

Entwicklung eines kratzfesten, transparenten Pulverlackes

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Marlon Jochum

Saarbrücken

2014

Tag des Kolloquiums: 5. Dezember 2014

Dekan: Prof. Dr. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith
Prof. Dr. Claus Jacob

Vorsitz: Prof. Dr. Rolf Hempelmann

Akad. Mitarbeiter: PD Dr. Ralf Kautenburger

Danksagung

Ich danke Herrn Arno Hubertus, ohne den diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herr Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith für die Betreuung dieser Arbeit, sein ehrliches Interesse an ihrem Fortgang und für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Claus Jacob danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates.

Desweiteren danke ich Herrn PD Dr. Ralf Kautenburger für den Beisitz.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Carsten Becker-Willinger für seine Hilfsbereitschaft, seine kreative Ideen und die Freiräume, die er mir als Mitarbeiter seines Programmbereiches, insbesondere zum Ende dieser Arbeit hin, eingeräumt hat.

Auch allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt, ohne jeden einzeln zu erwähnen oder gar jemanden zu vergessen. Insbesondere danke ich denjenigen, deren Nerven ich stark beansprucht habe.

Meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen und Kolleginnen am Leibniz-Institut für Neue Materialien danke ich ebenfalls für ihre Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung sowie für die angenehme Atmosphäre während meiner Promotionszeit am INM.

Ich danke meinen Eltern für Ihre Unterstützung.

Schließlich danke ich auch noch Steffi, Julian und Flora ohne einen Grund zu nennen. Einfach so.

Kurzfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde versucht einen transparenten, kratzfesten Pulverlack herzustellen. Es wurden kommerziell erhältliche Böhmitnanopartikel auf ihre Eignung als Kompositbestandteil untersucht und mit einem zweikomponentigen Polyurethanmatrixsystem als Pulverlackbinder kombiniert. Zur Herstellung eines Komposites wurden die Bestandteile in einem Heissextrusionsverfahren ineinander dispergiert. Es wurden sowohl modifizierte als auch unmodifizierte Böhmitpartikel zur Kompositherstellung verwendet. Eine Art Böhmitpartikel wurde mit einem Isocyanatosilan modifiziert und ebenfalls Komposite hergestellt. Die Böhmitpartikel wirkten sich positiv auf die Stabilität der Bindermatrix aus, allerdings ohne die Kratzfestigkeit merklich zu erhöhen. Aus den mit Isocyanatosilan modifizierten Böhmitpartikeln wurden Komposite mit wechselndem Komponentenverhältnis hergestellt. Dabei wurde festgestellt, daß die modifizierten Partikel mit der Matrix eine leichte Bindung eingehen und diese verfestigen.

Abstract

In this work a transparent, scratch resistant powder coating was synthesized. Commercial available boehmite nano particles were investigated to build a composite with a two component Polyurethane matrix binder system as a thermosetting powder coating. The particles have been dispersed into the matrix in a hot extruding system. Modified as well as unmodified boehmite particles were tested to form composites. One boehmit particle system has been surface modified with Isocyanatosilan. The boehmite particles stabilized the binder matrix, but with not increasing the scratch resistance. The Isocyanatosilan modified boehmite particles were used to combine with changing matrix component relationship. In this case, the modified boehmit particles built a slight binding to the matrix system.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	5
3 Aufgabenstellung	9
4 Pulverlackzusammensetzungen	11
4.1 Bindemittel für Pulverlacke	12
4.1.1 Epoxide	12
4.1.2 Polyester	14
4.1.3 Epoxid- / Polyester-Mischsysteme	14
4.1.4 Polyurethane (PU)	15
4.1.5 Acrylate	15
4.2 Isocyanate als Härter	16
5 Experimentelle Methoden	19
5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie, DSC	19
5.2 Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie, DTA-TG	19
5.3 Massenspektrometrie, MS	19
5.4 BET-Oberfläche	20
5.5 Dynamisch Mechanische Analyse, DMA	20
5.6 Rheometer	21
5.7 Laserdiffraktometer	22
5.8 Mikrohärte, MH	23
5.9 Taber-Abraser	23
5.10 Mikroscratch	23
5.11 Elektronenmikroskopie	24
5.12 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit ATR-Einheit, FTIR	24

6	Ergebnisse und Diskussion	27
6.1	Böhmit-Teilchen und Wasser	27
6.2	Unmodifizierte Böhmit-Teilchen	29
6.3	Oberflächenmodifizierte Böhmit-Teilchen	34
6.3.1	Handelsübliche oberflächenmodifizierte Böhmit-Teilchen	34
6.3.2	ICPTES-Triazol modifizierte Böhmit-Teilchen	39
6.3.2.1	Herstellung des Oberflächenmodifikators	40
6.3.2.2	Oberflächenmodifizierung von Disperal HP8	40
6.3.2.3	Analytik Disperal HP8 ICPTES-Triazol	42
6.4	Komposite	47
6.4.1	Komponenten	47
6.4.2	Pulverlack Herstellung	50
6.4.3	Pulverlack-Applikation	53
6.5	Komposite mit unmodifizierten Böhmit-Teilchen	55
6.5.1	Komposite mit 5% Böhmit-Teilchen	55
6.5.2	Mehrfachextrusion eines Komposites	58
6.5.3	Variation des K-Wertes	64
6.5.4	Zugabe von Additiven	66
6.6	Komposite mit oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen	68
6.6.1	Komposite mit kommerziell erhältlichen oberflächenmodifizierten Böhmiten	68
6.6.2	Komposite mit ICPS-Triazol-modifiziertem Böhmit	74
6.6.2.1	Komposite mit Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen des Polyesterpolyoles von $K=1,1$	74
6.6.2.2	Komposite mit Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen des Polyesterpolyoles von $K=0,9$	80
6.6.2.3	Komposite mit Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen des Polyesterpolyoles von $K=0,5$	86
7	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	95

Tabellenverzeichnis

6.1	Spezifische Oberfläche (BET) unmodifizierter Böhmiten nach Konditionierung bei 160°C und bei 550°C	29
6.2	Elementar-Analyse der unmodifizierten Böhmit-Teilchen (Sasol) und der sich aus der H-Analyse ergebende Wassergehalt	30
6.3	Formel der Böhmit-Teilchen aufgrund des Wassergehaltes (selbst bestimmt) und Kristallitgröße (Angabe des Herstellers)	31
6.4	Massenverlust aus TG der unmodifizierten Böhmitpartikel bei Erhitzung von 35 bis 600°C mit 10K/min und Vergleich mit dem berechneten Wert aus der Wasserstoffanalyse	32
6.5	CHNS-Analyse der oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen	35
6.6	Massenanteil (in Prozent) der sauren Oberflächenmodifikatoren berechnet anhand des Gehaltes an Stickstoff und Kohlenstoff (siehe Tabelle 6.5)	35
6.7	Massenanteil der Tenside berechnet anhand des Gehaltes an Kohlenstoff (siehe Tabelle 6.5)	35
6.8	Massenanteil der Tenside berechnet anhand des Gehaltes an Schwefel (siehe Tabelle 6.5)	36
6.9	Spezifische Oberfläche (BET) modifizierter Böhmit-Teilchen (Sasol)	36
6.10	Massenverlust (Summe Wasser und Modifikator)(nach TG) der oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen von 35-600°C	39
6.11	Charakteristische Eigenschaften von Disperal HP8	39
6.12	CHN-Analyse ICPS-Triazol Disperal HP8, Chargen F,G und H	46
6.13	Anteil ICPS-Triazol nach Ethanolwaschung in drei Chargen der modifizierten Böhmitpartikel	47
6.14	Temperaturprofil Doppelschneckenextruder DSE20 Zone 1 = Pulvereintrag, Zone 6 = Austrittsdüse	50
6.15	Mahlparameter	52
6.16	Zusammensetzung der Komposite mit unmodifizierten Böhmit-Teilchen am Beispiel des Disperal (hier 5% der Gesamtmasse)	55
6.17	Taber-Abraser-Test, Komposite mit 5% Böhmit, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen	57
6.18	Zusammensetzung des Lackes zur Mehrfachextrusion	58
6.19	Microscratch Mehrfachextrusion, Eindringtiefe mit 10mN Kraft	63
6.20	Taber Abrader, 1000 Zyklen CS17, 2x500g	63

6.21	Variation des K-Wertes, Eindringtiefe mit 10mN Kraft	65
6.22	Variation des K-Wertes, Taber-Araser, 1000 Zyklen, CS17, 2x500g . . .	65
6.23	Zusammensetzung des Lackes mit Additiven am Beispiel von 5% Disperal HP8	66
6.24	Mikrohärte Komposit 5% Disperal HP8	67
6.25	Microscratch 5% Disperal HP8, Eindringtiefe mit 10mN Kraft	68
6.26	Taber-Abraser-Test, Komposite mit 5% Böhmit, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen	70
6.27	Tabelle zur Verdeutlichung des Ablaufes der zweifachen Extrusion. Alle Angaben in g, die Additive sind hier vernachlässigt	71
6.28	ICPS-Triazol Komposit: Lage der Gelpunkte im zeitlichen und Temperaturverlauf der Aushärtung bei K=1,1	77
6.29	Taber-Abraser-Test, Komposite mit Disperal HP8 ICPS-Triazol, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen	79
6.30	Microscratch K=1,1, Indentor-Eindringtiefe mit 10mN Kraft	80
6.31	Taber-Abraser-Test, Komposite mit Disperal HP8 ICPS-Triazol, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen	86
6.32	Microscratch K=0,9, Eindringtiefe mit 10mN Kraft	86
6.33	Microscratch K=0,5, Eindringtiefe mit 10mN Kraft	90
6.34	Verschiebung des Glasübergangspunktes bei Wiederholung der DSC-Messung	92

Abbildungsverzeichnis

4.1	Glycidylierung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin	13
4.2	Initiierung der Kettenreaktion mit acidem H, hier Carbonsäure	13
4.3	Polyester aus Dicarbonsäure und Dialkohol	14
4.4	Triglycidylisocyanurat (TGIC)	14
4.5	Isocyanat-Deblockierung mit anschließender Polyurethanbildung	15
4.6	GMA, die Vernetzung erfolgt analog der Epoxyreaktion (Abbildung 4.2)	16
4.7	Auswahl der Reaktionen von Isocyanaten [57]	17
5.1	Thermische Aushärtungskurve: Änderung von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' am Gelpunkt [67]	21
5.2	Schematische Darstellung der Strahlengänge von HeNE-Laser und Blau- lichtdiode im Partikelmesssystem des Mastersizer 2000. RL: Linse; BS, LA,FA FP: Detektoren [68]	22
5.3	Taber-Abraser-Test mit Gewichten und Abrasionsrollen [75]	23
5.4	Seitliche Ansicht des Golden Gate (1) Probenbefestigungsschraube, (2) ATR Kristall (Diamant), (3) Klammerbrücke, (4) Linsen, (5) Spiegel, schraffierte Linie: IR-Strahlengang [79]	25
6.1	Böhmitstruktur [82]	28
6.2	Dehydratation und Abfolge von Aluminium-Aquoxiden und Oxiden (griechische Buchstaben) [83], Angaben in °C	28
6.3	Reaktionsgleichungen zur Wasseranlagerung an Böhmitpartikel	29
6.4	Thermogravimetrie und DSC Disperal HP8 ($AlO(OH)(H_2O)_{0,40}$) von 35 - 600°C, 10K/min Masse — und DSC — Der Massenverlust von 20,5% stimmt mit der aus der Formel berechneten Menge annähernd überein	31
6.5	Reaktionsgleichungen zur Wasserabspaltung bei der Thermolyse von Böhmitpartikeln 1. physikalische Abspaltung - 2. chemische Kondensa- tionsreaktion	32
6.6	TEM: Wässrige Dispersion Disperal HP8 bei pH5, Auflösung der Ag- glomerate bis unter 20nm (roter Kreis)	33
6.7	Struktur der tensidmodifizierten Böhmitpartikel Disperal OS1 und OS2	34

6.8	Massenverlust TG gegen Wärmestrom DSC und Ionenstrom ausgewählter Massenfragmente der mit CH ₃ COOH modifizierten Böhmit-Partikel Disperal P3 von 35-600°C im Sauerstoffstrom: TG —, DSC —, Ionenströme: M=18(H ₂ O ⁺) —, M=43 (C ₂ H ₃ O ⁺) —, M=44 (CO ₂ ⁺) —	37
6.9	TG-DSC-MS Disperal OS1 (p-Toluolsulfonsäure modifiziert) von 35-600°C: TG —, DSC —, Ionenströme: M=18 (H ₂ O ⁺) —, M=44 (CO ₂ ⁺) —, M=48 (SO ⁺) —, M=64 (SO ₂ ⁺) —	38
6.10	Synthese ICPTES-Triazol	40
6.11	Hydrolyse des ICPTES-Triazol	41
6.12	IR-Spektrum der Ethanol-Waschlösungen 1-4	42
6.13	IR-Spektrum der modifizierten Böhmit-Teilchen (rot) im Vergleich zum reinen Böhmit (blau) und reinem Modifikator (schwarz)	43
6.14	IR-Ausschnitt mit ICPTES-Triazol-typischen Schwingungen	43
6.15	Hydrolyserelevante Peaks von Triethoxysilan	44
6.16	Kondensationsreaktion zur Entstehung von Si-O-Si-Bindungen	44
6.17	Thermogravimetrie von Disperal HP8 unmodifiziert (durchgehend) und dem ICPS-Triazol (vollständig hydrolysiertes ICPTES-Triazol) modifizierten HP8-ICPS (gestrichelt). Massenverlust (blau) und DSC-Kurve (schwarz) von 35°C bis 300°C mit 3K/min im Sauerstoffstrom	45
6.18	Massenverlust Disperal HP8G von 35-600°C mit 10K/min im Sauerstoffstrom: TG(Masse) —, DSC (Wärmestrom) —, Ionenströme: M=18 (H ₂ O ⁺) —, M=41 (C ₃ H ₅ ⁺) —, M=42 (C ₃ H ₅ ⁺) — M=44 (CO ₂ ⁺) — M=69 —	46
6.19	Uretdionspaltung zu Isocyanat	47
6.20	Polyurethanreaktion	48
6.21	Pulverlackadditive Benzoin (Entgasung) und Modaflow III (Filmbildung)	49
6.22	Ablauf einer industriellen Pulverlackherstellung	50
6.23	Mögliche Mahlkräfte in einer Luft-Gegenstrahlmühle (Fa. Noll)	51
6.24	Funktionsprinzip Gegenstrahlmühle mit Sieb (Fa. Noll)	52
6.25	Partikelgrößenverteilung: Messung mit Laserdiffraktometer (Probe: K=1,1, Komposit mit 5% Disperal HP8)	53
6.26	Schematische Darstellung der Corona-Applikation	53
6.27	Temperaturverlauf im Ofen und am Blech	54
6.28	Aushärtekurven Komposite mit 5% Böhmit: Verlauf von Speichermodul G' (durchgehende Linien) und Verlustmodul G'' (gestrichelte Linien) in Pa bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min im Vergleich zur ungefüllten Matrix Schnittpunkte von G' und G'' sind Gelpunkte	56
6.29	Aushärtekurven der Komposite mit 5% Böhmit zum Vergleich mit der Matrix im Bereich der Gelpunkte (Speichermodul G' durchgehende, Verlustmodul G'' durchbrochene Linien)	57

