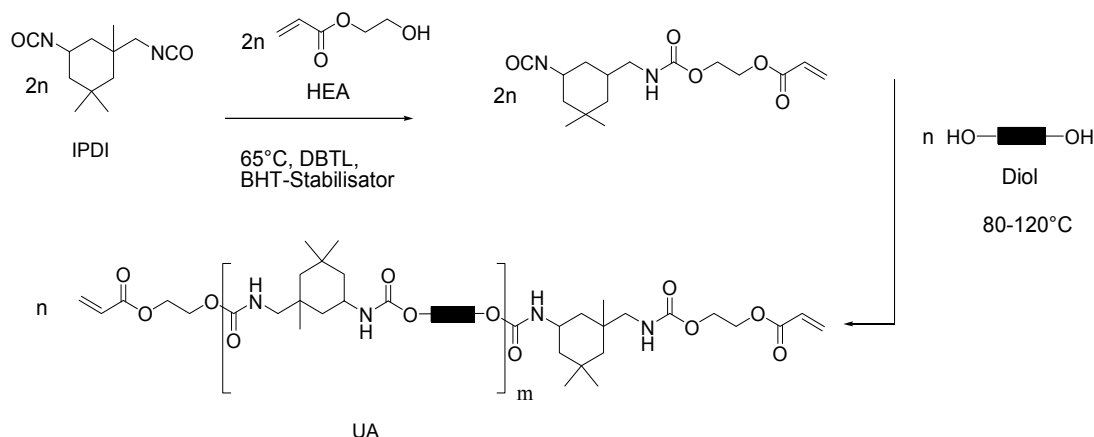
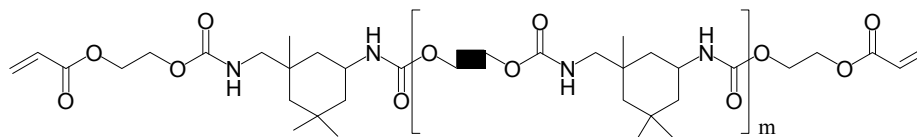


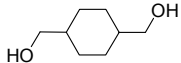
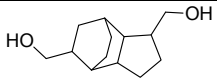
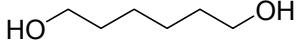
Abbildung 21: Allgemeines Schema zur Synthese von Urethanacrylate (UA).

Die exotherme Additionsreaktion zwischen Diolen und Diisocyanaten läuft in Anwesenheit des Katalysator DBTL (Dibutylzinnlaurat) bei 65 °C sehr schnell ab. Es wird vor allem darauf geachtet, dass die Zugabe bzw. das Zutropfen des HEA und der Diolkomponenten langsam erfolgt. Um die Vernetzung der Acrylatgruppen bei den Reaktionsbedingungen zu verhindern, wird der BHT-Stabilisator (3.5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol) vor der Reaktion zugesetzt

In Tabelle 5 werden vier Beispiele von Urethanacrylaten aufgeführt, die sich sowohl durch die Diolkomponenten als auch durch das Einsatzverhältnis der verschiedenen Komponenten zueinander unterscheiden. Das Verhältnis der Diisocyanat- zur Diolkomponente hat einen großen Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung.

Die verwendeten Substanz-Bezeichnungen beziehen sich auf die verschiedenen Diolkomponente der jeweiligen Urethanacrylate. So stellt zum Beispiel die Bezeichnung UA_NPG (**3**) das Urethanacrylat (UA) dar, welches aus den Bestandteilen 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), Isophorondiisocyanat (IPDI) und Neopentylglycol (NPG) hergestellt wird. Dieses Schema zur Benennung wird für die synthetisierten Urethanacrylate beibehalten.

Tabelle 5: Einige synthetisierten UA-Systeme und deren Bestandteile

Bezeichnung (Nr.)	 Diolkomponente	Verhältnisse(mol) HEA/IPDI/Diol
UA_NPG (3)	 NPG Neopentylglycol	2/2,5/1,5
UA_CHDM (4)	 CHDM 1,4-Cyclohexandimethanol	2/2/1
UA_TCD-A (5)	 TCD-A 4,8-Bis-(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.0(2.6)]-decan	2/3/2
UA_Hex (6)	 Hex	2/3/2

3.1.2.2 Molekulargewichtsverteilungen der Urethanacrylate

Die Molekulargewichte der hergestellten Urethanacrylate werden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und MALDI-TOF untersucht. Die GPC-Analyse erfolgt mit einer Poly(Styrol)-Kalibrierung und anschließender Korrektur unter Verwendung der Mark-Houwink-Beziehung.¹⁹ Die Untersuchungen zeigen, dass es sich um statistisch verteilte Oligomere bzw. Polymere handelt (Abb. 22). Abhängig vom Einbauverhältnis von Diisocyanat- zur Diolkomponente ergeben sich Kettensegmente mit einer Wiederholungseinheit m von 1 bis 9 (Abb. 23).

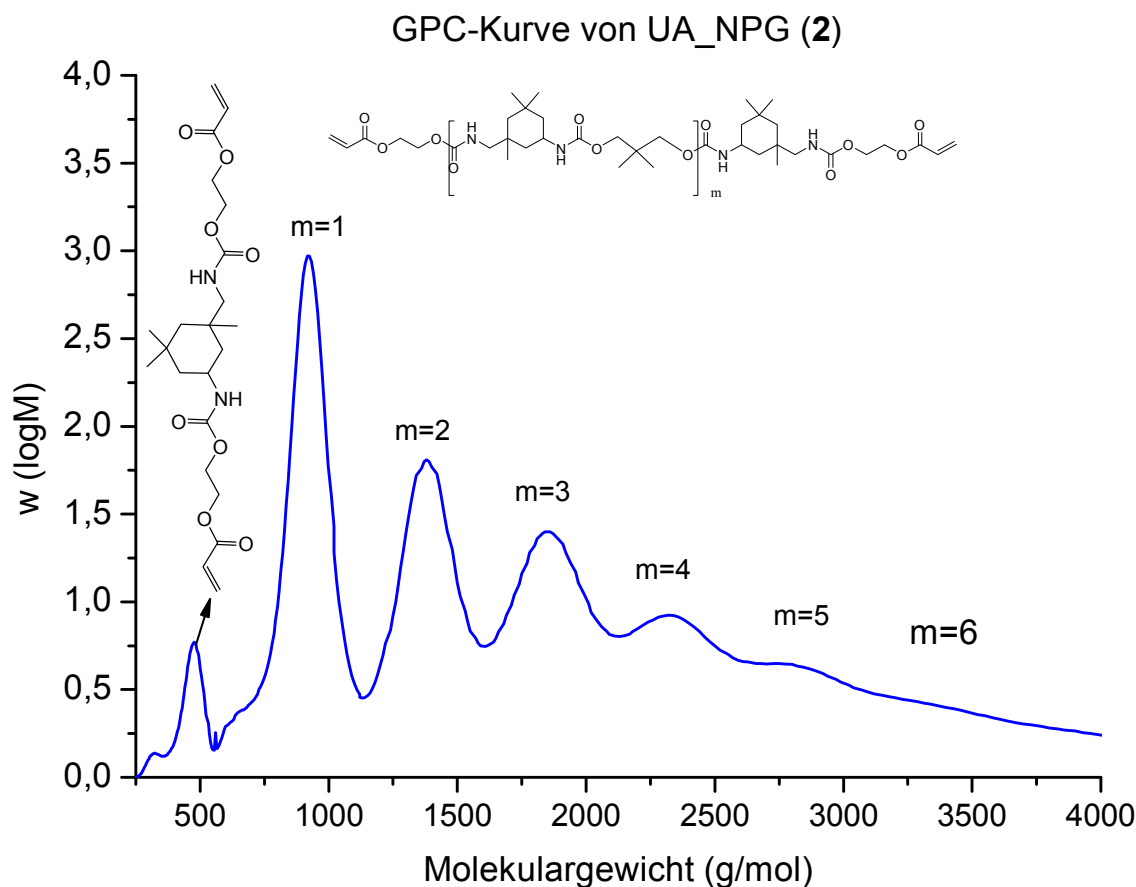


Abbildung 22: GPC-Analyse des Urethanacrylats UA_NPG (1).

Die GPC-Kurve zeigt, dass das Urethanacrylat UA_NPG (3) erwartungsgemäß aus Kettensegmenten unterschiedliche Längen besteht. Die Verteilung der verschiedenen Kettensegmente, mit der variablen Wiederholungseinheit m von 1 bis 9, kann im MALDI-TOF-Massenspektrum der Verbindung UA_NPG (3) nachgewiesen werden (Abb.23). So entspricht der Peak bei 804,8 m/z dem Molekulargewicht $[M+Na^+]$ mit $m=1$. Der Abstand zwischen den darauf folgenden Sequenzen beträgt jeweils 326 m/z, was der Summe der Molekularmassen von IPDI und NPG entspricht.

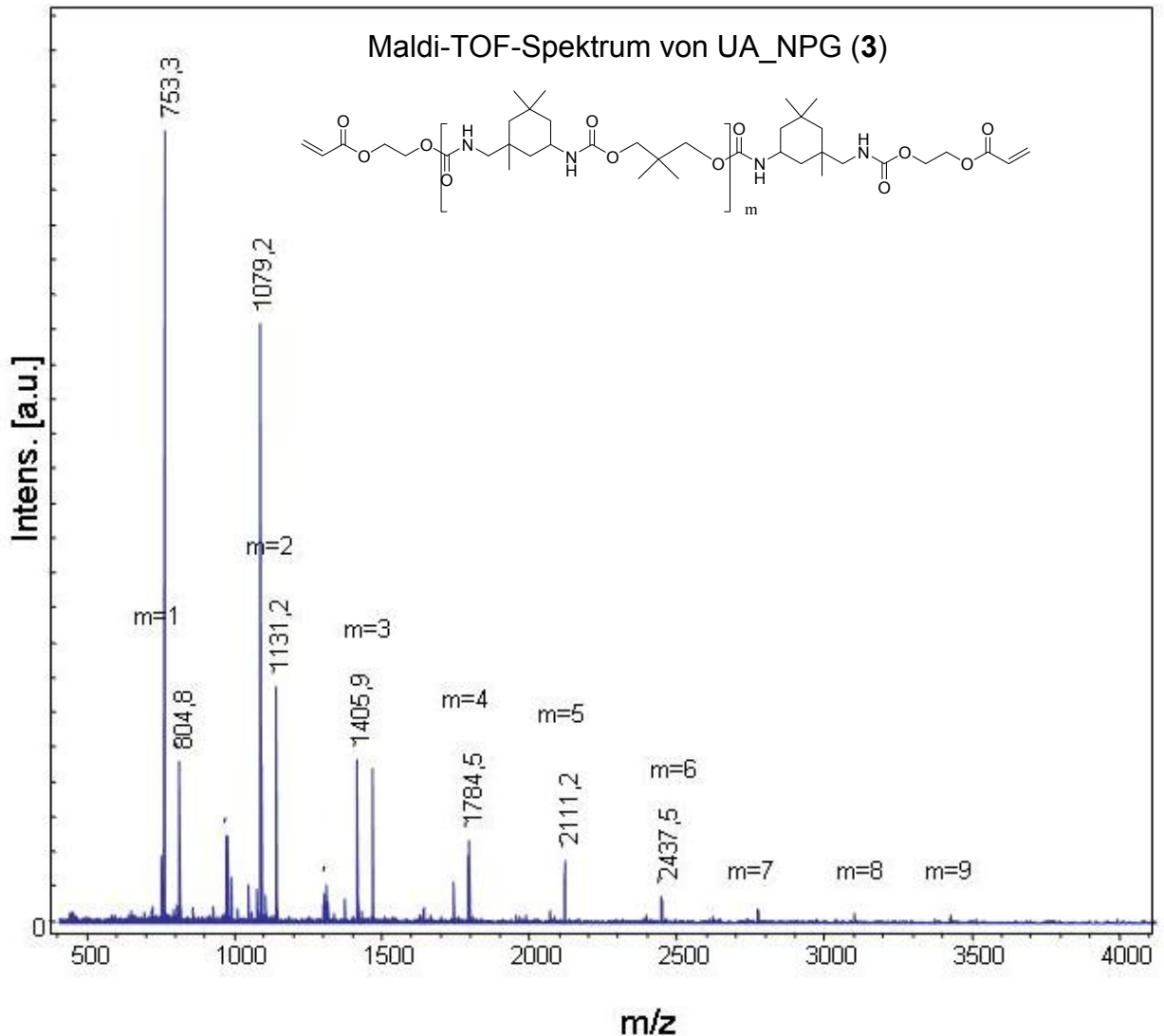


Abbildung 23: MALDI-TOF-Massenspektrum des Urethanacrylats UA_NPG (3).

Vergleichbare Molekulargewichtsverteilungen liegen auch bei den in Tabelle 5 vorgestellten UA vor, allerdings mit Verschiebungen der Molekulargewichtsverteilung, bedingt durch die unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse.

3.1.2.2.1 Einfluss der Einsatzverhältnisse auf die Molekulargewichtverteilung

Um den Einfluss des Konzentrationsverhältnisses auf die Molekulargewichtsverteilung zu untersuchen, werden im UA-System der Zusammensetzung HEA/IPDI/Hexandiol die Konzentrationen von IPDI und Hexandiol systematisch variiert. Die in Abbildung 24 dargestellten GPC-Kurven zeigen das UA-System HEA/IPDI/Hexandiol bei variierten Komponentenverhältnissen.

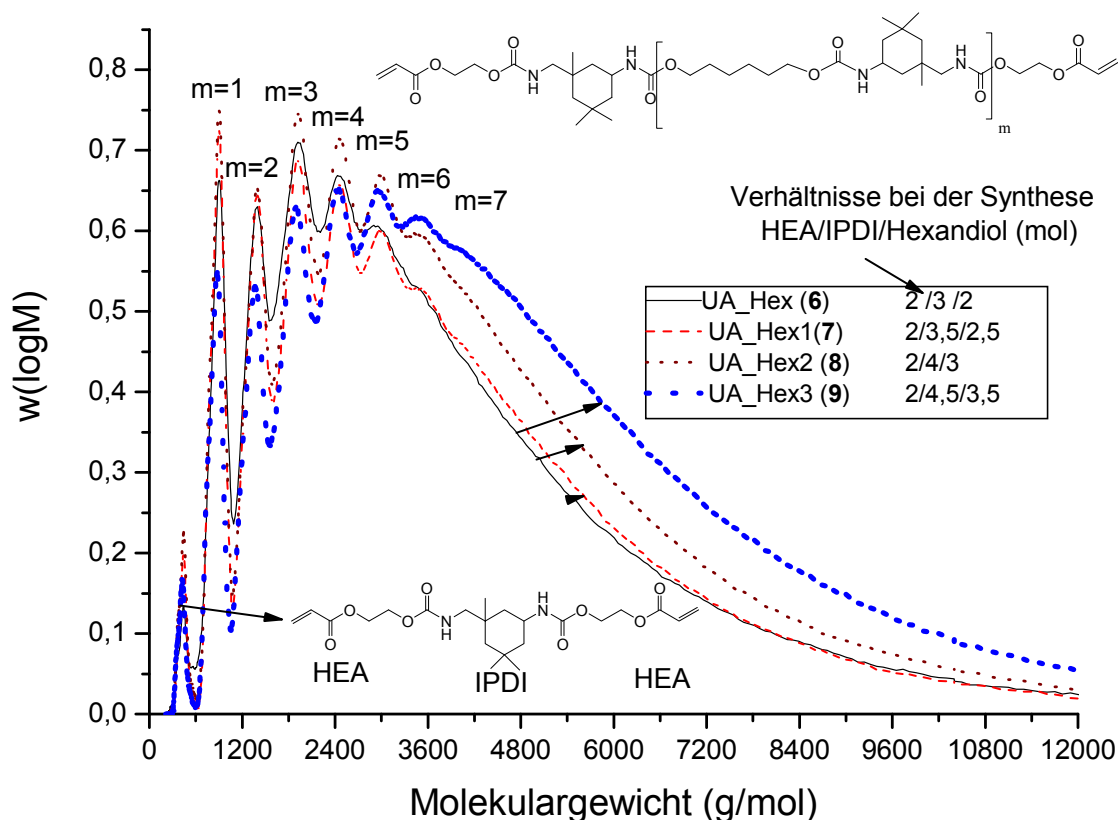


Abbildung 24: GPC-Kurven der UA 6-9, mit dem jeweiligen Mol-Verhältnis (HEA/IPDI/Diol).

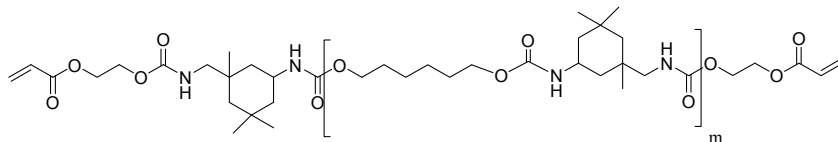
Die Verbindung UA_Hex3 (9), mit den HEA/IPDI/Hexandiol-Verhältnis von 2/4,5/3,5, zeigt im Vergleich zum UA Hex (6), mit dem Verhältnis von 2/3/2, eine nach höheren Molekulargewichten verschobene Molekulargewichtsverteilung. Eine plausible Erklärung dafür liefert die systematische Erhöhung der IPDI- und Hexandiol-Konzentrationen und der damit verbundene Anstieg an frei vorliegenden Isocyanat- und Hydroxylgruppen. Denn dadurch können diese Gruppen vermehrt miteinander reagieren, was die Bildung von Kettensegmenten mit höheren Molekulargewichten begünstigt.

Da es sich bei den UA-Systemen um nicht einheitliche Systeme handelt, bezogen auf die jeweiligen Molekulargewichte, wird die Einführung eines systematischen Parameters erforderlich, der die vorliegenden Molekulargewichte anschaulich widerspiegelt. Als geeignetes Hilfsmittel dient der Molenbruch von IPDI- und Diolkomponente, bei konstanter HEA-Konzentration, der als Parameter r benannt wird. Der Parameter r weist (Gl. 3-1) Werte zwischen 0,5 und 1 auf und ist umso höher, je breiter die Molekulargewichtsverteilung ist.

$$r = \frac{[Diol]}{[IPDI]} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Die Tabelle 6 demonstriert die Bedeutung des eingeführten Parameters r in den UA-Systemen **6 - 9**, wobei die Konzentrationen von IPDI und Hexandiol systematisch erhöht werden.

Tabelle 6: Bestimmte Werte des eingeführten Parameters r für UA-Systemen, aufgebaut aus HEA, IPDI und Hexandiol.



Bezeichnung (Nr.)	Diol	Verhältnisse(mol) HEA/IPDI/Diol	r [Diol]/[IPDI]
UA_Hex (6)	Hexandiol	2/3/2	0,66
UA_Hex1(7)		2/3,5/2,5	0,71
UA_Hex2 (8)		2/4/3	0,75
UA_Hex3 (9)		2/4,5/3,5	0,77

Die Verbindung UA_Hex (**6**) mit dem Parameter r von 0,66 zeigt demnach eine engere Molekulargewichtverteilung als UA_Hex3 (**9**) mit einem Wert für r von 0,77. Damit steht der Parameter r auch im direkten Zusammenhang mit der Wiederholungseinheit m . So erhält ein Kettensegment mit $m = 1$ einen r -Wert von 0,5, wohingegen ein Kettensegment mit $m = 100$ einen r -Wert von 0,99 hat.

Die hergestellten UA-Systeme **3-5** werden mittels des eingeführten r -Parameter hinsichtlich der Molekulargewichte in Tabelle 7 charakterisiert. Damit erhält die Substanz UA_CHDM (**4**), molares Verhältnis HEA/IPDI/Diol von 2/2/1, den r -Wert 0,5. Für die Verbindung UA_NPG (**3**), molares Einbauverhältnis HEA/IPDI/Diol von 2/2,5/1,5 ergibt sich ein r -Wert von 0,60 und im Fall von UA_TCD-A (**5**) mit dem Einsatzverhältnis von 2/3/2 wird der r -Wert von 0,66 ermittelt. In Abbildung 25 werden die GPC-Kurven der UA **3-5** vergleichend dargestellt.

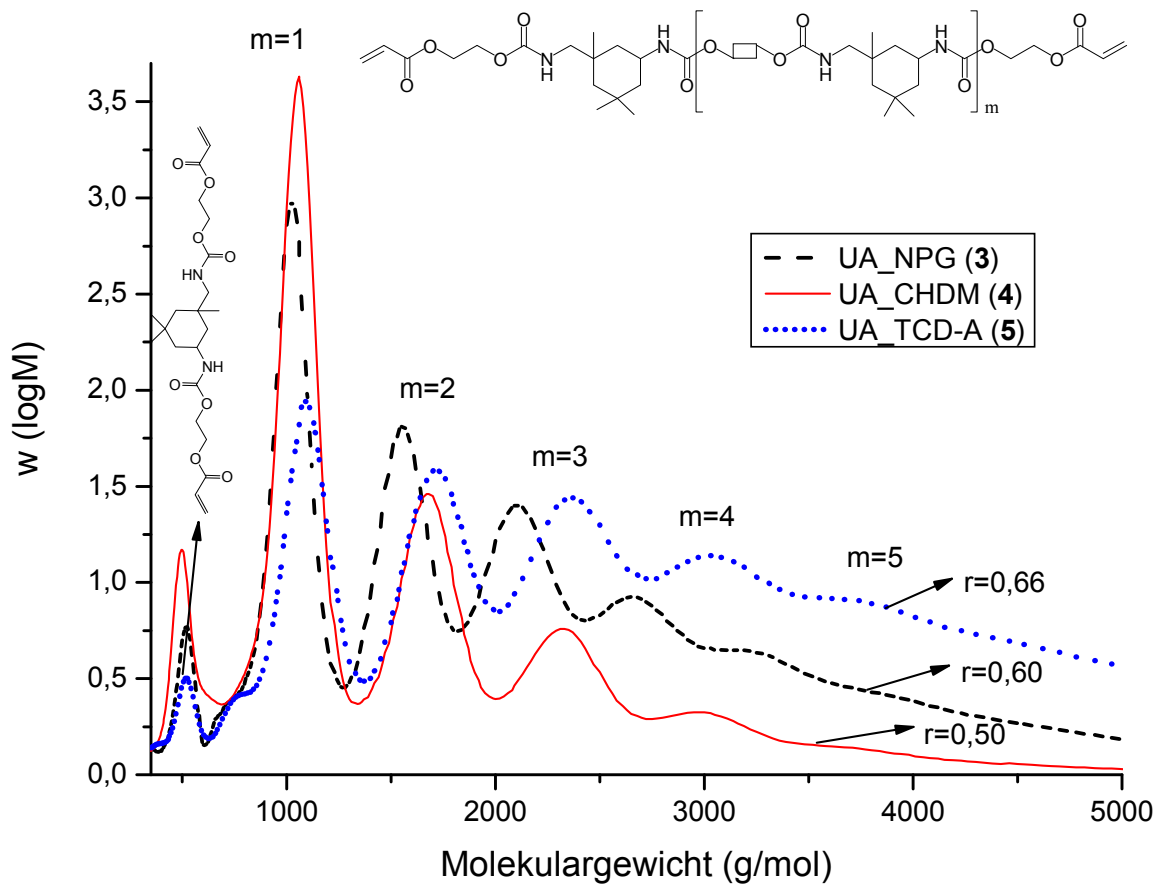


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen den GPC-analytisch ermittelten Molekulargewichten und den errechneten r -Werten der UA-Systeme **3 – 5**.

Die Abbildung 25 zeigt deutlich, je höher die r -Werte liegen, desto breiter ist die Molekulargewichtsverteilung. In den folgenden Abschnitten werden zur Analyse der Molekulargewichtsverteilungen ausschließlich die r -Werte berücksichtigt.

3.1.2.3 Glasübergangstemperaturen (T_g) von Urethanacrylaten

Die Glasübergangstemperaturen spielen bei der Herstellung von Pulverlacken eine entscheidende Rolle. Ein erfolgreicher Prozess-Verlauf kann nur erfolgen, wenn die Pulverlacke bei verschiedenen Wetterbedingungen stabil gelagert werden können. Demnach ist eine Voraussetzung, dass die Pulverlackbindemittel eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von ca. 35 °C aufweisen.

Der Übergang vom glasartigen in den kautschukelastischen Zustand stellt einen wichtigen Punkt im Phasenverhalten des Polymers dar, in dem sich die physikalischen Eigenschaften, wie die Härte und Elastizität, drastisch ändern. Diese Änderungen sind vollständig reversibel, da sie eine Funktion der Molekularbewegung nicht aber der Polymerstruktur darstellen. Im kautschukelastischen Zustand bewegen sich die Ketten relativ schnell, bewegen sich mit abnehmender Temperatur immer weniger, bis schließlich die verfügbare thermische Energie nicht mehr ausreicht und die Kettenbewegung zum Erliegen kommt. Die Temperatur bei der die Bewegung der Ketten einfriert, ist die so genannte Glasübergangstemperatur. Unterhalb von der Glasübergangstemperatur befindet sich das Polymer im Glaszustand. Dieser Zustand entspricht einer gefrorenen Flüssigkeit mit völlig statistischer Struktur, einer so genannten unterkühlten Schmelze.⁷⁴

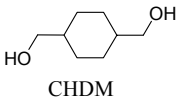
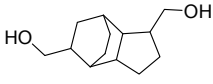
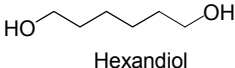
Zur Untersuchung thermisch induzierter Übergänge wird häufig die Differential Scanning Calorimetry (DSC) eingesetzt. Diese Methode eignet sich gut zur Analyse der Glasübergangstemperaturen von amorphen Polymeren.

Die Lage des Glasübergangs T_g der hergestellten Urethanacrylate kann mittels DSC-Analyse ermittelt werden. Erwartungsgemäß zeigen alle Urethanacrylate nur die Glasübergangstemperatur T_g , woraus eindeutig auf die amorphe Struktur der Urethanacrylate geschlossen werden kann.

3.1.2.3.1 Einfluss der Molekulargewichtsverteilungen auf die T_g -Werte der Urethanacrylate

In Tabelle 7 werden die errechneten r -Parameter der hergestellten UA **3-9** mit deren mittels DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen T_g in Verbindung gesetzt.

Tabelle 7: Darstellung der berechneten r -Werte und der mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g der UA **3-9**, $r = \frac{[Diol]}{[IPDI]}$.

Bezeichnung (Nr.)	Diol	T_g [°C]	r [Diol]/[IPDI]
UA_NPG(3)	 NPG	44	0,6
UA_CHDM(4)	 CHDM	39	0,5
UA_TCD-A(5)	 TCD-A	67	0,66
UA_Hex (6)	 Hexandiol	41	0,66
UA_Hex1(7)		44	0,71
UA_Hex2 (8)		47	0,75
UA_Hex3 (9)		51	0,77

Der dominierende Einfluss der vorliegenden Molekulargewichtverteilungen auf die Glasübergangstemperatur ist aus der Tabelle 7 eindeutig zu sehen. So zeigt das Urethanacrylat UA_CHDM (4) mit der niedrigsten Molekulargewichtsverteilung (r -Wert von 0,5) den niedrigsten T_g -Wert, wogegen das Urethanacrylat UA_TCD-A (5) mit dem r -Wert von 0,66 den höchsten T_g -Wert aufweist. Darüber hinaus erkennt man auch den Einfluss der Struktur von dereingebauten Diolkomponenten. Demnach zeigen die Urethanacrylate UA_TCD-A (5) und UA_Hex (6) trotz den gleichen r -Werten deutlich unterschiedliche T_g -Werten, was erwartungsgemäß mit der Struktur des Diolkomponenten zusammenhängt. Voluminöse Substituenten führen durch eine

Behinderung der Bindungsrotation der Hauptkette zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur, was bei den cyclischen Diolkomponenten wie CHDM und TCD-A zutrifft.

Die Urethanacrylate **6-9** mit Hexandiol als Diolkomponente zeigen einen sehr guten Zusammenhang zwischen den vorliegenden Molekulargewichtsverteilungen und der T_g -Werte. r demnach deutet sich an, dass höhere r -Werte eine Erhebung der T_g -Werte bedingen.

3.1.2.3.2 Einfluss der Kettenlänge der Diole auf die T_g -Werte der Urethanacrylaten

Eine weitere Studie, die durchgeführt wurde, war die Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge von Diolkomponenten im Urethanacrylaten auf die T_g -Werte. Hierbei wurden bei konstanten HEA/IPDI/Diol Mol-Verhältnissen von 2:2:1 (r -Werte=0,5) die Kettenlänge des Diolkomponenten bei der Synthese von Urethanacrylaten systematisch verlängert (Abb. 26).

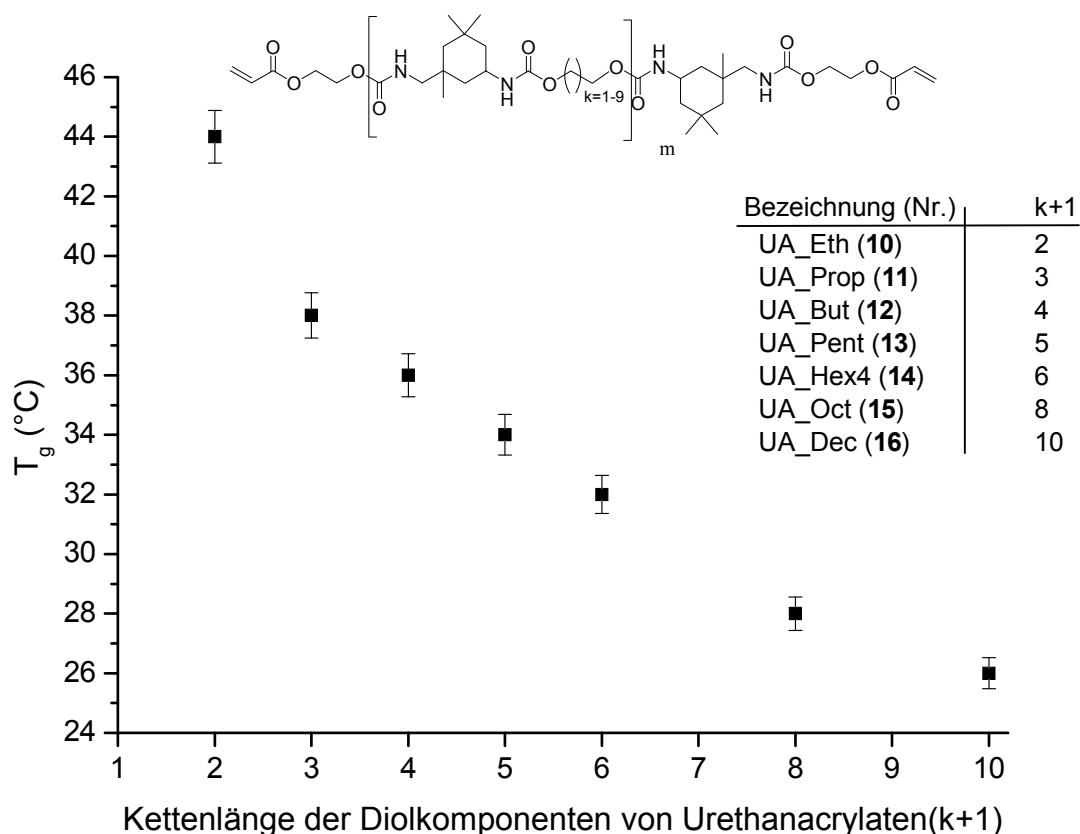


Abbildung 26: Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen von der Kettenlänge der Diolkomponenten in den Urethanacrylaten bei den ähnlich vorliegenden Molekulargewichtsverteilungen ($r=0,5$).