6.30	TEM: 1. Extrusion mit 5% Disperal, Agglomerate bis >100 nm, einzelne Partikel erkennbar (rote Kreise)	59
6.31	TEM: 2. Extrusion mit 5% Disperal, Agglomerate bis >100 nm, auch hier einzelne Partikel erkennbar (rote Kreise)	60
6.32	TEM: 3. Extrusion mit 5% Disperal, Agglomerate bis >100 nm, einzelne Partikel ebenso erkennbar (rote Kreise)	60
6.33	Aushärtekurve Mehrfachextrusion: Verlauf von Speichermodul G' (kompakte Kurven) und Verlustmodul G'' (gestrichelte Kurven) bei Temperaturerhöhung von 50-200°C (grüne Gerade) mit 3K/min	61
6.34	Mikrohärte (blau) und E-Modul (schwarz) der Mehrfachextrusion mit 5% Disperal	62
6.35	Aushärtungskurven bei Variation des K-Wertes: Verlauf von Speichermodul G' (durchgezogene Linie) und Verlustmodul G'' (durchbrochene Linie) bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min	64
6.36	Aushärtekurve des Komposites mit 5% Disperal HP8 (rot), Verlauf des Speichermodul G' (durchgezogene Linien) und des Verlustmodul G'' (durchbrochene Linie) und Vergleich mit ungefüllter Pulverlackmatrix (schwarze Kurven). Der Temperaturverlauf ist grün dargestellt.	67
6.37	Aushärtekurven 5% Disperal P2W und Disperal P3 Komposit, Verlauf von Speichermodul G' (durchgehende Linien) und Verlustmodul G'' (gestrichelte Linien) in Pa bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min im Vergleich zur Matrix ohne Disperale	69
6.38	TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 5% Disperal OS2 in PU-Matrix mit herkömmlichem Herstellungsprozess. Agglomerate bis über 100 nm	72
6.39	TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 5% Disperal OS2, mit vorhergehender Extrusion des Disperal OS2 in CC2839-Matrix und anschließender Zweitextrusion mit EF 403 Zugabe. Größtenteils Aufspaltung der Partikel bis unter 20 nm	72
6.40	Aushärtekurven 5% OS1 und OS2 Komposit, Verlauf von Speichermodul G' (durchgehende Linien) und Verlustmodul G'' (gestrichelte Linien) in Pa bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min im Vergleich zur Matrix ohne Disperale, die Gerade (grün) ist die Temperatur	73
6.41	Disperale OS1 und OS2 in je 5% im Komposit, Vergleich von Mikrohärte (blau) und E-Modul (schwarz), Standardabweichung von sechs Messungen als Fehlerbalken	74
6.42	TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 5,4% Disperal HP8-ICPS-Triazol, größtenteils Aufspaltung der Partikel bis unter 20 nm (die hellen Bögen rechts oben und unten sind Lufteinschlüsse)	75

6.43	Aushärtekurven ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 21,3%, K=1,1, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)	76
6.44	Speichermodul (durchgehende Linie) und Verlustmodul (gestrichelt) ICPS-Triazol Komposit K=1,1 im Temperaturverlauf	78
6.45	Tan Delta ICPS-Triazol-Komposit K=1,1	79
6.46	Reaktion von Polyurethan mit Isocyanat zu Allophanat	80
6.47	Korngrößenverteilung Pulverlack-Matrix, K=0,9, d(0,1) 43µm und d(0,9) 81µm	81
6.48	Korngrößenverteilung Pulverlack-Komposit (11,4% Disperal HP8-ICPS-Triazol) K=0,9, d(0,1) 33µm und d(0,9) 70µm	81
6.49	TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 4,6% Disperal HP8-ICPS-Triazol, größtenteils Aufspaltung der Partikel bis unter 20 nm	82
6.50	Aushärtekurven HP8-ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 11,4%, K=0,9, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)	82
6.51	Abspaltungsreaktion des Triazols bei 160°C zum ICPS)	83
6.52	Ausschnitt Aushärtekurve HP8-ICPS-Triazol Komposit K=0,9, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)	83
6.53	Speichermodul (durchgehend) und Verlustmodul (gestrichelt) des HP8-ICPS-Triazol Komposits, K=0,9	84
6.54	Tan Delta ICPS-Triazol-Komposit in Abhängigkeit von der Temperatur, K=0,9	85
6.55	Aushärtekurven HP8-ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 11,4%, K=0,5, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)	87
6.56	Aushärtekurven HP8-ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 11,4%, K=0,5, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien), Ausschnitt an den Gelpunkten	88
6.57	Tan Delta der Rheometermessung HP8-ICPS-Triazol-Komposit, K=0,5, Oszillationsmessung mit 1 Hz und Temperaturrampe mit 3K/min von 50-110°C	89
6.58	Komposit mit HP8-ICPS in Konzentration von 0-11,4%, K=0,5, Vergleich von Mikrohärtigkeit (blau) und E-Modul (schwarz), Standardabweichung von sechs Messungen als Fehlerbalken	90

6.59 DSC-Kurven: Komposit mit HP8-ICPS-Triazol in Konzentration von 0-11,4%, K=0,5, Änderung des Wärmestromes mit der Temperatur von 20-220°C mit 20K/min, 5min Halten und mit 20K/min Abkühlen Gehalt an HP8-ICPS-Triazol: 0,0 % —, 4,9% —, 8,5% —, 11,4% —, 91

Abkürzungsverzeichnis

HDI	Hexamethylendiisocyanat
IPDI	Isophorondiisocyanat
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
TGIC	Triglycidylisocyanurat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PU	Polyurethan
GMA	Glycidylmethacrylat
DTA-TG	Dynamisch Thermische Analyse - Thermogravimetrie
MS	Massenspektrometrie
Gew%	Gewichtsprozent
°C	Grad Celsius
K	Kelvin
E	Elastizitätsmodul
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
mm	Millimeter
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
g	Gramm
N	Newton
keV	Kiloelektronenvolt
TG	Thermogravimetrie

1 Einleitung

Bereits ca. 2000 v. Chr wurden in China schon dekorative Überzüge, auch mit Schutzfunktion, zur Oberflächenveredelung eingesetzt [1]. Bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts wurden verarbeitete Öle, Harze und Asphalt aus natürlicher Herkunft zur Lackherstellung und zur Aufwertung von Oberflächen verwendet [2]. Die Bildung der Lackschicht erfolgte bei diesen Systemen meist durch physikalische Trocknung [3]. Durch die Entstehung der Kunststoffchemie, mit der Entwicklung der ersten synthetischen Kunstharze, kamen dann auch die ersten vollsynthetischen Lacke auf den Markt. Infolge chemischer Vernetzung konnten diese Beschichtungen schneller und mit glatterer Oberfläche auf das Substrat aufgebracht werden [4].

Beschichtungen mit pulverförmigen schmelzbaren Überzugmassen wurden schon in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts in Anfängen durchgeführt. Es handelte sich damals um thermoplastische Polymerpulver, welche durch Flammgespritzen auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wurden [5]. 1952 wurde das sogenannte Wirbelsinterverfahren durch E. Gemmer [6] entwickelt und industriell angewendet. Die ersten Pulverlacke aus Polyethylen-Pulver, in Schichtdicken von 200-300µm, wurden zur Elektroisolation aufgebracht. Infolge der Verwirbelung des Pulvers auf heiße Werkstücke zur Schichtbildung, ist dieses Beschichtungsverfahren für Werkstücke mit ungleichmässigen Dicken weniger gut geeignet. Im Substrat vorhandene Masseunterschiede verursachten unterschiedliche Wärmeabgabe, was Schichtdickenunterschiede der Beschichtung nach sich zog. Später wurden weitere Thermoplaste wie Polyamid und PVC im gleichen Verfahren verwendet [7].

Anfang der 60-er Jahre brachte die Fa. Bosch auf der Suche nach einem elektrischen Isolierstoff [8] dann erstmals den Grundtyp des duroplastischen Pulverlackes in Form eines thermisch nachvernetzenden Epoxidharzes auf den Markt. Reine Epoxidsysteme werden bis heute aufgrund ihrer UV-Instabilität fast nur im Innenbereich oder als Primer eingesetzt. Im Aussenbereich wurden sie durch Polyester und Hybridsysteme ersetzt. 1971 wurden dann auch die ersten acrylatbasierten Systeme entwickelt, welche sich aber in Europa aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit Polyester und Epoxid erst einmal nicht durchsetzten. Seit es eigene Produktionslinien für Acrylatlacke gibt, sind diese auch hierzulande stärker vertreten.

Mit der Entwicklung der elektrostatischen Pulversprüh pistolen (sowohl Corona, als auch Triboverfahren), stand zu diesem Zeitpunkt dann auch eine geeignete Möglichkeit zur Sprühbeschichtung von kalten Werkstücken zur Verfügung [9]. Im Coronaverfahren wird das zu sprühende Pulver über eine Hochspannungskaskade elektrisch aufgeladen

und vom geerdeten Werkstück anschließend aufgenommen. Das Triboverfahren kommt ohne aktive Spannungsquelle aus, da hier der Lack über ein Reibrohr aus Teflon elektrostatisch aufgeladen wird [10]. Für das Triboverfahren sind speziell eingestellte Lacke notwendig, welche sich durch Reibung aufladen lassen. Da bei dieser Methode weniger Ladungen und keine Ionen entstehen, ist die Triboapplikation bei Werkstücken mit Hohlräumen (Fahradaykäfig) vorteilhafter. Diese elektrostatischen Verfahren sind bis heute die Hauptapplikationstechniken für pulverbasierte Lacksysteme

Pulverlacke sind die umweltfreundliche Alternative zu Lösungsmittellacken. Sie werden mittlerweile sogar für Coilcoating Anwendungen [11] und Topcoats bei Automobilen eingesetzt [12–14]. Sie können nahezu emissionsfrei auf das Werkstück aufgebracht und eingebrannt werden. Durch die elektrostatische Auftragstechnik wird nur ein geringer Teil des Pulvers am Werkstück vorbei gesprüht und das Overspray kann zudem nahezu vollständig aufgesammelt und wiederverwendet werden. Da sich die Schichtdicke nahezu selbst reguliert, ist auch die Sprühtechnik einfacher zu beherrschen als bei Flüssiglacken und das entsprechende Ergebnis, auch für ungeübtes Personal, zufriedenstellend. Ein weiterer Vorteil gegenüber lösungsmittelbasierten Systemen ist die kürzere Vernetzungszeit im Ofen und die durch die schnelle Endhärtung unmittelbare Belastbarkeit des Lackes. Nachteilig gegenüber lösemittelbasierten Lacken wirkt sich die oftmals hohe Vernetzungstemperatur und der enge Zeitrahmen für die thermische Härtung aus, welcher für ein optimales Oberflächenergebnis exakt eingehalten werden muss.

Pulverlacke setzen sich im wesentlichen zusammen aus:

- Bindemittel (Harze, Quervernetzer)
- Pigmenten und Farbstoffen
- Füllstoffen
- Additiven

Die einzelnen Bestandteile werden miteinander gemischt und anschließend extrudiert und das Gemisch granuliert. Das Granulat wird feingemahlen und meist elektrostatisch auf die geerdeten Substrate aufgebracht. Anschließend wird die Pulverschicht thermisch behandelt und vernetzt. Es können neben den thermoplastischen Filmbildnern (PE, PA, Polyester, PVC) verschiedene duroplastische Bindemittelsysteme unterschieden werden, welche meist unter Ablauf von Polyadditionsreaktionen miteinander vernetzen.

Zur Verstärkung der Polymermatrix werden üblicherweise Füllstoffe eingesetzt. Dies sind meist anorganische Metalloxide und -hydroxide welche ins Polymer durch Dispergierung eingebracht werden. Die Trennung von Partikel-Agglomeraten erfolgt meist mechanisch. Die dadurch entstehenden organisch-anorganischen Komposite sind in ihren Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Steifigkeit und Härte den reinen Polymeren oftmals überlegen [15]. Beim Übergang zu nanoskaligen Füllstoffen wird der

Effekt noch größer, da die Nanopartikel eine um Größenordnungen höhere Oberfläche haben und somit stärker wechselwirken können [16, 17]. Hier ist es meist erforderlich, die Partikel untereinander gegen Agglomeration zu schützen. Dies erfolgt meist über elektrostatische oder sterische Stabilisierung durch Oberflächenmodifikation der Partikel [18]. Es ist auch möglich, die Partikel in situ herzustellen [19].

Effekte, wie Erhöhung der Glasübergangstemperatur, treten im nanoskaligen Bereich schon in geringen Konzentrationen und sehr kleinem Füllgrad auf [20]. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur ist meist auch ein Indiz für eine Verstärkung der Matrixstruktur [21]. So konnte z.B. mit einem Gehalt von nur 3% von nanoskaligem CaCO_3 eine Verdopplung der Abrasionsbeständigkeit bei insitu Polymerisation von PMMA erreicht werden [22]. Durch die geringe Größe der Nanopartikel im Vergleich zur Lichtwellenlänge können transparente Komposite leichter hergestellt werden.

2 Stand der Technik

Kratzfestigkeit von Oberflächen kann auf verschiedenen Wegen erzielt werden. Einmal über die Optimierung der Polymermatrix z. B. durch Erhöhung der Vernetzungsdichte, oder durch Kompositbildung infolge Verwendung nanoskaliger Füllstoffe [23]. Im Falle der handelsüblichen Pulverlacke wird eine Kratzfestigkeit üblicherweise durch Additive erreicht, welche dem Lack in der Produktion zugesetzt werden und sich dann beim thermischen Vernetzen auf der Oberfläche als schützender Gleitfilm abscheiden [24]. Es handelt sich hierbei meist um Carbowachse, modifizierte Polypropylenwachse, Polytetrafluorethylen (PTFE) und Mischungen, sowie um Silikone. Diese werden oft zur besseren Verteilung im Polymer als mikronisierte Pulver mit Korngrößen bis zu $<10\mu\text{m}$ vor dem Extrudieren zugemischt [25].

Ein abgeändertes Verfahren wird in einer Patentanmeldung von 2008 der Firma Tigerwerk beschrieben [26]. Das tribologische Additiv (Polyethylen) wird direkt auf Hartstoffpartikel aufgezogen und umhüllt die Partikel während des Extrudierens und Mahlens. Beim Einbrennprozess schmilzt das umhüllende Polymer auf und legt sich im Folgenden als Gleitschicht auf die Lackoberfläche.

Eine weitere Strategie transparente kratzfeste Pulverlacke darzustellen, besteht in der Versteifung der Matrix durch Zusatz von Nanoteilchen, so dass die optischen Eigenschaften des Polymers nicht verändert werden, die Bindematrix aber versteift wird. Die Transparenz des Polymeres wird durch die Zugabe der Nanoteilchen nicht beeinflusst, solange deren Durchmesser $1/20$ der Lichtwellenlänge nicht übersteigt, so dass die Rayleigh-Streuung vernachlässigbar ist [27].

Durch die große Oberfläche verändern Nanomaterialien die Polymerstruktur der Matrix in Kompositen. So ist bekannt, dass nanoskalige Partikel je nach Oberflächenmodifizierung die Glasübergangstemperatur von Polymeren beeinflussen [28, 29]. Dabei beeinflusst die Partikeloberfläche den Grad der Kristallisation von Polymerketten in unmittelbarer Nähe der Partikel. Durch eine hohe Partikeldichte und den damit verbundenen geringen Partikelabstand kommt es bei der Verwendung von Nanopartikeln zu einer wesentlich stärkeren Veränderung der Polymerstruktur als dies bei größeren Teilchen der Fall wäre. Neben der Partikelgröße hat auch die Art der Oberflächenchemie einen Einfluß auf die Bindung der Partikel in der Matrix [30–32].

Die Erhöhung der Kratzfestigkeit kann auch, wie in einem Patent von 2002 [33, 34] vom INM beschrieben wird, über eine direkte Versteifung der Bindungsmatrix erfolgen. Hier wird ein organisch-anorganisches Sol-Gel Hybridssystem beschrieben, in welchem die Kratzfestigkeit einmal durch die organisch-anorganische Bindermatrix erreicht wird

und zum anderen durch keramische Nanopartikel, welche als verstärkende Teilchen zugesetzt werden, so dass ein Nanokomposit entsteht.

Ein ähnliches Konzept beschreibt ein Patent, welches 2000 von BASF beantragt wurde [35]. Hier wird ein transparent aushärtender, organischer Pulverslurry mit einem Sol-Gel Klarlack übersprüht und anschließend zusammen thermisch ausgehärtet. Dadurch entsteht an der Oberfläche ein Gradient, wobei das härtere Sol-Gel-System als schützende Deckschicht wirkt.

Das Tigerwerk [36] hat 2005 ein Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln in Polyesterharzen angemeldet. Anstatt die Nanopartikel nachträglich zuzugeben, werden diese direkt in der Harzsynthese hergestellt. Dies wird realisiert durch die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit den Rohstoffansätzen der Vorpolymerisate. Durch Umsetzung entsprechender Precursoren im Temperaturbereich zwischen 30 und 260°C entstehen in der Schmelze Metalloxide. Die so synthetisierten nanoskaligen Feststoffteilchen sind im Polyesterharz infolge dieses Herstellungsprozesses nanodispers verteilt.