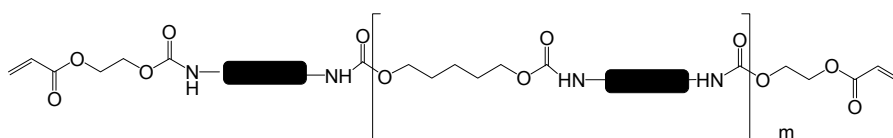
Die Glasübergangstemperaturen fallen linear ab, wenn die Kette der Diole Stufenweise um je ein C-Atom verlängert wird. So zeigt das Urethanacrylat UA_Eth (**10**) mit Ethandiol als Diol eine Glasktemperatur von 42 °C, wogegen das Urethanacrylat UA_Dec (**16**) mit Decanol einen T_g -Wert von nur noch 26 °C aufweist.

Die Glasübergangstemperatur, die ein Maß für die Beweglichkeit der Ketten darstellt, steigt mit der Kohäsionsenergiedichte, welche z.B. durch inter- oder intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erhöht wird. Ebenso behindern polare Substituenten die Bindungsrotation bzw. Kettendynamik, weshalb UA_Eth (**8**) eine signifikant höhere Glasübergangstemperatur aufweist als UA_Dec (**14**).

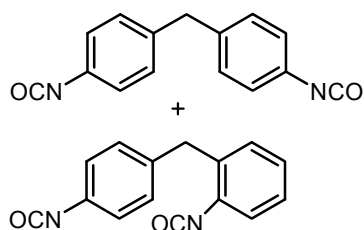
3.1.2.3.3 Einfluss der Diisocyanatgruppe auf die T_g -Werte der Urethanacrylate

Die folgende Studie macht noch deutlicher, welche Einfluss die Diolkomponenten auf die Glasübergangstemperatur der Urethanacrylate ausüben. Hierbei wurden die Glasübergangstemperaturen von drei unterschiedlichen Urethanacrylatsysteme mittels DSC analysiert, wobei die Urethanacrylate sich nur in der eingebauten Diisocyanatgruppe bei der Synthese unterscheiden. Hierbei liegen die ähnliche Molekulargewichtsverteilungen ($r=0,5$) vor und alle UA-Systeme haben 1,5-Pentandiol als Diol (Tab. 8).

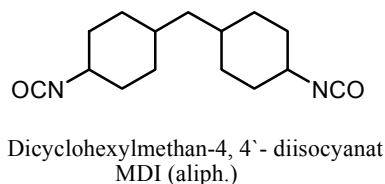
Tabelle 8: Einfluss der Diisocyanatgruppen auf die Glasübergangstemperatur von Urethanacrylaten.



Bezeichnung (Nr.)	Disocyanat	T_g (°C) ^a	r -Wert ^b
UA_Pent (13)	IPDI	34	0,5
UA_Pent_MDI_aliph (17)	MDI, aliph.	34	0,5
UA_Pent MDI_arom (18)	MDI, arom.	33	0,5



MDI (aromatisch, Desmodur ® 1460 M)



Interessant ist bei dieser Studie, dass trotz der unterschiedlichen Diisocyanatgruppen die Glasübergangstemperaturen der Urethanacrylate nahezu konstant bleiben. Damit wird

eindeutig ersichtlich, dass nur die Diolkomponente der Urethanacrylate bei der Glasübergangstemperatur eine entscheidende Rolle spielt. Über die Diolkomponente kann somit die Flexibilität der Urethanacrylate und damit die T_g -Werte stark beeinflusst werden.

3.1.2.4 Bestimmung der Viskositäten von Urethanacrylaten

3.1.2.4.1 Theoretische Grundlagen der Schwingungsrheometrie

Die rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelzen lassen sich durch verschiedene Messtechniken ermitteln.⁷⁵ Bei mechanischen Schwingungsversuchen wird die Probe einer periodischen, sinusförmig veränderlichen Deformation γ^* , der Frequenz f und der Amplitude $\hat{\tau}$ ausgesetzt. Bei viskoelastischen Stoffen tritt dabei eine Phasenverschiebung δ zwischen der Spannung τ und der Deformation γ auf. Für ein elastisches Fluid gilt dabei $\delta = 90^\circ$ und für ein viskoelastisches Fluid $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Für die mathematische Beschreibung derartiger rheologischer Phänomene wird die komplexe Schreibweise gewählt und analog zum Hooke'schen Gesetz ein frequenzabhängiges komplexes Schubmodul $\hat{G}$ definiert (Gl. 3-2).

$$\hat{G}^* = G' + iG'' = \frac{\tau^*}{\gamma} = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} e^{i\delta} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Das Speichermodul G' ist ein Maß für die reversibel und elastisch im Stoff gespeicherte Deformationsenergie, während das Verlustmodul G'' den irreversiblen Anteil des Prozesses beschreibt. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ wird aus dem Verhältnis von Verlustmodul (Imaginärteil) zu Speichermodul (Realteil) berechnet (Gl. 3-3).

$$\tan \delta = \frac{G'}{G''} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Entsprechend dem Newtonschen Viskositätsgesetz wird eine frequenzabhängige, komplexe Viskosität definiert, die zugleich eine Beschreibung der elastischen und viskosen Anteile erlaubt (Gln. 3-4 und 3-5).

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau}{\omega \dot{\gamma}} e^{i(\delta - \frac{\pi}{2})} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Die rheologischen Untersuchungen werden mit dem Messsystem Kegel-Platte (CP) durchgeführt. Damit die dynamische Viskosität η^* gleich der Scherviskosität η gesetzt werden kann, muss die Cox-Merz Relation erfüllt sein.⁷⁶ Diese ist dann erfüllt, wenn die komplexen Viskositätswerte $|\eta^*|$ und stationären Viskositätswerte η in Abhängigkeit der Kreisfrequenz (ω) bzw. der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ einander entsprechen. Für den Bereich $\omega = \dot{\gamma} = 10^{-2} \dots 10^2 \text{ s}^{-1}$ gilt dieser Zusammenhang (Gl. 3-6).

$$|\eta^*|(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad (\text{Gl. 3-6})$$

3.1.2.4.2 Einfluss der Kettenlänge von eingebauten Diolkomponenten auf die Viskosität der Urethanacrylate

In Abbildung 27 werden die Viskositäten und entsprechenden T_g -Werte der Urethanacrylate **10** - **16** dargestellt, wobei die Kettenlänge der eingebauten Diolkomponenten systematisch verlängert wird.

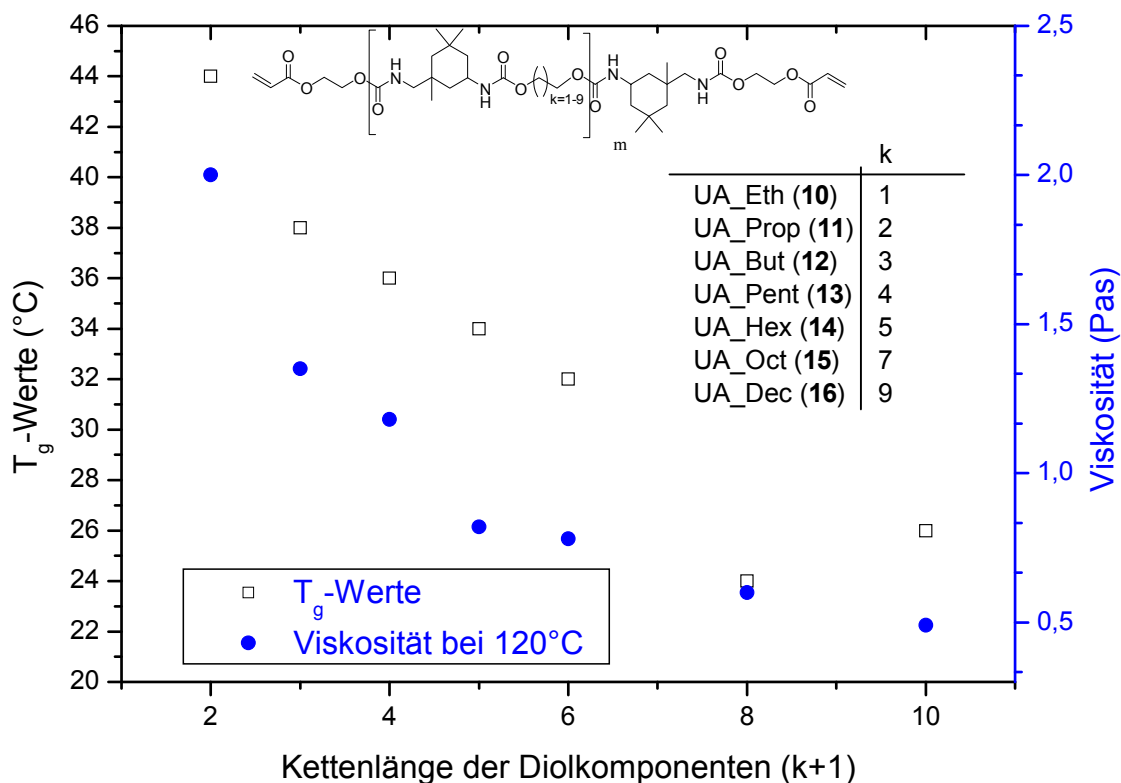


Abbildung 27: Viskositäten und T_g -Werte der Urethanacrylate in Abhängigkeit von der Kettenlänge der eingebauten Diolkomponenten.

In Abbildung 27 erkennt man, dass die Viskositäten der Urethanacrylate umso niedriger liegt, je länger die Kettenlänge der eingebauten Diolkomponenten ist. Eine sehr gute Korrelation findet man auch zwischen den ermittelten Viskositätswerten und Glasübergangstemperaturen der Urethanacrylate.

3.1.2.4.3 Einfluss der Molekulargewichtsverteilungen auf die Viskosität

Die Urethanacrylate **6** - **9**, wobei die Molekulargewichtverteilung (r-Werte) durch die Erhöhung der Einsatzverhältnisse systematisch variiert wurden, sind in der Abhängigkeit deren Viskosität in Abbildung 28 dargestellt.

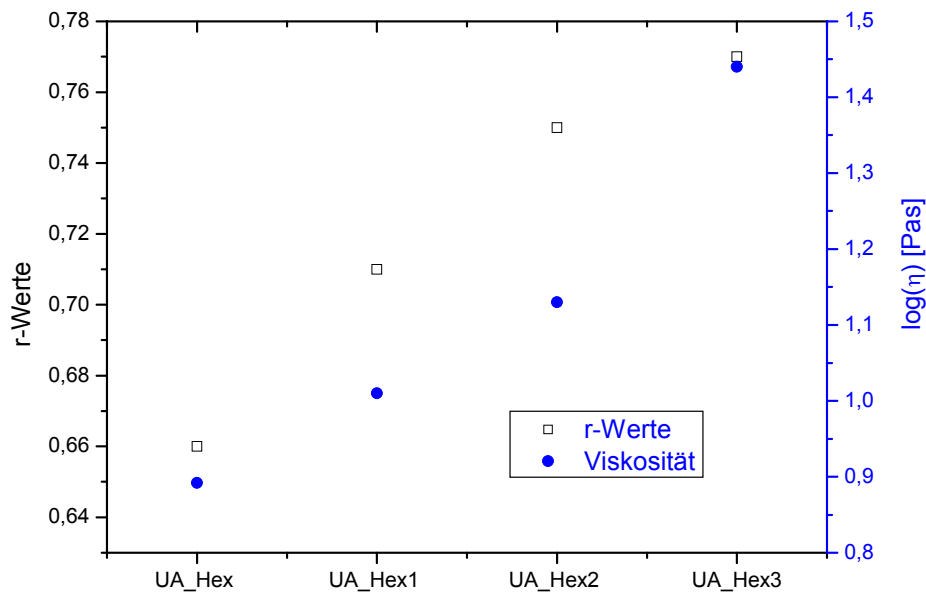


Abbildung 28: Einfluss der r-Werten auf die Viskosität der Urethanacrylate (120 °C) ($r = \frac{\text{Diol}(\text{mol})}{\text{IPDI}(\text{mol})}$)

Die ermittelten Viskositätswerte steigen exponential an, wenn die r-Werte erhöht werden. Tabelle 9 stellt noch mal verschiedene kombinierte Einflüsse auf die Viskosität der Urethanacrylate tabellarisch dar.

Tabelle 9: Einfluss der chemischen Struktur von Dioleinbaukomponenten und der Molekulargewichtsverteilungen (r-Werte) auf die Viskosität der Urethanacrylate.

UA (Nr.)	Diol	r-Werte	Viskosität (120 °C) [Pas]
UA_Eth (10)	Ethylenglycol (Eth)	0,5	2
UA_CHDM (4)	1,4-Dimethanols-cyclohexan (CHDM)	0,5	7,8
UA_NPG (3)	Neopentylglycol (NPG)	0,6	24,84
UA_Hex (6)	1,6-Hexandiol (Hex)	0,66	7,8
UA_Hex1 (7)		0,71	10,3
UA_Hex2 (8)		0,75	13,59
UA_Hex3 (9)		0,77	28,16

Die chemische Struktur der Dirole beeinflusst sehr stark die Viskositäten der Urethanacrylate. So zeigt das Urethanacrylat UA_CHDM (4) mit CHDM als Diol eine Viskosität von 7,8 Pas,

wogegen das UA_Eth (**10**) mit Ethylenglycol eine Viskosität von 2 Pas, wobei die **4** und **10** die ähnlichen Molekulargewichtsverteilungen ($r = 0,5$) aufweisen.

Damit gelten hier auch die Beobachtungen, die bezüglich der T_g -Werte der Urethanacrylate gemacht wurden. Die Viskositätswerte können durch die chemische Struktur von Diolen sowie durch die Erhöhung der r -Werte (Molekulargewichtsverteilung) stark beeinflusst werden.

Die Viskositäten spielen bei dem Filmbildungsprozess von Pulverlacke große Rolle (siehe auch Abschnitt 1.2). Deshalb werden ermittelten Viskositätswerte der Urethanacrylate in den folgenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit auch im Zusammenhang mit der ermittelten Oberflächenkennwerten und Oberflächenglanz berücksichtigt.

3.1.2.5 Bestimmung der Brechungsindices von UP- und UA-Harze

Der Zusammenhang zwischen den Reflektivität der Oberflächen und der Brechungsindex der Oberflächen wurden bereits in der Einleitung detailliert beschrieben (Abschnitt 1.5.1). Deshalb ist von entscheidender Bedeutung auch die Brechungsindices von Mischkomponenten UP(1) und verschiedenen Urethanacrylaten auch in Zusammenhang mit Oberflächenglanz zu betrachten.

Die Bestimmung der Brechungsindices der UA-Polymere und des UP-Polymers (1) erfolgte mittels eines ABBE-Refraktometers bei 80 °C. Es benutzt als Messprinzip die Bestimmung des Grenzwinkels der Totalreflexion und ist so konstruiert, daß auch bei Verwendung von polychromatischem Licht (z.B. Tageslicht) der Brechungsindex der Natrium-D-Linie (D-Linie, 589 nm) erhalten wird. Die Genauigkeit der Messungen beträgt $\pm 0,0001$. Um diese Genauigkeit zu erzielen, muß die Temperatur während der Messung mit Hilfe eines Thermostaten konstant gehalten werden.

Das UP(1) weist bei 80 °C einen Brechungsindex von 1,5253 auf. Tabelle 10 zeigt die ermittelten Brechungsindices von verschiedenen Urethanacrylaten bei 80 °C

Tabelle 10: Brechungsindices der einigen Urethanacrylate

UA	Brechungszahl (80 °C)	r-Werte	η 120 °C (Pas)	T _g (°C)
UA_TCD-A (5)	1,5027	0,66	310	66
UA_Hex3 (9)	1,4897	0,77	28,16	51
UA_CHDM (4)	1,4896	0,5	7,80	39
UA_Eth (10)	1,4880	0,5	2,00	44
UA_Hex (6)	1,4875	0,66	7,80	41
UA_Prop (11)	1,4870	0,5	1,35	38
UA_NPG (3)	1,4850	0,6	24,84	44
UA_Pent (13)	1,4853	0,5	0,82	34

Die Brechungsindices aller untersuchten Urethanacrylate liegen niedriger als der Brechungsindex von UP1 (1). Es lässt sich auch erkennen, dass die Brechungsindices der Urethanacrylate stark vom der Struktur der Diolkomponenten abhängig ist. So zeigt z.B. das

Urethanacrylat **13** mit Pentandiol als Diolkomponente einen Brechungsindex von 1,4853, wogegen das Urethanacrylat **4** mit TCDA einen Brechungsindex von 1,5027 aufweist.

3.2 Mischbarkeit von UP1(1) mit verschiedenen Urethanacrylaten

Gemäß der Aufgabenstellung sollen die Mischungen eines UP-Pulverlacks mit verschiedenen Urethanacrylaten (UA)-Pulverlacken im so genannten „Dry Blend-Prozess“ zu einer Glanzreduktion der Oberfläche führen. Wie in der Einleitung (Kapitel 1.4.2.3) beschrieben, basiert die mattierende Wirkung des Verfahrens auf der Unmischbarkeit beider Pulverlacke. Da die erforderliche Unmischbarkeit beider Pulverlacke verschiedene Ursachen haben kann, erfolgt zunächst die systematische Untersuchung des Mischungsverhaltens der Pulverlack-Komponenten anhand verschiedener empirischer und analytischer Methoden. Um einen möglichst hochgradigen „Matt-Effekt“ zu erreichen, ist die genaue Untersuchung der für diesen Effekt verantwortlichen Ursachen erforderlich. Von besonderem Interesse ist dabei das Mischungsverhalten verschiedener UA-Bindemittel mit dem UP-Bindemittel (UP1 (1)).

3.2.1 Thermodynamik der Mischungsvorgänge von Polymeren

Im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen ist bei den Polymeren das Phänomen der Mischbarkeit nur wenig ausgeprägt. Dieses Verhalten kann durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 3-7) beschrieben werden. Die Mischungsenthalpie ΔG_m setzt sich aus einem entropischen und einem enthalpischen Term zusammen und muss für einen spontan ablaufenden Mischungsvorgang einen negativen Wert annehmen. 77,78,79

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Da der Vorgang des Mischens von zwei oder mehr Komponenten, durch die Verringerung der Ordnung, immer mit einer Entropiezunahme verbunden ist, gilt $\Delta S > 0$. Allerdings ist der Beitrag der Mischungsentropie von der Anzahl der an der Mischung beteiligten Moleküle abhängig, weshalb die Entropie beim Mischen von Polymeren mit wachsender Molmasse absinkt. Für unpolare oder leicht polare Polymere weist die Mischungsenthalpie ΔH_m meistens einen positiven Wert auf, sodass der geringe Beitrag der Mischungsentropie nicht ausreicht, um die Vermischung des Systems, d.h. einen negativen Wert für ΔG_m , zu bewirken.

Von Flory und Huggins ⁷⁹ ist das Mischungsverhalten von Polymeren, auf Basis der oben genannten Gleichung 3-17, untersucht worden. Die folgende Gleichung 3-8 beschreibt anschaulich den Einfluss der verschiedenen Parameter auf das Mischungsverhalten von Polymer-Mischungen.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{P_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{P_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi \quad (\text{Gl. 3-8})$$

Die ersten beiden Terme der rechten Seite repräsentieren die kombinatorischen Entropien der Polymere A und B. Diese sind umgekehrt proportional zum Polymerisationsgrad P_A bzw. P_B der Polymere A und B und direkt proportional zu den entsprechenden Volumenanteilen Φ_A und Φ_B . Der dritte Term stellt die Mischungswärme dar, die im Misch-Prozess frei wird oder aufgewendet werden muss.

Der Wechselwirkungsparameter χ weist eine Temperaturabhängigkeit auf, die nach folgender Gleichung 3-9 berechenbar ist. Die Parameter a und b müssen experimentell bestimmt werden.

80

$$\chi(T) = a + \frac{b}{T} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

Für nahezu unpolare Makromoleküle kann χ durch die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter δ_i ausgedrückt werden.⁸¹

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (\text{Gl. 3-10})$$

Diese Löslichkeitsparameter δ_i sind definiert als die Wurzel des Quotienten aus potentieller Energie und dem molaren Volumen des betrachteten Polymers (Gl. 3-11). Für niedermolekulare Substanzen lassen sich diese aus der Verdampfungsenthalpie ΔE_i^V berechnen.

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i^V}{V_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 3-11})$$

Da die Analyse der Verdampfungsenthalpie von Polymeren nicht zugänglich ist, kommen bei der Bestimmung von δ_i andere Analyse-Methoden zur Anwendung. Am geläufigsten sind Berechnungen mittels verschiedener Gruppenbeitragsmethoden^{82 81 83}. Andere Methoden, z.B. Quellungsexperimente an leicht vernetzten Polymeren, weisen dagegen meist größere Fehlergrenzen auf und finden deshalb selten Anwendung.

Die Wechselwirkungen zwischen polaren Makromolekülen können mit der modifizierten Flory-Huggins-Gleichung erfasst werden.⁸¹

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{P_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{P_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad (\text{Gl. 3-12})$$

Der Wechselwirkungsparameter χ wird ausschließlich durch unpolare Kräfte beeinflusst. Dagegen repräsentiert ΔG_H die stark polaren Wechselwirkungen, z.B. intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die meistens IR-spektroskopisch bestimmt werden können.⁸¹ Aus Gleichung 3-12 wird ersichtlich, dass mit zunehmenden Wechselwirkungen sowohl der Wert des Parameters χ , als auch die Differenz zwischen den Löslichkeitsparametern $\Delta\delta$ zunimmt. Diese Aussage ermöglicht relativ genaue Vorhersage in Bezug auf das Mischungsverhalten verschiedener Polymere.

3.2.3 Allgemeine Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Mischbarkeit von Polymeren

Eine häufig angewandte Methode zur Untersuchung der Mischbarkeit von zwei oder mehr Polymeren stellt die Differential Scanning Calorimetry (DSC) dar. Die Lage der Glasübergangstemperatur, T_g in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, lässt Rückschlüsse auf die Mischbarkeit der Komponente zu^{84, 85, 86}. Tritt im Polymer-Gemisch nur ein Übergang innerhalb des Temperaturbereiches auf, der von den T_g -Werten der reinen Polymere begrenzt wird, liegt eine vollständige Mischbarkeit vor. Werden allerdings zwei Glasübergänge detektiert, die mit denen der reinen Polymere entsprechen, liegt eine vollständige Unmischbarkeit des Systems vor. Als Einschränkung ist anzumerken, dass die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Komponenten eine genügend große Differenz aufweisen müssen, da ansonsten eine Auflösung der Signale schwierig oder unmöglich ist. Die Abhängigkeit der Glastemperatur T_g von der Zusammensetzung der Mischkomponenten lässt sich gut mit der Fox-Gleichung⁸⁷ beschreiben:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{Gl. 3-13})$$

Dabei ist T_g die Glastemperatur der Mischung, w_i der Massenbruch der Komponente i und T_{gi} stellt die Glastemperatur der Polymer-Komponente i dar.

Desweiteren werden auch mikroskopische Verfahren, wie die Licht- und Fluoreszenzmikroskopie, zur Analyse der Polymermischungen angewendet. Die von den Polymeren ausgebildeten morphologischen Strukturen können sowohl eine geringe Größenordnung von ca. 1 nm aufweisen, aber auch bis hin zu Größenbereichen von über 100 μm reichen. Dieser breite Größenbereich kann nur mittels mikroskopischer Verfahren untersucht werden, insbesondere durch die Licht- und die Elektronenmikroskopie. Der Arbeitsbereich des Lichtmikroskops (LM) umfasst einen Größenbereich oberhalb von ca. 400 nm, während das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Strukturen im Größenbereich von unter 1 nm bis hin zu ca. 50 μm auflösen vermag.^{88, 89, 90, 91, 92}

Das optische Verhalten einer Polymermischung ist ein oft genutztes Kriterium zur Untersuchung von Polymermischungen.⁹³ Filme aus gut mischbaren Polymerkombinationen sind optisch klar, wohingegen die Trübung oder die großflächige Ausbildung von verschiedenen Phasen auf die Inkompatibilität der Komponenten schließen lässt. Obwohl mischbare Systeme immer optisch klare Probenkörper ergeben, ist der Umkehrschluss nicht gültig. Die Opazität von nicht mischbaren Polymer-Komponenten kann verdeckt werden, wenn die Abmessungen der Einkomponenten-Domänen kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind oder die Brechungsindizes der untersuchten Komponenten sehr ähnlich sind. Im Folgenden wird die Mischbarkeit der Verbindung UP(1) mit geeigneten Urethanacrylat-Systemen durch

verschiedene Analyse-Methoden untersucht. Ein wichtiges Kriterium für die Verwendung bestimmter UA-Systeme stellt die jeweilige Glasübergangstemperatur T_g dar.

3.2.3.1 Trübungstest an UP/UA-Mischungen

Anhand von Trübungsmessungen können mit geringem apparativem Aufwand erste Rückschlüsse über die Mischbarkeit von der Polymer-Komponenten gezogen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen aus 1:1 Mischungen (Gew.-%) von UP1 (1) mit den in Tabelle 8 aufgeführten UA-Systemen, die bei 120 °C durch mechanisches Rühren homogenisiert werden können (Schmelzhomogenisierung). Die homogenisierten Proben werden anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen bezüglich ihres Trübungsverhaltens visuell untersucht. Das Ausmaß der Trübung wird in drei Kategorien eingeteilt (1=keine Trübung, 2= deutliche Trübung und 3=starke Trübung).

Aus verfahrenstechnischen Gründen kann eine unbegrenzte Homogenisierung beider Komponenten während des Schmelzvorgangs aufgrund der hohen Viskosität des Mischungssystems nur bedingt realisiert werden. Die Optimierung der Homogenisierung dieser hochviskosen Mischungen wird meist in Lösung erreicht. Der Verdünner muss die beteiligten Komponenten gut lösen können und sollte sich nach der Homogenisierung bei milden Bedingungen wieder entfernen lassen. Sowohl der ungesättigte Polyester UP1 (1), als auch die oben in der Tabelle 10 aufgeführten UA können sehr gut in Chloroform gelöst werden. Im Fall der UP/UA-Systeme erfolgt die Verdünnung durch die Zugabe von 10 Massen-% Chloroform zum reinen Polymergemisch.

Um die Trübung der Lacke zu untersuchen, gibt man mehrere Tropfen der verdünnten Polymermischung auf einen Objektträger. Nach das Lösungsmittel bei RT nach einem Tag fast vollständig verdampft ist, werden die Proben noch eine Stunde im Vakuum getrocknet. Anschließend erfolgt das Tempern der Proben für eine Stunde bei 120°C, gefolgt von langsamem Abkühlen auf RT. Die auf diese Weise hergestellte dünne Schicht auf dem Objektträger kann sowohl visuell mit dem bloßen Auge, als auch durch optische Methoden, wie z.B. unter dem Mikroskop, untersucht werden. In der Tabelle 11 werden die Ergebnisse der mittels visueller Beobachtung ermittelten Trübungen dargestellt.

Die Bestimmung des Trübungsgrades bei Mischproben erfolgt zum einen nach der Lösungshomogenisierung, als auch nach der Schmelzhomogenisierung. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse (Tab.10) der jeweiligen Mischung in beiden Fällen zu gleichen Trübungskategorien führen

Tabelle 11: Einteilung der 1: 1 UP / UA -Bindemittel-Mischungen in Kategorien hinsichtlich der Trübung nach der Schmelz- und Lösungshomogenisierung.

Allgemeiner Teil 1

UA	Trübung UP1 (1)/ UA
UA_NPG (3)	3
UA_CHDM (4)	1
UA_TCD-A (5)	1
UA_Hex (6)	3
UA_Hex3 (9)	3
UA_Eth (10)	3
UA_Prop (11)	3
UA_Pent (13)	2

Kategorien:

- 1: keine Trübung
- 2: deutliche Trübung
- 3: starke Trübung.

Aus Tabelle 11 geht hervor, dass die 1:1 Mischungen von UP1 (1) mit verschiedenen Urethanacrylaten, die unterschiedliche Trübungsgrade aufweisen. So zeigt die Mischung UP (1) / UA_NGP (3) eine starke Trübung, die Mischung UP (1) / UA_TCD-A (5) dagegen ist klar, durchsichtig und zeigt keine Trübung.

Die Betrachtung der Proben mit dem Auge, zur Bestimmung des Trübungsverhaltens liefert somit die ersten Hinweise für die Unverträglichkeit der verschiedenen UP/UA-Mischungen.

3.2.3.2 Licht – und fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen an den UP/UA-Mischungen

Eine weitere Untersuchung bestand darin, die auf einen Glas-Objektträger präparierten Mischproben aus der Lösungshomogenisierung (siehe 3.2.3.1) unter dem Lichtmikroskop zu bewerten. Die Abbildung 29 zeigt die Lichtmikroskopischen Aufnahmen von den Mischproben von UP1(1) mit verschiedenen Urethanacrylaten.

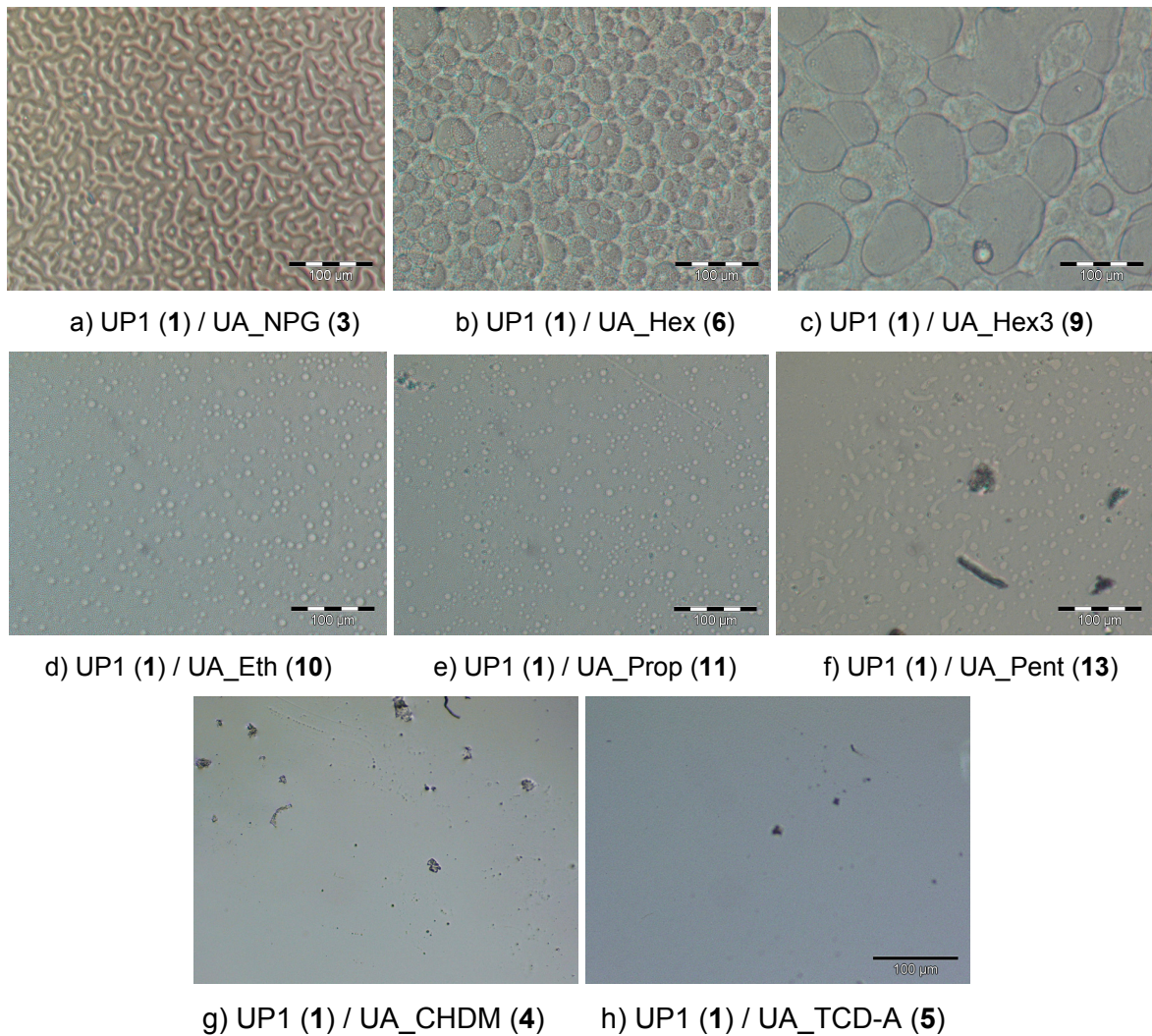


Abbildung 29: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Mischproben von UP1 (1) mit verschiedenen Urethanacrylaten. Die Probenpräparation erfolgte aus der Lösungshomogenisierung.

Die Aufnahmen in Abbildung 29 zeigen eindeutig, dass bei den Mischungen von UP (1) mit den Urethanacrylaten zu einer Phasenseparation kommt (Abb.16 a-f). Diese Mischungen sind visuell trüb (Abschnitt 3.2.3.1). Dagegen zeigen die 1:1 Mischungen von 1 mit den

Urethanacrylaten UA_CHDM (**5**) und UA_TCDA (**6**) (Abb.16 g und h) keine Phasenseparation. Die Mischungen zeigten auch keine Trübung (siehe Tabelle 11).

Das Phasenverhalten von den 1:1 Mischungen von UP (**1**) mit UA_NPG (**3**) wurde auch mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Hierzu wurde das Urethanacrylat UA_NPG (**3**) mit dem Chromofor, Dansylhydrazin markiert. Der Fluoreszenzmarker Dansylhydrazin (**19**) absorbiert etwa bei 320 nm und fluoresziert bei 500 nm (Abb.30).

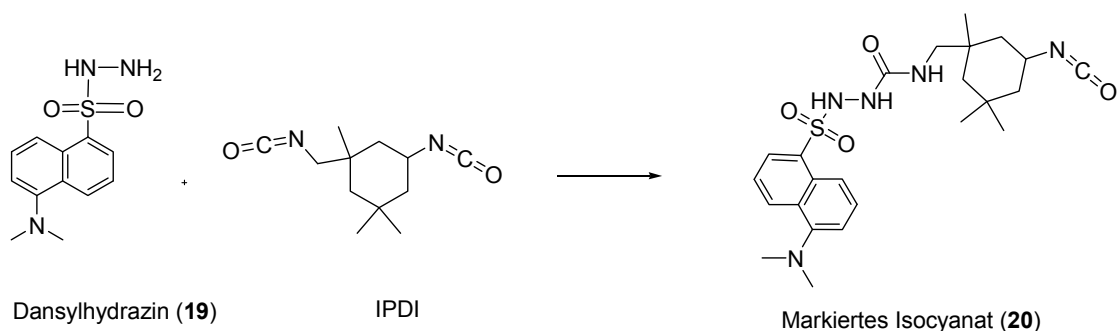


Abbildung 30: Reaktionsgleichung zur Markierung von IPDI (Isophorondiisocyanat) mit dem Fluoreszenzmarker Dansylhydrazin (5-Dimethylaminonaphtalinsulfonsäurehydrazin).

Zur Markierung des UA_NPG (**3**) wurde der Fluoreszenzmarker **19** während der Synthese (siehe den allgemeinen Prozedur zu UA im Abschnitt 3.2.1) im IPDI vorgelegt, wobei der Gehalt von **19** etwa 0,15 mol % der gesamten Einsatzmenge von IPDI betrug. Nach dem der Fluoreszenzmarker mit dem Diisocyanat vollständig reagiert hat, was innerhalb wenigen Minuten bei RT geschah, wurde der gleichen Prozedur zur UA-Synthese gefolgt. Bei der Synthese lag die HEA Konzentration äquivalent zur Konzentration von **19** im Unterschuss.

Die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen von der Mischung UP(1) mit fluoreszenzmarkierte UA_NPG (**3**) ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Probenpräparation bei den fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen erfolgte aus Lösungshomogenisierung (siehe den Abschnitt 3.2.3.1).

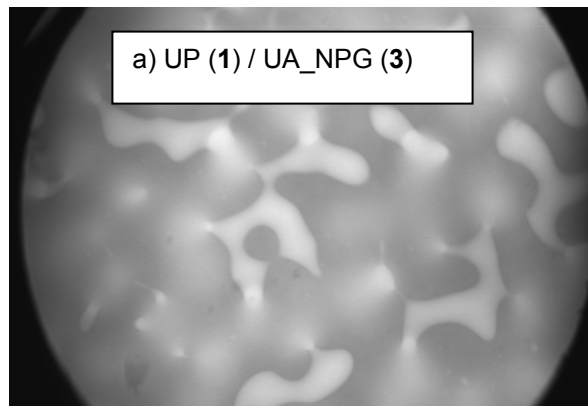


Abbildung 31: Die Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von Mischung von UP (1) mit fluoreszenzmarkierten Urethanacrylaten UA_NPG (3).

Die Aufnahme zeigt, dass bei der Mischung von UP (1) mit dem markierten UA_NPG (3) eindeutig zu einer Phasenseparation kommt (Abb. 31).

Die Ergebnisse des Trübungstest und der mikroskopischen Aufnahmen zeigen eindeutig, dass es bei den 1:1 Mischungen von UP1 (1) mit den verschiedenen Urethanacrylaten zu einer Phasenseparation kommt. Bei den Mischungen von UP (1) mit den Urethanacrylaten UA_CHDM (4) und UA_TCD-A (5) konnte dennoch keine Phasenseparation beobachtet werden. Da aber im Fall des Vorliegens von Mikrostrukturen kleiner als die Wellenlänge des Lichts die Opazität auch verdeckt werden kann, sollten weitere Untersuchungen anschließen, um eine richtige Antwort auf das Mischungsverhalten der Urethanacrylate 4 und 5 mit dem UP1 (1) zu geben.

3.2.3.4 DSC-Untersuchungen an UP/UA-Mischungen

Wie auch der Tabelle 7 zu entnehmen sind, liegen die Glasktemperaturen von Urethanacrylaten UA_NPG (3), UA_CHDM (4) mit den T_g -Werten von 44 und 39 ziemlich nah dem T_g – Wert von UP1 (1) bei 50 °C, dagegen weist das Urethanacrylat UA_TCDA (5) einen T_g – Wert von 67 °C auf und damit eine Differenz von 17 °C zu dem T_g -Wert von UP (1).

Obwohl die Glasktemperaturen von Urethanacrylaten 3, 4 nicht die erforderliche Differenz zu UP (1) zeigen, können durch den richtigen Einsatz der DSC Methode viele wertvolle Aussagen über die Mischbarkeit der Komponenten erhalten werden, da die Methode gemäß der verwendeten Messtechnik auf die kleinste Änderung im Probenkörper reagiert.

Dabei wurden 1:1 Mischproben von UP1 (1) mit den 3, 4 und 5 vorbereitet, wobei die fein gemahlenden Komponenten im pulvrigen Zustand physikalisch vermengt wurden. Damit liegt am Anfang der Messung eine heterogene Mischung vor, deren Homogenisierungsprozess mittels DSC-Analyse verfolgt wird. Nach der Homogenisierung der Proben sollte sich im Fall der Mischbarkeit gemäß der Gleichung 3-22 auch der T_g -Bereich der Mischung entsprechend verschieben, so dass ein einziger T_g -Wert der Mischung erhalten wird, der zwischen den T_g -Werten der beiden Mischkomponenten liegt. Hierbei sollte sich die Anstiegstemperatur (Onset) der Glasübergangstemperaturkurve entsprechend nach der Homogenisierung verschieben.

Die erste Aufheizkurve, wobei die Mischung von -20 °C auf 120 °C aufgeheizt und anschließend wieder sofort auf -20 °C gekühlt wird, wurde nicht bewertet. Nach der Aufnahme der zweiten Aufheizkurve von -20 °C bis 140 °C (Abbildung 19, I) wurde die Mischung bei 140 °C 30 min getempert und anschließend wieder auf -20 °C gekühlt. Die dritte Aufheizkurve von -20 bis 140 °C entspricht dem Zustand nach der Homogenisierung (Abbildung 19, II). Das Urethanacrylat UA_NPG (3) dient hierbei als Referenz, wobei die Unverträglichkeit seiner Mischungen mit UP1 (1) durch den Trübungstest sowie durch die optischen Methoden eindeutig bewiesen worden ist.

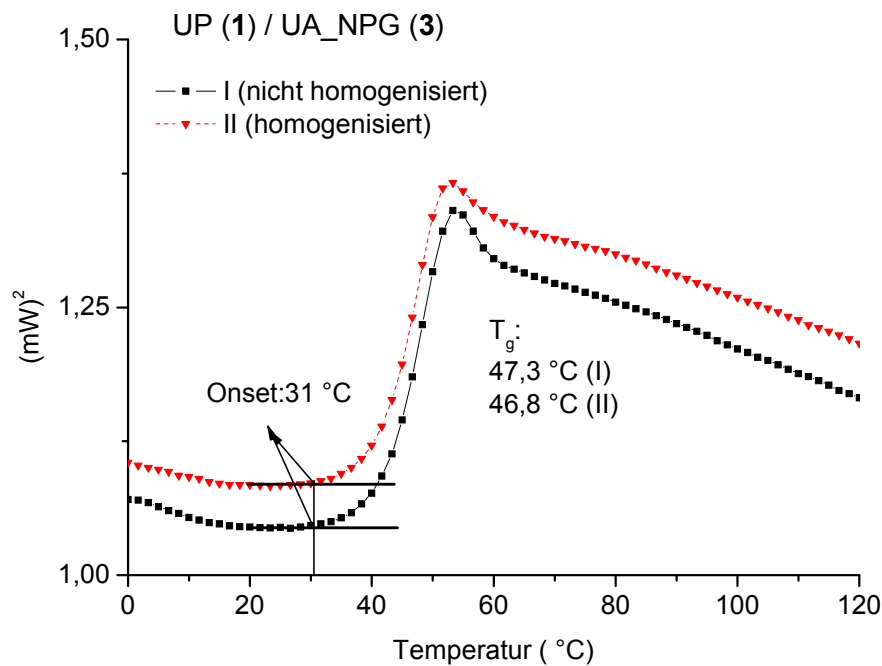


Abbildung 32: DSC – Kurven der 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_NPG (3) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min. (I): Vor dem Homogenisierung -20 – 140 °C/min; (II): Nach der Homogenisierung –erste Aufheizkurve nach 30 min Temperierung bei 140°C.

Aufgrund des kleinen Unterschieds zwischen den Glasübergangstemperaturen von 1 und 3 (ca. 6 °C) überlappen die Bereiche der Glasübergangskurven der beiden Komponenten, so dass nur eine Glasumwandlungskurve beobachtet wird. Es ist dennoch auffällig, dass trotz 6 °C Glasübergangstemperatur zwischen beiden Mischkomponenten die Kurven vor der Homogenisierung (Abb.32, I) sowie nach der Homogenisierung (Abb.32, II) die gleichen Anstiegs- (Onsettemperatur) und Glasumwandlungstemperaturen zeigen. Im Fall der Mischbarkeit erwartet man eine dazwischenliegende Kurve, wobei auch eine Verschiebung der Onsettemperatur der Kurve zu erwarten ist, auch wenn die Glasumwandlungstemperaturen der Mischkomponenten, wie es in diesem Beispiel der Fall ist, eine geringe Differenz zueinander aufweisen.

Bei der untersuchten Mischung UP (1) / UA_NPG (3) wird damit auch mittels DSC Analyse bestätigt, dass die Komponenten in separaten Domänen vorliegen und sich bei den vorliegenden Untersuchungsbedingungen nicht mischen.

Bei dem nächsten Beispiel handelt es sich um die 1:1 Mischung von UP (1) mit dem Urethanacrylat UA_CHDM (4), wobei eine Differenz von etwa 11 °C zwischen beiden Mischkomponenten vorliegt.

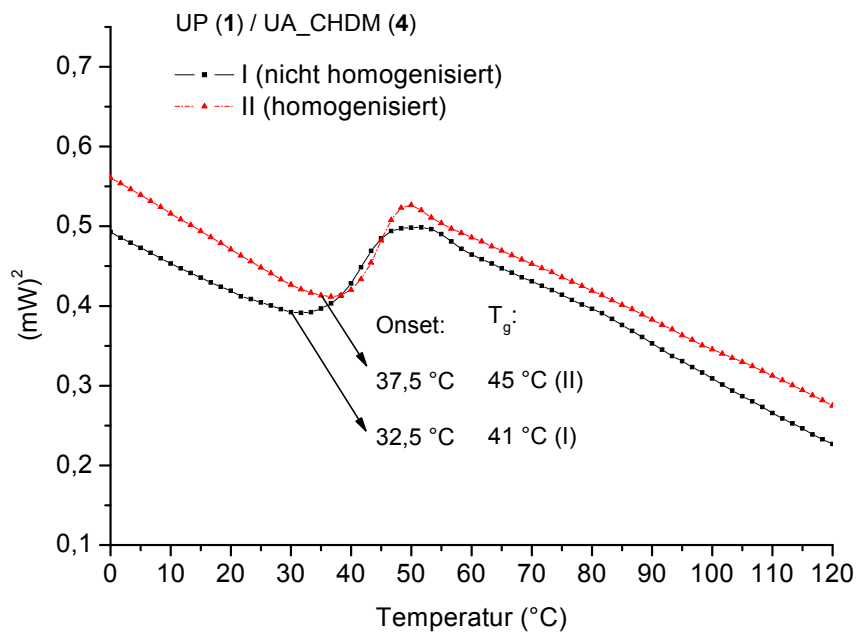


Abbildung 33: DSC – Kurven der 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_CHDM (4) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min. (I): Vor dem Homogenisierung -20 – 140 °C/min; (II): Nach der Homogenisierung –erste Aufheizkurve nach 30 min Temperierung bei 140°C.

Die Abbildung 33 zeigt, dass die 1:1 Mischung von UP (1) mit UA_CHDM (5) vor der Homogenisierung (Aufheizkurve I) einen T_g -Wert von 41 °C und nach der Homogenisierung (Aufheizkurve II) einen T_g -Wert von 45 °C aufweist. Eine deutliche Verschiebung der Onsettemperatur und T_g -Wert (um 5 °C). Da die Mischungen von UA_CHDM (4) mit UP (1) keine Trübung zeigten und aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht auf die Bildung von Mikrostrukturen geschlossen werden konnte, wird wahrscheinlicher, dass die Mischkomponenten UP (1) / UA_CHDM (5) verträglich sind.

Die Verhältnisse werden noch deutlicher, wenn die Mischung von UP (1) mit dem Urethanacrylat UA_TCD-A (5) mittels DSC-Analyse untersucht werden. Hierbei liegt der Differenz zwischen beiden Mischkomponenten um etwa 20 °C, was eine gute Basis für die DSC Analyse bietet.

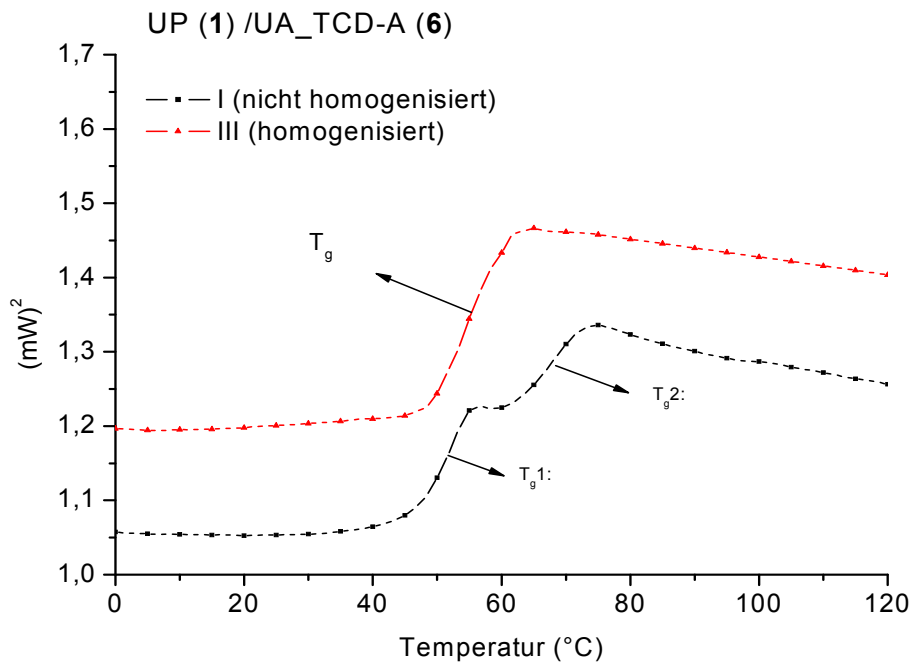


Abbildung 34: DSC – Kurven der 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_TCD-A (5) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min. (I): Vor dem Homogenisierung -20 – 140 °C/min; (II): Nach der Homogenisierung –erste Aufheizkurve nach 30 min Temperierung bei 140°C.

Die Abbildung 34 liefert ein eindeutiges Ergebnis für die Mischprobe von UP (1) mit UA_TCDA (5). Es ist deutlich zu sehen, dass die Mischung vor der Homogenisierung zwei T_g – Werte zeigt, wogegen nach der Temperierung nur noch einen T_g – Wert zu beobachten ist, der zwischen den T_g – Werten der beiden Mischkomponenten liegt.

3.3 Die Ursachen für die Unverträglichkeit von UP/UA Mischungen

Wie in Abschnitt 3.2 bereits beschrieben, können unterschiedliche Ursachen zur Unverträglichkeit führen. Die vorliegende Molekulargewichtsverteilungen (Polymerisationsgrad), der Einfluss der Mischungstemperatur und sowie starke polare Wechselwirkungen zwischen den Segmenten gleicher Polymer sind Hauptursachen für die Unverträglichkeit (siehe auch Gl. 3-12).

3.3.1 Einfluss der Molekulargewichtverteilung der Urethanacrylate auf das Phasenverhalten der UP/UA Mischungen

In der Abbildung 35 wurden die lichtmikroskopischen Aufnahmen von den 1:1 Mischungen von UP1 (1) mit den Urethanacrylaten 6 und 9 vergleichend dargestellt, wobei die beiden Urethanacrylaten sich nur in der vorliegenden Molekulargewichtsverteilungen unterscheiden.

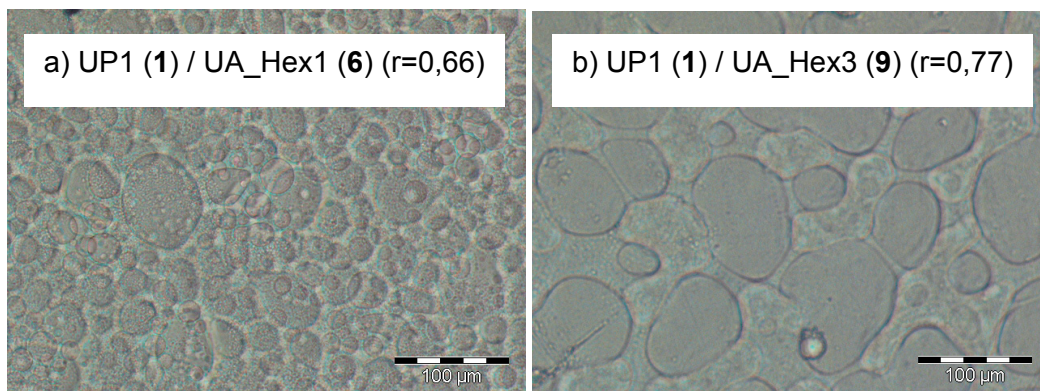


Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahmen von den 1:1 Mischungen von UP1 (1) mit den Urethanacrylaten 6 und 9 der Zusammensetzung IPDI/HEA/Hexandiol ($r = \frac{[Diol]}{[IPDI]}$).

Die beiden Mischungen zeigen eine deutliche Phasenseparation (Abb. 35), wobei die Größe der Domänen sich entsprechend der Erhöhung der r-Werten zunimmt. So zeigt die 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_Hex4 (9) ($r=0,66$) die Mikrostrukturen in der Größenordnung von etwa 10 bis 30 µm, wogegen bei Mischung UP1 (1) mit dem UA_Hex4 (9) die Mikrostrukturen (Domänen) in der Größenordnung über 100 µm entstehen. Es lässt sich damit sagen, dass die Morphologie der Mischungen durch die Änderung der Molekulargewichtsverteilungen stark manipuliert werden kann.

An dieser Stelle ist es auch passend, das Phasenverhalten der UP (1) mit den Urethanacrylatsysteme zu vergleichen, wobei bei den Urethanacrylaten ähnliche Molekulargewichtsverteilungen vorliegen (gleiche r -Werte). Die Abbildung 36 zeigt die Morphologie der 1:1 Mischungen UP (1) mit den Urethanacrylaten **4**, **10**, **11** und **16**.

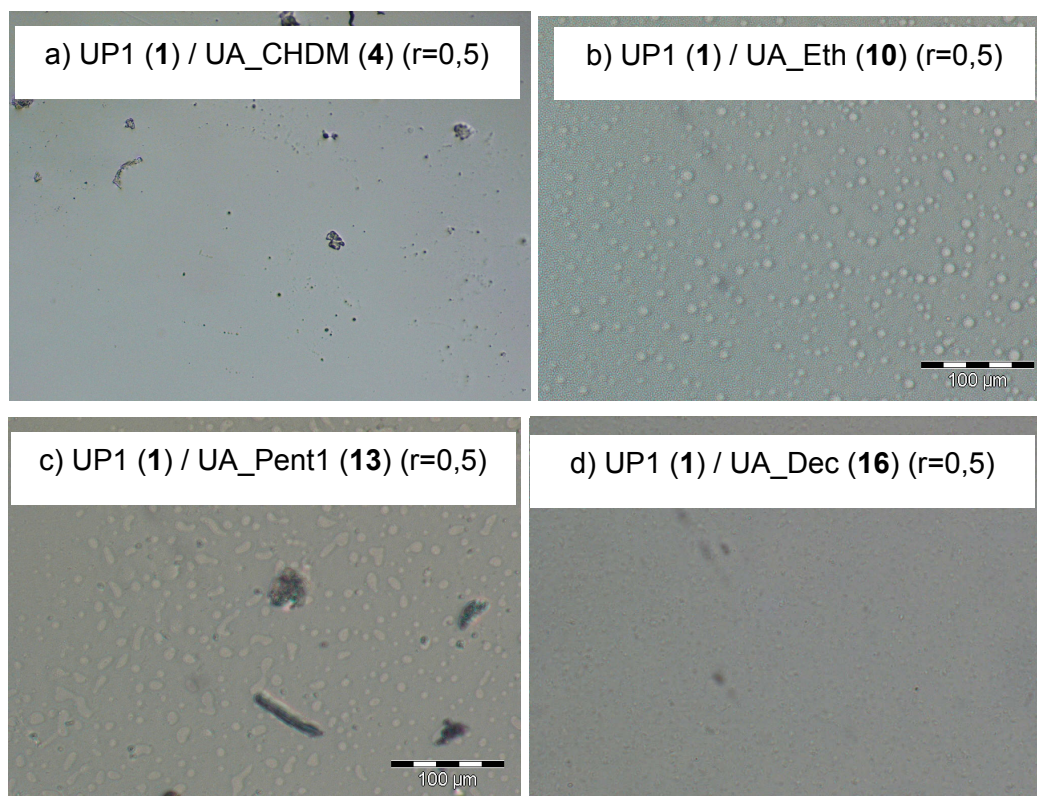


Abbildung 36: Lichtmikroskopische Aufnahmen von den 1:1 Mischungen von UP1 (1) mit den Urethanacrylaten **10**, **13** und **16** ($r = \frac{[Diol]}{[IPDI]}$).

Die Mischungen zeigen trotz der ähnlichen Molekulargewichtsverteilungen ($r=0,5$) die unterschiedlichen Phasenverhalten (Abb.36). Das Urethanacrylat **16** mit Decandiol zeigt keine Phasenseparation mit **1**, wogegen bei den Mischungen von **1** mit **10** und **13** zu einer eindeutigen Phasenseparation kommt. Eine wahrscheinliche Ursache könnte daran liegen, dass die Polarität der Urethanacrylate hierbei eine große Rolle spielt. Denn durch die Verlängerung der Kettenlänge der Diolkomponenten in Urethanacrylaten wird die Dichte der polaren Urethanfunktionellengruppen reduziert. Das hat die Folge, dass dadurch intramolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen, wie z.B. die Bildung der H-Brückenbindungen, entsprechend reduziert werden.

Diese Hinweise führen nun dazu, dass an dieser Stelle ein neuer Parameter eingeführt wird, mit deren Hilfe der Einfluss der polaren Urethangruppen der Urethanacrylate auf das Phasenverhalten von UP/UA-Mischungen untersucht wird.

3.3.1 Urethangehalt der Urethanacrylate und deren Einfluss auf die UP/UA Mischungen

Die Urethaneinheiten stellen die polaren funktionellen Gruppen der Urethanacrylate dar. Durch die Definition des –NHCOO– Massenanteil der polaren Einheit können somit Urethanacrylatsysteme beschrieben werden:

$$\text{Urethangehalt}(\%) = \frac{m_p}{m_p + m_{np}} * 100 \quad (\text{Gl. 3-14})$$

m_p : Masse der –NHCOO– Gruppe im Urethanacrylat

m_{np} : Masse der nicht-polaren Gruppen

In der Tabelle 12 sind die Trübungen der 1:1 Mischungen von **1** mit verschiedenen Urethanacrylaten in Abhängigkeit vom errechneten Urethangehalt von Urethanacrylate dargestellt.

Tabelle 12: Verschiedene Urethanacrylate in Abhängigkeit deren berechneten Urethangehalts.

UA	Urethangehalt (%)	r-Werte	Trübung von UP1 (1) /UA
UA_TCD-A (5)	26,8	0,66	1
UA_Dec (16)	27,8	0,5	1
UA_CHDM (4)	28,6	0,5	1
UA_Pent (13)	30,2	0,5	2
UA_Hex (6)	31,2	0,66	3
UA_Prop (11)	31,3	0,5	3
UA_NPG (3)	31,3	0,6	3
UA_Eth (10)	31,8	0,5	3
UA_Hex3 (9)	32,2	0,71	3

In der Tabelle 12 wurde alle synthetisierte Urethanacrylate aufgeführt, deren ermittelte T_g -Werte um etwa 35 und darüber liegen. Der Grund für diese Auswahl ergibt sich daraus, dass die synthetisierten Urethanacrylate weiterhin zu Pulverlacken verarbeitet werden können, wodurch auch eine Korrelation mit dem Oberflächenglanz möglich wird.

Tabelle 12 zeigt, dass die Trübungswerte der UP1 (**1**) /UA Mischungen mit dem berechneten Urethangehalt der Urethanacrylate sehr gut korrelieren.

Demnach ist **1** mit den Urethanacrylaten mischbar, wenn die Urethanacrylat - Mischkomponente einen Urethangehalt von weniger als 30 % aufweist, was bei den Urethanacrylaten **4**, **5**, **16** zutrifft.

Neben dem eingeführten errechneten Parameter (Urethangehalt), der die Polarität der Urethanacrylate widerspiegelt, wurden auch Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, eine messbare Größe einzuführen, mit deren Hilfe auch die Polarität von **1** bestimmt werden kann. Die Oberflächenenergie der kontaktierenden Medien beeinflusst entscheidend das Mischungsverhalten der Polymere. Durch die Bestimmung der Oberflächenenergie von UP1 und von den verschiedenen Urethanacrylaten könnte eine neue Größe eingeführt werden, mit deren Hilfe die Ursache bei den Mischungsverhalten der Komponenten, ebenfalls die Polarität von Mischkomponenten ausgedrückt werden kann.

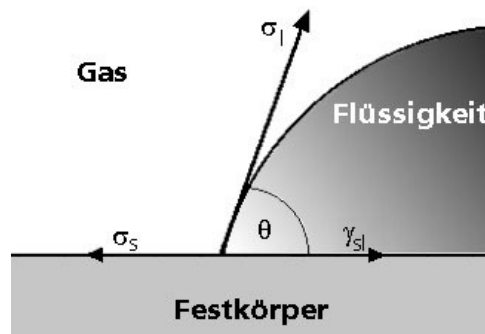
3.3.1.2 Oberflächenspannungsbestimmung durch Kontaktwinkelmessung

Über eine Kontaktwinkelmessung ist eine indirekte Bestimmung der Oberflächenenergie und somit eine Beurteilung der sich ergebenden Wechselwirkungen an der Phasengrenze möglich.

3.3.1.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Oberflächenenergie eines Materials ist ein Maß für den Energieaufwand, der benötigt wird, die Oberfläche zu verändern. Diese Veränderung wird im Wesentlichen von den Wechselwirkungen der Oberflächenmoleküle untereinander beeinflusst. Die Oberflächenenergie ist daher eine Größe, welche die zwischenmolekularen Kräfte an einer Oberfläche charakterisiert.

Eine direkte Bestimmung der Oberflächenenergie ist bei Festkörpern nicht möglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit, diese über die Bestimmung des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens mit der Festkörperoberfläche näherungsweise zu bestimmen. Diese Messmethode erlaubt aufgrund ihrer Oberflächensensitivität, Rückschlüsse auf die Hydrophilie, Polarität, Heterogenität und Verunreinigung der Oberfläche zu ziehen.

Abbildung 37: Definition des Kontaktwinkels θ .

Steht ein Flüssigkeitstropfen mit einer Festkörperoberfläche in Kontakt, so stellt sich an der Dreiphasengrenze zwischen Gas, Flüssigkeit und Festkörper ein Kräftegleichgewicht ein. Als Kontakt- oder Randwinkel θ wird der Winkel bezeichnet, der sich durch eine Tangente an die Tropfenkontur im Dreiphasenpunkt zur Festkörperoberfläche bildet (Abb. 37). Der Kontaktwinkel nimmt bei Verwendung der gleichen Flüssigkeit mit steigender Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche ab. Den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und den jeweiligen Oberflächenenergien liefert die Young- Gleichung.⁹⁴

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (\text{Gl. 3-15})$$

γ_S = Oberflächenenergie des Festkörpers

γ_{SL} = Grenzflächenspannung der Phasengrenze flüssig/fest

γ_L = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Der Kontaktwinkel θ ist ein Maß für die Benetzbarkeit eines Substrats durch die Flüssigkeit. Im Grenzfall $\theta=0^\circ$ liegt vollständige Benetzung vor, bei Kontaktwinkeln $\theta>90^\circ$ spricht man von nichtbenetzenden, anderenfalls von benetzenden Flüssigkeiten.