Ein Patentantrag von 2009 der Merck Patent GmbH [37] betrifft die Verwendung und Herstellung von nanoskaligem Zinkoxid als Härtungsbeschleuniger in wärmehärtbaren Pulverlacken zur Reduzierung der thermischen Belastung von Pulverlacksystemen bei der Aushärtung. Die Herstellung des Zinkoxides erfolgt in alkoholischer Lösung aus Zinksalzen von Carbonsäuren oder Halogeniden. Das Wachstum der Nanoteilchen wird durch Zugabe von Siliziumverbindungen als Oberflächenmodifikator beendet. Die so erhaltene Lösung ist Grundlage zur Herstellung eines Masterbatches, aus welchem dann der Pulverlack hergestellt wird. Der Anteil ZnO im fertigen Lack beträgt 1-10 Gewichtsprozent am Gesamtlack.

Ein 2007 von der Fa. BYK-Chemie beantragtes Patent stellt ein Trockendispersionverfahren zur Erzeugung von Nanokompositen vor [38], welche anschließend zur Pulverlackherstellung Verwendung finden können. Die agglomerierten Nanoteilchen werden mit dem entsprechenden Polymer zusammen in einer Prallmühle in Luft dispergiert. Dadurch wird eine Deagglomeration der Teilchen und eine homogene Durchmischung mit dem Polymer erreicht. Der entstandene Komposit kann z. B. als Komponente zur Extrudierung mit einem weiteren Polymer eingesetzt werden.

Yu et al. [39] verbesserten Kerbschlagzähigkeit, Zugfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest durch Zugabe von nanoskaligem CaCO_3 in ein Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Epoxyssystem. Ein 2-10%iger Anteil CaCO_3 -Nanoteilchen erhöhte die Zugfestigkeit und die Korrosionsbeständigkeit. Ein Patent von Dupont von 2012 [40] beschreibt ein transparentes Pulversystem auf Basis von Aluminiumoxid- und Aluminiumhydroxid-Nanopartikeln in einer Methacrylat Bindermatrix.

Flosbach [41] und Jandel [42] beschreiben Methoden die Flexibilität des Netzwerkes zu erhöhen und dadurch die Kratzfestigkeit zu beeinflussen. Durch gezielte Steuerung der Vernetzungsdichte wurde eine Filmbildung mit hoher Zähigkeit und Elastizität des

organischen Netzwerkes erreicht und zusätzlich durch Nanoteilchen unterstützt. Die Kratzfestigkeit war optimal wenn entweder die Partikelhärte hoch und die Flexibilität gering war bzw. bei hoher Flexibilität der Matrix mit Partikeln mittlerer Härte. Dies könnte ein Lösungsansatz sein, um kratzfeste Pulverbeschichtungen zu erzeugen.

3 Aufgabenstellung

Als lösemittelfreie Systeme sollten Pulverlacke eine niedrige Schmelzviskosität haben um eine glatte Oberfläche zu erzeugen. Dies geht einher mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur. Aufgrund dieser niedrigen Glasübergangstemperatur ist eine Pulvermatrix allein keine Hartschicht. Somit muß auch ein transparenter Pulverlack Füllstoffe enthalten, damit die Matrix stabilisiert wird. Es bieten sich Nanopartikel an, da diese eine sehr große Oberfläche, im Vergleich zur Masse, haben und somit optimal mit dem Bindermaterial wechselwirken können, um ein Komposit zu bilden. Mit Nanopartikeln kann außerdem aufgrund ihrer geringen Abmessungen, im Vergleich zur Lichtwellenlänge, eine transparente Schicht erzeugt werden.

Mehrere Ansätze für die Einlagerung von Nanopartikeln in Transparensschichten sind bekannt. So gibt es verschiedene Ansätze mit Hartstoffen wie z.B. Silikatnanopartikel in Acrylatmatrix [43] oder auch Silicatnanopartikel in Polyurethanmatrix [44]. Mit Böhmitpartikeln ist es schon gelungen kratzfeste organisch-anorganische Schichten darzustellen [45, 46]. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit versucht, mit Böhmitnanopartikeln ein organisch-anorganisches Komposit darzustellen. Nanopartikel von Böhmit wurden näher untersucht und modifiziert und diese anschließend mit einer organischen Polymermatrix kombiniert. Polyurethane sind als Bindermatrix gut geeignet, da sie eine geringe Schmelzviskosität aufweisen. Ein Uretidion wurde als Härter gewählt, weil die Aufspaltungsreaktion erst ab 160°C einsetzt und das Kompositmaterial bei geringeren Temperaturen heiss extrudiert werden kann, ohne dass eine Härtungsreaktion im Extruder zu befürchten wäre.

Aufgabe war es, möglichst einheitliche, transparente aber auch harte Schichten über die Pulverlackmethode darzustellen.

4 Pulverlackzusammensetzungen

Pulverlacke sind eine umweltfreundliche Alternative zu Lösungsmittel basierten Lacksystemen. Sie können nahezu emissionsfrei mittels Zerstäubung auf das Werkstück aufgebracht und anschließend bei höheren Temperaturen, meist zwischen 160 und 200°C, eingebrannt werden. Durch die elektrostatischen Auftragstechniken haftet das Pulver auf dem Werkstück. Es wird nur ein geringer Teil des Pulvers am Werkstück vorbeigesprüht, da durch die elektrostatische Anziehung des geerdeten Bauteiles die Pulverschicht bevorzugt aufgebaut wird. Das Overspray kann zudem nahezu vollständig aufgesammelt und wiederverwendet werden.

Da sich die Schichtdicke nahezu selbst reguliert, ist auch die Sprühtechnik einfacher zu beherrschen und das entsprechende Ergebnis auch für ungeübtes Personal zufriedenstellend. Ein weiterer Vorteil gegenüber lösungsmittelbasierten Systemen ist die kürzere Vernetzungszeit im Ofen und die durch die schnelle Endhärtung unmittelbare Belastbarkeit des Lackes. Nachteilig gegenüber lösemittelbasierten Lacken wirkt sich der enge Zeitrahmen für die thermische Härtung aus, welcher für ein optimales Oberflächenergebnis exakt eingehalten werden muss.

Pulverlacke setzen sich im wesentlichen zusammen aus:

- Bindemittel (Harze, Quervernetzer)
- Pigmenten und Farbstoffen
- Füllstoffen
- Additiven

Die einzelnen Bestandteile werden miteinander gemischt und anschließend extrudiert und granuliert. Das Granulat wird fein gemahlen und meist elektrostatisch auf die geerdeten Substrate aufgebracht. Anschließend wird die Pulverschicht thermisch behandelt und vernetzt. Es können neben den thermoplastischen Filmbildnern (Polyethylen, Polyamid, Polyester, Polyvinylchlorid) verschiedene duroplastische Bindemittelsysteme unterschieden werden, welche meist unter Ablauf von Polyadditionsreaktionen miteinander vernetzen.

4.1 Bindemittel für Pulverlacke

In einem vernetzenden Pulverlack besteht das filmbildende, meist zweikomponentige System, einerseits aus dem Reaktionsharz und andererseits aus dem Härter. Die Härterkomponente wird auch als Quervernetzer bezeichnet. Beide Bestandteile zusammen bilden nach der Reaktion die Bindemittelmatrix als Basis der Beschichtung. Macht man eine Unterscheidung nach den reaktiven Gruppen des verwendeten Reaktionsharzes werden im wesentlichen fünf Systeme industriell verwendet:

1. Epoxide
2. Polyester
3. Epoxid- / Polyester-Mischsysteme
4. Polyurethane
5. Acrylate

4.1.1 Epoxide

Der wichtigste Epoxid-Typ ist Bisphenol-A Glycidylether-Oligomer, welches in einer Polykondensationsreaktion aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestellt wird. Über das Verhältnis der beiden Reaktionspartner kann die Kettenlänge des Oligomeren eingestellt werden [47] und man erhält das in Abbildung 4.1 dargestellte Bisphenol-A mit reaktiven Epoxygruppen.

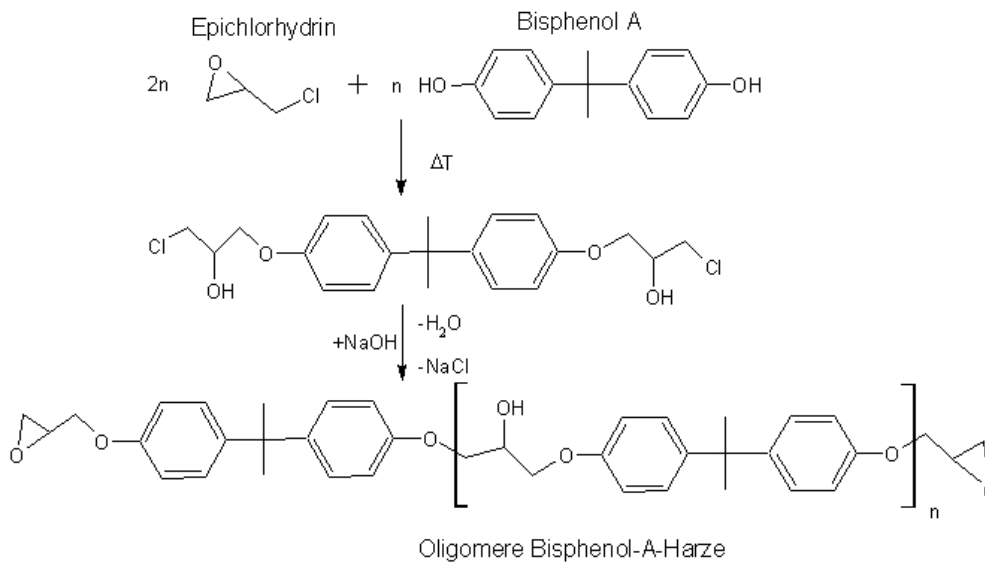


Abbildung 4.1: Glycidylierung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin

Als Härter finden aliphatische Amine, aromatische Amine, Polyphenole, Carbonsäureanhydride, niedermolekulare Ester von Polycarbonsäuren und säurefunktionelle Polyesterharze Verwendung [24]. Abbildung 4.2 zeigt die Initiierung der Kettenreaktion mit aciden Protonen. Die Weiterreaktion erfolgt über den Ester mit der β -ständigen Hydroxylgruppe des entstehenden Esters.

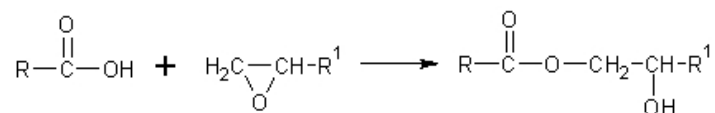


Abbildung 4.2: Initiierung der Kettenreaktion mit acidem H, hier Carbonsäure

Epoxidpulverlacke passen sich aufgrund ihrer niedrigen Schmelzviskosität gut der Oberfläche an und bilden glatte Schichten. Durch die entstehenden freien OH-Gruppen haben sie ein gutes Haftungsvermögen auf Metallen. Sie sind äußerst beständig gegen Lösemittel, Säuren und Laugen. Nachteilig ist ihre verminderte UV-Beständigkeit und die Neigung zum Vergilben beim Einbrennen, was die Verwendung als klare Decklacke für die Außenanwendung weitgehend ausschließt [24].

4.1.2 Polyester

Bei den allgemein als Polyester-Pulverlacke bezeichneten Beschichtungen handelt es sich um freie Carbonylgruppen enthaltende Polyester (Abbildung 4.3) in Kombination mit TGIC (Triglycidylisocyanurat, Abbildung 4.4) als Quervernetzter [48].

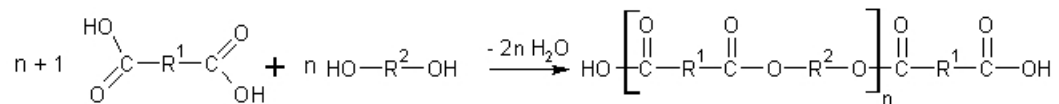


Abbildung 4.3: Polyester aus Dicarbonsäure und Dialkohol

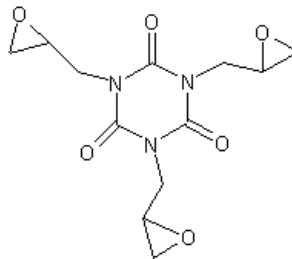


Abbildung 4.4: Triglycidylisocyanurat (TGIC)

Nach der Einstufung des TGIC als toxisch, ist diese Lackart ab einem Gehalt von mehr als 0,1% TGIC kennzeichnungspflichtig und wird in Europa immer weniger eingesetzt [49].

Eine Alternative sind hier die β -Hydroxylalkylamide bei welchen die Verknüpfung über die reaktiven β -Hydroxylgruppen mit den Carboxylgruppen erfolgt. Hierbei handelt es sich um eine Kondensationsreaktion in deren Verlauf Wasser abgespalten wird. Zur Entfernung des Reaktionswassers müssen hier noch Entgasungsadditive (z.B. Benzoin) zugesetzt werden, um genügend hohe Schichtdicken zu erreichen.

4.1.3 Epoxid- / Polyester-Mischsysteme

Bei der Herstellung von Epoxid-Polyester Mischpulverlacken werden Polyesterharze mit endständigen freien Carbonylgruppen verwendet. Die räumliche Vernetzung erfolgt hier über die Addition an die Epoxidgruppen, wie bereits in Abbildung 4.2 beschrieben. Diese Mischformen besitzen ähnliche Eigenschaften zu den Epoxid-Pulverlacken, jedoch eine höhere Vergilbungsstabilität beim Einbrennen und höhere Stabilität unter UV-Einwirkung.

4.1.4 Polyurethane (PU)

PU-Pulverlacke bestehen aus Polyesterharzen mit freien Hydroxylgruppen, welche mit blockierten Isocyanaten (z.B. Isophorondiaminen) vernetzt werden. Nach der Abspaltung des Blockierungsmittels (meist ϵ -Caprolactam) [50] bei hoher Temperatur reagieren die Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen des Polyesters schnell zu Polyurethanen (siehe Abbildung 4.5). Nachteil ist auch hier, dass das Blockierungsmittel abgespalten wird und aus dem Polymer austritt, der Lack somit nicht vollständig emissionsfrei ist. Es existieren außerdem dimerisierte Isocyanate, welche sich quasi selbst blockieren. Dies spalten sich bei Temperaturerhöhung und setzen Isocyanat zur Reaktion frei. Man bezeichnet sie auch als Uretidone [51]. PU-Pulverlacke sind witterungs- und UV-beständig und zeigen gute Verlaufeigenschaften.

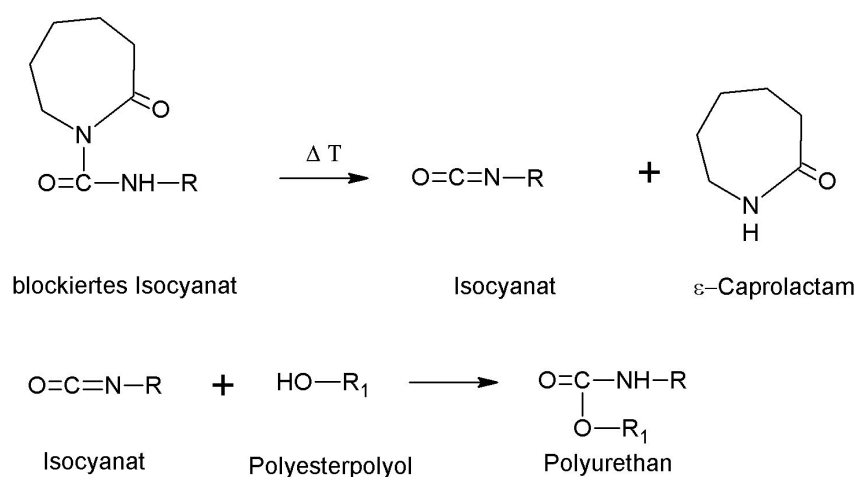
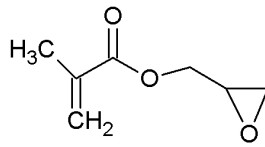


Abbildung 4.5: Isocyanat-Deblockierung mit anschließender Polyurethanbildung

4.1.5 Acrylate

Bei Acrylaten gibt es auch einige Möglichkeiten einen stabilen transparenten Pulverlack herzustellen. In der Regel werden heutzutage Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydride oder Isocyanate als Quervernetzer eingesetzt. Ebenso ist es auch hier möglich epoxifunktionelle Crosslinker zu verwenden [52]. Acrylate sind hochtransparent und zeigen hervorragende Verlaufeigenschaften mit guter UV-Stabilität. Glycidylmethacrylat (GMA-Acrylharz, Abbildung 4.6), das mit einem Dicarbonsäurehärter bzw Dicarbonsäureanhydrid in einer Polyadditionsreaktion vernetzt, wird in der Automobilindustrie bereits als klarer Topcoat eingesetzt [53]. Diese Lacke zeigen einen guten Oberflächenverlauf und hervorragende Witterungsbeständigkeit.