Die Energie, die nötig ist, um den Tropfen von der Festkörperoberfläche zu lösen, wird als Adhäsionsarbeit W_a bezeichnet. Nach Dupré gilt:

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (\text{Gl. 3-16})$$

Durch Kombination mit einer zweiten Gleichung, die ebenfalls einen Zusammenhang zwischen den Ober- und Grenzflächenspannungen beschreibt gelangt man jedoch zu einem Ausdruck, der als Young-Dupresche Gleichung bekannt ist und der einen direkten Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel θ und thermodynamischer Adhäsionsarbeit W_a herstellt:

$$W_a = \gamma_L \cdot (\cos \theta + 1) \quad (\text{Gl. 3-17})$$

Moleküle, deren Ladungsverteilung unsymmetrisch ist (z.B. H₂O) besitzen ein permanentes Dipolmoment. Die Wechselwirkung derartiger Moleküle wird durch Dipol-Dipol- Kräfte bestimmt. Hierbei handelt es sich um elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den negativen und positiven Polen der Dipole.

Nähert sich ein polares Molekül einem unpolaren, so induziert es in dem unpolaren Molekül ein Dipolmoment. Die Folge ist auch hier die Entstehung intermolekularer Anziehungskräfte. Da sich die Elektronenwolke eines Moleküls permanent verformt, kann ein momentaner Dipol entstehen. Diese momentanen Dipole induzieren in benachbarten Molekülen wiederum ein Dipolmoment, wodurch sich die beiden Moleküle anziehen. Die Wechselwirkungskräfte zwischen induzierten Dipolen, auch Dispersionswechselwirkungen genannt, werden als Londonsche Kräfte bezeichnet.

Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte kann die Adhäsionsarbeit in disperse und polare Anteile zerlegt werden:

$$W_a = W_a^{\text{dispers}} + W_a^{\text{polar}} \quad (\text{Gl. 3-18})$$

Der Anteil W_a^{dispers} beschreibt den Anteil der Londonschen Kräfte und ist somit an jeder Phasengrenze vorhanden. Ein polarer Anteil W_a^{polar} hingegen, ist lediglich beim Vorhandensein polarer Moleküle zu finden. Analog zur Adhäsionsarbeit lassen sich die Grenzflächenenergien additiv zerlegen.⁹⁵

$$\gamma_i = (\gamma_i^{\text{dispers}} + \gamma_i^{\text{polar}}) \quad (\text{Gl. 3-19})$$

Um die einzelnen Anteile zu bestimmen, wird im allgemeinen die Annahme getroffen, dass die Adhäsionsarbeit W_a sich aus Funktionen der einzelnen Anteile der Grenzflächenenergien zusammensetzt:

$$W_a = f(\gamma_1^{\text{dispers}}, \gamma_2^{\text{dispers}}) + f(\gamma_1^{\text{polar}}, \gamma_2^{\text{polar}}) \quad (\text{Gl. 3-20})$$

Der Ansatz nach Owens, Wendt, Rabel und Kälble (OWRK) hingegen, unterscheidet zwischen dispersen und polaren Anteilen. Somit ergibt sich eine erweiterte Beschreibung der Adhäsionsarbeit W_a :

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 3-21})$$

Setzt man diese Gleichung in die Gleichung in die Gleichung 3-16 ein, so ergibt sich:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 3-22})$$

Wu geht analog zu Owens und Wendt von der Zerlegung der Oberflächenspannung in einen dispersiven und einen polaren Anteil aus. Die Zuordnung der Wechselwirkungsmechanismen stimmt mit derjenigen von Owens und Wendt überein. Die Methode zur Bestimmung der beiden

Oberflächenspannungsanteile weicht jedoch experimentell und theoretisch von derjenigen nach Owens und Wendt ab. Wu konnte zeigen, dass die Verwendung des geometrischen Mittels speziell bei der Untersuchung von polymeren Festkörperoberflächen zu unbefriedigenden Ergebnissen führt. Er schlug daher einen kombinierten Maßstab auf die Grundlage einer harmonischen Mittelwertbildung der Oberflächenspannungskomponenten.⁹⁶

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left(\frac{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad (\text{Gl. 3-23})$$

Die Auswertung der Messergebnisse und die Bestimmung der Festkörperoberflächenspannungsanteile erfolgt durch Lösen eines nichtlinearen Gleichungssystems (3-24):

$$(\cos \theta + 1) \gamma_L = 4 \left(\frac{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad (\text{Gl. 3-24})$$

Hierzu ist die Bestimmung der Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung notwendig, die sich in der Polarität unterscheiden. Eine Übersicht der Oberflächenspannungen unterschiedlicher Flüssigkeiten zeigt die Tabelle 13.

Tabelle 13: Oberflächenspannungen γ unterschiedlicher Flüssigkeiten, aufgeteilt in polare und disperse Anteile.⁹⁶

Flüssigkeit	γ_L^d [mN/m]	γ_L^p [mN/m]	γ_L [mN/m]
Wasser	19,9	52,2	72,1
Glycerin	21,2	41,5	62,7
Formamid	23,5	33,4	56,9
Methleniodid	47,4	2,6	50,0
Ethylenglycol	29,0	19,0	48,0
Dimethylsulfoxid	36,0	8,0	44,0
Benzylalkohol	30,3	8,7	39,0

3.3.1.2.2 Bestimmung der Oberflächenspannung von einigen Urethanacrylaten und von UP1 (1)

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Methode von Wu ausgewählt und dabei als Testflüssigkeit Wasser, und Ethylenglykol verwendet. Diese Flüssigkeiten wurden bereits bei zahlreichen Untersuchungen von Polymeroberflächen eingesetzt.⁹⁷ Tabelle 14 enthält eigene Messungen bezüglich der Bestimmung polarer und disperser Anteile der

Oberflächenenergie von UP1 und UA beschichteten Oberflächen nach Wu. Die Kontaktwinkel wurden mit Hilfe eines Geniometers ermittelt.

Tabelle 14: Die aus Kontaktwinkelmessung berechnete Oberflächenspannungen der einigen Urethanacrylate und UP1 mit den entsprechenden polaren und dispersen Anteilen nach Wu.

Polymere	Kontaktwinkel		γ_L^p [mN/m]	γ_L^d [mN/m]	γ_L [mN/m]
	Wasser	Ethylenglycol			
UP1(1)	71	47	21,3	15,62	36,92
UA_NPG (3)	48	23	34,56	17,57	52,14
UA_CHDM (4)	56	29	29,12	17,94	47,06
UA_TCD-A (5)	63	36	23,89	18,16	42,06
UA_Hex (6)	51	31	34,34	15,71	50,05
UA_Eth (10)	48	23	34,56	17,57	57,55
UA_Pent (13)	48	26	39,47	11,58	51,05
UA_Dec (16)	58	41	31,25	13,85	45,1

In Tabelle 14 wurden die Kontaktwinkel und die berechneten Oberflächenspannungswerte nach Wu aufgetragen. Die ermittelte Oberflächenspannung von UP1 (1) liegt niedriger im Vergleich zu der untersuchten Urethanacrylate (Tabelle 14).

Eine sehr gute Korrelation zeigen die ermittelten Oberflächenspannungswerte mit den berechneten Urethangehalt (-HNCOO-Gehalt, %) der Urethanacrylate. Also je höher die Urethangehalt der Urethanacrylate ist, umso größer liegt die Oberflächenspannung der Urethanacrylate (Abb. 38).

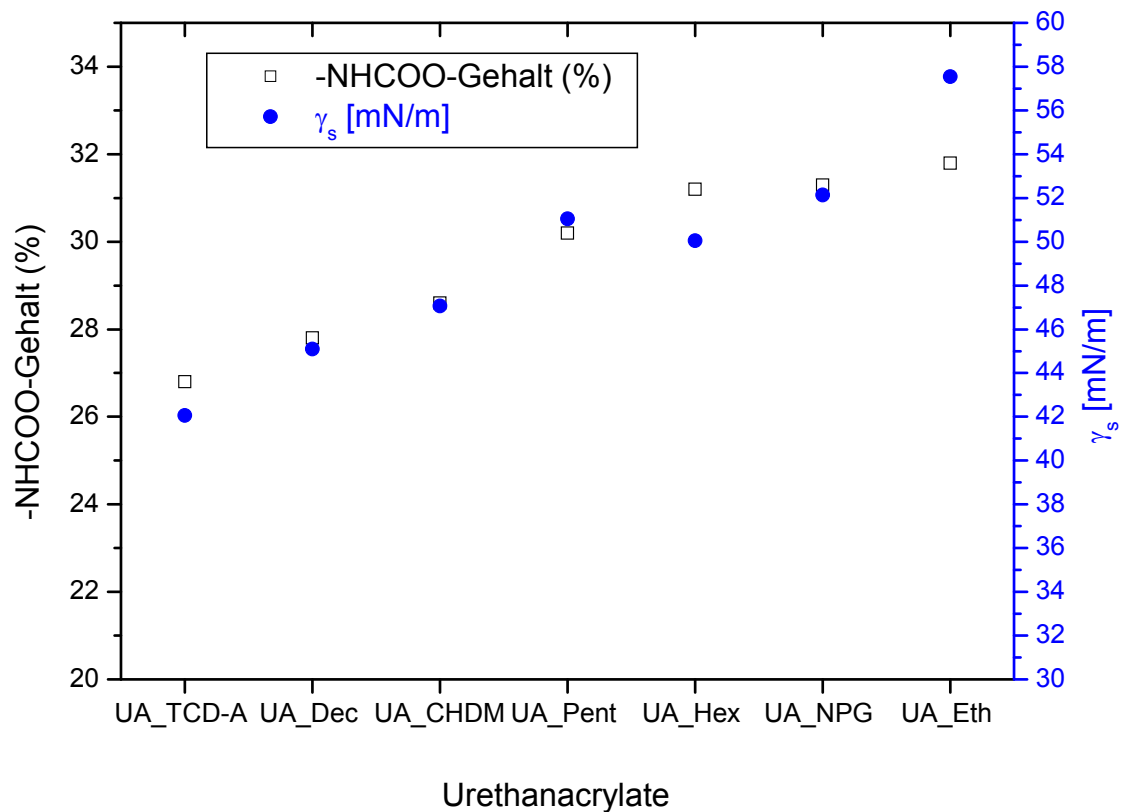


Abbildung 38: Korrelation zwischen dem berechneten Urethangehalt und durch die ermittelten Kontaktwinkeln berechneten Oberflächenspannungen der Urethanacrylate.

Die ermittelte Oberflächenspannungswerte der Urethanacrylate zeigen sehr gute Korrelation mit den berechneten -NHCOO-Gehalt der Urethanacrylate (Abb.38). Demnach sind die Urethanacrylate mit dem UP1 (**1**) mischbar, wenn die Oberflächenspannungsunterschiede zwischen dem UP1 (**1**) ($\gamma_{up} = 36,92 \text{ mN/m}$) und UA klein sind. Die Beispiele dafür sind die Mischungen von UP1 mit den Urethanacrylaten UA_CHDM (**4**), sowie UA_TCDA (**5**) mit den Oberflächenspannungen 47,06, und 42,06 mN/m), die keine Phasenseparation zeigen, was auch durch thermische Analyse belegt worden ist. Dagegen sind die Urethanacrylate mit dem **1** unverträglich, wenn die Oberflächenspannungsunterschiede groß werden.

3.4 Untersuchungen mit UP/UA-Pulverlacken

3.4.1 Herstellung von UP/UA-Pulverlacken

Die UP- und UA Pulverlacke wurden, wie in Tabelle 11 aufgeführt, formuliert.

Tabelle 15: Formulierung von UP1 (1)- und Urethanacrylaten zu Pulverlacken

Bestandteile	UP-Pulverlack P_UP (1a) (Gew.%)	UA-Pulverlack (P_UA_Diol Gew.%)
Uracross P 3125 [®] Ungesättigte Polyester (UP, 1)	83	-
Uracross P 3307 [®] (2) Vinyletherurethan (VEU)	17	-
Urethanacrylat(UA)		100
Powdermate EX 486 [®] (Verlaufsmittel)	2	2
Irgacure 2959 [®] (Photoinitiator)	1	1

Die Formulierungen der in der Tabelle 11 aufgeführten Zusammensetzungen werden, wie unter Abschnitt 1.1 beschrieben, zum Pulverlack verarbeitet. In Tabelle 16 sind hergestellte Pulverlacke bzw. deren Benennung in Verbindung mit dem jeweiligen Bindemittel dargestellt.

Tabelle 16: Die Bindemittelkomponente und deren Pulverlacke.

Bindemittel	Pulverlacken
UP1(1)	P_UP (1a)
UA_NPG (3)	P_UA_NPG (3a)
UA_Hex (6)	P_UA_Hex (6a)
UA_Hex3 (9)	P_UA_Hex3 (9a)
UA_Eth (10)	P_UA_Eth (10a)
UA_Pent (13)	P_UA_Pent (13a)

Gemäß der Aufgabenstellung soll in diesem Teil der Arbeit beschrieben werden, wie durch Vermischung des UP-Pulverlacks (**1a**) mit verschiedenen UA-Pulverlacken in pulvriger Form und anschließender Applikation nach den in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Prozessschritten eine Glanzreduktion von Oberflächen erzielt werden kann.

3.4.2 Beschreibung von „Dry Blend Prozess“ der UP/UA- Pulverlacken

Die 1:1 Mischung von separat hergestellten P_UP (**1a**) und verschiedenen UA-Pulverlacken (P_UA_Diol) werden vermischt und physikalisch homogenisiert (DryBlend). Anschließend erfolgt die Auftragung (Applizierung) mittels einer Sprühpistole auf verschiedene Oberflächen. Nach dem Filmbildungsprozess durch das Tempern im Ofen, erfolgt die UV-photochemisch eingeleitete Vernetzung (Abb.39).

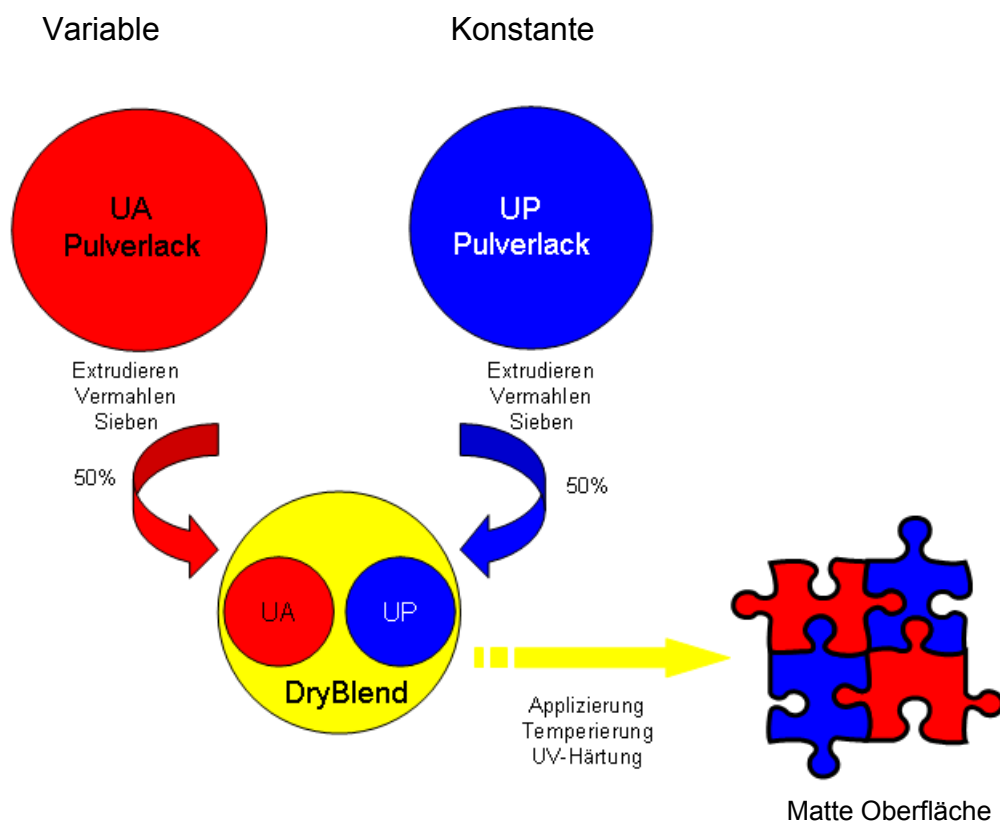


Abbildung 39: Schematische Darstellung von verschiedenen Schritten im „Dry Blend Prozess“ durch Anwendung von UP- Und UA Pulverlacken.

3.4.3 „Dry Blend Prozess“ von P_UP1 (1a) mit P_UA_NPG (3a)

Durch den „DryBlend-Prozess“ von P_UP1 (1a) mit dem P-UA_NPG (3a) wurden Oberflächen mit stark reduzierten Glanzwerten erhalten (Abbildung 40).

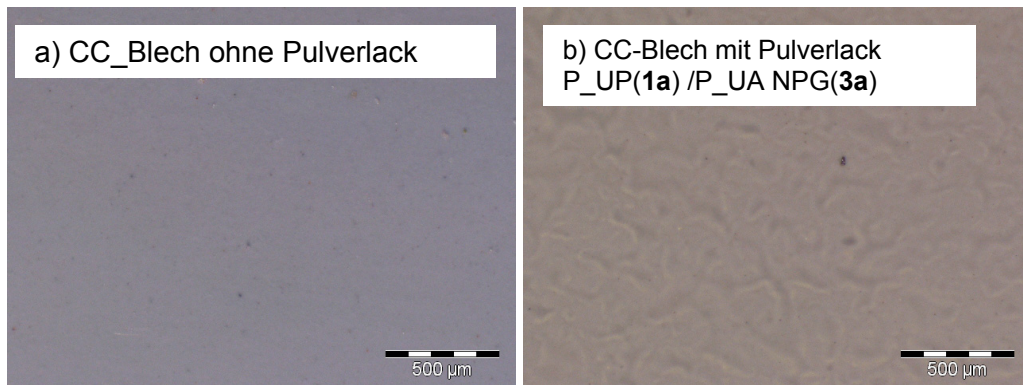


Abbildung 40: Die lichtmikroskopische Aufnahme von CC-Blechen a) ohne Pulverlack b) Beschichtet mit 1:1 Mischung von P_UP (1a) / P_UA_NPG (3a) (DryBlend) nach der UV Härtung.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 40 zeigen deutlich, wie die Oberflächenstruktur eines CC-Bleches sich ändert, wenn es mit der Pulverlackmischung aus P_UP (1a) und P_UA_NPG (3a) beschichtet wurde. Es ist deutlich zu sehen, dass die CC-Oberfläche ohne Pulverlack eine ziemlich glatte Oberflächenstruktur aufweist (Abb.28 a), wogegen nach der Beschichtung mit der 1:1 Pulverlackmischung von P_UP (1a) und P_UA_NPG (3a) nach der UV-photochemische Vernetzung ein raues Oberflächenprofil zeigt.

Bei dem „Dry Blend Prozess“ handelt es sich um einen sehr komplexen Arbeitsvorgang. Es gibt viele Fehlerquellen, die Oberflächeneigenschaften der pulverlackierten Oberflächen beeinflussen. Deshalb werden gemäß der Aufgabenstellung zunächst Untersuchungen durchgeführt, bei denen einige zusätzlichen Einflussparameter bestimmt werden, die den Glanz der Oberflächen beeinflussen. Hierbei wird die 1:1 Pulverlackmischung von P_UP1 (1a) mit UA_NPG (3a) als Modellsystem dienen.

3.4.3.1 Einfluss der Schichtdicken und verschiedener Substrate im „DryBlend Prozess“ von auf den Glanz

Um den Einfluss des Substrates auf den Mattierungsvorgang zu untersuchen, erfolgte die Applizierung der 1:1 Mischung von P_UP (1a) mit P_UA_NPG (3a) auf verschiedenen Oberflächen (Phos. Stahl -, KTL -, CC – Bleche) und mit unterschiedlichen Schichtdicken, die innerhalb einer Spanne von 30 – 100 μm variierten. Die ermittelten Glanzwerte und die gemessenen Schichtdicken stellen die statistischen Mittelwerte dar. Hierbei wurden alle Proben vor der UV-Härtung 15 min bei 140 °C temperiert (Abb.32).

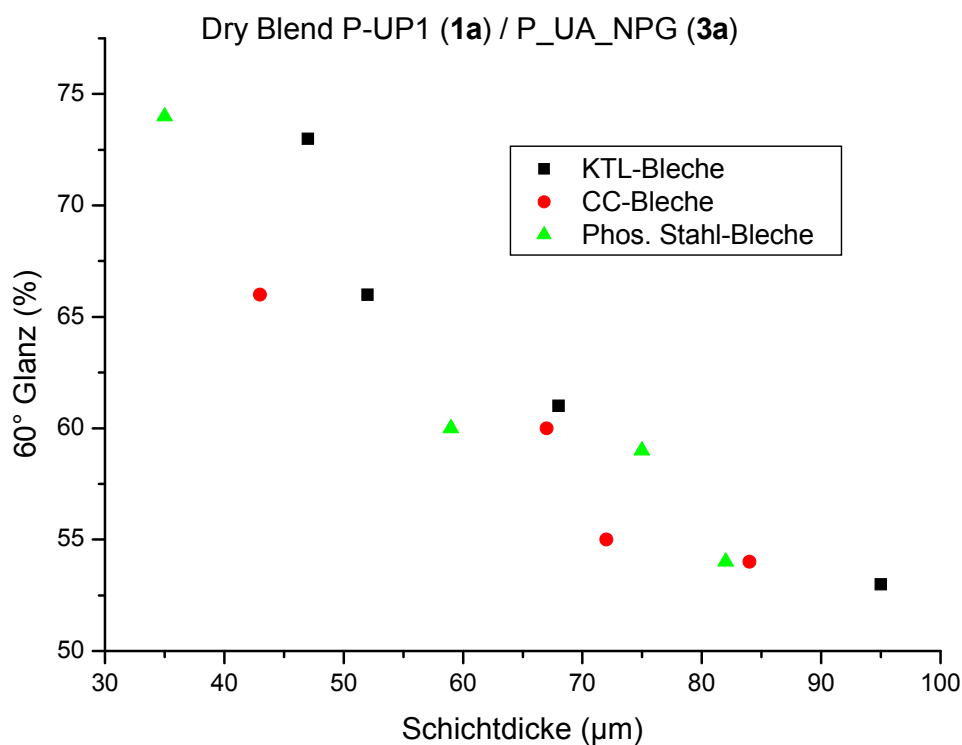


Abbildung 41: 60°: Glanzwerte der 1:1 Pulverlackmischung P_UP (1a) / P_UA_NPG (3a) in Abhängigkeit der Schichtstärke auf den verschiedenen Substraten.

Abbildung 41 zeigt, dass die 60° Glanzwerte des Pulverlacks auf verschiedenen Oberflächen umso niedriger liegen, je höher die Schichtdicke des applizierten Pulverlacks ist. So zeigt z.B. ein phosphatiertes Stahlblech mit einer Schichtstärke von etwa. 35 μm einen Glanzwert von 73 %, wogegen ein Stahlblech mit einer Schichtstärke von etwa. 80 μm einen Glanzwert von nur 55% aufweist. Dabei ist kein Unterschied bzgl. der 60° Glanzwerte zwischen den verschiedenen Substraten festzustellen. Die 60° Glanzwerte liegen bei den Schichtdicken von 80 – 100 μm auf allen Oberflächen etwa gleich. Der Grund für dieses Phänomen ist wahrscheinlich der

Temperaturgradient, wobei eine Lackierte Oberfläche mit der geringen Schichtstärke aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit des Metallblechs sich schneller homogenisiert, und damit glatter wird, als eine Oberfläche mit hoher Schichtdicke.

3.4.3.2 Einfluss der Temperierungstemperatur/-zeit vor der Vernetzung im „DryBlend Prozess“ auf den Glanz

Bei den bisherigen Untersuchungen der Pulverlacke wurden die Proben immer vor der UV-Härtung 15 min bei 140°C im Ofen temperiert. Nun wurden neben 15 min auch 30 min bei 140°C temperiert und anschließend UV photochemisch ausgehärtet (Abb.42).

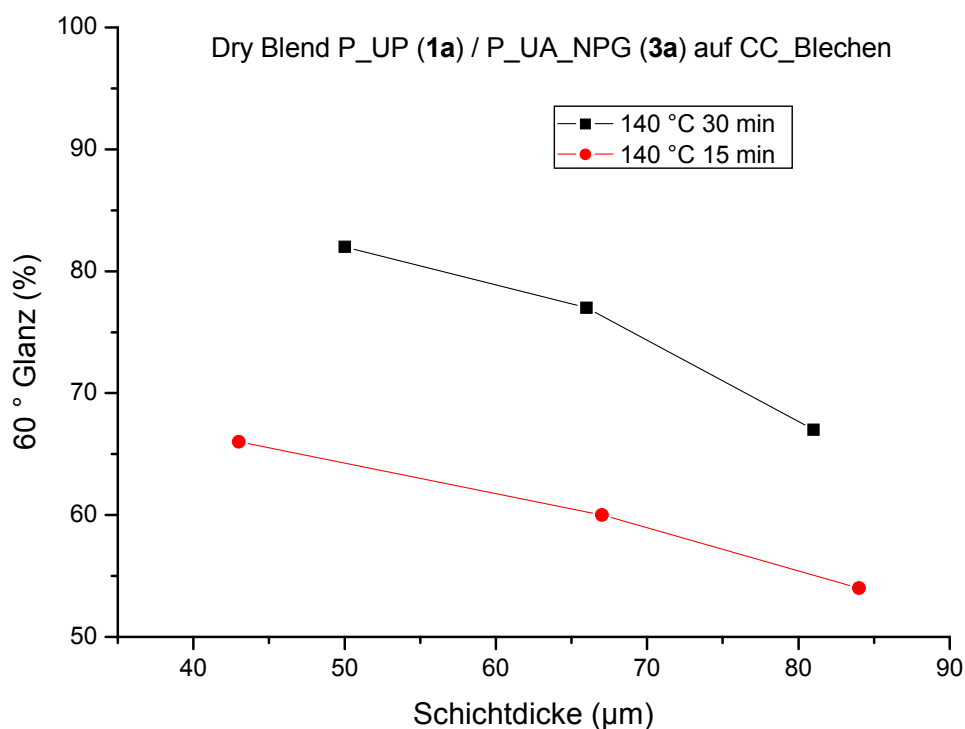


Abbildung 42: Glanzwerte von der 1:1 Pulverlackmischung P_UP (1a) / P_UA_NPG (3a) in Abhängigkeit der Schichtstärke auf CC-Blechen bei unterschiedlichen Temperierungszeiten vor der UV-Härtung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die 60° Glanzwerte deutlich höher liegen, wenn die Proben vor der UV-Härtung 30 min bei 140°C temperiert werden. So zeigt ein CC - Blech mit einer Schichtdicke von etwa 80 μm nach 15 min Temperierung einen 60° Glanzwert von 55 % und nach 30 min Temperierung dagegen einen 60° Glanzwert von etwa 70%.

Um diesen Effekt sichtbar zu machen, wurden zwei CC-Bleche mit etwa gleichem Schichtdicken unter dem Lichtmikroskop beobachtet (Abbildung 43).

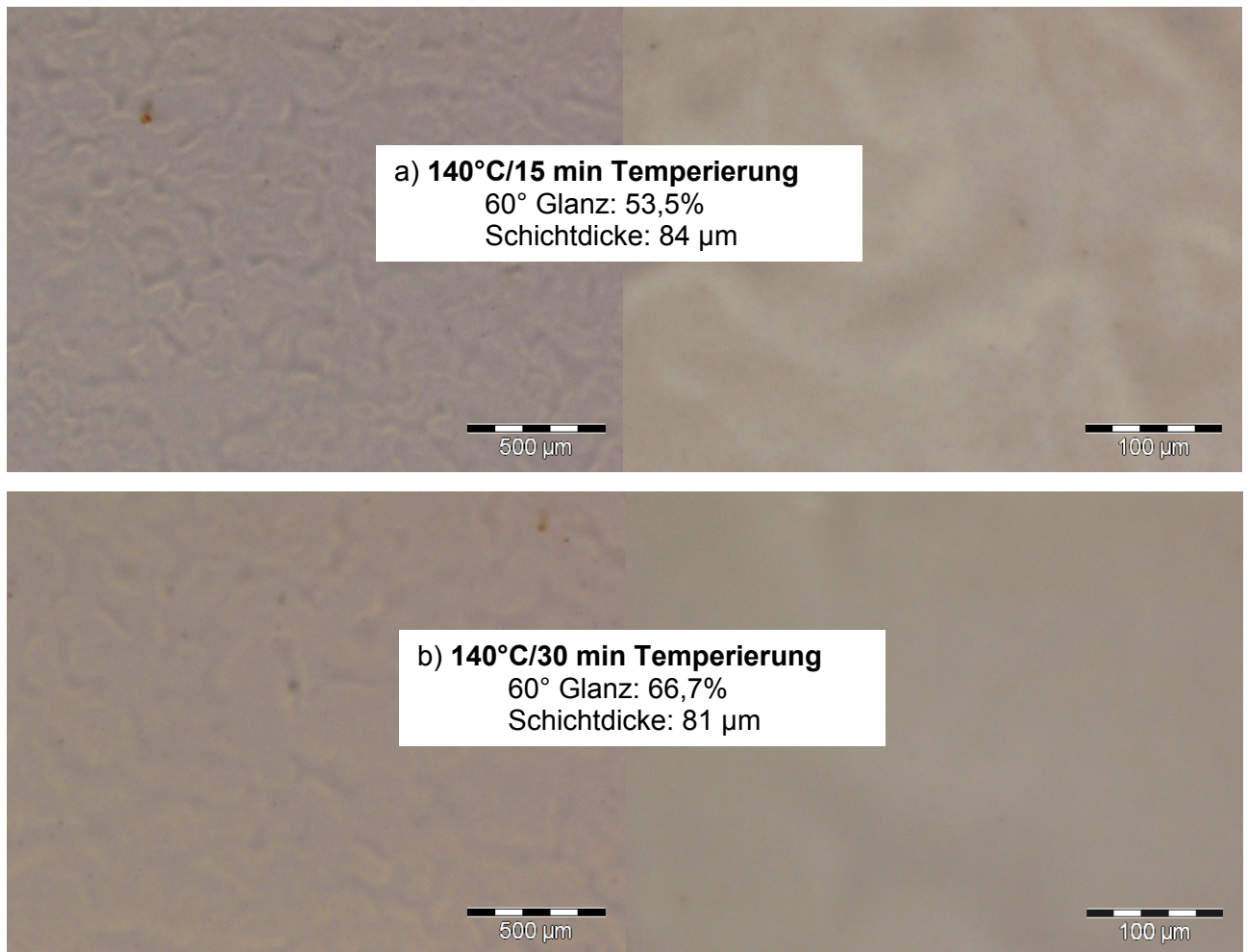


Abbildung 43: Lichtmikroskopische Aufnahmen von gehärteten 1:1 Pulverlackmischungen von P_UP (1a) mit P_UA_NPG (3a) auf CC-Blechen nach unterschiedlichen Temperierungszeiten vor der Härtung.