Glycidylmethacrylat

Abbildung 4.6: GMA, die Vernetzung erfolgt analog der Epoxyreaktion (Abbildung 4.2)

Das größte Problem bei Acrylatlacken ist ihre Inkompatibilität zu anderen Pulverlacksystemen [54]. Bei näherer Betrachtungsweise ist dies jedoch eine grobe Verallgemeinerung und die einzelnen Systeme sind durchaus ohne große Qualitätseinbußen teilweise untereinander mischbar bzw. nacheinander extrudierbar, wenn gewisse Randbedingungen eingehalten werden. Sind Oberflächenspannung, Reaktivität und Schmelzviskosität einander angepasst, sind die Systeme untereinander kompatibel [55].

4.2 Isocyanate als Härter

Seit das von O. Bayer und Mitarbeitern beschriebene Prinzip der Polyurethanherstellung entdeckt wurde [56], ist dies als Diisocyanat-Polyadditionsverfahren weltweit bekannt geworden. Da Isocyanate mit allen Verbindungen reagieren können, welche bewegliche oder austauschbare Wasserstoffatome enthalten, gehen die Reaktionen weit über die Bildung von Polyurethanen hinaus. Abbildung 4.7 zeigt eine Auswahl möglicher Reaktionen [57]

Die Hauptreaktion bei der Pulverlacksynthese über Polyurethane, ist die Reaktion von bifunktionellen Isocyananten mit ebenfalls bifunktionellen Alkoholen, wobei die beiden Komponenten üblicherweise auch schon aus länger-kettigen Vorpolymerisaten bestehen. Als Nebenreaktion kann bei einem Überschuss von Isocyanant auch die Weiterreaktion des Urethanes zu Allophanat auftreten. Die Reaktion von Isocyanat mit Wasser über eine instabile Carbaminsäure zu dem entsprechenden Harnstoffderivat unter Kohlendioxidabspaltung ist auch möglich. Deshalb empfiehlt es sich die Komponenten vorher wasserfrei zu trocknen falls die Reaktion in der Nähe von 100°C stattfindet. Bei höherer Reaktionstemperatur ist das Wasser dann schon soweit abgedampft, dass diese Reaktion kaum noch eine Rolle spielt. Alle anderen hier aufgeführten Umsetzungen treten, wenn überhaupt, nur in untergeordneter Rolle auf und sind der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Umsetzung mit:	Reaktionsgleichung
Alkohol zu Urethan:	$\text{—NCO} + \text{HO—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—O—R}$
Urethan zu Allophanat: <u>HDI-Allophanate</u> <u>IPDI-Allophanate</u>	$\text{—NCO} + \text{—NH—C(=O)—O—R} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—NH—C(=O)—O—R} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{—NH—} \end{array}$
Wasser über (instabile) Carbaminsäure zu Harnstoff:	$2 \text{—NCO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \left[\text{—NH—C(=O)—OH} \right] \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—NH—} + \text{CO}_2$
Amin zu Harnstoff:	$\text{—NCO} + \text{H}_2\text{N—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—NH—R}$
Harnstoff zu <u>Biuret</u> :	$\text{—NCO} + \text{—NH—C(=O)—NH—} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—NH—C(=O)—NH—} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{—NH—} \end{array}$
Carbonsäure zu Amid:	$\text{—NCO} + \text{HOOC—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—R} + \text{CO}_2$
Amid zu Acrylharnstoff	$\text{—NCO} + \text{—NH—C(=O)—R} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—NH—C(=O)—R} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{—NH—} \end{array}$
Anhydrid zu Imid	$\text{—NCO} + \text{O=C—O—C=O} \longrightarrow \text{—N—C(=O)—C(=O)—} + \text{CO}_2$
Epoxid zu Oxazolidon	$\text{—NCO} + \text{R}' \text{ (epoxid)} \longrightarrow \text{Oxazolidon-R}'$
Oxim zu Oximcarbamat	$\text{—NCO} + \text{HO—N=C(R)—R} \longrightarrow \text{—NH—C(=O)—O—N=C(R)—R}$
Kohlendioxid zu Oxadiazinetrioxon	$2 \text{—NCO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Oxadiazinetrioxon}$

Abbildung 4.7: Auswahl der Reaktionen von Isocyanaten [57]

5 Experimentelle Methoden

5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie, DSC

Mit Hilfe der Kalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, welche bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung entsteht oder zugeführt werden muss. Dementsprechend ändert sich die Enthalpie der Probe [58]. Es werden Phasenumwandlungen und chemische Reaktionen gleichermaßen erfasst. Mit ihr können über die Änderung der spezifischen Wärmekapazität auch Glasübergangstemperaturen bestimmt werden [59]. Die Enthalpieänderungen der Probe werden über den Wärmestrom gemessen, welcher benötigt wird, um diese Probe in einem Erwärmungsprozeß auf die gleiche Temperatur zu bringen wie eine Referenzprobe. Das Verfahren wurde auch in Kombination mit der Thermogravimetrie und der Massenspektrometrie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

5.2 Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie, DTA-TG

Mit der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen [60]. Die Thermogravimetrie wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um eine Abschätzung des Modifikatorgehaltes und des Wassergehaltes der verwendeten Böhmit-Partikel zu machen. Sie wurde in Kombination mit der Massenspektrometrie und der Differenzkalorimetrie eingesetzt. Verwendet wurde die simultane Thermoanalyse der Fa. Netsch, Typ STA 449 C mit Sauerstoff als Spülgas.

5.3 Massenspektrometrie, MS

Massenspektrometrie basiert auf der Ionisation von Molekülen oder Molekülbruchstücken und deren anschließender Trennung nach Masse und Ladung. Die häufigste, auch im vorliegenden Fall angewandte Methodik, ist die Elektronenstoßionisation, bei der die zu untersuchenden Moleküle in der Gasphase mit Elektronen hoher kinetischer Energie beschossen werden und es meist zu einer einfachen Ionisierung kommt.

Das erhaltene Massenspektrum stellt die Ionenhäufigkeit gegenüber dem Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Massenspektrometrie in Kombination mit der Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse eingesetzt [61][62].

5.4 BET-Oberfläche

Die BET (Brunauer-Emmett-Teller)-Methode ist nach ihren Erfindern und Entwicklern des Modelles benannt und eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Oberfläche, insbesondere von porösen Festkörpern [63]. Die Oberfläche wird zuerst bei einer bestimmten Temperatur, meist ca. 200 °C konditioniert und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt und gleichzeitig Stickstoff (oder auch ein anderes Gas) über die Oberfläche geleitet. Der Stickstoff wird von der Oberfläche adsorbiert und bei Druckverringerung innerhalb der Apparatur löst sich ein Teil des adsorbierten Gases von der Oberfläche und es kann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt werden. Bei geringen Drücken ist die dabei gemessene Menge an adsorbiertem Gas proportional der Oberfläche [64]. Die BET-Methode wurde eingesetzt, um die Oberfläche der Böhmit-Teilchen zu bestimmen.

5.5 Dynamisch Mechanische Analyse, DMA

Die dynamisch-mechanische Analyse liefert Informationen über den Verlauf mechanischer Eigenschaften unter geringer, meist sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion von Temperatur, Zeit und/oder Frequenz. Eine mechanische Beanspruchung wie Deformation oder Spannung hat ein entsprechendes Antwortsignal als Spannung bzw. Deformation zur Folge [60]. Dieses wird bezüglich Amplitude und Phasenverschiebung aufgezeichnet. Die Belastung der Probe kann eine Torsions-, Biege-, Druck, Scher- oder Zugbelastung sein. Aufgezeichnet wird die Kraftamplitude, die Verformungsamplitude und die Phasenverschiebung zwischen dem Kraftsignal und dem resultierenden Spannungssignal. Die Belastung der Probe darf nur im linearelastischen Bereich erfolgen. Rein elastische Proben, z.B. Stahl, erzeugen ein verzögerungsfreies Spannungssignal, während viskose Proben eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ aufweisen. Bei Polymeren, welche viskoelastische Eigenschaften besitzen, liegt die Phasenverschiebung demzufolge bei $0 < \phi < \pi$ [65].

Die DMA reagiert sensibel auf Unterschiede im Steifigkeitsverhalten eines Materials und kann damit neben der direkten Bestimmung von Modul- und Dämpfungswerten auch zum Erkennen von Glasübergangstemperaturen eingesetzt werden. Die Auswertung erfolgte über die Hochpunkte des Verlustfaktors. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ergibt

sich aus dem Quotienten von Verlustmodul und Speichermodul. Bei Änderung der inneren Struktur des Polymeres, z.B. durch den Einbau von Nanopartikel in die Polymermatrix verschiebt, sich die Glasübergangstemperatur und somit der Hochpunkt des Verlustfaktors.

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Folien hergestellt und im Zug-Dehnungsverfahren mit vorgegebener Vorspannung gemessen. Die Messungen wurden mit einem DMTA Q800 der Firma TA Instruments ausgeführt. In dem Fall, daß die Folie nicht hergestellt werden konnte, wurde die Bestimmung der Glasübergangstemperatur über eine Oszillationsmessung aus dem ausgehärteten Lack mit dem Schmelzerheometer MCR501 der Firma Anton Paar ausgeführt.

5.6 Rheometer

Mit einem Rheometer im Oszillationmodus können, analog zur DMA viskoelastische Eigenschaften aufgezeichnet und ausgewertet werden [66]. Die zu messende Pulverprobe wird in einem Ofen gleichmäßig bis über den Schmelzpunkt erwärmt und befindet sich zwischen zwei runden Platten in einer Messschicht von ca. 1mm Dicke [25]. Die obere Platte ist drehbar gelagert und mit einem Motor gekoppelt. Dieser überträgt eine sinusförmig oszillierende Kraft auf die Probe. Die Probe wird gesichert und reagiert mit einer Spannung, dem Schubmodul. Der Schubmodul ist von komplexer Natur und besitzt einen Realteil, den Speichermodul und einen Imaginärteil, den Verlustmodul. Der Verlustmodul ist in der Phase gegen die anregende Kraft um maximal $\pi/2$ verschoben und macht den viskoelastischen Anteil des Schubmodules aus. Mit dem Rheometer MCR 501 von Anton Paar wurden die Aushärtungskurven der Pulverlacke aufgenommen und die Geltemperaturen bestimmt. Der Gelpunkt ist indiziert als Schnittpunkt des Speichermodules G' und des Verlustmodules G'' (Abbildung 5.1, [67]). Mit dem ausgehärteten Lackfilm wurden in einigen Fällen auch die Glasübergangstemperaturen analog der DMA ermittelt.

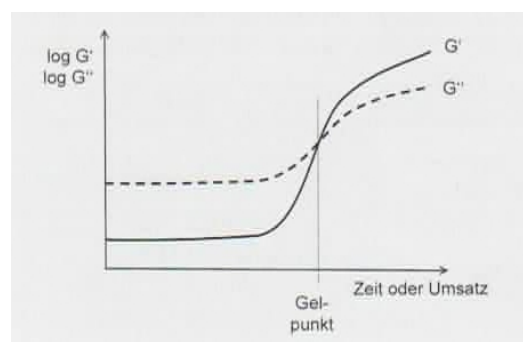


Abbildung 5.1: Thermische Aushärtungskurve: Änderung von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' am Gelpunkt [67]

5.7 Laserdiffraktometer

Ein Laserdiffraktometer nutzt die Eigenschaft von Teilchen, daß bei gleicher Wellenlänge die Streuung an der Teilchenoberfläche nur vom Teilchenradius abhängig ist. Ein Laserstrahl wird durch einen Partikelstrom geleitet, der Streuwinkel durch rundum angeordnete Detektoren erfaßt (Abbildung 5.2 [68]) und die Teilchengröße anhand der Ablenkung bestimmt. Das verwendete Gerät Mastersizer 2000 der Fa. Malvern ist mit einer Luftdispergiereinheit Scirocco ausgestattet und wurde für die Messung der Partikelgrößenverteilung des fertigen Pulverlackes eingesetzt. Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgt nach dem Modell von Mie [69] bei welcher Brechungsindex und Adsorptionvermögen der Partikel mit berücksichtigt werden [70]. Das Messgerät besteht aus einem Zweistrahlensystem mit einem He/Ne-Laser mit 632 nm Wellenlänge für die größeren Partikel von 2 -2000 μm und einer Blaulichtlaserdiode mit einer Wellenlänge von 450 nm für kleinere Partikel bis 0,02 μm Teilchendurchmesser.

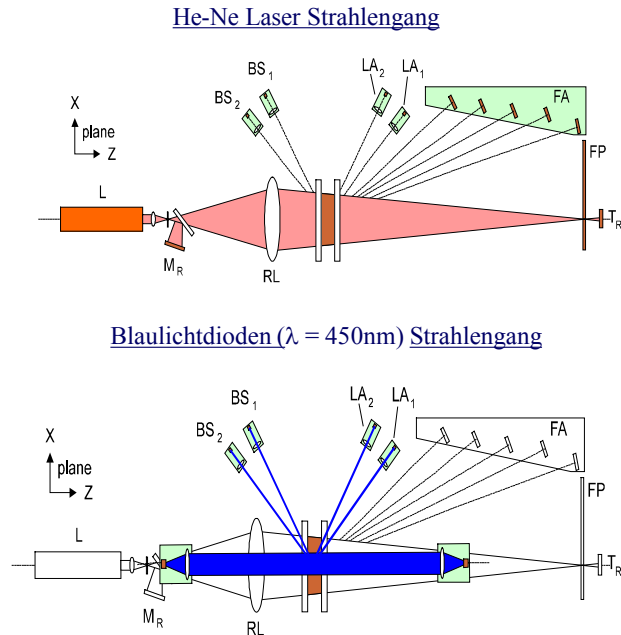


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Strahlengänge von HeNE-Laser und Blaulichtdiode im Partikelmesssystem des Mastersizer 2000. RL: Linse; BS, LA,FA FP: Detektoren [68]

5.8 Mikrohärtete, MH

Das Mikrohärtetemessgerät der Fa. Fischer drückt eine Diamantspitze, den Indentor, in die Materialoberfläche und ermittelt so Kenngrößen der Beschichtung oder des festen Materialies [71]. Der Indentor wird mit linear ansteigender Kraft in die Oberfläche gedrückt und die Eindringtiefe vermessen. Nach Erreichen der höchsten Kraft wird die Eindrückkraft wieder zurückgenommen und über die Geometrie des Indentors, der angewendeten Kraft und die Eindringtiefe der E-Modul und die Martenshärte ermittelt [72, 73].

5.9 Taber-Abraser

Der Taber-Abraser-Test wird eingesetzt um den Widerstand einer Beschichtung gegen Abrieb zu bestimmen [74]. In der vorliegenden Arbeit wurden beschichtete Edelstahlsubstrate der Größe 100 x 100 mm verwendet und mit Rollen CS 17 und einem Gewicht von je 500g belastet (siehe Abbildung 5.3 [75]). Die Substrate wurden 1000 Zyklen mit zwei Abrasionsrollen bearbeitet und der Gewichtsverlust der Proben gravimetrisch ausgewertet.