Es ist deutlich zu erkennen (Abbildung 43), dass das Oberflächenflächenprofil deutlich glatter ausfällt, wenn die Proben vor der UV-Härtung für 30 min bei 140°C temperiert werden. Dieser Effekt konnte bereits bei der Untersuchung der vorbereiteten Mischproben beobachtet werden, wobei die 1:1 Mischungen der reinen Bindemitteln UP (1) mit UA_NPG (3) der entsprechenden Pulverlacke P_UP (1a) und P_UA_NPG (3a) nach der Homogenisierung (Chloroform, siehe auch den Abschnitt 3.2.3.1) unter Lichtmikroskop mit Hilfe einer Heizplatte betrachtet wurden (Abbildung 44)

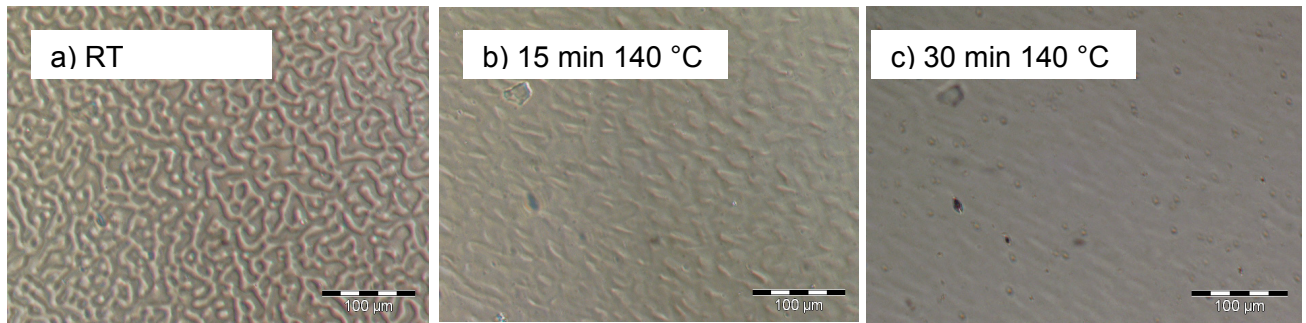


Abbildung 44: Temperierung der 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_NPG (3) auf Glas bei unterschiedlichen Bedingungen: a) bei RT b) nach 15 min Temperierung bei 140 °C c) nach 30 min Temperierung bei 140 °C

Abbildung 44 zeigt das Phasenverhalten der 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_NPG (3) bei den unterschiedlichen Temperaturen.

In Abbildung 44 kann man deutlich erkennen, dass die Mischung bei RT in vollständig heterogene Phasen bildet, nach 15 min Temperierung bei 140 °C noch in einer ziemlich uneinheitlichen Oberflächenstruktur aufweist, wobei unterschiedliche Domänen immer noch gut zu sehen sind. Nach 30 min Temperierung bei 140 °C glätten sich die Mikrostrukturen und die separaten Strukturen verschwinden. Die Phasenseparierung ist bei dem untersuchten System thermodynamisch bedingt temperaturabhängig.

Damit wurde durch die bisherigen Untersuchungen an der 1:1 Pullackmischung von P_UP (1a) und P_UA (3a) gezeigt, dass die Glanzreduktion als Folge der rauen Oberfläche durch die Unverträglichkeit von UP (1) mit UA_NPG (3) zustande kommt. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass die Phasenstruktur bei den Temperaturen von etwa 140 °C nicht mehr stabil sind. Es wurde auch gezeigt, dass die pulverlackierten Oberflächen mit kleinen Schichtdicken höheren Glanz aufweisen als Oberflächen mit großen Schichtdicken, was durch den Temperaturgradient in der Lackschicht erklärt werden konnte.

Durch diese Studien konnte gezeigt werden, dass sowohl die Schichtdicken als auch die unterschiedliche thermische Bedingungen den Oberflächenglanz stark beeinflussen. Im Folgenden werden deshalb die Oberflächenglanzwerte von weiteren Pulverlacksystemen nur verglichen, wenn die ähnliche Schichtdickenverhältnisse und gleiche Applikationsbedingungen vorliegen.

3.4.4 Charakterisierung der beschichteten Oberflächen mittels optischer Oberflächenabtastung (Wave scan)

Die Methode wurde bereits in der Einleitung unter dem Abschnitt 1.2.2 detailliert beschrieben. Abbildung 45 zeigt die so genannten „Struktur-Spektren“ der „wave scan“ Messungen an den Oberflächen, wobei die Pulverlackmischungen von P_UP1 (1a) mit verschiedenen Urethanacrylaten nach dem „DryBlend Verfahren“ (Abschnitt 4.4.2) appliziert wurden.

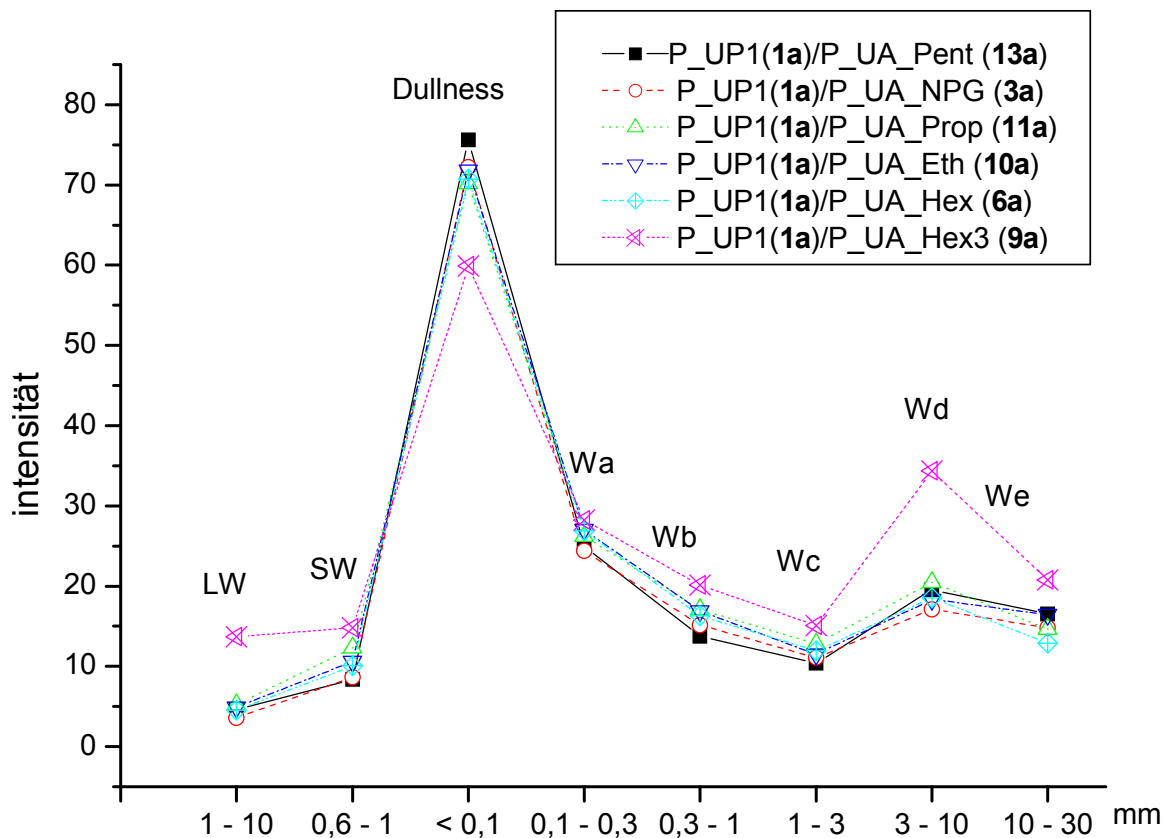


Abbildung 45: Wave scan DOI“ Messungen an dem mit 1:1 Pulverlackmischung (DryBlend). von P_UP (1a) mit unterschiedlichen Urethanacrylaten auf CC-Blechen.

die Intensität der Du – Werte („dullness“ = Mattigkeit) liegen bei den allen applizierten Blechen über den skalenwert von 50, was stark auf die Existenz der Mikrostrukturen kleiner als 0,1 mm (100 µm) hindeutet. Die Werte im Bereich des so genannten „short-wave“ (0,6 – 1 mm) und „long – wave“ (1 – 10 mm) liegen dagegen deutlich unter 50, die eine Charakteristika für den guten Oberflächenverlauf interpretiert werden kann. Die Korrelation zwischen verschiedenen Pulverlackeproben zeigt, dass die Werte nahezu überlappen. Es fällt dennoch auf, dass die mit

der Pulverlackmischung von **1a / 9a** applizierter CC-Oberfläche Strukturfehler im LW-Bereich zeigen. Die stärkste Glanzreduktion wird durch die Applizierung der Pulverlackmischung **1a/13a** erhalten, das Oberflächenprofil zeigt wiederum einen sehr guten Verlauf (LW- und SW-Werte unter den Skalenwert von 10). Darüber hinaus ergibt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den ermittelten Du-Werte (dullness) und dem Oberflächenglanz (Tabelle 17).

3.5 Korrelationen von Oberflächenkennzahlen der UP-/UA-Pulverlacken mit den verschiedenen Eigenschaften der Urethanacrylate

Gemäß der Aufgabenstellung werden nun die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung mittels der Glanzmessung sowie mittels Wave Scan Messungen mit den verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Urethanacrylatbindemitteln verglichen, die die variable Komponente des untersuchten Pulverlacksystems darstellen. Bei dem UP-Pulverlack (P-UP1 ,1a) werden keine Änderungen vorgenommen, dieser bleibt so immer konstant.

Tabelle 17: Korrelationen zwischen den mittels „wave scan“ Messung ermittelten Oberflächenwerten und Oberflächenglanz der Pulverlacken aus dem DryBlend Prozess mit UP/UA Pulverlacken.

1:1 von P_UP1 (1a) mit:	Wave Scan Du-Werte	60°Glanz [%]	η [mPas] ^a von UA	UG ^b (%)	r-Werte ^c von UA	$\gamma_{s,UA}$ ^d [mN/m] von UA	Brechzahl ^e
P_UA_Pent (13a)	76	50	0,82	30,2	0,5	50,05	1,4853
P_UA_Hex1 (6a)	72	58	7,86	31,2	0,66	51,05	1,4879
P_UA_NPG (3a)	72	53	24,84	31,3	0,60	52,14	1,4855
P_UA_Prop (11a)	71	56	1,35	31,4	0,5	-	1,4870
P_UA_Eth (10a)	70	57	2,00	31,8	0,5	57,55	1,4880
P_UA_Hex3 (9a)	60	68	28,30	32,3	0,77	-	1,4897

^a $r=[\text{Diol/IPDI}]$

^b Bestimmung bei 120 °C, 20 % Ausdehnung, 1 Hz, Kegel/Platten-System

$$^c \text{UG} = \text{Urethangehalt}(\%) = \frac{m_p}{m_p + m_{np}} * 100$$

^d Aus den Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen Testflüssigkeiten anschließende Auswertung nach Wu mittels des Computerprogramms „Surfens“. $\gamma_{s,UP1} = 36,92 \text{ mN/m}$.

^e Brechzahl von UP1 (1) bei 80 °C beträgt **1,5253**.

Die Tabelle 17 zeigt den Zusammenhang zwischen der Glanzwerten von auf CC-Blech applizierten UP- / UA - Pulverlacken im Zusammenspiel mit den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Urethanacrylate. Der Oberflächenglanz korreliert umgekehrt proportional zu

dem errechneten Urethangehalt der Urethanacrylate, unter der Voraussetzung, dass die betroffene Urethanacrylatsorte mit dem **1** bei den Untersuchungsbedingungen nicht mischbar ist. Die ermittelten Oberflächenspannungswerte der Urethanacrylate liegen deutlich über der ermittelten Oberflächenspannung von UP1 (**1**). Damit lässt sich sagen, dass die Polaritätsunterschiede zwischen UP- und UA-Harze die Hauptursache für die Glanzreduktion darstellen.

Eine weitere Korrelation lässt sich erkennen, wenn die ermittelten Brechungsindices der Urethanacrylate im Zusammenhang mit dem Brechungsindex von UP1 (**1**) betrachtet. So weisen die Urethanacrylate mit der größten Brechungsindexdifferenz zu UP1 (**1**) den niedrigsten Oberflächenglanz auf.

An dieser Stelle ist zu betonen, dass diese Ergebnisse wegen der großen Zahl an möglichen Fehlerquellen lediglich als Orientierungshilfe zu sehen sind.

4 Glanzreduktion“ von UV härtenden Pulverlacken im „Dual Cure Prozess“ mit Zusatz von Polynitronen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, werden Beschichtungsmittel, die durch zwei unabhängige Prozesse aushärten, allgemein als Dual-Cure-Systeme bezeichnet. In diesem Teil der vorliegenden Arbeit werden Polynitronen als thermische Vernetzer zu den UV härtbaren Pulverlacken beigemischt, um die Oberfläche zu mattieren. Die eingesetzten Polynitronen sollen gemäß der Aufgabenstellung die Voraussetzung erfüllen, dass sie in den Harzen gute Löslichkeitseigenschaften zeigen und auch bei niedrigen Temperaturen mit den funktionellen Gruppen der Bindemittelharzen reagieren.

4.1 Synthese und Charakterisierung von Polynitronen

Das Syntheschema des niedermolekularen Polynitron **24** ist in Abbildung 46 aufgeführt.

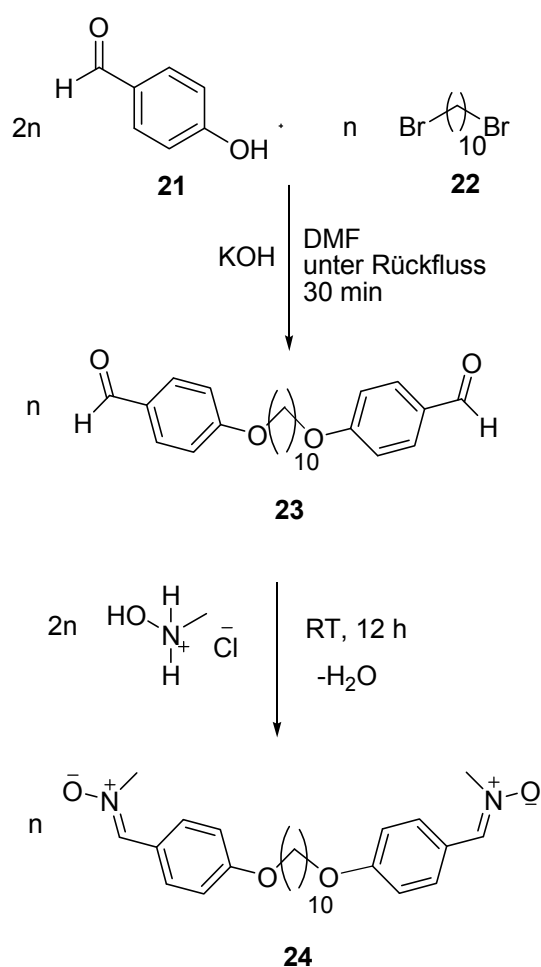


Abbildung 46: Synthese von Polynitron **24**.

Das Dialdehyd **23** wurde durch Umsetzung von 1,10-Dibromdecan (**22**) mit 4-Hydroxybenzaldehyd in DMF hergestellt, dieses lässt sich mit Hilfe *N*-Methylhydroxylamin zum Polynitron **24** umsetzen (Abb.37). Das Polynitron **24** liegt kristallin vor und weist einen Schmelzpunkt von 140 °C auf:

26 stellt ein weiteres Modell-Beispiel für die niedermolekularen Polynitrone dar, das entsprechend dem Reaktionsschema in Abbildung 47 hergestellt wurde.

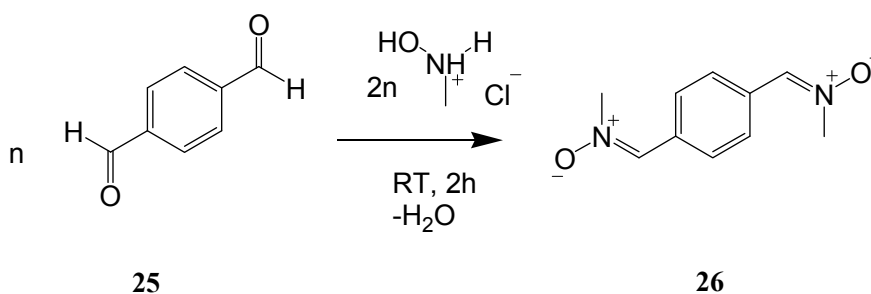


Abbildung 47: Synthese von **26**.

Das Polynitron **26** zeigt, wie auch bei **24** der Fall war, kristalline Eigenschaften und hat einen Schmelzpunkt von über 240 °C.

Die Urethannitrone sind neue makromolekulare nitronhaltigen Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden. Einen Zugang zu Urethannitronen ermöglicht 4-Hydroxyethyloxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd (HEBA, **27**), das nach dem Reaktionsschema in Abbildung 39 durch Reaktion von 4-Hydroxybenzaldehyd mit 2-Iodethanol in DMF synthetisiert wurde (Abb.48).

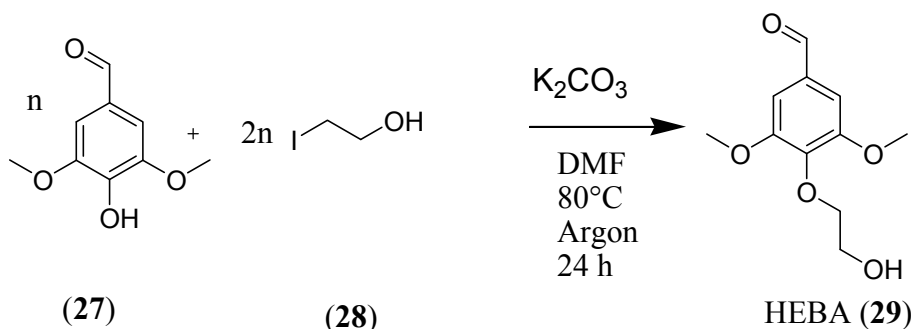


Abbildung 48: Synthese von 4-Hydroxyethyloxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd (HEBA, **29**)

HEBA (**29**) verfügt über eine primäre Hydroxylgruppe, deren Umsetzung mit Isocyanaten den Zugang zu den neuen Nitron-terminierten Urethanen ermöglicht. Die Synthese ist in Abbildung 49 schematisch dargestellt.

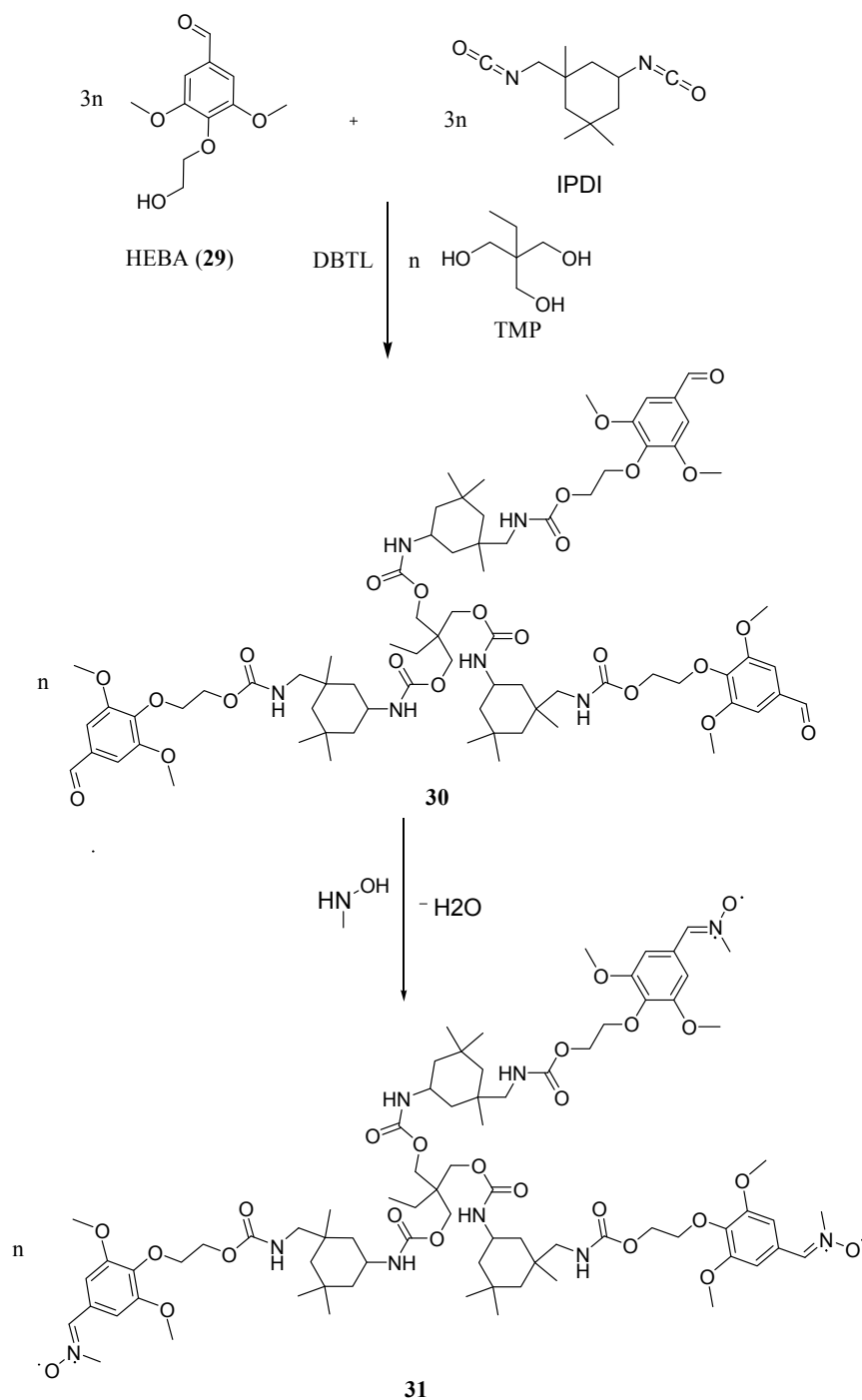


Abbildung 49: Syntheschema von Urethannitron **31**.

Hierbei wird das Diisocyanat IPDI (Isophorondiisocyanat) vorgelegt, zu dem **29** bei 65 °C langsam portionsweise zugegeben wird. Nach der vollständigen Reaktion zwischen IPDI und **29** wird die Diolkomponente TMP (Trimethyloxypropan) portionsweise zugegeben. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C erfolgt die Reaktion solange, bis die IR-Spektren keine Isocyanatbande mehr bei etwa 2250 cm⁻¹ zeigen.

Die Struktur von **31** wurde mittels ¹FT-IR und ¹H-NMR Messungen charakterisiert. Die Charakterisierung der Molekulargewichtsverteilungen wurde mittels MALDI-TOF massenspektroskopisch untersucht (siehe den experimentellen Teil). **31** liegt amorph vor und zeigt laut DSC Methode eine T_g von 83 °C.

Die neuen Nitron-terminierten Urethane (Urethan-Nitrone) können abhängig von dem eingebauten Urethangerüst kristallin oder amorph vorliegen. Je nach Urethangerüst kann die Zahl der funktionellen Nitronendgruppen variieren.

4.2. Synthese von ungesättigten Modell-Polyester UP2 (**33**)

Um die Geschwindigkeit der 1,3 dipolare Cycloaddition von Bisnitronen an die UP-Harze zu untersuchen, wurde die Modellverbindung UP2 (**33**) hergestellt. Hierbei handelt es sich um das einfache Kondensationsprodukt aus Maleinsäureanhydrid (**32**) mit Hexandiol (Hex). Die Synthese erfolgte in der Mikrowelle nach 30 min Reaktionszeit bei 200 °C unter Rückfluss der Ausgangskomponenten (Abbildung 50)

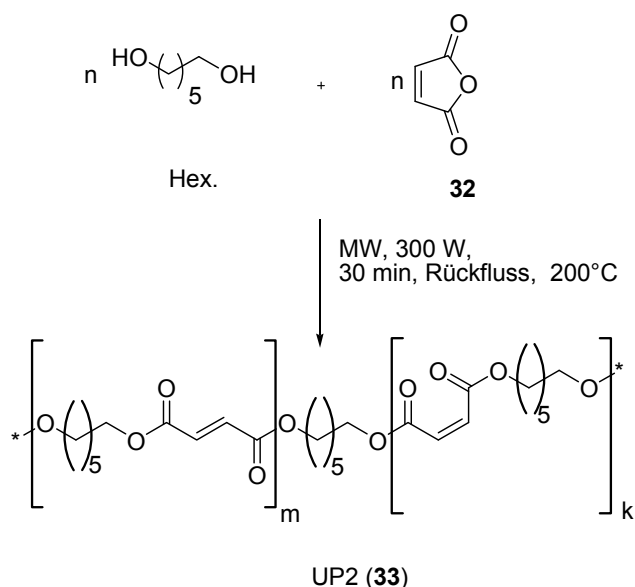


Abbildung 50: Struktur des ungesättigten Polyester UP2 (**33**)

Die Struktur von UP2 (**33**) wurde mittels $^1\text{FT-IR}$ und $^1\text{H-NMR}$ Messungen charakterisiert. Das NMR Spektrum in Abbildung 51 zeigt die Polyesterbildung mit entsprechenden Fumarat (6,85 ppm) und Maleatisomerenanteile (6,24 ppm).

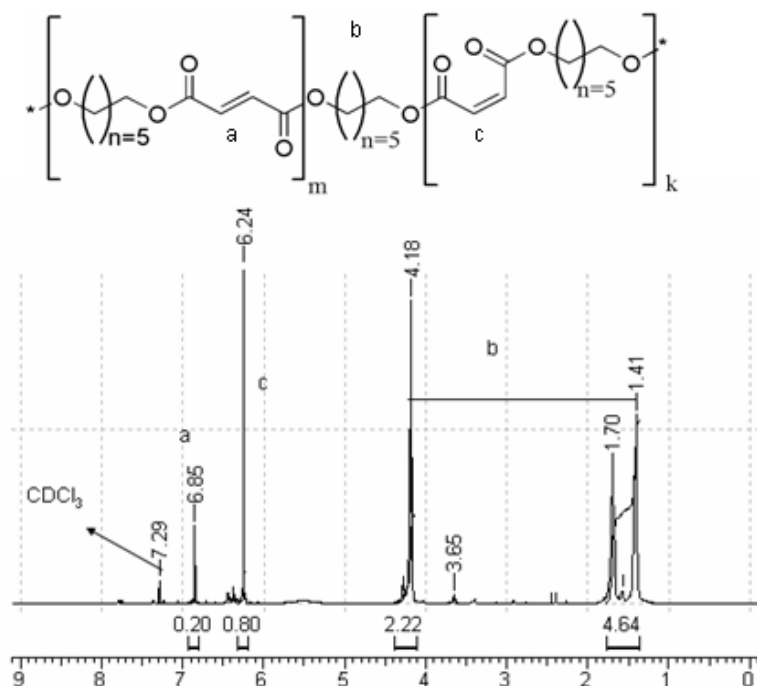


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ungesättigten Polyester UP2 (**33**)

Das Molekulargewicht des ungesättigten Polyesters UP2 (**33**) wurde mittels GPC-Analyse untersucht. Damit hat das UP2 (**33**) ein M_n (Zahlenmittel des Molekulargewichts) von 750 g/mol und M_w (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 1500 g/mol.

4.3 Die Vernetzung von ungesättigten Modell-Polyesters (33) mit dem Polynitron 24

Die Vernetzung von der Mischung aus **33** (90 Gew.%) und **24** (10 Gew. %) wurde mittels DSC Messung bei einer Aufheizrate von 10 °C/min zwischen -60 und 200 °C verfolgt. Die erhaltene DSC Kurven sind in Abb.52 dargestellt.

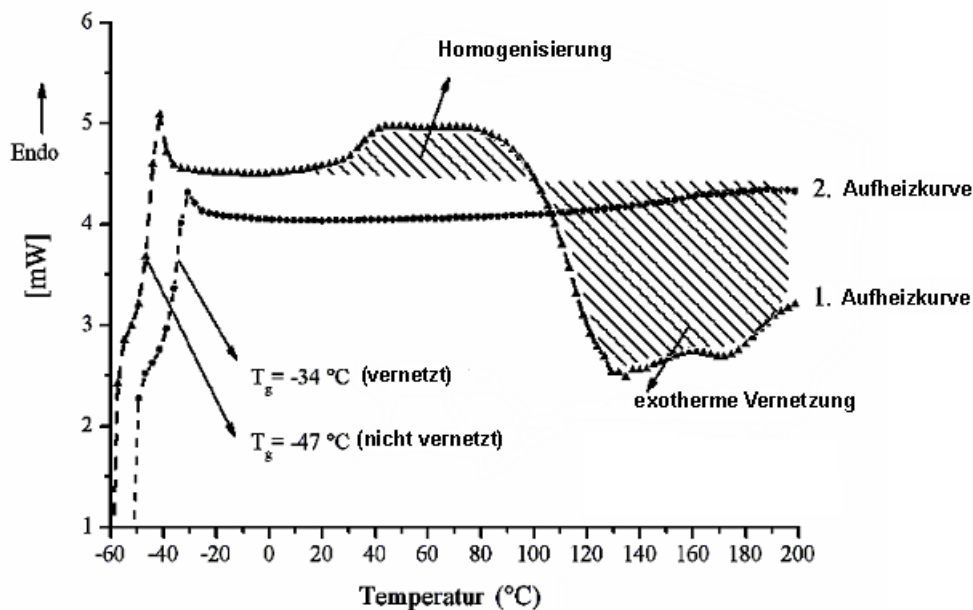


Abbildung 52: Dynamische DSC Kurven der Mischung von ungesättigten Polyester UP2 (**33**, 90 Gew. %) mit Polynitron **24**, 10 Gew. %) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min.

Die erste DSC-Aufheizkurve in Abbildung 52 zeigt, dass UP2 (**33**) vor der Vernetzung einen T_g -Wert von -47 °C hat. Unmittelbar nach dem Homogenisierungsprozess tritt bei etwa 80 °C die Vernetzung der Mischung ein, was in der ersten Aufheizkurve durch den exothermen Peak leicht erkennbar ist. Die zweite Aufheizkurve zeigt, wie erwartet, aufgrund des vollständig abgelaufenen Vernetzungsprozesses keinen exothermen Peak und als Folge der eingeschränkten Kettenbeweglichkeit durch Vernetzung einen im Vergleich zur ersten Aufheizkurve um etwa 13 °C verschobene T_g -Wert (-34 °C).

Unterstützend zu der obigen DSC Untersuchung wurde auch die Kinetik der Cycloaddition von **24** an **33** mittels IR Spektroskopie verfolgt. Die IR-Spektrum in Abbildung 53 zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Absorptionsbande bei 1600 cm⁻¹, welche den C=N Gruppen von **23** zugeordnet werden kann.