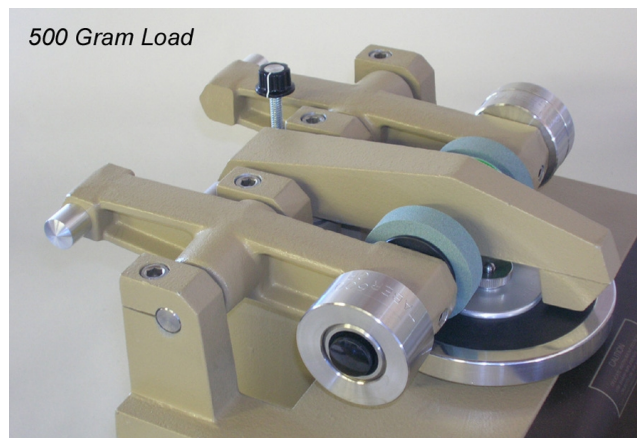


Abbildung 5.3: Taber-Abraser-Test mit Gewichten und Abrasionsrollen [75]

5.10 Mikroscratch

Der verwendete Mikroscratch-Test der Fa. CSM impliziert einen Kratzer mit gleichmässig steigender Kraft über eine Strecke von 10mm mittels eines Diamantindentors auf die

Lackoberfläche [76]. So gewinnt man Aussagen über die Haftung als auch die Stabilität der Lackschicht [77]. In der vorliegenden Arbeit wurde der Mikroscratch-Test eingesetzt, um die Ritztiefen bei einer Kraft von 10 N zu vergleichen.

5.11 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie hat sich seit ihrer Einführung Anfang der dreißiger Jahre des letzten Jahrhunderts zu einem der wichtigsten bildgebenden Verfahren zur Materialcharakterisierung entwickelt [78]. Die zwei häufigsten genutzten Elektronenmikroskoptypen sind das Raster-Elektronenmikroskop (REM) und das Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM). Aufgrund der deutlich kürzeren freien Weglänge von Elektronen im Vergleich zu Photonen muß die Probe bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie sehr dünn geschnitten sein, üblicherweise <10 nm. Diese geringe Schichtdicke wurde in der vorliegenden Arbeit durch Mikrotomschnitte von Blöcken erreicht. TEM-Aufnahmen wurden zur Aufklärung der Morphologie der Komposite eingesetzt. Das verwendete Gerät war ein JEM 2010 der Fa. JEOL. Der Emissionsstrom betrug 200 KeV.

5.12 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit ATR-Einheit, FTIR

Für die Strukturaufklärung der modifizierten Partikel und des Modifikators wurde ein FTIR-Spektrometer Tensor 27 der Fa. Bruker eingesetzt. Das Gerät war mit einer ATR-Einheit bestückt (Golden Gate, Abbildung 5.4 [79]) welche speziell zur Untersuchung von nicht durchsichtigen Proben wie z.B. Partikeln eingesetzt wird.

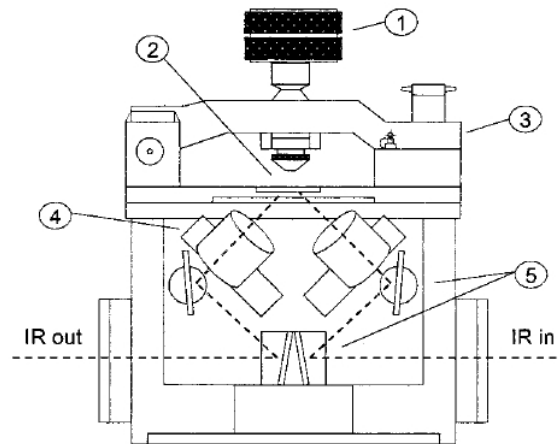


Abbildung 5.4: Seitliche Ansicht des Golden Gate (1) Probenbefestigungsschraube, (2) ATR Kristall (Diamant), (3) Klammerbrücke, (4) Linsen, (5) Spiegel, schraffierte Linie: IR-Strahlengang [79]

Kernstück dieser Einheit ist ein Lichtwellenleiter, im vorliegenden Fall ein Diamantkristall, in welchem Mehrfachreflexionen möglich sind. Durch Totalreflexion im Kristall bildet sich eine sogenannte evanescente Welle aus, welche nicht an der Grenzfläche direkt aufhört, sondern noch bis zu der Stärke von einer Wellenlänge über die reflektierende Schicht hinausreicht. Wird nun eine Probe nahe an die Oberfläche des Lichtwellenleiters herangeführt, kann diese mit der evaneszenten Welle wechselwirken und das im Wellenleiter geführte Licht wird abgeschwächt. Das FTIR-Spektrometer wurde zur Strukturaufklärung des Modifikators und der modifizierten Partikel eingesetzt.

6 Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung eines transparenten kratzresistenten Pulverlacksystemes. Transparente Pulverlacke setzten sich, wie bereits mehrfach erwähnt, aus folgenden Komponenten zusammen:

- Bindemittel
- Füllstoffe (Hartstoffe)
- Additive

Als Bindemittel wurde ein Polyurethansystem ausgewählt. Für eine spätere Verwendung als Kompositbestandteil wurden zunächst Böhmitpartikel in unterschiedlichen Teilchengrößen und wechselndem Wassergehalt näher betrachtet und charakterisiert. Böhmit ist chemisch AlOOH , hat eine Mohshärte von 3,5 und ist als Hartstoffkomponente für Komposite zur Strukturverstärkung geeignet. Streller et al. [80] ist es gelungen, die Partikel in isotaktischem Polypropylen bis zur Kristallitgröße von einigen Nanometern zu deagglomerieren. Er verwendete einen Schmelzextruder mit gleichläufigen Doppelschnecken bei 200°C .

6.1 Böhmit-Teilchen und Wasser

Bei der Fällung von wässrigen Aluminiumsalzlösungen (z.B. mit Ammoniak) entstehen zunächst amorphe Aluminiumhydroxide. Diese gehen durch Alterungsprozesse unter unterschiedlichen Bedingungen in kristalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ (z.B. Bayerit und Hydrargillit) und kristalline $\text{AlO}(\text{OH})$ (z.B. Böhmit und Diaspor) über [81]. Die Struktur von Böhmit ist in Abbildung 6.1 [82] zu sehen.

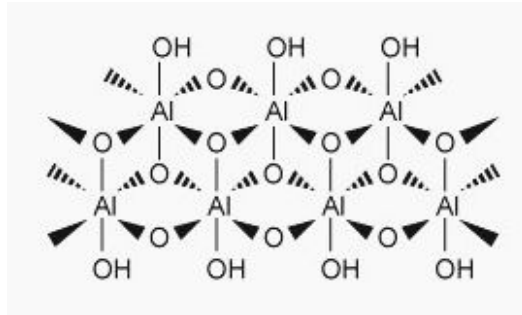


Abbildung 6.1: Böhmitstruktur [82]

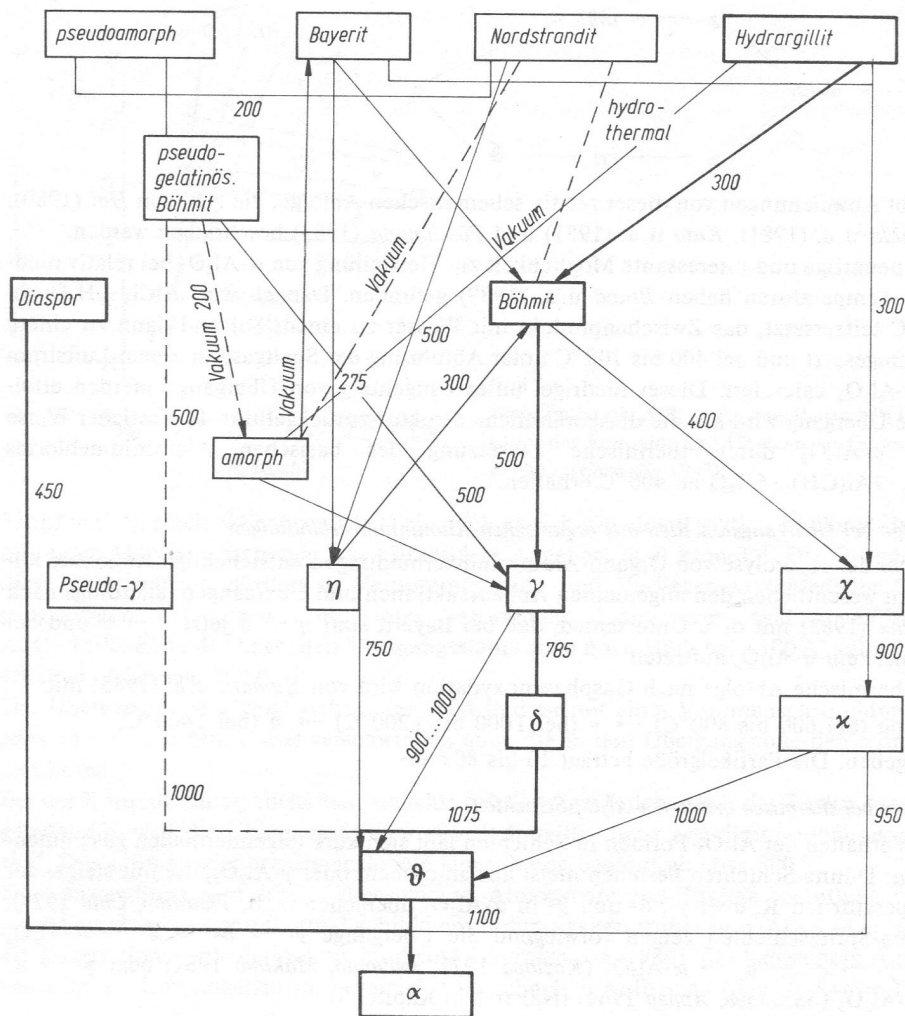


Abbildung 6.2: Dehydratation und Abfolge von Aluminium-Aquoxiden und Oxiden (griechische Buchstaben) [83], Angaben in °C

Die in Abbildung 6.2 [83] dargestellten Abfolgen können durch chemische Einflüsse mehr oder weniger verändert werden. Bei der Rückreaktion von Böhmit-Teilchen mit Wasser zu $\text{Al}(\text{OH})_3$ und damit auch zu Zwischenprodukten entsteht so auch eine teilweise amorphe Struktur mit nicht klar abgegrenzter Stöchiometrie (Abbildung 6.3). Das Wasser lagert sich zwischen die einzelnen Kristallagen ein.

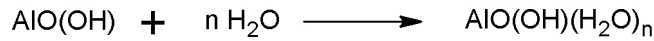


Abbildung 6.3: Reaktionsgleichungen zur Wasseranlagerung an Böhmitpartikel

Die verwendeten kommerziellen Böhmit sind technisch über die Reaktion von metallischen Aluminium mit Alkoholen [84] und anschließender Hydrolyse hergestellt [85, 86]. Durch dieses Verfahren ist es möglich, hochreine Böhmitpartikel mit definierter Kristallitgröße im Nanometerbereich herzustellen. Durch schnelle Trocknung im Herstellungsprozess entstehen nahezu wasserfreie Böhmit-Teilchen. Infolge Kontakt mit Luftfeuchtigkeit wird wieder Wasser angelagert und in die Böhmitstruktur eingebaut.

6.2 Unmodifizierte Böhmit-Teilchen

Die Fa. Sasol bietet verschiedene Arten synthetischer Böhmit-Teilchen mit unterschiedlicher Teilchengröße und unterschiedlicher Zusammensetzung in der Produktreihe Disperal an. Zur Charakterisierung der Böhmit-Teilchen wurde unter anderem auch die Oberfläche mit der BET-Methode bestimmt. Da die Bedingungen zur Oberflächenaktivierung der Pulver nicht exakt nachvollzogen werden konnten, wurde eine vergleichende Messung unter ähnlichen Voraussetzungen durchgeführt und mit den vom Hersteller angegebenen Daten verglichen.

Tabelle 6.1: Spezifische Oberfläche (BET) unmodifizierter Böhmit nach Konditionierung bei 160°C und bei 550°C

	F (8h/160°C) m^2/g	F (3h/550°C) m^2/g
Disperal	156	160
Disperal 40	76	85
Disperal HP8	211	200
Disperal HP14	142	150

Die Konditionierung (Ausheizen der Probe) für die eigenen Messungen erfolgte 8h bei 160°C. Der Hersteller führt die Oberflächenbestimmung nach einer Konditionierung über 3h bei 550°C aus. Deshalb wurden sowohl die eigenen Messergebnisse als auch die Herstellerangaben in einer Tabelle gegenübergestellt (Tabelle 6.1). Bei einer Konditionierungstemperatur von 550°C ist der Böhmit durch Wasserabspaltung vollständig in γ -Al₂O₃ umgewandelt [87]. Wie der Vergleich in Tabelle 6.1 zeigt, ändert sich die Oberfläche kaum wenn das locker angelagerte Wasser abgespalten wird. Es sind leichte Abweichungen der Ergebnisse in Abhängigkeit von der Oberflächenaktivierungstemperatur zu erkennen, welche aber nicht merklich ins Gewicht fallen und wohl eher auf die Messmethodik zurückzuführen sind.

Tabelle 6.2 zeigt, dass der analysierte Wasserstoffgehalt ausschließlich auf angelagertes Wasser und die OH-Gruppen des Böhmites zurückzuführen ist. Es sind weder Spuren von Kohlenstoff noch Stickstoff oder Schwefel vorhanden. Es kann also angenommen werden, dass auf der Oberfläche außer Wasser kein anderes Material resorbiert ist. Der Wassergehalt durch angelagertes Wasser beträgt bei den verwendeten Böhmitpartikeln zwischen 0,09 und 0,40 Mol Wasser pro Mol Böhmit-Teilchen.

Tabelle 6.2: Elementar-Analyse der unmodifizierten Böhmit-Teilchen (Sasol) und der sich aus der H-Analyse ergebende Wassergehalt

	C [Gew%]	H [Gew%]	N [Gew%]	S [Gew%]	AlO(OH)(H ₂ O) _x x
AlO(OH) berechnet	<0,1	1,67	<0,1	<0,1	0
Disperal	<0,1	2,45	<0,1	<0,1	0,36
Disperal 40	<0,1	1,82	<0,1	<0,1	0,09
Disperal HP8	<0,1	2,53	<0,1	<0,1	0,40
Disperal HP14	<0,1	2,26	<0,1	<0,1	0,27

Die aufgrund des Wasserstoffgehaltes in Tabelle 6.2 errechneten Gehalte an Wasser ergeben die in Tabelle 6.3 angegebenen Formeln der Böhmitpartikel. Die Kristallitgrößenangabe des Herstellers beziehen sich auf die Primärpartikel. Die zusammengelagerten Agglomerate haben eine Größenverteilung d85 von 90µm. Dies bedeutet, dass 85% der agglomerierten Teilchen kleiner als 90µm sind.

Tabelle 6.3: Formel der Böhmit-Teilchen aufgrund des Wassergehaltes (selbst bestimmt) und Kristallitgröße (Angabe des Herstellers)

	Formel	Kristallitgröße [nm]
Disperal	$\text{AlO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0,36}$	9-12
Disperal 40	$\text{AlO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0,09}$	30-45
Disperal HP8	$\text{AlO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0,40}$	7,5-9,5
Disperal HP14	$\text{AlO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0,27}$	13-15

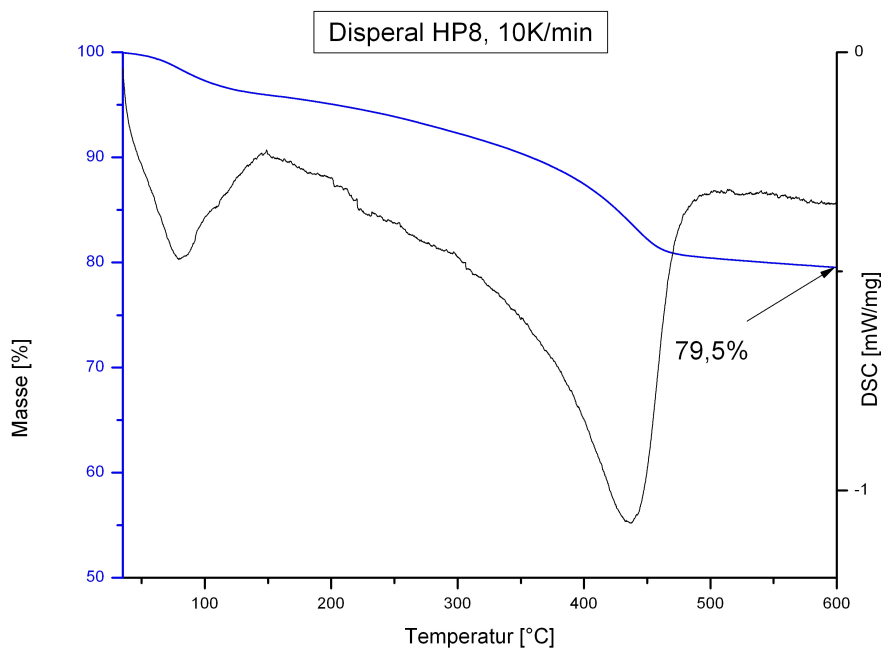


Abbildung 6.4: Thermogravimetrie und DSC Disperal HP8 ($\text{AlO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0,40}$) von 35 - 600°C, 10K/min
 Masse — und DSC —
 Der Massenverlust von 20,5% stimmt mit der aus der Formel berechneten Menge annähernd überein

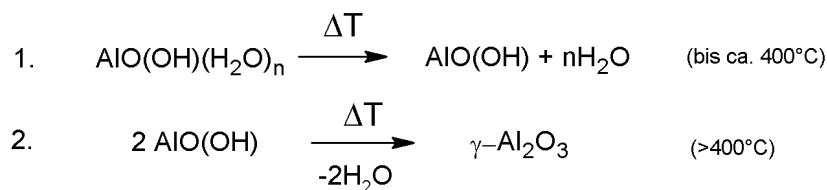


Abbildung 6.5: Reaktionsgleichungen zur Wasserabspaltung bei der Thermolyse von Böhmitpartikeln

1. physikalische Abspaltung - 2. chemische Kondensationsreaktion

Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf der thermogravimetrischen Kurve in Bezug auf DSC. Der Abfall der DSC-Kurve im Bereich bis ca. 100°C deutet auf eine exotherme Reaktion hin. Diese wird vermutlich durch locker angelagertes Wasser verursacht, welches physikalisch die Oberfläche verlässt (erster Reaktionsschritt in Abbildung 6.5). Von ca. 100°C bis 200°C verläuft die Massenkurve relativ flach, es wird also weniger Wasser abgespalten. Wie aus der DSC-Kurve weiter ersichtlich ist, erfolgt bis ca. 450°C die maximale Abspaltung von Wasser aus dem Böhmit. Die zweite exotherme Abspaltung wird ebenfalls durch die Veränderung der Massenkurve bei 400°C untermauert. Die chemische Wasserabspaltung infolge der Kondensation nach der zweiten Reaktionsstufe in Abbildung 6.5 und die damit verbundene Umwandlung in γ -Al₂O₃ ist bei ca. 480°C beendet. Der gesamte Massenverlust beträgt 21,5%. Geht man davon aus, dass die gesamte Masse durch Wasserabspaltung gemäß den Gleichungen in Abbildung 6.5 erfolgt, kann man den theoretischen Massenverlust aufgrund der Wasserstoffanalyse aus Tabelle 6.2 berechnen. Der theoretische Wasserverlust beträgt 24,1% für AlO(OH)(H₂O)_{0,40} (Disperal HP8) bis zur Umwandlung zu γ -Al₂O₃. Davon sind allein 15% auf die Kondensationsreaktion zurückzuführen. Somit kann man davon ausgehen, dass bis ca. 200°C (Massenverlust ca. 5%) das physikalisch angelagerte Wasser fast vollständig entfernt ist.

Tabelle 6.4: Massenverlust aus TG der unmodifizierten Böhmitpartikel bei Erhitzung von 35 bis 600°C mit 10K/min und Vergleich mit dem berechneten Wert aus der Wasserstoffanalyse

	Formel	Massenverlust [%]		
		TG	berechnet	Differenz
Disperal	AlO(OH)(H ₂ O) _{0,36}	19,4	23,3	3,9
Disperal 40	AlO(OH)(H ₂ O) _{0,09}	15,1	17,2	2,1
Disperal HP8	AlO(OH)(H ₂ O) _{0,40}	20,5	24,1	3,6
Disperal HP14	AlO(OH)(H ₂ O) _{0,27}	18,5	21,5	3,0

Tabelle 6.4 zeigt den Massenverlust der nicht modifizierten Böhmitpartikel durch Abspaltung von Wasser bis 600°C. Das Temperaturprofil wurde mit 10K/min gefahren. Der geringere Wasserverlust bei der Thermoanalyse im Vergleich zum berechneten Wert lässt sich durch die Analysemethode erklären. Während bei der Wasserstoffanalyse die zu bestimmende Stoffmenge vollständig analysiert wird, wurde in der Thermoanalyse jeweils fünf Minuten in Sauerstoffdurchfluss gespült, so dass an der Oberfläche anhaftendes Wasser teilweise resorbiert wurde, bevor der Versuch gestartet wurde. Dies erklärt den relativ konstanten Unterbefund in der Thermoanalyse. Zusammenfassend kann man sagen, dass das Wasser quantitativ verbraucht wird und ein großer Teil des physikalisch anhaftenden Wassers bis 200°C desorbiert ist.

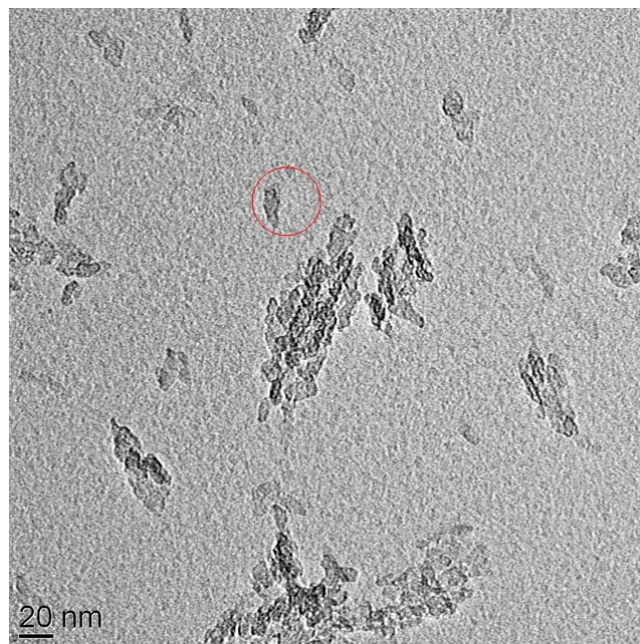


Abbildung 6.6: TEM: Wässrige Dispersion Disperal HP8 bei pH5, Auflösung der Agglomerate bis unter 20nm (roter Kreis)

Abbildung 6.6 zeigt eine 1%ige wässrige Dispersion von Disperal HP8. Der pH-Wert wurde mit 1N HNO₃ auf pH 5 eingestellt. Ein Großteil der Kristallite ist aufgespalten und einzelne Primärteilchen in der Größenordnung 10 nm sind klar erkennbar. Die Agglomerate sind größtenteils kleiner als 50 nm aufgelöst.

6.3 Oberflächenmodifizierte Böhmit-Teilchen

Zur besseren Dispersion in unterschiedlichen Medien und über einen großen pH-Wert Bereich, empfiehlt es sich Böhmit-Teilchen mit modifizierter Oberfläche zu verwenden, da Böhmit-Partikel ohne Oberflächenbelegung nur im wässrig-sauren Medium einfach dispergierbar sind.

6.3.1 Handelsübliche oberflächenmodifizierte Böhmit-Teilchen

Es sind modifizierte Böhmit-Teilchen im Handel. Kommerziell verfügbar ist eine große Auswahl mit unterschiedlicher Oberflächenbelegung. Es wurden sowohl anorganisch als auch organisch aktivierte Böhmitpartikel vergleichend getestet. Beim Disperal P2W besteht der Modifikator aus Salpetersäure und beim Disperal P3 aus Essigsäure. Die Disperale OS1 und OS2 sind mit Tensiden modifiziert und lassen sich gut in organischen Solventien dispergieren[88]. Beim OS1 handelt es sich um Böhmit-Teilchen mit p-Toluol-Sulfonsäure, während bei OS2 die Methylgruppe des Modifikators durch C10-C13 Alkylketten substituiert ist (siehe Abbildung 6.7[88]). Die C10-C13 Alkylbenzolsulfonsäure trägt auch den Handelsnamen Marlon AS3.

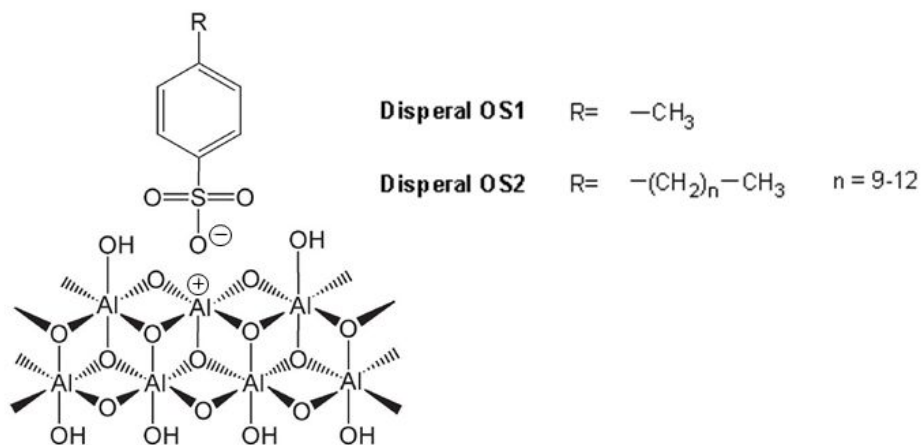


Abbildung 6.7: Struktur der tensidmodifizierten Böhmitpartikel Disperal OS1 und OS2

Tabelle 6.5: CHNS-Analyse der oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen

	C [Gew%]	H [Gew%]	N [Gew%]	S [Gew%]
Disperal P2W	<0,1	2,91	0,93	<0,1
Disperal P3	3,17	3,13	<0,1	<0,1
Disperal OS1	7,19	2,71	<0,1	2,48
Disperal OS2	13,28	3,69	<0,1	2,06

Mittels der CHNS-Analyse kann der Anteil der Oberflächenbelegung ermittelt werden. Der Anteil an Salpetersäure beim Disperal P2W ist über den Stickstoffgehalt festgelegt, da der Böhmit ansonsten stickstofffrei ist (siehe Tabelle 6.2). Der Massenanteil der Essigsäure des Disperal P3 ist über den Kohlenstoffgehalt bestimmbar (Tabelle 6.5). Die Anteile der Tenside von OS1 und OS2 können sowohl über den Kohlenstoffgehalt als auch über die analysierte Masse des Schwefels berechnet werden (Tabellen 6.7 und 6.8).

Tabelle 6.6: Massenanteil (in Prozent) der sauren Oberflächenmodifikatoren berechnet anhand des Gehaltes an Stickstoff und Kohlenstoff (siehe Tabelle 6.5)

	Berechnungsgrundlage:	C	N
Disperal P2W	HNO ₃ :		4,2%
Disperal P3	CH ₃ COOH:	7,9%	

Tabelle 6.7: Massenanteil der Tenside berechnet anhand des Gehaltes an Kohlenstoff (siehe Tabelle 6.5)

	Berechnungsgrundlage:	C
Disperal OS1	p-Toluolsulfonsäure:	14,7%
Disperal OS2	C10-C13 Alkylbenzolsulfonsäure: (Marlon AS 3)	19,8%

Tabelle 6.8: Massenanteil der Tenside berechnet anhand des Gehaltes an Schwefel (siehe Tabelle 6.5)

	Berechnungsgrundlage:	S
Disperal OS1	p-Toluolsulfonsäure:	13,4%
Disperal OS2	C10-C13-Alkylbenzolsulfonsäure: (Marlon AS3)	20,5%

Die ermittelten Gehalte an p-Toluolsulfonsäure und Marlon AS3 aus Tabelle 6.7 (Berechnungsgrundlage Kohlenstoffgehalt) und Tabelle 6.8 (Berechnungsgrundlage Schwefelgehalt) sind nahezu identisch (14,7% zu 13,4% und 19,8% zu 20,5%) und sprechen für die Genauigkeit der Analysenmethode.

Der Anteil des Modifikators an der Gesamtmasse reicht von 4,2% Salpetersäure bei Disperal P2W bis zu maximal 20 % bei dem organischen Tensid Marlon AS3 im Disperal OS2.

Tabelle 6.9: Spezifische Oberfläche (BET) modifizierter Böhmit-Teilchen (Sasol)

	Modifikator	Fläche (8h/160°C) m^2/g	Fläche (3h/550°C) m^2/g
Disperal P2W	HNO ₃	260	260
Disperal P3	CH ₃ COOH	270	270
Disperal OS1	p-Toluolsulfonsäure	123	271
Disperal OS2	Marlon AS 3	36	291

Wie aus Tabelle 6.9 ersichtlich ist, unterscheidet sich die durch die BET-Methode ermittelte Oberfläche der modifizierten Böhmit-Teilchen teilweise stark je nach Art der Konditionierung. Im Falle der Salpetersäure und der Essigsäure ist die detektierte Fläche bei der niedrigeren Konditionierungstemperatur gleich. Obwohl bei einer TG-DSC-MS in Sauerstoffatmosphäre (Abbildung 6.8) beobachtet wurde, dass bei 160°C noch ein Teil der Essigsäure auf der Oberfläche der modifizierten Böhmit-Teilchen vorhanden ist scheint diese die detektierte Oberfläche nicht zu beeinflussen.

Wie in Abbildung 6.8 zu sehen ist, wird bis 200°C fast nur locker angelagertes Wasser endotherm abgespalten (H₂O⁺, M=18). Die vollständige Desorption der Säure (hier Essigsäure) erfolgt erst jenseits von 360°C durch Oxidation in einer exothermen Reaktion, wie an der Abspaltung von C₂H₃O⁺ (M=43)[89] und CO₂⁺ (M=44) erkennbar ist.

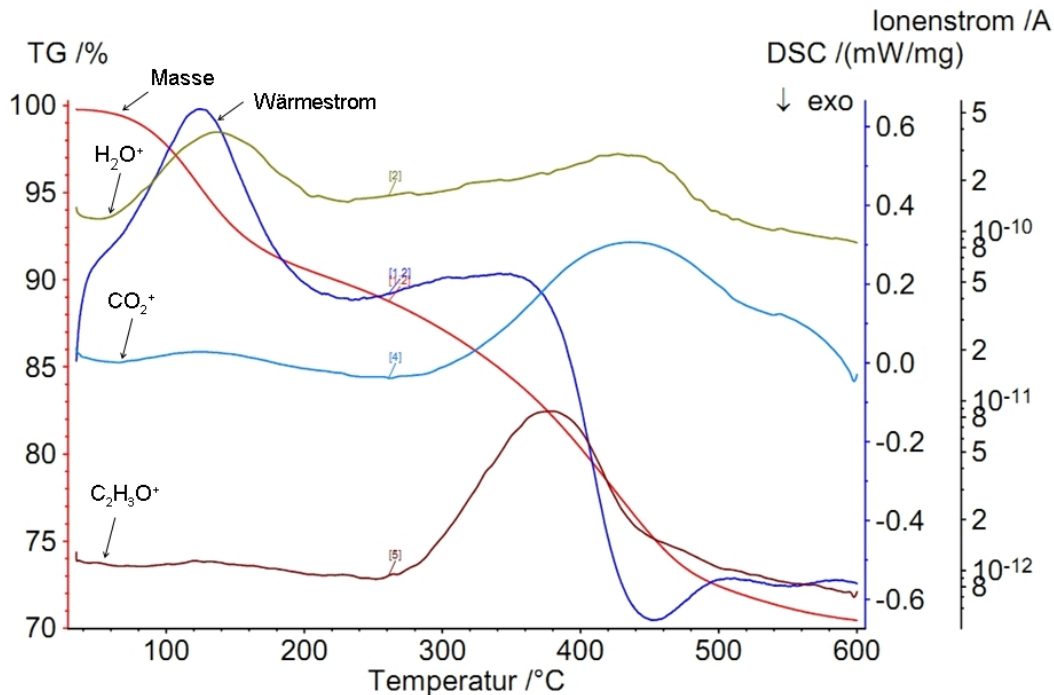


Abbildung 6.8: Massenverlust TG gegen Wärmestrom DSC und Ionenstrom ausgewählter Massenfragmente der mit CH_3COOH modifizierten Böhmit-Partikel Disperal P3 von 35-600°C im Sauerstoffstrom:
 TG —, DSC —,
 Ionenströme: $M=18(H_2O^+)$ —, $M=43(C_2H_3O^+)$ —,
 $M=44(CO_2^+)$ —

Im Falle der Tenside ändert sich die Adsorptionsisotherme in der BET-Analyse durch die auf der Oberfläche vorhandenen Moleküle merklich. Der Wassergehalt ist insgesamt niedriger (Abbildung 6.9) und das Abdampfverhalten ist gleichmäßiger. Bei der Konditionierungstemperatur von 160°C wird nur ein Teil der Oberfläche aktiviert da kaum locker gebundenes Wasser vorhanden ist. Die Tensidmoleküle sind bei dieser Temperatur noch größtenteils auf der Oberfläche vorhanden. Dadurch kommt es zu einer veränderten Adsorptionsisotherme gegenüber der Konditionierungstemperatur von 550°C, bei der weniger Tensid auf der Oberfläche verblieben ist.