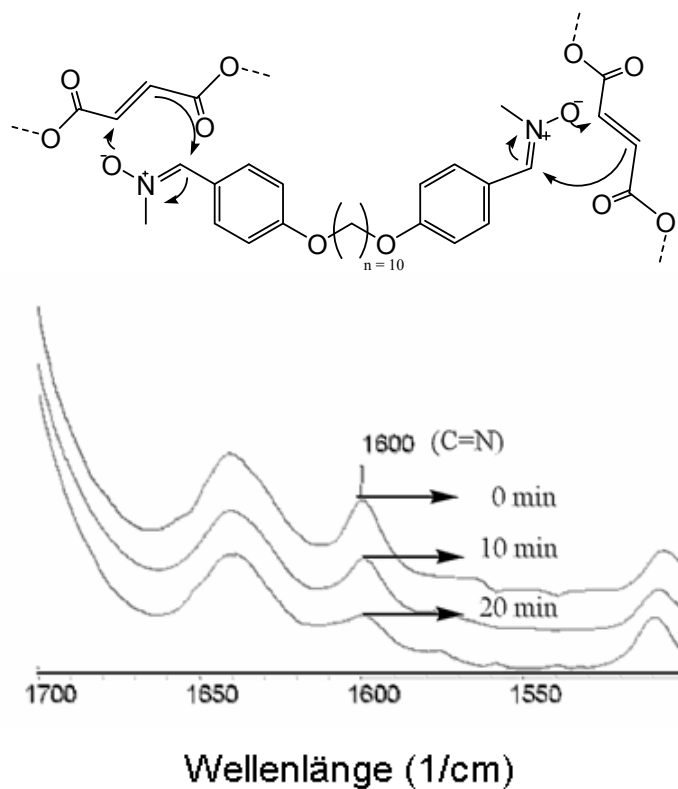


Abbildung 53: Ausschnitt des IR Spektrums von der Mischung (Ungesättigter Polyester (**33**) 90 wt.-% / Polynitron (**24**) 10 Gew.-%) nach Erhitzen auf 120°C bei unterschiedlichen Zeitintervallen.

Die in Abbildung 54 aufgeführte Zeit-Umsatz-Kurve ergibt sich, wenn die integrale der Bandenflächen der N=C Schwingung bei 1600 cm⁻¹ nach unterschiedlichen Zeitintervallen erfasst werden. Dabei wird die Signalfäche der C-H-Schwingung bei etwa 2936 cm⁻¹ als interner Standard verwendet. Der Umsatz wird aus der Änderung der normalisierten Absorbanz berechnet.⁹⁸

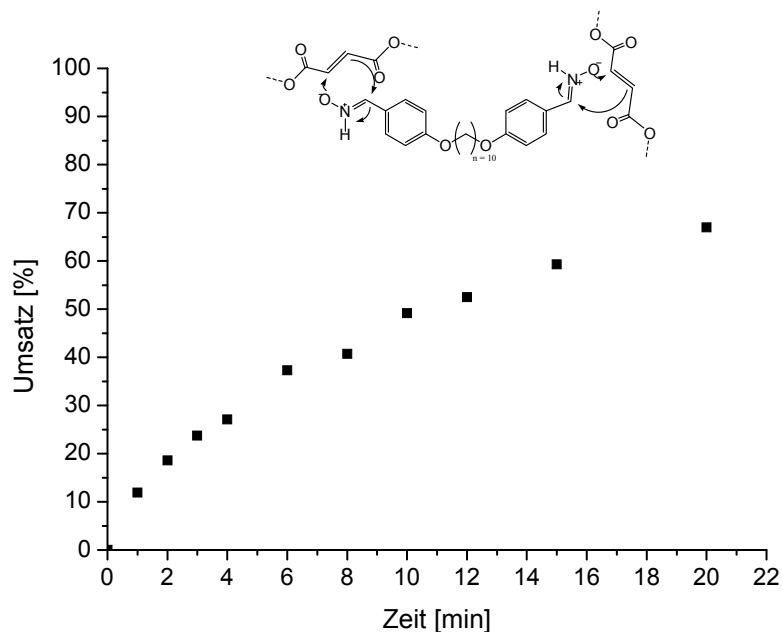


Abbildung 54: Berechnung der Zeit-Umsatz-Kurve aus der Abnahme der C=N Bandenfläche des IR-Spektrums von der Mischung UP2 (**33**) 90 wt.-% / Polynitron **24** 10 Gew.-%).

Aus der Zeit-Umsatz-Kurve ergibt sich, dass bereits nach einer 20 min Reaktionszeit über 70 % des vorhandenen Polynitrons **24** mit UP2 (**33**) reagiert hat. In Abbildung 55 wurde die Vernetzung des ungesättigten Polyesters UP2 (**33**) mit Polynitron **24** und das daraus resultierende Polymernetzwerk bildlich dargestellt.

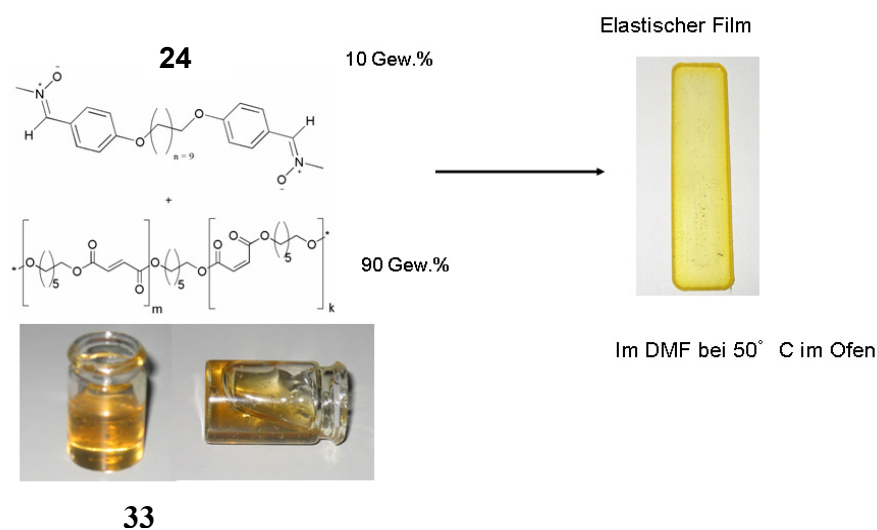


Abbildung 55. Vernetzung des ungesättigten Polyester UP2 (**33**) mit dem Polynitron **24**.

Durch die neue Vernetzungsmethode werden ungesättigte Polyesterharze mittels 1,3-dipolare Cycloaddition von Polynitron bei niedrigen Temperaturen ausgehärtet. Hierbei entstehen mechanisch stabile Polymernetzwerke, wobei weder gesundheitsschädliche Metallkatalysatoren verwendet werden, noch die Bildung irgendwelcher umweltschädlicher Abspaltprodukte beobachtet wird. Diese Vernetzungsmethode eröffnet Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Werkstoffe nach einer umweltfreundlichen Variante. Die Kombination von ungesättigten Polyestern und polyfunktionellen Nitronen bietet sich zur Entwicklung neuer Produkte an.

Die relativ schnelle Polynitron /UP-Vernetzung stellt darüber hinaus eine gute Alternative zur Mattierung von UV photochemisch härtbaren Pulverlacken, wobei reaktionsfähige Doppelbindungen vorhanden sind, die mit Nitrongruppen reagieren können.

4.4 Glanzreduktion von P_UP1 (1a) Pulverlack mit Zusatz von Polynitronen

Durch den geringen Zusatz von verschiedenen Polynitronen **23**, **25** und **29** in den UP-Pulverlack (P_UP1, **1a**) wurden nach der UV Härtung Oberflächen erzeugt, wobei neben dem guten Oberflächenprofil der Glanz der Oberfläche stark reduziert ist (60° Glanz < 50 %). Abbildung 47 zeigt pulverlackierte Glasoberflächen mit und ohne Zusatz von Polynitron (**23**), woraus man die Strukturierung der Oberfläche eindeutig erkennen kann. Die Mattierung der UP Pulverlacke erfolgte ebenso mit der Anwendung der Polynitronen **25** und **29**.

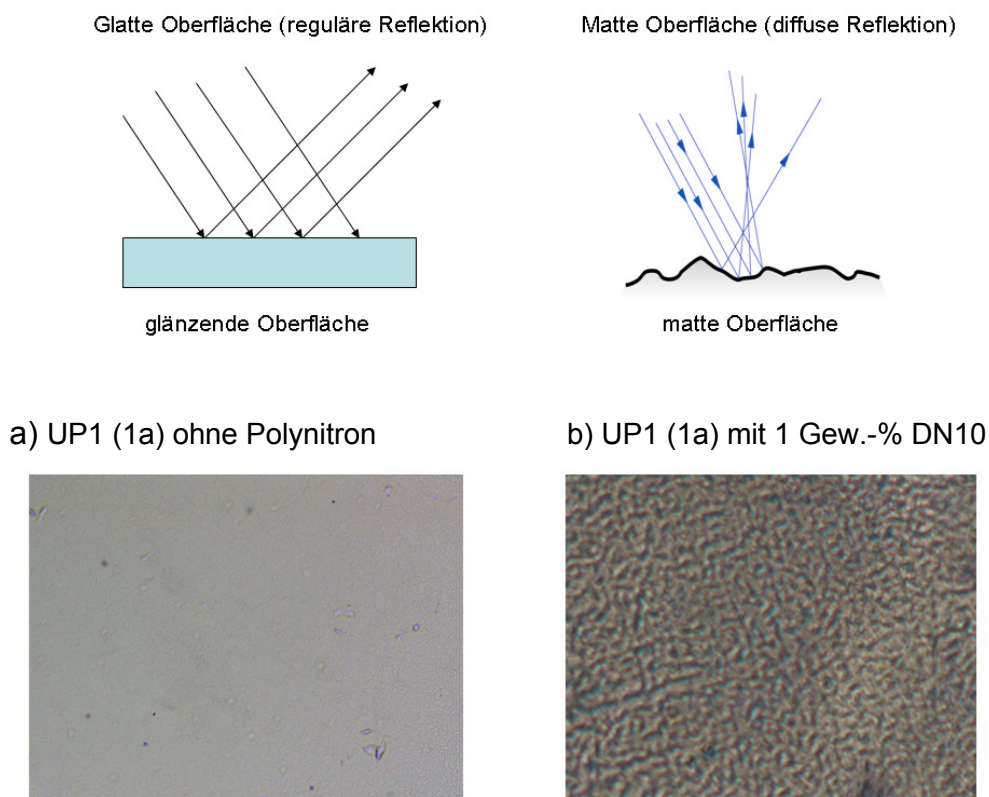


Abbildung 47: Lichtmikroskopische Aufnahmen an der beschichteten Glasoberfläche a) Gehärteter P-UP1 (**1a**) Pulverlack ohne Polynitron b) mit 1 Gew. -% DN10 (**23**).

Hierbei wird das Prinzip der so genannten „Doppelhärtung“ (Dual Cure) angewendet, wobei der Pulverlack zunächst durch die 1,3 - dipolare Cycloaddition von Polynitron an die Doppelbindungen des UP-Bindemittels bei niedrigen Temperaturen (50-140 °C) vorfixiert bzw. strukturiert und anschließend durch UV Strahlung vernetzt wird. Die lokal erzeugten Mikrostrukturen führen zu einem rauen Oberflächenprofil, wodurch aufgrund der diffusen Lichtreflektion an der Oberfläche der Glanz stark reduziert wird. In Abb.46 wurde der

Mechanismus der Mattierung bei de P-UP1 (**1a**) härtbaren Pulverlacks schematisch dargestellt, das sich aus einem ungesättigten Polyester (UP, **1**) und einem kristallinen Co-Reaktanten Vinylether funktioneller Crosslinker (VEU, **2**) zusammensetzt (siehe auch Abschnitt 3.4.1).

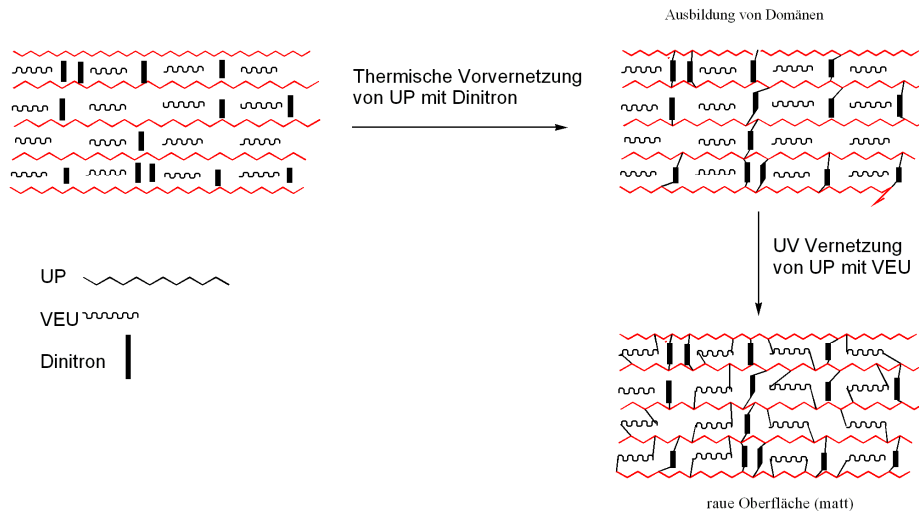


Abbildung 46: Mechanismus zur Mattierung der UP Pulverlack

Nitrone reagieren bevorzugt aufgrund der günstigeren HOMO-LUMO Wechselwirkungen mit Maleat/Fumarat-Doppelbindungen (siehe auch Abschnitt 1.7.3).

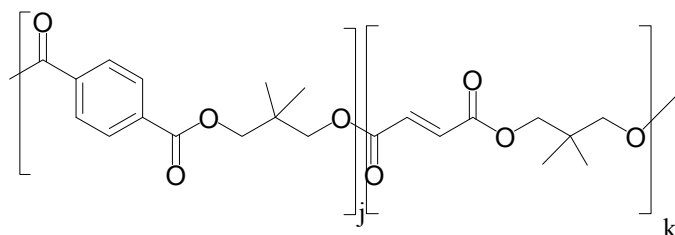
In der Literatur ist über die Anwendung der Bisnitrone als Mattierungsmittel kein Beispiel bekannt. Neben den beschriebenen UP Pulverlacke könnten folgende Bindemittelsysteme durch den Zusatz von Bisnitrone mattiert werden.

- Acrylat / Methacrylat- funktionalisierte Polyester
- Acrylat / Methacrylat- funktionalisierte ungesättigte Polyester
- Kombination eines ungesättigten Polyester mit einem Urethanacrylat
- Acrylat- funktionalisierten Polyacrylats mit einem Urethanacrylat

Es handelt sich bei der Anwendung um eine neue umweltgerechte Vernetzungsmethode, wobei durch die 1,3 dipolare Cycloaddition von Bisnitrone bzw. Nitron-terminierten Polymere die industriell wichtigen Harze, wie z.B ungesättigte Polyester, (Meth-)Acrylate bei niedrigen Temperaturen ausgehärtet bzw. strukturiert werden können. Die gute Löslichkeit der Bisnitrone bzw. Nitron-haltigen Präpolymere in jeglichen Bindemittelklassen ermöglichen die Herstellung von Materialien mit guten mechanischen und thermischen Eigenschaften nach einer umweltfreundlichen Methode.

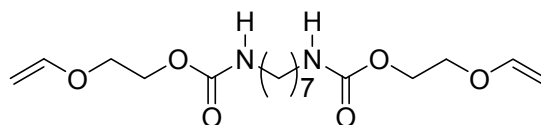
5. Zusammenfassung und Ausblick

Der ungesättigte Polyester UP1 (**1**), der bei der Herstellung von ungesättigten Polyesterpulverlacken verwendet wird, ist ein Handelsprodukt (Uracross® P 3125) der Firma DSM. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass es sich hierbei um das Kondensationsprodukt aus Maleinsäureanhydrid mit Terephthalsäure und Neopentylglycol (NPG) handelt.



UP1 (**1**)

Der kristalline Vinyletherurethan-Monomer (VEU, **2**) wurde als Co-Monomer für die UP1-Harz (**1**) verwendet. Es handelt sich hierbei um das Handelsprodukt (Uracross® P 3307) der Firma DSM, das auch als Reaktivverdünner für UP-Harz (UP1 (**1**)) dient. Die Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur des VEU's (**2**) lieferten die folgende Struktur.



VEU (**2**)

Die Synthese von Urethanacrylaten erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit dadurch, dass nach der vollständigen Reaktion zwischen Diisocyanat (IPDI) und 2-Hydroxyalkylacrylat (HEA) bei 65 °C die Diolkomponente schrittweise zugetropft bzw. zugegeben wird (Abb. 5.1).

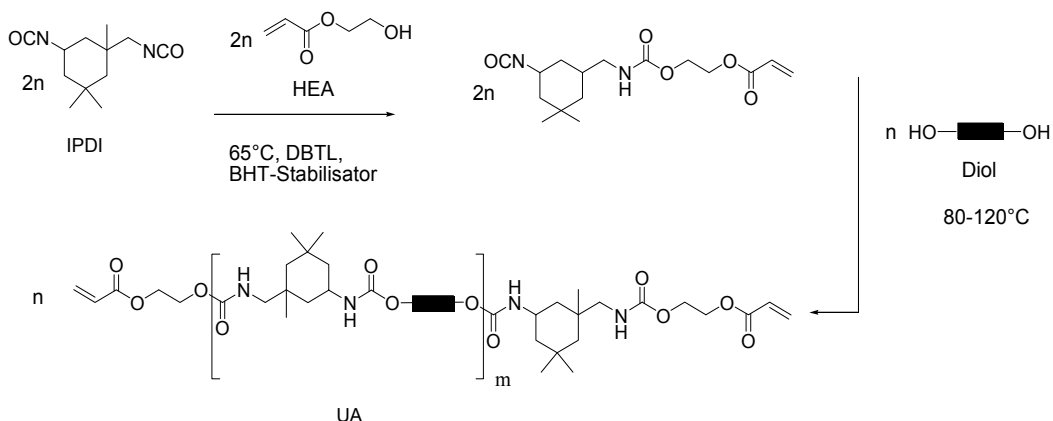


Abbildung 5.1: Allgemeines Schema zur Synthese von Urethanacrylate (UA).

Die Molekulargewichte der hergestellten Urethanacrylate wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und MALDI-TOF untersucht. Die Lage des Glasübergangs T_g der hergestellten Urethanacrylate wurde mittels DSC-Analyse ermittelt. Erwartungsgemäß zeigen alle Urethanacrylate nur die Glasübergangstemperatur T_g , woraus eindeutig auf die amorphe Struktur der Urethanacrylate geschlossen werden kann.

Die verwendeten Substanz-Bezeichnungen für Urethanacrylate (UA) beziehen sich auf die verschiedenen Diolkomponente der jeweiligen Urethanacrylate. So stellt zum Beispiel die Bezeichnung UA_NPG (**1**) das Urethanacrylat (UA) dar, welches aus den Bestandteilen 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), Isophorondiisocyanat (IPDI) und Neopentylglycol (NPG) hergestellt wird. Dieses Schema zur Benennung wird für die synthetisierten Urethanacrylate beibehalten.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Glanzreduktion der Oberflächen dadurch erreicht, dass der separat hergestellte ungesättigte Polyester-Pulverlack (UP-Pulverlack) mit verschiedenen Urethanacrylat-Pulverlacken (UA-Pulverlack) in 1:1 Gewichtsverhältnissen vermengt und nach den entsprechenden Prozessschritten gemäß Abbildung 5.2 photochemisch mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet werden („DryBlend Prozess“).

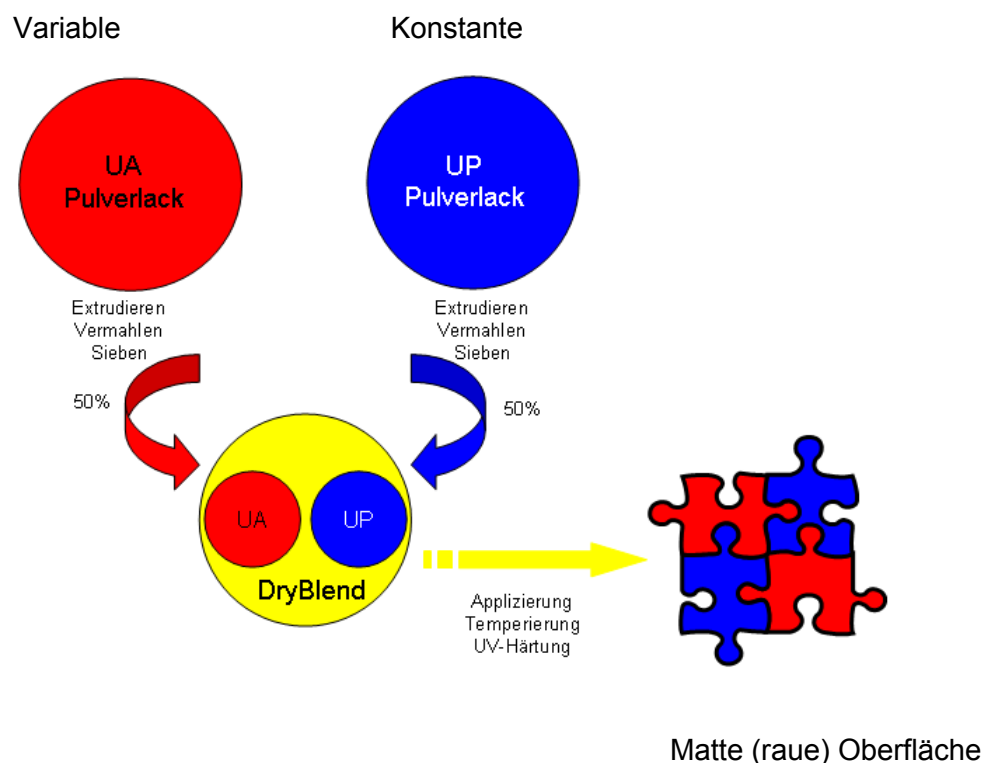


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung von verschiedenen Schritten im „DryBlend Prozess“ durch Anwendung von UP- und UA-Pulverlacken.

Durch den „DryBlend-Prozess“ des UP-Pulverlackes (**1a**) mit den geeigneten UA-Pulverlacken konnten die Oberflächen erzeugt werden, wobei neben dem guten Oberflächenverlauf auch der Glanz der Oberflächen stark reduziert ist. Die Abbildung 5.2 zeigt Oberflächenkennzahlen der pulverlackierten Oberflächen, die mittels optischer Oberflächentastung (wave scan) ermittelt wurden.

Zur Messung wird das Messgerät 5 cm über die zu messende Oberfläche bewegt. Das Messgerät nimmt ein optisches Helligkeitsprofil auf, welches durch mathematische Berechnung in einzelne Filterbereiche aufgeteilt wird.

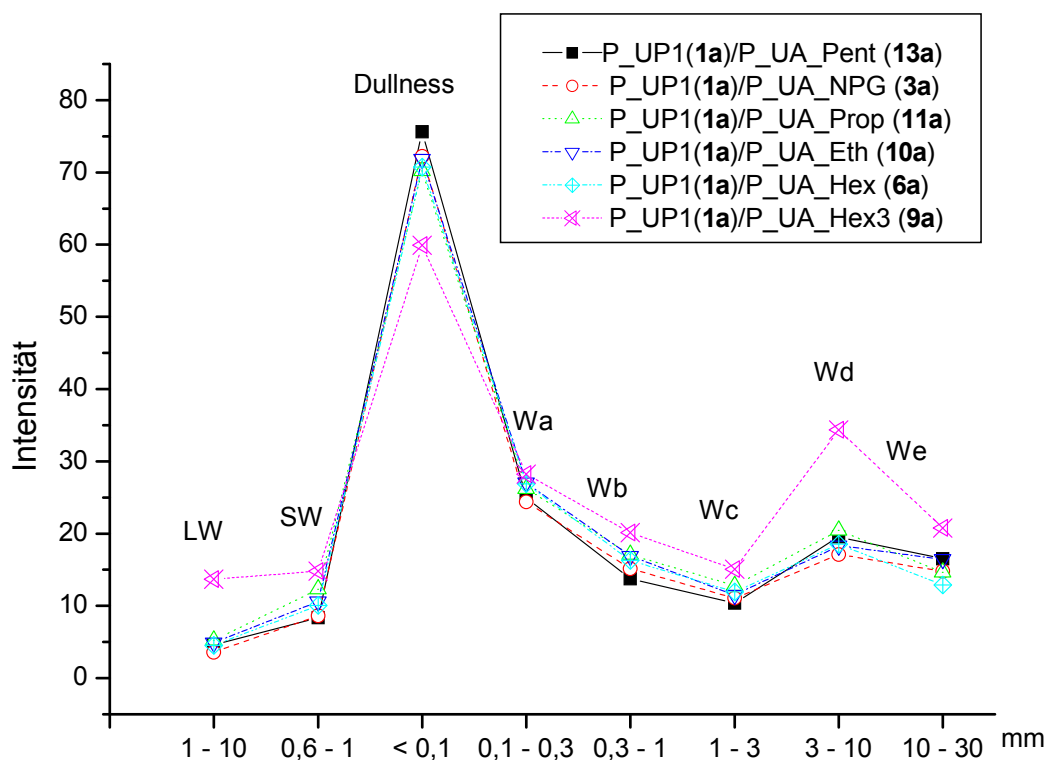


Abbildung 5.3: Wave-scan-Messungen an pulverlackierten CC-Blechen unter Verwendung von 1:1 (Gew.-%) Pulverlackmischungen von **1a** mit unterschiedlichen Urethanacrylaten.

Die Intensität der Du – Werte („dullness“ = Mattigkeit) liegen bei allen applizierten Blechen über dem Skalenwert 50, was stark auf die Existenz von Mikrostrukturen kleiner als 0,1 mm (100 µm) hindeutet und mit dem ermittelten Oberflächenglanz korreliert (Tabelle 5.1). Die Werte im Bereich des so genannten „short-wave“ (SW-Werte = 6 – 1 mm) und „long – wave“ (LW-Werte = 1 – 10 mm) liegen dagegen deutlich unter 50, was als ein Charakteristikum für den guten Oberflächenverlauf interpretiert werden kann.

Tabelle 5.1: Korrelationen zwischen den ermittelten Oberflächenkennwerten und mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Urethanacrylate.

1:1 von P_UP1 (1a) mit:	60°Glanz [%]	Du-Werte	UG ^a (%)	r-Werte ^b von UA	$\gamma_{s,UA}$ ^c [mN/m] von UA	Brechzahl ^d (80 °C)
P_UA_Pent (13a)	50	76	30,2	0,5	50,05	1,4853
P_UA_Hex1 (6a)	58	72	31,2	0,66	51,05	1,4879
P_UA_NPG (3a)	53	72	31,3	0,60	52,14	1,4855
P_UA_Prop (11a)	56	71	31,4	0,5	-	1,4870
P_UA_Eth (10a)	57	70	31,8	0,5	57,55	1,4880
P_UA_Hex3 (9a)	68	60	32,3	0,77	-	1,4897

^a $UG = \text{Urethangehalt}(\%) = \frac{m_p}{m_p + m_{np}} * 100$, ^b $r = [Diol/IPDI]$; ^c Aus den Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen Testflüssigkeiten und anschließender Auswertung nach Wu, $\gamma_{s,UP1} = 36,92 \text{ mN/m}$; ^d Die Brechzahl von UP1 (1) bei 80 °C beträgt 1,5253.

Eine weitere Korrelation lässt sich erkennen, wenn die ermittelten Brechungsindices der Urethanacrylate im Zusammenhang mit dem Brechungsindex von UP1 (1) betrachtet. So weisen die Urethanacrylate mit der größten Brechungsindexdifferenz zu UP1 (1) den niedrigsten Oberflächenglanz auf.

Es konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Unverträglichkeit von UP1 (1) mit verschiedenen UA-Bindemitteln für das raue Oberflächenprofil verantwortlich ist (Abb. 5.4).

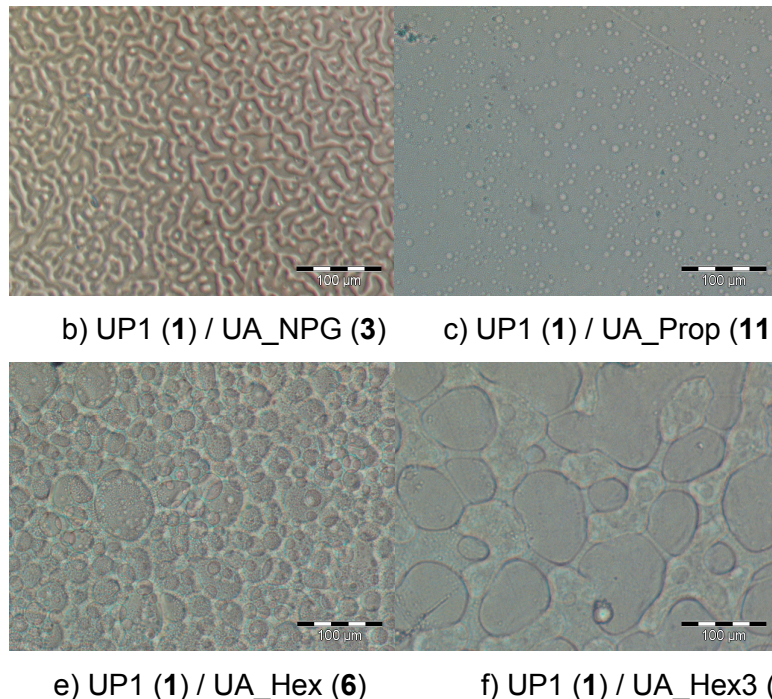


Abbildung 5.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Mischproben von UP1 (1) mit verschiedenen Urethanacrylaten.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Aufnahmen zeigen eindeutig, dass es bei den 1:1 Mischungen von UP1 (1) mit den verschiedenen Urethanacrylaten 3, 11, 6 und 9 zu einer Phasenseparation kommt. Allerdings konnte auch beobachtet werden, dass 1 mit Urethanacrylaten verträglich wird, wenn die voluminösen bzw. langkettigen Diolkomponente in der Polymerkette der Urethanacrylate eingebaut sind. UA_TCD-A (5) stellt ein Beispiel für die Urethanacrylate dar, das mit 1 in jedem Verhältnis mischbar ist (Abb.5.5).

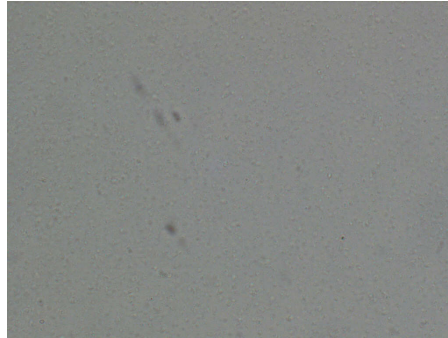


Abbildung 5.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Mischprobe UP1 (1) / UA_TCD-A (5)

Unterstützend zu den mikroskopischen Aufnahmen konnte auch mittels DSC-Methode belegt werden, dass die UP1 (1) / UA_TCD-A (5) Mischung keine Phasenseparation aufweist (Abb. 5.5).