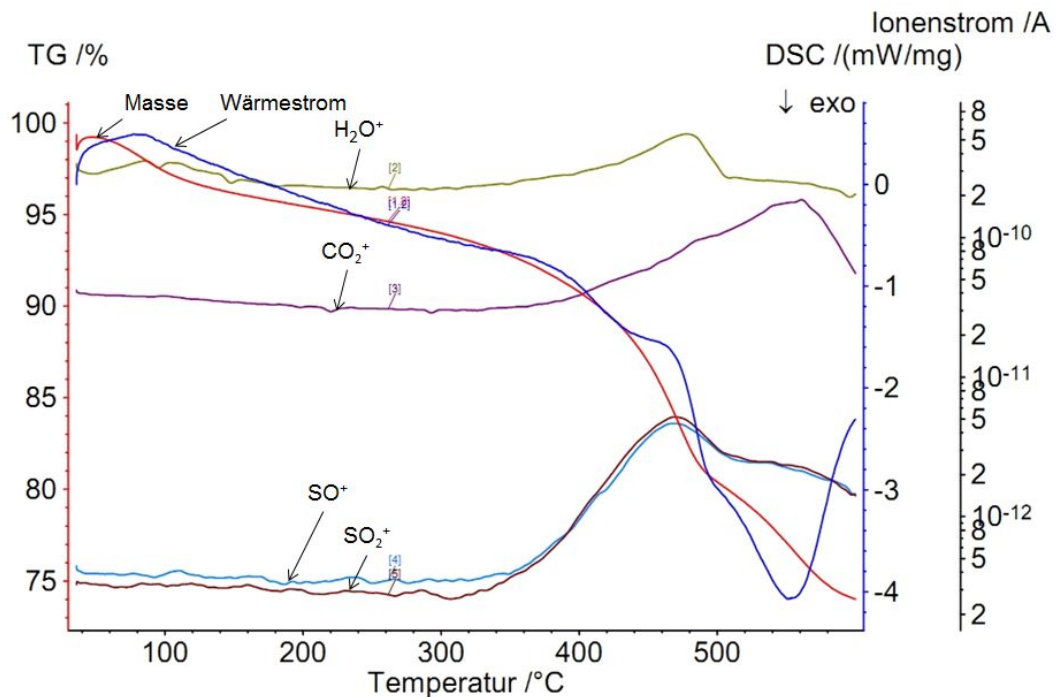


Abbildung 6.9: TG-DSC-MS Disperal OS1 (p-Toluolsulfonsäure modifiziert) von 35-600 °C: TG —, DSC —, Ionenströme: M=18 (H₂O⁺) —, M=44 (CO₂⁺) —, M=48 (SO⁺) —, M=64 (SO₂⁺) —,

Abbildung 6.9 zeigt die TG-DSC der p-Toluolsulfonsäure modifizierten Böhmit-Teilchen Disperal OS1 mit einigen ausgewählten Massenfragmenten. Bei ca. 380 °C beginnt der Abbau des organischen Modifikators. Dies wird durch den Abfall der DSC-Kurve angezeigt. In einer ersten exothermen Reaktion bis ca. 460 °C erfolgt zuerst der Abbau der Sulfonsäuregruppe. Dies ist am Anstieg der Massekurve M=48 (SO⁺), M=64 (SO₂⁺) und M=18 (H₂O⁺) zu erkennen. Bei 480 °C wird die exotherme Reaktion stärker und die Massekurve M=44 (CO₂⁺) steigt an. Dies deutet darauf hin, dass der organische Anteil des Moleküles später oxidiert wird. Der Beginn der thermogravimetrischen Kurve knapp unter 100% erklärt sich dadurch, dass vor Analysenanfang jeweils 5 Minuten bei 35 °C gespült wurde.

In Tabelle 6.10 ist der Gesamtmassenverlust der getesteten Böhmit-Teilchen während der thermogravimetrischen Analyse aufgeführt. Wie im Vergleich mit Tabelle 6.4 zu erwarten war, ist der Gesamtverlust infolge der angelagerten Oberflächenmodifikatoren höher als bei den unmodifizierten Böhmit-Teilchen. Der Hauptanteil des Massenverlustes geht auf die Abspaltung von Wasser zurück, wie an den Beispielen (Abbildungen 6.8 und 6.9, M=18) nachvollzogen werden kann. Dieses Wasser kommt allerdings nicht nur aus dem angelagerten Wasser auf dem Böhmit bzw. des Wassers, welches aus der

Kondensation zu γ -Al₂O₃ herrührt. Vielmehr entsteht ein nicht nachvollziehbar hoher Anteil aus der Verbrennung des organischen Oberflächenmodifikators im Sauerstoffstrom. Diese Verbrennung ist, wie aus Abbildung 6.9 ersichtlich, bei 600°C noch nicht vollständig abgeschlossen. Die aufsteigende DSC-Kurve (dunkelblau) gibt den Hinweis auf eine weiterhin stattfindende, aber sich abschwächende, exotherme Reaktion beim Disperal OS1 über 600°C. Der Massenverlust ist also in Tabelle 6.10, zumindest für die organischen Modifikatoren, noch nicht vollständig erfasst.

Tabelle 6.10: Massenverlust (Summe Wasser und Modifikator)(nach TG) der oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen von 35-600°C

	Massenverlust [%]
Disperal P2W	27,7
Disperal P3	28,9
Disperal OS1	25,1
Disperal OS2	37,9

Aus den oben erwähnten Gründen kann man durch die Kombination von Tabelle 6.10 und die CHN-Analyse in Tabelle 6.6 zwar nicht auf den Wassergehalt von Disperal OS1 und OS2, aber auf den Gesamtwasseraustrag in Disperal P2W und Disperal P3 schließen. Dieser beträgt dann bei Disperal P2W 2,5% und beim Disperal P3 21,0%.

6.3.2 ICPTES-Triazol modifizierte Böhmit-Teilchen

Zur Modifizierung wurden die unmodifizierten Böhmitpartikel Disperal HP8 ausgewählt.

Tabelle 6.11: Charakteristische Eigenschaften von Disperal HP8

Eigenschaften HP8 (AlO(OH)(H ₂ O) _{0,40})	
Oberfläche BET	211 m ² /g
Primärpartikelgröße	7,5 - 9,5 nm
Sekundärpartikel	d (0,5) 25-45 µm d (0,85) 90 µm

Die Dispergierung der Partikel im wässrigen Medium bei pH 3-5 erfolgte fast vollständig und die Größe der Primärteilchen ist kleiner als 10nm. Nach Kasemann [27] soll die Teilchengröße bei Transparenzschichten in einem Bereich liegen, in dem die Rayleigh

Streuung vernachlässigt werden kann. Dies sollte ab einer Partikelgröße von kleiner 50nm, noch besser kleiner 20nm der Fall sein.

Die Teilchengröße bei vollständiger Dispergierung ist somit klein genug, dass im sichtbaren Licht der Anteil des Streulichtes minimal ist. Dadurch sollte es möglich sein eine transparente Schicht zu erzeugen.

6.3.2.1 Herstellung des Oberflächenmodifikators

Der Oberflächenmodifikator für die Böhmit-Partikel wird aus Isocyanatopropyl-Triethoxysilan (ICPTES) und 1,2,4-Triazol hergestellt [90](Abbildung 6.10).

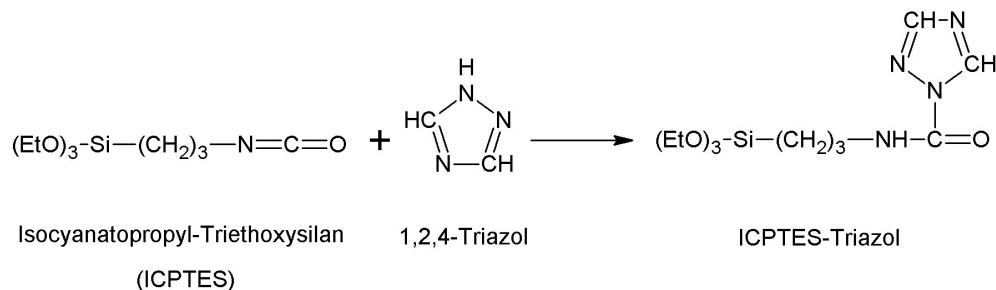


Abbildung 6.10: Synthese ICPTES-Triazol

Zur Synthese wurden 247,4g (1Mol) ICPTES vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre mit 69,1g (ebenfalls 1Mol) 1,2,4-Triazol bei RT über Nacht gerührt. Die Addition der N-H-Funktion an die N=C-Bindung der NCO-Gruppe erfolgte vollständig zu einer klaren, leicht viskosen Flüssigkeit [90].

6.3.2.2 Oberflächenmodifizierung von Disperal HP8

400g Wasser wurden mit 40g 1N HNO₃ versetzt. Unter leichtem Rühren im Dispermat mit einer Dispergierscheibe (∅ 30mm) erfolgte die Zugabe von 120g (2Mol) Disperal HP8. Der pH-Wert lag dann bei 4. Die Drehzahl wurde auf 2000 U/min erhöht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Dispergierung verlief vollständig und es wurde eine milchig weiße Dispersion ohne Bodensatz erhalten.

63,3g (0,2 Mol) ICPTES-Triazol wurde in 200g reinem Ethanol gelöst und in einem 1l Rundkolben unter Rühren innerhalb von 3h langsam zu der Disperal HP8 Dispersion zugetropft. Die saure wässrige Umgebung hydrolysierte das Silan vollständig. Durch die durchweg niedrige Silankonzentration wurde die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes weitestgehend unterdrückt und die Anlagerung des hydrolysierten Silanes

an die Oberfläche der Böhmit-Teilchen unterstützt.

Die erhaltene Dispersion wurde geteilt. Im Rotationsverdampfer wurde bei $T = 35^\circ\text{C}$ und $p = 60$ mbar je ca. 120g Ethanol abrotiert. Zur Trocknung der Partikel wurde das verbliebene Wasser unter Gefriertrocknung abgezogen. Nach der Trocknung entstand ein feinkörniges weißes Pulver.

Zur Auswaschung von nicht umgesetztem ICPTES-Triazol wurden jeweils 60g des modifizierten Dispersals mit 200g Ethanol versetzt und ausgeschüttelt. Anschließend wurde das überstehende Lösungsmittel in einer Eppendorf Zentrifuge bei 4000U/min 20 min zentrifugiert. Der Waschvorgang wurde mit Zugabe von jeweils 200g Ethanol noch dreimal wiederholt. Der nach dem letzten Zentrifugieren erhaltene Bodensatz wurde bei 40°C im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Es wurde eine weiße feste Masse erhalten, welche durch Aufrühren mit einem Spatel leicht pulverisierbar war.

Da die Umsetzung in leicht saurer Umgebung erfolgte, ist eine Hydrolyse des Silanes wahrscheinlich. Eine vollständig Hydrolyse würde wie in Abbildung 6.11 dargestellt erfolgen.

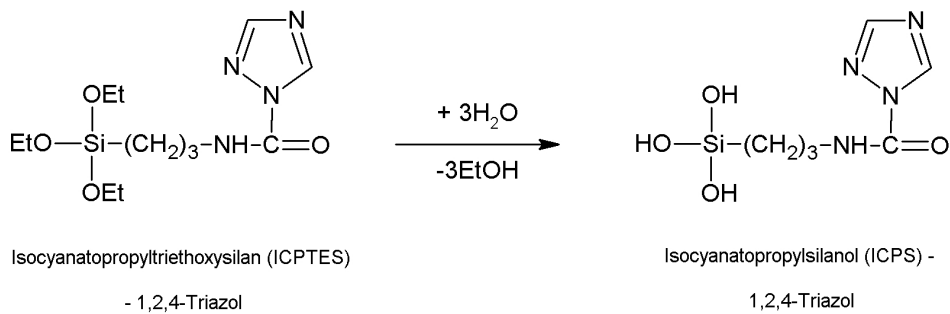


Abbildung 6.11: Hydrolyse des ICPTES-Triazol

6.3.2.3 Analytik Disperal HP8 ICPTES-Triazol

Zum Nachweis des Belegungsgrades wurden verschiedene analytische Methoden angewendet.

Abbildung 6.13 zeigt den Ausschnitt eines IR-Spektrums (Wellenzahl 1250-1850 cm^{-1}).

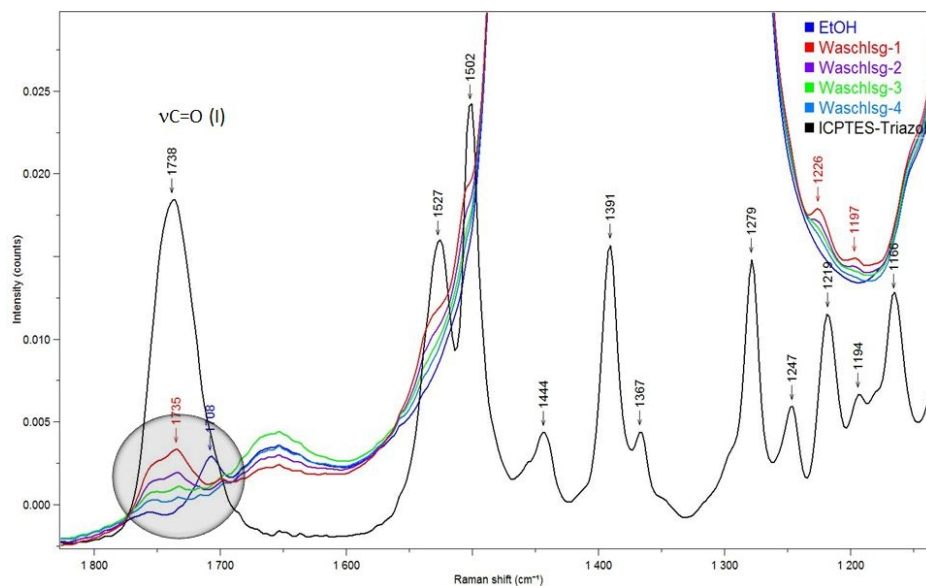


Abbildung 6.12: IR-Spektrum der Ethanol-Waschlösungen 1-4

Die übereinandergelegten Spektren der vier Ethanol Waschfraktionen zeigen eine Veränderung der Bande bei 1735 cm^{-1} . Wie an der schwarzen Kurve ersichtlich ist, handelt es sich hier um die C=O Valenzschwingung von ICPTES-Triazol. Es wird also ICPTES-Triazol von der Oberfläche heruntergewaschen, und mit jedem Waschvorgang nimmt die Konzentration ab.