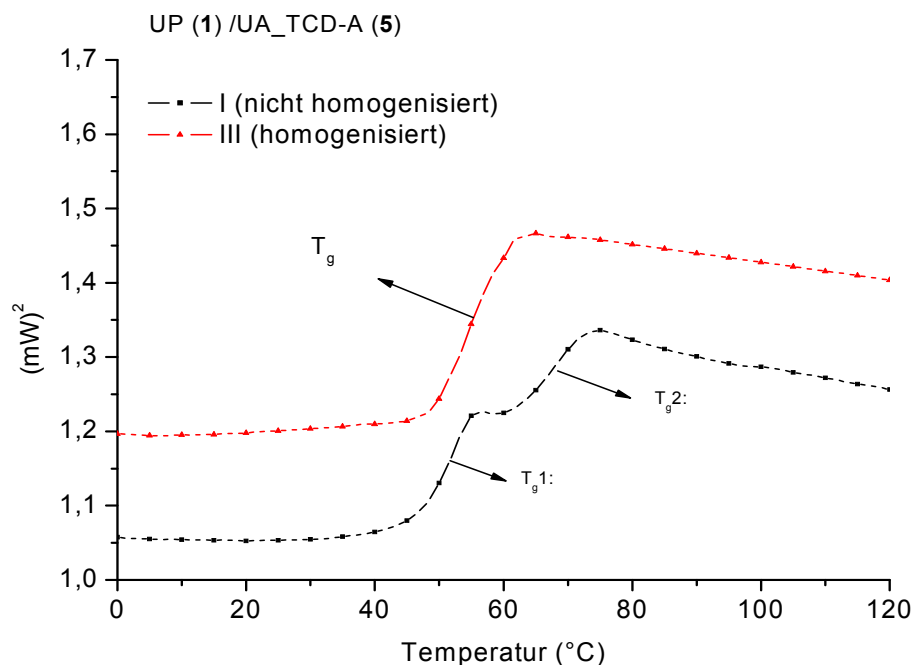


Abbildung 5.5: DSC – Kurven der 1:1 Mischung von UP1 (1) mit UA_TCD-A (5) bei einer Aufheizrate von 10 °C/min. (I): Vor dem Homogenisieren -20 – 140 °C/min; (II): Nach der Homogenisierung –erste Aufheizkurve nach 30 min Temperierung bei 140°C.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Mischung UP (1) mit UA_TCDA (5) vor der Homogenisierung zwei T_g – Werte zeigt, wogegen nach der Temperierung nur noch einen T_g -Wert zu beobachten ist, der zwischen den T_g – Werten der beiden Mischkomponenten liegt.

Das gleiche Mischverhalten konnte auch bei den Mischungen von UP1 (1) mit den Urethanacrylaten UA_CHDM (4) und UA_Dec (16) beobachtet werden, die ebenfalls eine voluminöse bzw. langkettige Diolkomponente in der Polymerstruktur aufweisen.

Damit konnten Urethanacrylatssysteme hergestellt werden, deren Verträglichkeit mit UP1 (1) über die Struktur der Diolinkomponenten gesteuert werden kann.

Die Urethaneinheiten stellen die polaren funktionellen Gruppen der Urethanacrylate dar. Durch die Definition des -NHCOO- Massenanteils der polaren Einheit wurden die Urethanacrylatssysteme beschrieben. So zeigten die Urethanacrylate 4, 5 und 16 ein Urethangehalt, der bei weniger als 30 % liegt. Die Urethanacrylate, bei denen eine Phasenseparation mit 1 beobachtet wird, weisen einen Urethangehalt von über 30 % auf. Somit konnte gezeigt werden, dass starke polare Wechselwirkungen zwischen den Segmenten der Urethanacrylat-Urethanacrylat-Polymeren (H-Brücken) die Hauptursachen für die Unverträglichkeit (Nichtmischbarkeit) von UP/UA-Mischungen darstellen. Durch die Erhöhung der Urethandichte (Polarität) der Urethanacrylate wird die Intensität der H-Brückenbindungen ebenso gesteigert. Dies führt dazu, dass die Oberflächenenergie der Urethanacrylate entsprechend höher liegt. Abbildung 5.4 zeigt die Korrelation zwischen den berechneten Urethandichten der Urethanacrylate und deren ermittelte Oberflächenenergie.

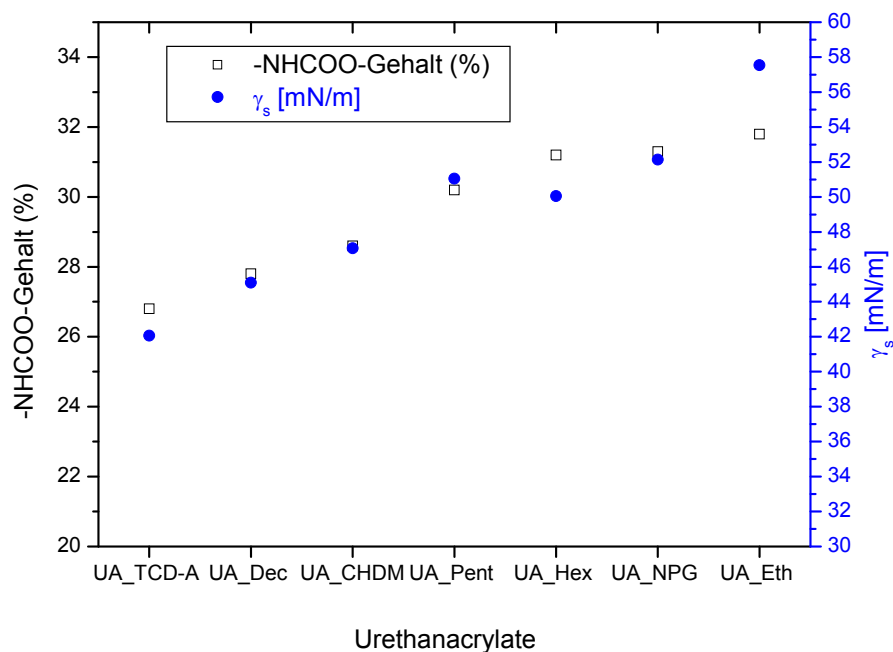


Abbildung 5.4: Korrelation zwischen dem berechneten Urethangehalt und der durch die ermittelten Kontaktwinkel berechneten Oberflächenspannungen der Urethanacrylate.

Die ermittelte Oberflächenspannung von UP1 (**1**) ($\gamma_{S, UP} = 36,92 \text{ mN/m}$) liegt deutlich niedriger als die ermittelten Oberflächenspannungswerte der Urethanacrylate. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem UP-Harz und den verschiedenen Urethanacrylaten werden umso intensiver, je kleiner die Oberflächenspannungsunterschiede zwischen dem UP-Harz und den Urethanacrylaten wird. Das heißt, die Domänen (Mikrostrukturen) werden umso kleiner vorliegen, je intensiver die intermolekularen Wechselwirkungen sind. Die erklärt ebenso, weshalb die ermittelten 60° Glanzwerte der pulverlackierten Oberflächen umgekehrt proportional zu dem berechneten Urethangehalt der Urethanacrylate liegen.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Polynitrone als thermische Vernetzer zu den UV härtbaren Pulverlacken beigemischt, um den Glanz der Oberfläche zu reduzieren. Die eingesetzten Polynitrone reagieren bei niedrigen Temperaturen mit den Doppelbindungen der Bindemittelharze, so dass eine Vorstrukturierung stattfindet. Nach der abschließenden UV Härtung konnten Oberflächen erzeugt werden, wobei neben dem guten Oberflächenprofil auch der Glanz stark reduziert ist. Es konnte gezeigt werden, dass eine Mattierung von UV-härtbaren Pulverlacken auf Basis von ungesättigten Polyestern (UP) durch Zusatz von geringen Mengen (1-5 %) an Polynitronen erzeugt werden kann.

24 stellt ein Modell-Beispiel für die niedermolekularen Polynitrone dar, das entsprechend dem Reaktionsschema in Abbildung 5.5 hergestellt wurde.

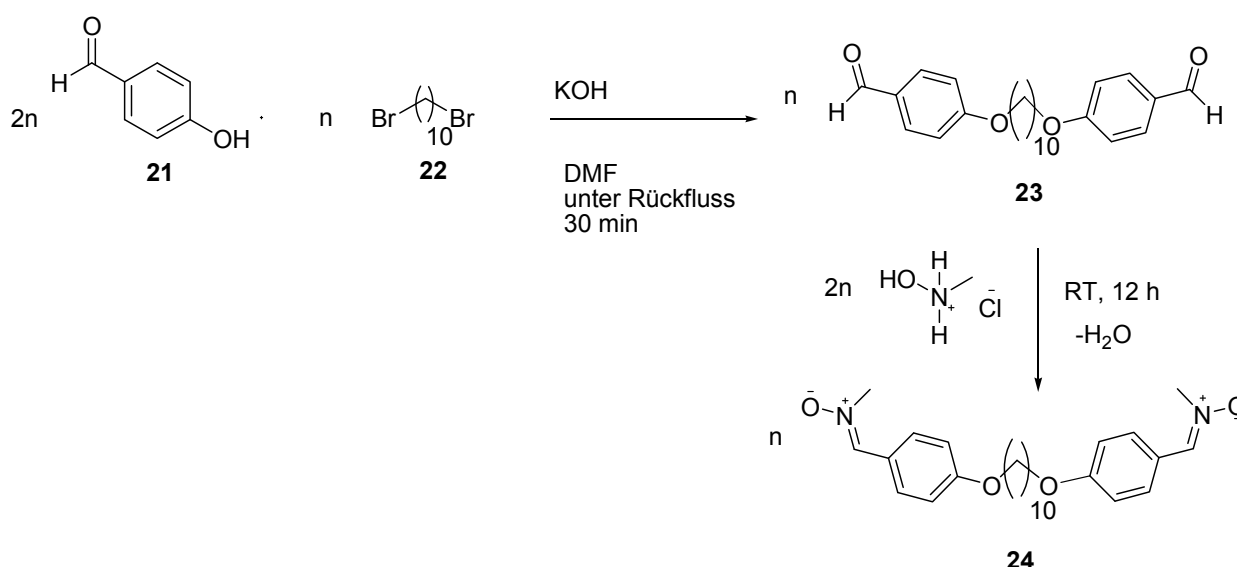


Abbildung 5.5: Synthese von **24**.

31 ist Modell-Beispiel für die neuen makromolekularen nitronhaltigen Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden (Urethannitron).

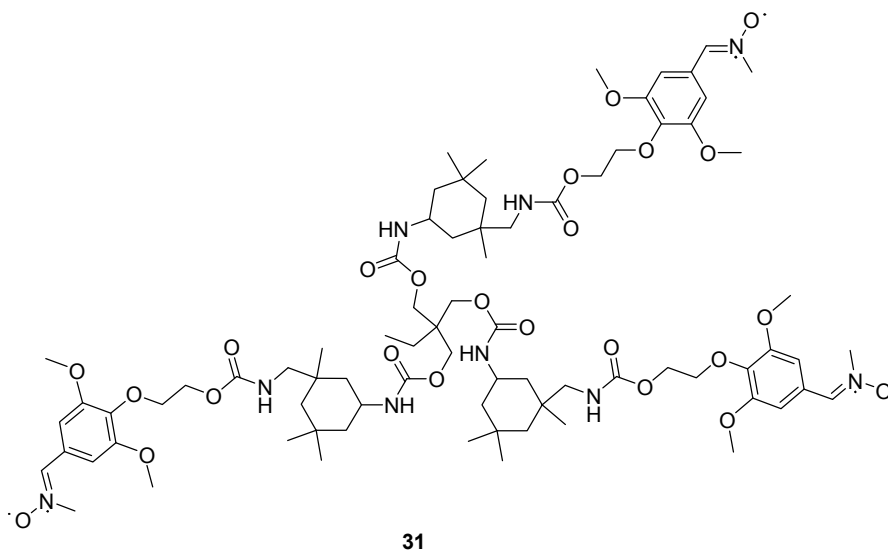
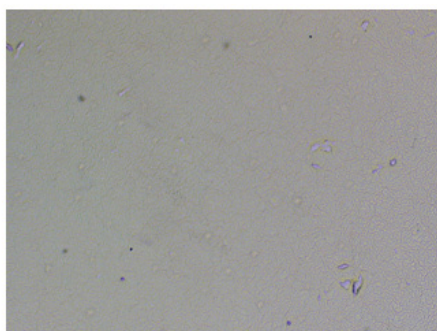


Abbildung 5.6: Urethannitron **31**.

Durch den geringen Zusatz von verschiedenen Polynitronen **24** und **31** in den UP-Pulverlack (P_UP1, **1a**) wurden nach der UV Härtung Oberflächen erzeugt, wobei neben dem guten Oberflächenprofil der Glanz der Oberfläche stark reduziert ist (60° Glanz $< 50\%$). Abbildung 5.7 zeigt pulverlackierte Glasoberflächen mit und ohne Zusatz von Polynitron (**24**), woraus man die Strukturierung der Oberfläche eindeutig erkennen kann. Die Mattierung der UP Pulverlacke erfolgte ebenso mit der Anwendung von Polynitron **31**.

a) P_UP1 (**1a**) ohne Polynitron



b) UP1 (**1a**) mit 1 Gew.-% **24**

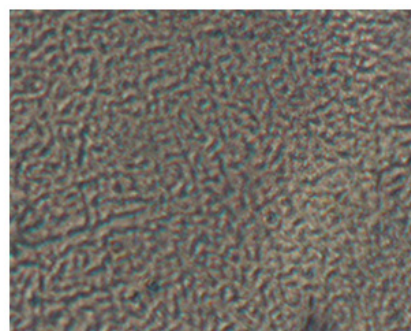


Abbildung 5.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen an der beschichteten Glasoberfläche a) Gehärteter P-UP1 (**1a**) Pulverlack ohne Polynitron b) mit 1 Gew.-% DN10 (**24**).

Neben der beschriebenen Anwendung wurde festgestellt, dass ungesättigte Polymere, wie z.B. ungesättigte Polyester, durch den Zusatz von polyfunktionellen Nitronverbindungen unter

milden Bedingungen und mit hoher Geschwindigkeit zu stabilen Netzwerken umgesetzt werden können (Abbildung 5.8).

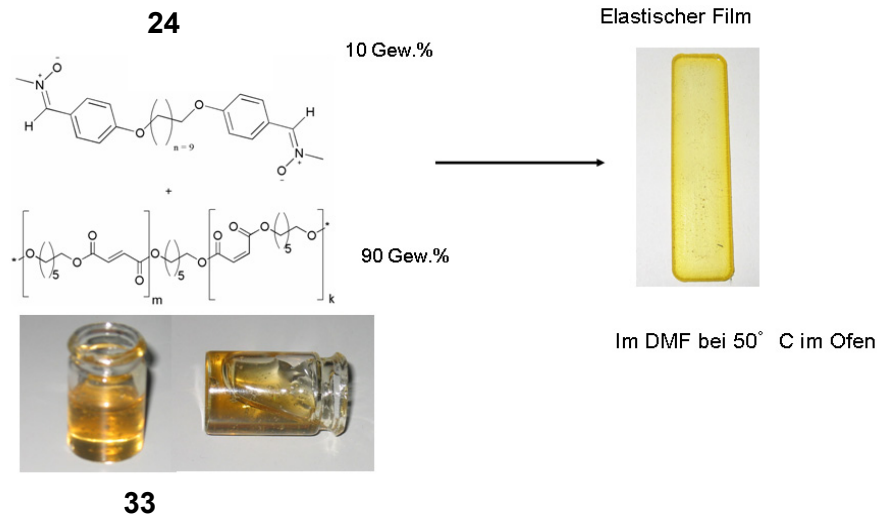


Abbildung 5.8: Vernetzung eines hochviskosen UP-2 (**33**) Harzes mit **24** zu einem elastischen Film.

Durch die neue Vernetzungsmethode werden ungesättigte Polyesterharze mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition von Polynitron bei niedrigen Temperaturen ausgehärtet. Hierbei entstehen mechanisch stabile Polymernetzwerke, wobei weder gesundheitsschädliche Metallkatalysatoren verwendet werden, noch die Bildung von umweltschädlichen Abspaltprodukten beobachtet wird. Diese Vernetzungsmethode eröffnet Möglichkeiten zur Entwicklung neuer Werkstoffe nach einer umweltfreundlichen Variante. Die Kombination von ungesättigten Polyestern und polyfunktionellen Nitronen bietet sich zur Entwicklung neuer Produkte.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien

1, 2 und alle weiteren Chemikalien, die zur Synthese von Urethanacrylaten (**3-18**) verwendet wurden, sowie alle weiteren Zusatzstoffe zur Herstellung von Pulverlacken wurden von der Firma Dupont Performance Coatings GmbH & Co.KG GmbH zur Verfügung gestellt. Der Fluoreszenzmarker Dansylhydrazin (**20**) (5-Dimethylaminonaphtalinsulfonsäurehydrazin), 1,10-Dibromdecan (**22**), 4-Hydroxybenzaldehyd, *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid von der Firma Fluka, 2-Iodethanol, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, Terephthaldialdehyd, Maleinsäureanhydrid von der Firma Acrös käuflich erworben und ohne weitere Reinigung bei den Reaktionen eingesetzt.

6.2 Methoden

Mikrowellen-Synthesen: Discover™ der Firma CEM

¹H- und ¹³C-NMR-Messungen: ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker DRX500 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen wurden bei Verwendung von Deuteriochloroform auf TMS sowie bei DMSO-d₆ auf das Lösungsmittelsignal als internen Standard bezogen. Die deuterierten Lösemittel Deuteriochloroform (99,8 Atom-% Deuterium), und DMSO-d₆ (99,9 Atom-% Deuterium) wurden von Aldrich, Acros bzw. Cambridge Isotope Laboratories Inc. bezogen.

ATR-FT-IR-Spektren: Fouriertransformations-IR-Spektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet

GPC-Messungen: GPC-Messungen wurden bei Verwendung von THF als Laufmittel bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1 ml/min an einem System bestehend aus einer Pumpe der Firma FLOW, Modell Intelligent Pump 301, und einem Probensammler der Firma SFD, Modell S 5200, durchgeführt. Dabei wurde eine Vorsäule der Porösität 100Å sowie drei Hauptsäulen der Porositäten 10.000, 1000 und 100 Å, bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, verwendet. Als Detektoren dienten ein Waters 486 Turnable Absorbance Detector und ein Waters 410 Differential Refraktometer. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 1.186.000 D. Als interner Standard wurde Toluol zugesetzt.

GC/MS-Analysen: GC/MS-System Thermo Finnigan Trace DSQ angefertigt. Die Ionisierung erfolgte mittels EI.

MALDI-TOF-Analysen:

MALDI-TOF-Analysen wurden von dem mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem Bruker Ultraflex TOF Massenspektrometer, welches sowohl im Linearmodus als auch im Reflektormodus und mit einem 337 nm Stickstoff-Laser arbeitet, durchgeführt. Die Proben wurden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einer Lösung von Dithranol (1,8,9-Anthracenatriol) versetzt.

DSC-Analysen:

DSC-Analysen wurden an einem Mettler Toledo DSC822 durchgeführt. Es wurden Materialproben zwischen 5 und 15mg verwendet. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 10 °C/min. Die Schmelzpunkte wurden jeweils als Mittelwert der Maxima des zweiten und dritten Aufheizvorgangs angegeben. Glasübergangstemperaturen wurden als Mittelwert aus dem zweiten und dritten Aufheizvorgang angegeben, wobei jeweils die Temperatur angegeben wird, bei der die Hälfte der Wärmekapazitätsänderung erreicht ist.

Polarisationsmikroskop:

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Olympus BH-2 Polarisationsmikroskop, ausgestattet mit zuschaltbaren Polarisationsfiltern, im Durchlichtmodus durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einer Olympus DP12 Digitalkamera (Software: Olympus DP-Soft Version 3.1) angefertigt. Für die Präparation der Proben wurde eine Lösung (ca. 5 mg/ml) auf einen Objektträger aufgebracht und in einer geschlossenen Kammer durch Verdunstung des Lösungsmittels vorgetrocknet. Anschließend wurden die Proben über eine Stunde im Vakuum getrocknet.

Extruder: ZSK 25 der Firma Werner und Pfleiderer

Mühle: Stiftmühle Alpine 100 UPZ, Drehzahl: 8000 U min⁻¹

Handsprühpistole: Gerätetyp: Super-Corona IPW Gema Opti Tronic CG 02, Stromstärke: 35 µA, Spannung: 70 kV, Förderluft: 1,5 bar, Zerstäuberluft: 3,0 bar

Siebmaschine: Gerätetyp Firma Retsch, Typ EML, Zubehör: Analysensiebe Maschenbreite 90 µm / 125 µm

UV Anlage: Hg-Hochdrucklampe, 240 W/cm, Laufband: 4m/min, Lampenabstand: 5,5 cm, Leistung:100%.

Rheometer: Haake RheoStress 600 luftbeheizte Temperaturzelle, Messsystem: Kegel-Platte (CP), Spalt: 0,139 mm, Sensor: HC35/4° B04010 (Kegeldurchmesser: 35 cm, Kegelwinkel 4°), bei 120°C, 10 min Temperierung, bei einer Frequenz von 1 Hz und Auslenkung von 20%

Glanzmessung: Micro-TRI-Gloss, BYK Gardner; Glanzwerte entsprechen den Mittelwerten aus jeweils fünf statistischen Messungen. Poliertes Glas wurde zur Kalibrierung des Gerätes verwendet.

Optische Oberflächentastung:

Wave Scan Dual, BYK Gardner, zur Messung wird das Gerät 5 cm über die zu messende Oberfläche bewegt. Das Messgerät nimmt ein optisches Helligkeitsprofil auf, welches durch mathematische Berechnung in einzelne Filterbereiche aufgeteilt wird. Zur Messung wurden vier Bleche auf einem Caddy positioniert und das Messgerät in Längsrichtung über das zu messende Blech bewegt. Pro Blech wurden zwei Messpunkte nebeneinander gewählt.

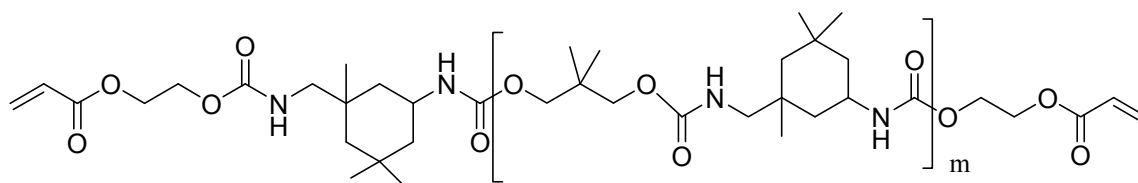
Kontaktwinkelmessung: NRL C.A. GONIOMETER, Ramé-hart, Inc. Model Nr: 100-00-115. Kontaktwinkeln entsprechen den Mittelwerten aus jeweils fünf statistischen Messungen.

6.3 Synthesen

6.3.1 Allgemeine Synthese zur Urethanacrylaten

Dem Gemisch aus Diisocyanat, DBTL (Dibuthylzinnlaurat) und Stabilisator BHT (2,6-Di-tert-butyl-p-cresol) wurde bei 65 °C zuerst das Hydroxyethylacrylat (HEA) und dann in einer zweiten Stufe bei etwa 80 °C das entsprechende Diol Tropfweise bzw. Portionsweise langsam zugegeben. Da die Viskosität des Systems mit der Zugabe des Diols aufgrund der steigenden Molekulargewichte stark zunimmt, wurde die Temperatur des Systems entsprechend erhöht, so dass das System am Ende der Diolzugabe eine Temperatur von etwa 120 °C aufweist. Um zu testen, ob die Reaktion vollständig ablief, wurde der Isocyanatzahl bestimmt.⁹⁹ Bei den Synthesen aller Urethanacrylate betrug die Einsatzmenge von DBTL Katalysator 1 Gew. -% und von BHT Stabilisator 4 Gew.-% der gesamten Einsatzgröße.

6.3.1.1 Synthese von UA_NPG (3)



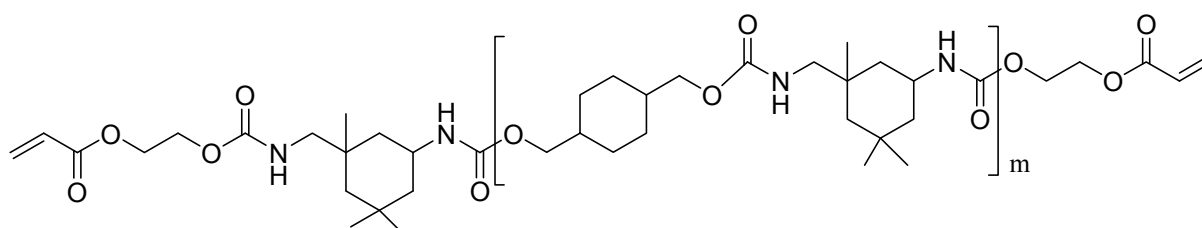
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/NPG (2/2,5/1,5)

IR (Diamant)[cm⁻¹]: 3327,8 (NH), 2951,8 (CH₂); 1696,7 (-NH-COO-), 1525,9 (C=C)

MALDI-TOF [m/z]: 804,7((m=1)+Na⁺); 1131,2; 1457,9; 1784,5; 2111,1; 2437,7

6.3.1.2 Synthese von UA_CHDM (4)



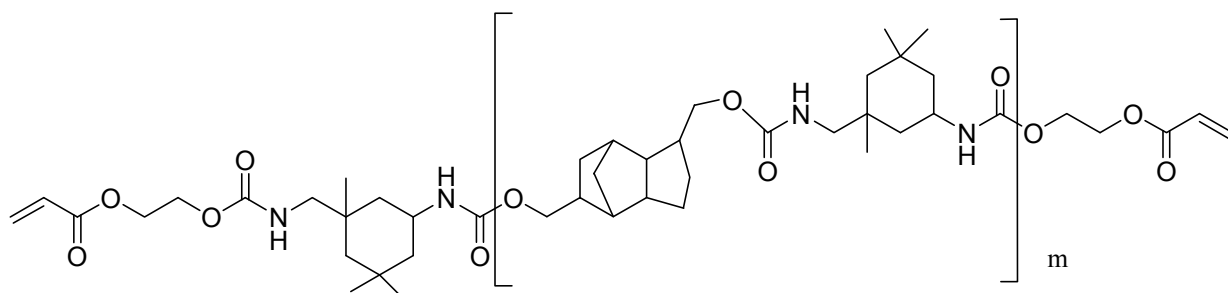
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/CHDM (2/2/1)

IR (Diamant)[cm⁻¹]: 3326,8 (NH); 2921,5 (CH₂); 1694,3 (-NH-COO-); 1525,4 (C=C)

MALDI-TOF [m/z]: 844,7 ((m=1) + Na⁺); 1211,4; 1578,2; 1944,9; 2311,6; 2678,4; 3047,1

6.3.1.3 Synthese von UA_TCD-A (5)



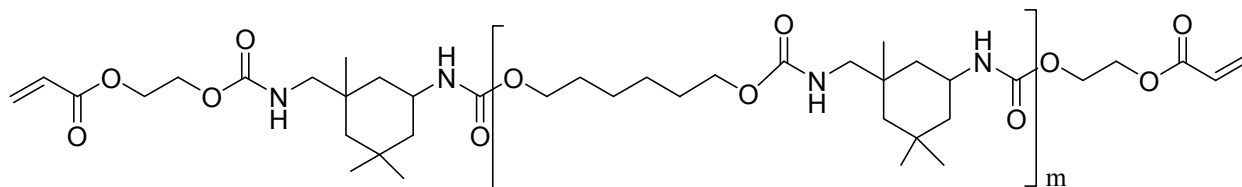
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/TCD-A (2/3/2).

IR (Diamant)[cm⁻¹]: 3331,9 (NH), 2947,6 (CH₂), 1697,0 (NH-COO), 1523,9 (C=C)

MALDI-TOF [m/z]: 895,6 ((m=1) + Na⁺); 1313,9; 1732,2; 2151,4; 2569,8; 2988,0; 3406,2

6.3.1.4 Synthese von UA_Hex (6)



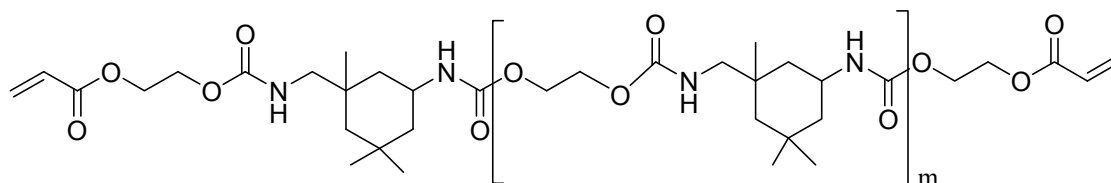
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/Hex (2/3/2)

IR (Diamant)[cm⁻¹]: 3326,1 (NH), 2949,2 (CH₂), 1692,4 (NH-COO), 1525,5 (C=C).

MALDI-TOF: [m/z] 801,7 ((m=1) + Na⁺); 1141,8; 1482,0; 1823,3; 2163,5; 2502,8; 2844; 3184,5; 3524,8

6.3.1.5 Synthese von UA_Eth (10)



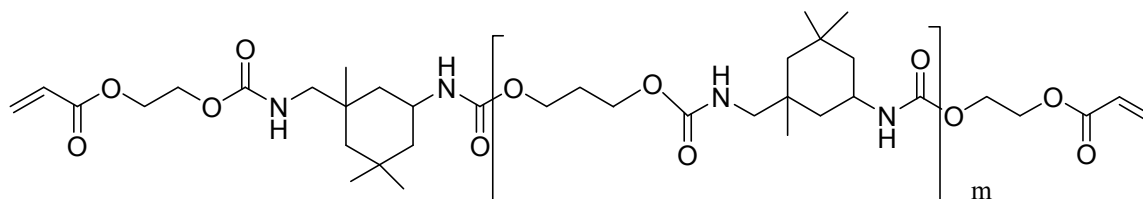
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/Eth (2/2/1)

IR (Diamant) $[\text{cm}^{-1}]$: 3329,7 (NH), 2949,8, 2926,7 (CH_2), 1693,7 ($-\text{NH}-\text{COO}-$), 1526,8 ($\text{C}=\text{C}$).

MALDI-TOF: $[\text{m/z}]$ 761,4 ($(\text{m}=1) + \text{Na}^+$); 1045,5; 1329,7; 1613,9; 1898,0; 2182,2.

6.3.1.6 Synthese von UA_Prop (11)



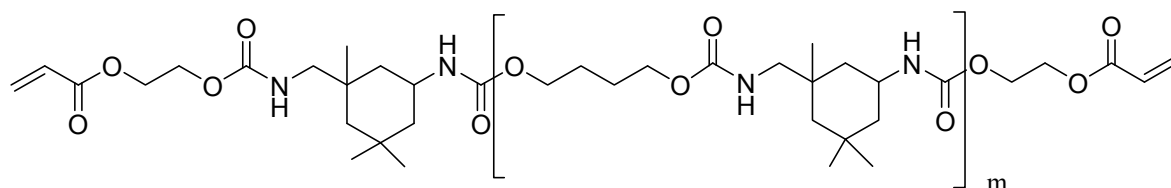
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/Prop (2/2/1)

IR (Diamant) $[\text{cm}^{-1}]$: 3329,7 ($-\text{NH}-$), 2949,9, 2926,7 ($\text{C}-\text{H}$), 1693,9 ($-\text{NH}-\text{COO}-$), 1526,9 ($\text{C}=\text{C}$).

MALDI-TOF: $[\text{m/z}]$ 775,3 ($(\text{m}=1) + \text{Na}^+$); 1073,4; 1371,6; 1669,7; 1967,9.

6.3.1.7 Synthese von UA_But (12)



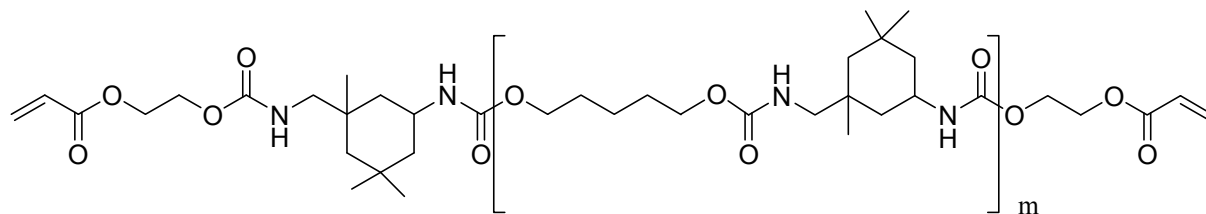
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/But (2/2/1)

IR (Diamant) $[\text{cm}^{-1}]$: 3329,0 (-NH-), 2949,9, 2926,7 (C-H), 1693,8 (-NH-COO-), 1526,9 (C=C).

MALDI-TOF: $[m/z]$ 789,2 (($m=1$) + Na^+); 1101,4; 1413,6; 1725,7; 2037,8.

6.3.1.8 Synthese von UA_Pent (13)



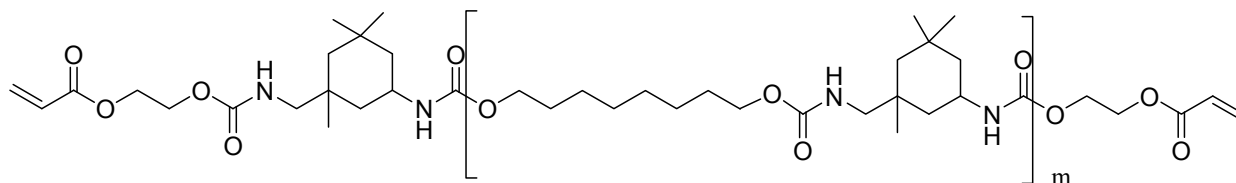
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/Pent (2/2/1)

IR (Diamant) $[\text{cm}^{-1}]$: 3330,5 (-NH-), 2949,8, 2926,7 (C-H), 1693,8 (-NH-COO-), 1526,9 (C=C).

MALDI-TOF: $[m/z]$ 803,3 (($m=1$) + Na^+); 1129,5; 1455,7; 1781,9; 2108,0

6.3.1.9 Synthese von UA_Oct (15)



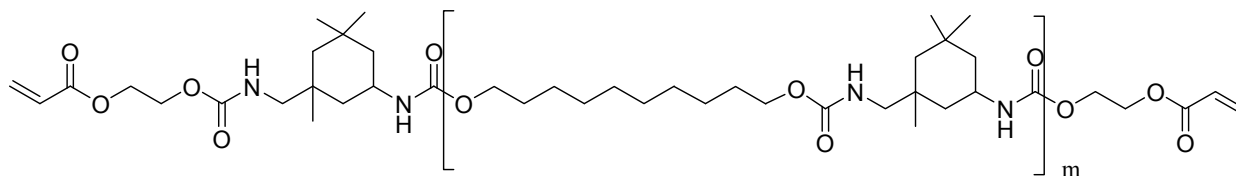
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1 durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/Oct (2/2/1).

IR (Diamant) $[\text{cm}^{-1}]$: 3226,8 (-NH-), 2947, 2927,7 (C-H), 1693,4 (-NH-COO-), 1526,9 (C=C).

MALDI-TOF: $[m/z]$ 845,4 (($m=1$) + Na^+); 1213,7; 1581,9; 1950,1; 2318,3.

6.3.1.10 Synthese von UA_Dec (16)



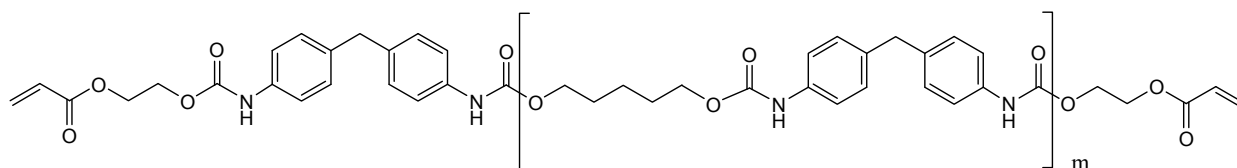
Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift in Kap. 5.3.1. durchgeführt.

Molare Einsatzverhältnisse HEA/IPDI/Dec (2/2/1)

IR (Diamant) $[\text{cm}^{-1}]$: 3330,7 (-NH-), 2950,2, 2926,7 (C-H), 1694,8 (-NH-COO-), 1527,0 (C=C).

MALDI-TOF: $[m/z]$ 873,4 (($m=1$) + Na^+); 1269,7; 1665,9; 2062,2; 2458,4.

6.3.1.11 Synthese von UA_Pent-MDI-arom (17)



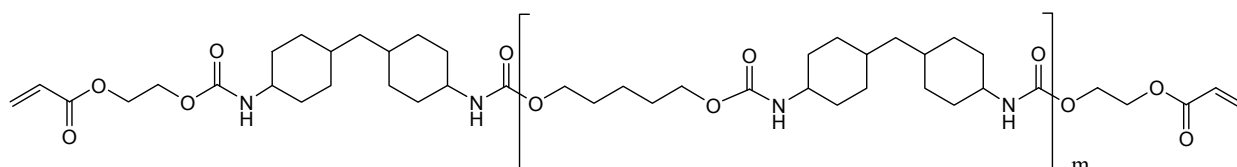
Molare Verhältnisse: HEA/MDI-aromatisch/Pentanol (2/2/1)

MDI-arom.: 1:1 Mischung aus 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und 4,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (Desmodur®1460 M).

IR (Diamant) [cm^{-1}]: 3311,5 (-NH-), 2953,9 (C-H), 1702,1 (-NH-COO-), 1520,9 (C=C).

MALDI-TOF: [m/z] 859,2 (($m=1$) + Na^+); 1213,4; 1567,5; 1921,6.

6.3.1.12 Synthese von UA_Pent-MDI-aliph. (18)



MDI-aliph.: Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat

Molare Verhältnisse: HEA/MDI-aliph. /Pentanol (2/2/1)

IR (Diamant) [cm^{-1}]: 3328,2 (-NH-), 2924,2, 2852,2 (C-H), 1686,8 (-NH-COO-), 1522,7 (C=C).

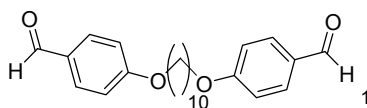
MALDI-TOF: [m/z] 883,4 (($m=1$) + Na^+); 1249,7; 1615,9; 1982,1; 2348,3; 2715,5

6.3.2 Synthese von Polynitronen

6.3.2.1 Synthese von 1,10-Di(4-formylphenoxy)-decan (**23**)

24.4 g (0.2 mol) *p*-Hydroxybenzaldehyd (**21**), 30 g (0.1 mol) 1,10 – Dibromdecan (**22**) und 11,2 g (0.2 mol) KOH (85%) werden in 200 ml DMF, 30 min unter Rückfluss erhitzt. Dann lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf Wasser/Eis. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt. Zur Reinigung kristallisiert man das noch feuchte Produkt aus Ethanol / Wasser (30/70) um und trocknet in Ofen bei 40 °C.

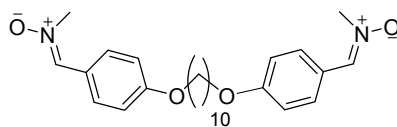
Ausbeute nach der Reinigung: 56 %



¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 1,36 – 1,49 (12H, m, 6 CH₂), 1,80 – 1,86 (4H, m, 2 CH₂-CH₂-O), 4,05 (4H, t, CH₂-O), 7,00 (4H, d, 2 x 2CH-arom.), 7,84 (4H, d, 2 x 2CH-arom.), 9,89 (2H, s, CHO)
IR (Diamant) [cm⁻¹]: 1684 (C=O).

6.3.2.1 Synthese von 4,4'-Decandioldioxydi (N-methyl-p-phenylenenitron) (**24**)

Eine Mischung von 6,7 g (0,022 mol) **23** und 3,67 g (0,044 mol) in 5 ml Wasser gelöste *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid wird zu der NaOH Lösung (1,76 g, 0,044 mol in 30 ml Ethanol) gegeben übernacht bei RT rühren lassen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend in DMF umkristallisiert.



Schmelzpunkt: 134 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] 1.26 – 1.38 (12H, m, 6 CH₂), 1.69 – 1.75 (4H, m, 2 CH₂-CH₂-O), 3.77 (6H, s, CH₃-N), 3.92 (4H, t, CH₂-O), 6,85 (4H, d, 2CH-arom.), 8.12 (4H, d, 2CH-arom.)

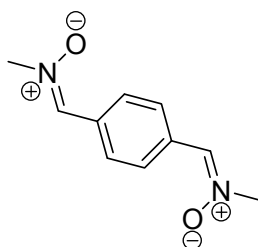
¹³C-NMR (CDCl₃ 125 MHz): δ [ppm] 26.37 (CH₂-CH₂-CH₂-O), 29.53 (CH₂-CH₂-O), 54.29 (CH₃-N), 68.84 (CH₂-O), 114.75 (O-CH₂-C-CH=CH), 123.62 (ON=CH-C-CH=CH), 130.82 (ON=CH-C-CH=CH), 135.41 (CH=NO), 161.3 (O-CH₂-C-CH=CH).

IR(Diamant) [cm⁻¹]: 2933, 2917 (C-H), 1600 (C=N), 1504 (aryl), 1249 (C-O), 1158 (N-O),

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$)_n (440.58)_n: C, 70.88; H, 8.24; N, 6.36 Gefunden: C; 68.53; H, 8.39; N, 6.03

6.3.2.3 Synthese von Terephthalaldehyd-bis (nitron) (**26**)

Eine Mischung von 2,95 g (0,022 mol) Terephthaldialdehyd (**25**) und 3,67 g (0,044 mol) in 5 ml Wasser gelöste *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid wird zu der NaOH Lösung (1,76 g, 0,044 mol in 30 ml Ethanol) gegeben, 12 h bei RT rühren lassen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend in DMF umkristallisiert.



Schmelzpunkt: 240 °C

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 [ppm]): 8.25 4H, ArH), 7.88 (2H, $-\text{CH}=\text{N}$), 3.08 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 [ppm]): *Aromatischer Ring*, 132.2 ((NO=CH)C=CH) und 127.9 ((NO=CH)C=CH); 133.8 (CH=N), 54.6 ($-\text{CH}_3$).

IR(Diamant) [cm^{-1}]: 3089, 3041, 2984 (Aryl-, Alkyl), 1589 (C=N), 1165 (N-O), 936, 865 (1,4-Disubstituiertes Aromat)

Elementaranalyse:

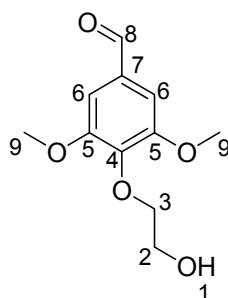
Berechnet: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (192.2): C, 62.49; H, 6.29; N, 14.57.

Gefunden: C, 62.53; H, 5.98; N, 14.55.

6.3.2.4 Synthese von 4-Hydroxyethyloxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde) (**29**)

4-Hydroxy-3,5 dimethoxybenzaldehyd (4,99 g, 27,4 mmol), 2-Iodethanol (9,43 g, 54,8 mmol) und Kaliumcarbonat (7,56 g, 27,4 mmol) werden zu 50 ml DMF addiert und unter Stickstoffstrom bei 80 °C 24 h rühren lassen. Nach dem Kühlen auf RT wird der Lösung zu etwa 200 ml Wasser gegeben, mit 10%ige HCl angesäuert und anschließend mit Chloroform extrahiert. Nach der Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Feststoff isoliert. Zur weiteren Reinigung wird der Feststoff flash-chromatographisch aufgereinigt (Flash: Essigester/n-Hexan(1:1))

Ausbeute: 80 %



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 [ppm]): 3,19 (s, 1H, 1); 3,88 (s, 6H, 9); 3,68 (m, 2H, 2), 4,15 (t, 2H, 3), (s, 2H, 5);); 9,82 (s, 1H, 8)

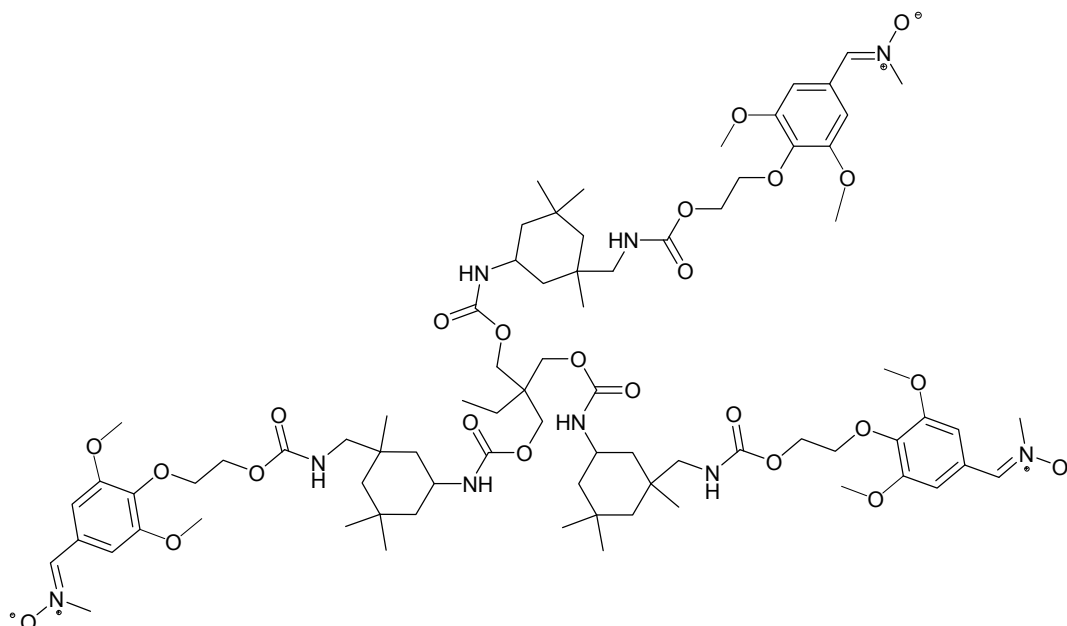
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 [ppm]): 56,74 (8), 61,88 (2), 76,06 (3), 106,99 (5), 132,57 (6), 142,36 (4).

6.3.2.5 Synthese von Urethanaldehyd (**30**)

4,44 g (0,02 mol Isophorondiisocyanat) IPDI mit 1-2 Tropfen Dibutylzinnlaurat wird vorgelegt und die Reaktionsansatz auf 65 °C aufgeheizt. Dann wird 2,53 g (0,02 mol) HEBA (**29**) langsam zugegeben. Nach 30 min Reaktionszeit wird 1,61 g (0,012 mol) Trimethylolpropan langsam portionsweise zugegeben und die Reaktionstemperatur auf 120 °C umgestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C erfolgt die Reaktion solange, bis die IR-Spektren keine Isocyanatbande mehr bei etwa 2250 cm^{-1} zeigen. Nach dem Kühlen auf RT wird der Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigungsschritte bei der Synthese von **31** eingesetzt.

6.3.2.6 Synthese von Urethannitron (**31**)

Urethan-Aldehyd (**30**) wird in 25 ml 2 N NaOH Lösung (in Ethanol) suspendiert. Zu der Suspension wird nun 2,24 g (25,9 mmol) in 5 ml Wasser gelöste *N*-Methylhydroxylamin Hydrochlorid addiert und 12 h bei RT rühren lassen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank unter Vakuum bei 40° getrocknet.

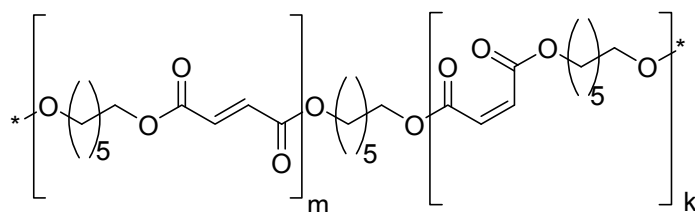


IR (Diamant) [cm⁻¹]: 3311 (NH), 2948 (CH₂), 1695 (NHCOO), 1576 (C=N), 1152 (N-O).

Maldi-TOF [m/z]: 1564, 1700, 1860, 2020, 2141.

6.3.3 Synthese von ungesättigte Polyester UP2 (33)

Eine Mischung von 1,96 g (0,02 mol) Maleinsäureanhydrid (32), 2,36 g (0,02 mol) Hexandiol (Hex), 0,1 Gew. % Toluolsulfonsäure Hydrat und 1 Gew.% BHT-Stabilisator werden 30 min in der Mikrowelle (CEM) bei 200 °C bei einer Mikrowellenleistung von 300 Watt unter Rückfluss erhitzt. Zur Reinigung von niedermolekularen Ausgangskomponenten, wird das Reaktionsprodukt in Aceton gelöst und anschließend durch das Addieren des Petrolethers (60/80) ausgefallen. Nach dem das Lösemittel abdekandiert ist, wird der ungesättigte Polyester unter Vakuum getrocknet



Säurezahl¹⁰⁰: 74,06 mg KOH/g

GPC: Mn: 750; M_w: 1500; PD: 2

Glastemperatur: -47 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.4 ($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-$), 1.7 ($\text{COO}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-$), 4.20 ($\text{COO}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$), 6.85 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, Fumarat), 6.24 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, Maleat).

Säurezahl: 74.06 mg KOH/g Polymer

SEC: M_n : 750; M_w : 1500; PD: 2.

IR (Diamant): [cm^{-1}] 3494 (OH-Gruppen) ; 3056 ($\text{H}-\text{C}=\underline{\text{C}}-\text{H}$), 2936, 2858 (C-H); 1717 (C=O) ; 1641 (C=C), 1157 (C-O-C). DSC: T_g : -47 (mittels DSC, Heizungsrate $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

6.4 Vernetzung von UP-Harzen mit Hilfe von Polynitronen

6.4.1 Die Vernetzung von UP1 (1) mit DN0 (26)

9 g UP-1 (**1**) und 1 g DN0 (**26**) werden in einer Handmühle zu einem feinen Pulver gemahlen und anschließend zwischen zwei Metallplatten in einem vier eckigen Teflonform platziert. Nach 1 h bei 120°C Lagerung im Ofen wurde eine sehr harte, weiße und undurchsichtige lösemittelresistente (Chloroform, THF, Aceton) Formmasse erhalten.

6.4.2 Die Vernetzung von UP2 (33) mit DN0 (26)

0,92 g UP2 (**33**) und 0,08 g DN0 (**26**) wurden zu einer Dispersion vermischt und anschließend in einem vorfertigten Teflonform 5h bei 80°C gelagert. Aus der Teflonform konnte einen elastischen Film abgezogen werden. Der Film ist lösemittelresistent.

6.4.3 Die Vernetzung von UP2 (33) mit DN10 (24)

0,9 g UP-2 (**33**) und 0,1 g DN-10 (**24**) wurden zu einer Dispersion vermischt und anschließend in einem vorfertigten Teflonform 6h bei 80°C gelagert. Aus der Teflonform konnte einen elastischen Film abgezogen werden. Der Film ist lösemittelresistent.

6.5 Versuche zur Glanzreduktion UP Pulverlack P_UP(1a) mit Zusatz von Polynitronen

6.5.1 P_UP (1a) Pulverlack ohne Zusatz von Polynitronen

Der Pulverlack P_UP (**1a**) wird auf verschiedene Oberflächen (Glas, CC- und KTL-Blech) appliziert. Nach der 15 min Temperierung im Ofen bei 140°C und anschließende UV Härtung zeigen alle applizierten Oberflächen zeigen sehr hohen Glanz (60° Glanz: $> 90\%$).

6.5.2 *P_UP Pulverlack mit Zusatz von Polynitronen*

Dem gefertigten Pulverlack P_UP (**1a**) wurde das Polynitron (**24**, **26** oder **31**), in trockener Form zugesetzt, wobei das fein gemahlene Polynitron eine mittlere Partikelgröße von etwa 100 µm aufweist. Nach der physikalischen Homogenisierung erfolgt die Applizierung auf verschiedene Oberflächen (Glass, PET-Folien, CC-Bleichen) appliziert. Die so applizierten Bleche werden im Ofen 15 min bei 140 °C temperiert und anschließend mittels UV Strahlung gehärtet. Hierbei beträgt der Gewichtsanteil von Polynitron etwa 1-2 Gew.-%. bezogen auf der gesamten Pulverlackmenge. Alle applizierten Oberflächen zeigen eine starke Glanzreduktion im Vergleich zu den Oberflächen ohne Zusatz von Bisnitron (60 ° Glanz: < 50 %).

6. Literaturverzeichnis

-
- 1 www.lacke-und-farben.de
 - 2 Peter Tometzek, *Die aktuelle Wochenschau*, GDCh, Woche 15.
 - 3 *Journal für Oberflächentechnik*, 05.**2007**, S. 8.
 - 4 Pieter Gillis de Lange, Powder Coatings, Chemistry and Technology, June **2004**.
 - 5 Norm DIN 67 530 **1982**-01: Reflektometer als Hilfsmittel zur Glanzbeurteilung an ebenen Anstrich- und Kunststoffoberflächen.
 - 6 Firmenschrift BYK-Gardner, Messung des visuellen Erscheinungsbildes von Oberflächenstrukturen, BYK-Gardner Veröffentlichung, Applikation 4.
 - 7 Biskup, U., Casselmann, H.: Zur Entstehung und Charakterisierung der Oberflächenstrukturen von Lackierungen, *Farbe und Lack*, **1994**, S. 165-170.
 - 8 S. Paul, *Surface Coatings - Science and Technologie*, John & Sonst (**1985**).
 - 9 Z.W. Wicks Jr., F.N. Jones and S.P. Pappas, *Organic Coatings – Science and Technology* Vol. I and II, John Wiley & Sonst (**1992**).
 - 10 S. Gabriel, The Flow of Epoxy Based Powder Coatings Films in Relation to Reaktivität, Rheology and Wetting, *J. Oil. Chem. Assoc.* 58 (1975) 52-61.
 - 11 P.G. DeLange, Film Formation And Rheology of Powder Coatings, *J. Coatings Technol.* 56 (**1984**), 23 – 33.
 - 12 Günter, Hohmann, Beschreibung und Beeinflussung der Filmbildung von Pulverlacken durch chemische und Verfahrenstechnische Maßnahmen, Düsseldorf, VDI Verlag, Reihe 3, Verfahrenstechnik **1994**.
 - 13 Nix, V.G. und Dodge, J.S.: Rheologie of powder coatings, *Journal of Paint Technology*, 45 No. 586 (**1973**) 59 – 63.
 - 14 Frenkel, J.: *Journal of Physik*, 9 (1945) 385
 - 15 Zorll, U., *Adhäsion*, 8 (1979) 241-243.
 - 16 Rumpf, H., Sommer, K., Steier, K., *Chem. –Ing.-Tech.*, 48 (**1976**), Nr.4, 300-307.
 - 17 Berry, G.C., *Fortschr. Hochpolym. –Forsch.* 5 (**1968**) 261.
 - 18 Elias, H.G., Makromoleküle, Grundlagen: Struktur, Synthese, Eigenschaften, Hüthig & Wepf, 5. Aufl. Band 1, (**1990**).
 - 19 Williams, M.L., Landel, L.F., Ferry, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (**1952**) 3701.
 - 20 Gabriel, S., *Journal of the Oil and Color Chemist's Association*, 58 (**1975**) 52-61.
 - 21 Einfluß von Grenzflächenphänomenen bei der Beschichtung von Substratwerkstoffen mit Pulverlacken. Abschlußbericht des Forschungs- und Entwicklungsprogramms zur Erweiterung der Anwendung von Pulverlacken, Förderkennzeichen 01 ZH 934A (**1996**).
 - 22 Orchard, S.E., *Appl. Sci. Res. A*, 11, 451 (**1962**)

-
- 23 Patton, T.C., Interscience, New York, **(1964)** Chapter 5, 109-155.
 - 24 Rhodes, J.R., Ph. D. Thesis, Rheology of Vitreous Coatings, Ohio State University **(1968)**.
 - 25 Krüger, A., Wienbeck, W. *Verfkroniek* Nov. **1996**, 30-32.
 - 26 Manuskript für Lehrer, *Lacktechnologie*, Hochschule Esslingen, September **2006**.
 - 27 EP 636669 (**1995**), DSM.
 - 28 EP 650978, 650979 (1994) und 678562 (1995) von BASF, EPA 350730 (**1990**) von Bayer.
 - 29 Fink, D., Brindöpke, G. Eur. Coat. J. **1995**, 606-608.
 - 30 EP 0702067, (**1995**) Hoechst.
 - 31 EP 739922, (**1995**) UCB.
 - 32 EP 19900113513, (**1990**) Bayer
 - 33 Wolfgang Paulus et al., Farbe & Lack 10/**2001**, S. 46-52.
 - 34 Smith, Alfred; Kent, David J.: Petry, Volker, Optimized matting agents for UV-curing coatings, RadTech **2002**.
 - 35 M.V. Klein, T.E. Furtak, *Optik*, Springer-Verlag Berlin, **1988**.
 - 36 Gertshen, C., H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 15. Aufl., Springer, Berlin, **1996**.
 - 37 Hecht E, A. Zajac, Optics, second printing, Addison-Wesley, **1977**.
 - 38 Dörfler H.-D., Grenzflächen und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, **1994**.
 - 39 Naylor T.V., Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, Polymer Properties, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
 - 40 Gordijenko, A., W. Griehl und H. Sieber, Faserforsch. Textiltechn. 6, 105 (**1955**).
 - 41 DIN EN 971 – 1 (196 – 09 – 00) und ISO 4617 (2000 – 07 – 00).
 - 42 Lubrizol, Tech. Leaflet “Lubrizol’s Coat. Additives f. Powder Coating”(1998).
 - 43 Micro Powders Inc., Techn. Leaflet “ Micronized Waxes”.
 - 44 Clariant GmbH, Tech. Brochure “Ceridust” waxes.
 - 45 Degusa-Hüls AG, Info “Vestagon AD” Matting Additives.
 - 46 H. Schneider, Matting of modern surface coatings, Surf. Coat. Int. 77 (9) (1994) 376-385.
 - 47 H. Schneider, Micronized porous silica gels, modern matting agents for the coatings industry, Eur. Poly. Paint. Col. J. (**1984**)
 - 48 Wagemakers` Lakfabriken, NL Pat. 138009 (**1973**).
 - 49 Shell Oil Co., US Pat. 3.824.035 (**1974**).
 - 50 Lange, P.G. de, Proc. XIX FATIPEC Congress, Aachen, (**1998**) Vol. II, p.399.
 - 51 a) Chemische Werke Hüls, EUPat. 0044030 (**1980**).
b) chemische Werke Hüls, DE Pat. 3,311,404.

-
- 52 Schölde, F., Proc. XIV. FATIPEC Congress, Budapest (1978) p.605 oder Defazat, 33, (2), 46 (**1979**).
 - 53 Jens Kersten, *Farbe & Lack* 2/**2002**, S.86.
 - 54 Peter Thometzek, Ulrich Freudenberg und H. –Ulrich Meier-Westhaus, *Farbe & Lack* 9/**1999**, S. 46.
 - 55 *UV-Seminar Esslingen*, Dr. Erich Beck, Februar **2002**.
 - 56 EP-A 0 928 800.
 - 57 EP-A-126 359, WO-A 01/42329 oder US-A 4 961 960.
 - 58 T. Engbert, E. König, E. Jürgens, *Farbe & Lack*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 10/**1995**.
 - 59 EP-A 0 947 531.
 - 60 Huisgen et al., *Chem. Ber.* 102, 736-745, 1969.
 - 61 US Patent 5,273,863.
 - 62 Michael Heinenberg, Helmut Ritter, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1999**, 200, 1792 – 1805.
 - 63 Lyudmyla Vretik and Helmut Ritter, *Macromolecules* **2003**, 36, 6340-6345.
 - 64 W. Rundel, in Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie*, 4. Auflage, Stickstoffverbindungen I, 10/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (**1974**), 314.
 - 65 F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, 71 (**1938**), 2583
 - 66 N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (**1955**), 6269.
 - 67 E. Beckmann, *Chem. Ber.*, 27 (1894), **1957**
 - 68 R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 403-419.
 - 69 a) K. V. Gothelf, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863-909; b) J. J. Tufariello in 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, (Hrsg.: A. Padwa), 1. Aufl., Wiley-Interscience, **1984**, 83-168.
 - 70 R. Huisgen, H. Seidl, I. Bruning, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1102-1116.
 - 71 P. Nanetti, *Lackrohstoffkunde*, Vincentz Verlag, Hannover **1997**, S. 54ff.
 - 72 Brock, Groteklaes, Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Verlag, Hannover **1998**, S. 59ff.
 - 73 Dr. D. Stoye, Dr. W. Freitag, *Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag München;Wien, **1996**, S. 82ff.
 - 74 J.M.G. Cowie. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg Verlag, **1997**.
 - 75 Pahl, M., Gleissle, W., Laun, H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere* VDI-Verlag.
 - 76 Cox, W.P., Merz, E, H.: Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities. *Journal of Polymer Science* 28 (**1958**), S 619-622.

-
- 77 Kammer, H.W.: *Acta Polymerica*, 37 (**1986**), 1
 - 78 Paul, D.R.; Newman, S.: *Polymer Blends*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1978**.
 - 79 Paul, D.R.; Barlow, J.W.: *Polymer* 25 (**1984**), 487.
 - 80 Wool, R.P.: *Polmyer Interfaces – Structure and Strength*, Hanser München, Wien, New York, **1995**.
 - 81 Coleman, M.M.; Painter, P.C.: *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*; Technomic Publishers, **1991**.
 - 82 Krause, S.: *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry*, C7(2) (**1972**), 251
 - 83 Hoy, K.L.: *Journal of Paint Technology*, 42 (**1970**), 76.
 - 84 Paul, D.R.; Newman, S.: *Polymer Blends*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1978**.
 - 85 Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T.: *Polymer-Polymer Miscibility*.
 - 86 Shao-Cheng Chiu, T. G. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (**1984**) 1781.
 - 87 T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* 1 (**1972**), 1515.
 - 88 Kammer, H.W.: *Acta Polymerica*, 37 (**1986**), 1
 - 89 Paul, D.R.; Barlow, J.W.: *Polymer* 25 (**1984**), 487
 - 90 Kämpf, G.: *Industrielle Methoden der Kunststoffprüfung*, Hanser, München, **1996**
 - 91 Michler, G.H.: *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Hanser, München, Wien, **1992**.
 - 92 Michler, G.H.: *Applied Spectroscopy Reviews*, 28 (**1993**), 4, 327.
 - 93 Suess, M.; Kressler, J.; Kammer, W.: *Polymer*, 28 (**1987**), 957.
 - 94 Young, Th, *Phil. Trans. Roy. Soc., London* **1965**, S.1805.
 - 95 Good, R.J., van Oss, C.L., *The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies* in Schrader, M. E., Loeb.
 - 96 Wu, S., *Polymer interface and adhesion*, Marcel Dekker Inc., New York, 982, S.337.
 - 97 F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces - From Physics to Technology*, John Wiley (**1995**).
 - 98 Kendall, D., N. *Applied Infrared Spectroscopie*, Reinhold, London, **1966**, p.5.
 - 99 Siefken, W. , *Liebigs Ann. Chem.* 562, 75 (**1949**).
 - 100 D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2001**

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe anfertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 14.05.2008

Hakan Cinar