In Abbildung 6.13 sind die Spektren von reinem Disperal HP8, reinem ICPTES-Triazol und dem Derivat im Bereich bis zu einer Wellenzahl von 4000 cm^{-1} zu sehen. Das ICPTES ist komplett mit 1,2,4-Triazol umgesetzt, wie das Fehlen der antisymmetrischen N=C=O-Valenzschwingung zwischen 2300 cm^{-1} bis 2250 cm^{-1} beweist.

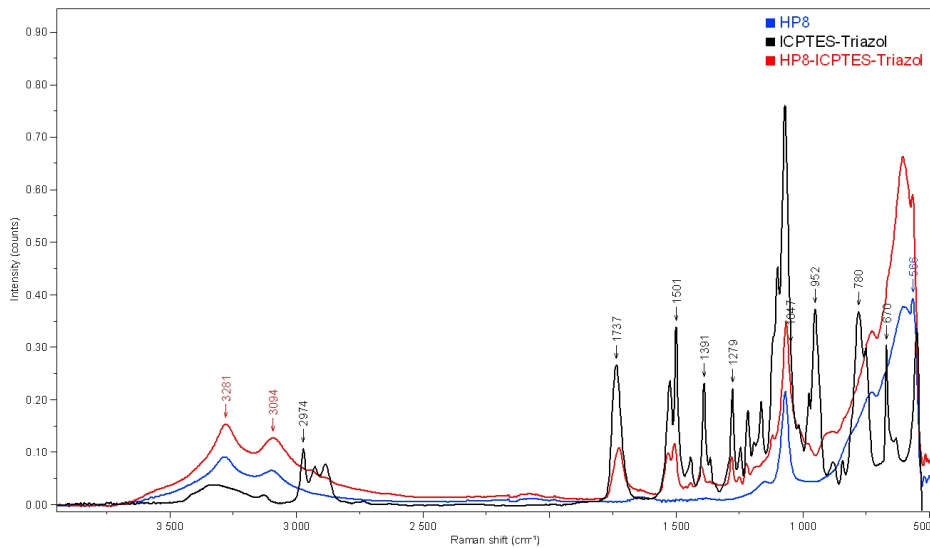


Abbildung 6.13: IR-Spektrum der modifizierten Böhmit-Teilchen (rot) im Vergleich zum reinen Böhmit (blau) und reinem Modifikator (schwarz)

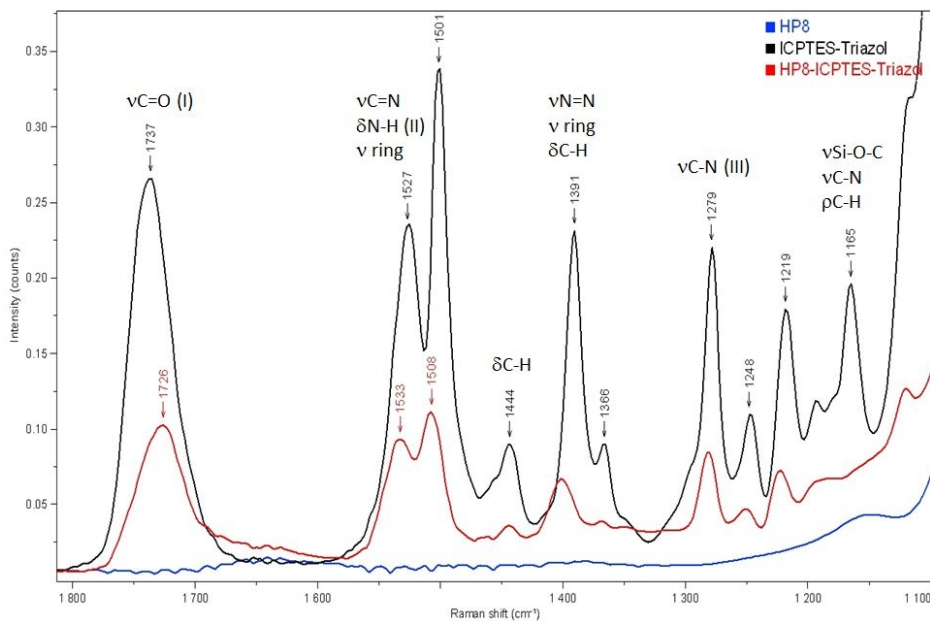


Abbildung 6.14: IR-Ausschnitt mit ICPTES-Triazol-typischen Schwingungen

Abbildung 6.14 repräsentiert einen Ausschnitt von Abbildung 6.13, in dem alle für ICPTES-Triazol (schwarzes Spektrum) typischen Schwingungen auch bei dem derivatisierten Disperal HP 8 (rotes Spektrum) zu sehen sind. Das Spektrum für das reine nicht derivatisierte Disperal HP 8 ist hier blau dargestellt.

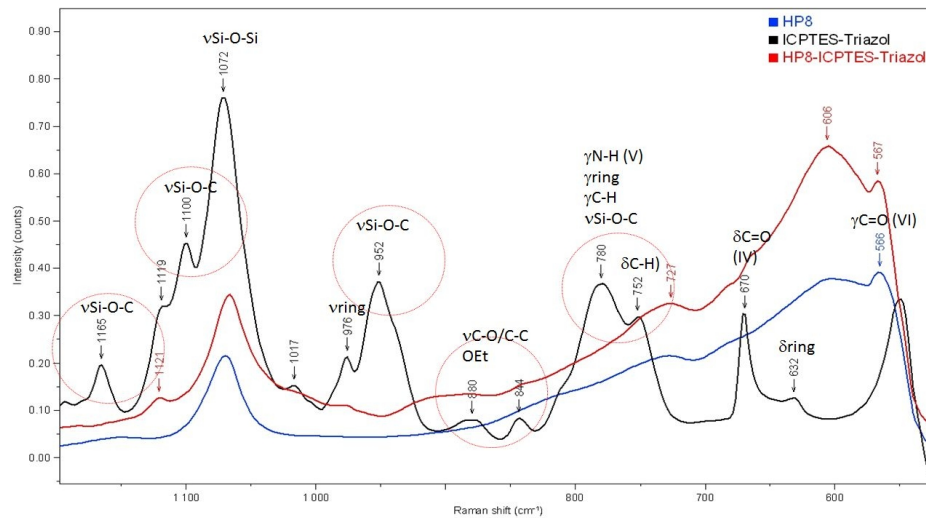


Abbildung 6.15: Hydrolyserelevante Peaks von Triethoxysilan

Abbildung 6.15 zeigt einen Ausschnitt des IR-Spektrums im Bereich zwischen den Wellenzahlen 500 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} . Die Si-O-C-typischen Valenzschwingungen des ICPTES-Triazol (schwarzes Spektrum) bei den Wellenzahlen 952 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} und 1165 cm^{-1} sind bei dem modifizierten Disperal HP8 (rotes Spektrum) vollständig verschwunden.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Hydrolyse des Silanes vollständig verlaufen ist und das Isocyanatosilan komplett zum Isocyanatosilanol umgewandelt ist. Deshalb wird für den Oberflächenmodifikator zusammen mit den Böhmit-Partikeln die Abkürzung ICPS verwendet.

Die beiden angedeuteten Banden bei der Wellenzahl 666 cm^{-1} und 682 cm^{-1} könnten auf eine Si-O-Al-Valenzschwingung hindeuten und so die kovalente Bindung des Silanes an die Böhmit-Teilchen beweisen. Allerdings deutet der Peak bei der Wellenzahl 1072 cm^{-1} auch auf eine zumindest teilweise erfolgte Si-O-Si Bindung hin (siehe Abbildung 6.16).

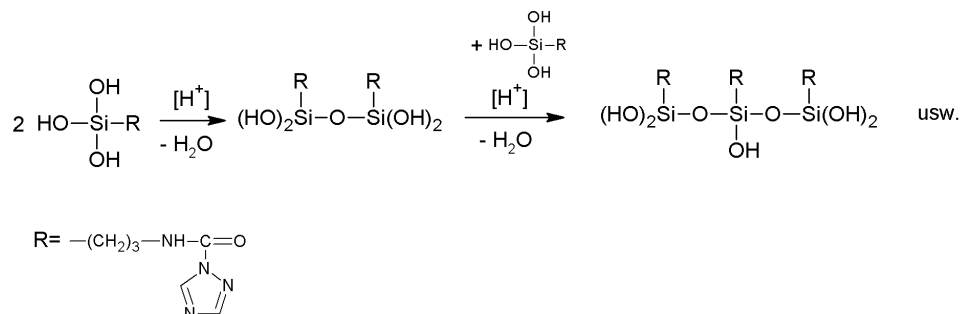


Abbildung 6.16: Kondensationsreaktion zur Entstehung von Si-O-Si-Bindungen

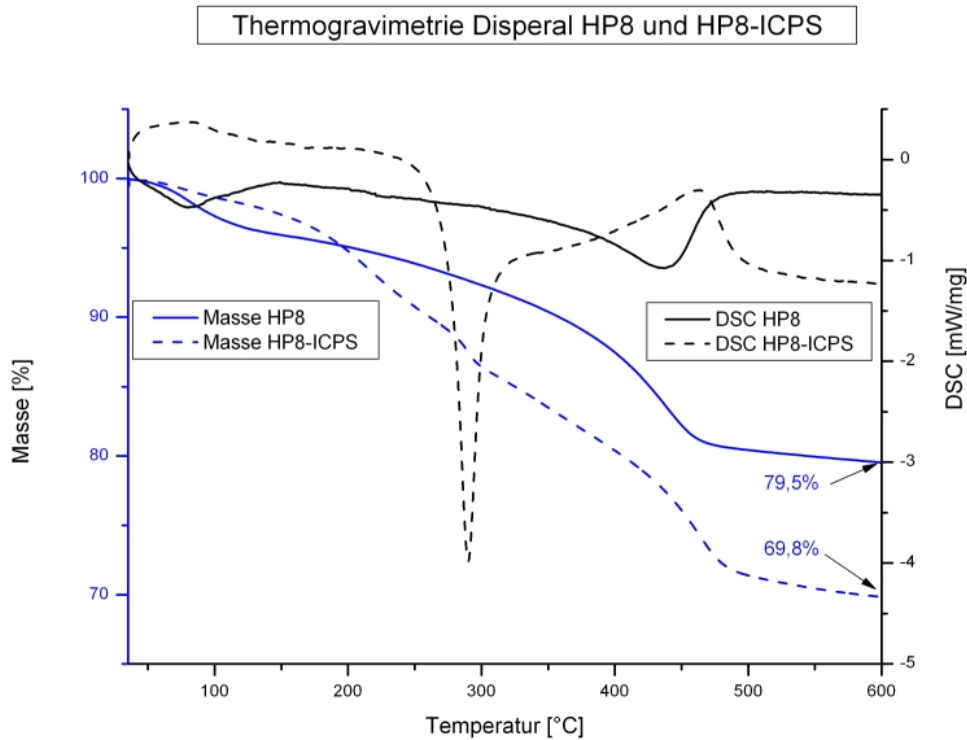


Abbildung 6.17: Thermogravimetrie von Disperal HP8 unmodifiziert (durchgehend) und dem ICPS-Triazol (vollständig hydrolysiertes ICP TES-Triazol) modifizierten HP8-ICPS (gestrichelt). Massenverlust (blau) und DSC-Kurve (schwarz) von 35°C bis 300°C mit 3K/min im Sauerstoffstrom

In Abbildung 6.17 ist vergleichend eine thermogravimetrische Messung parallel mit DSC von Disperal HP8 und dem selbst modifizierten Disperal HP8-ICPS-Triazol dargestellt. Der Temperaturgradient betrug 10K/min in einem Bereich von 35-600°C. Die Massekurve von Disperal HP8 ist bis etwa 400°C infolge Wasseraustrages leicht abfallend und verläuft leicht exotherm. Bis ca. 130°C verläuft die Kurve etwas steiler, da hier das physikalisch angelagerte Wasser abgespalten wird. Die chemische Wasserabspaltung bei der Kondensationsreaktion und somit Umwandlung zum γ -Al₂O₃ ist bei ca. 450°C beendet. Die Massekurve des ICPS-Triazol modifizierten Disperal HP8 wird bei ca. 160°C, der erwarteten Abspaltungstemperatur des Triazols, steiler. Hier beginnt dann auch die Zersetzung des Modifikators im Sauerstoffstrom, wie an der stark exothermen Reaktion bei 290°C erkennbar ist. Hier ist ebenso auch eine exotherme Reaktion bei 480°C erkennbar, die auch auf die Abspaltung von Wasser zum γ -Al₂O₃ zurückzuführen ist.

Abbildung 6.18 zeigt zusätzlich zu Wärmestrom und Massenverlust noch die Ionen-

ströme ausgewählter Massenfragmente. Im Verlauf der Massenkurve $M=18$ (H_2O^+) ist bei $280^\circ C$ die Zersetzung des organischen Anteils des Modifikators im Sauerstoffstrom erkennbar und bei $470-480^\circ C$ die erhöhte Abspaltung von Wasser. Ein Ansteigen des Ionenstromes der Massekurve $M=44$ (CO_2^+) ab $150^\circ C-160^\circ C$ deutet auf eine erhöhte CO_2 -Entwicklung hin. Dies ist ein Indiz für die Freisetzung des Isocyanates, welches mit Wasser unter CO_2 -Abspaltung reagiert.

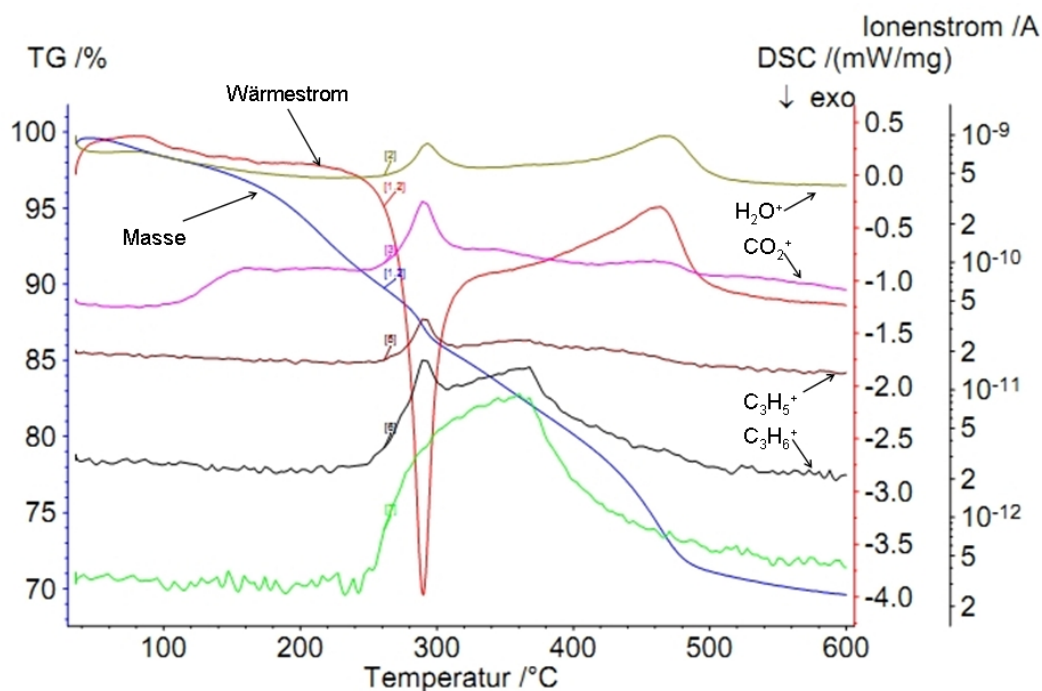


Abbildung 6.18: Massenverlust Disperal HP8G von $35-600^\circ C$ mit $10K/min$ im Sauerstoffstrom: TG(Masse) —, DSC (Wärmestrom) —, Ionenströme: $M=18$ (H_2O^+) —, $M=41$ ($C_3H_5^+$) —, $M=42$ ($C_3H_5^+$) —, $M=44$ (CO_2^+) —, $M=69$ —

Tabelle 6.12: CHN-Analyse ICPS-Triazol Disperal HP8, Chargen F,G und H

	C [Gew%]	H [Gew%]	N [Gew%]
HP8 F gewaschen	6,62	0,16	4,54
HP8 G gewaschen	6,86	0,16	4,75
HP8 H gewaschen	5,97	0,10	4,09

Zur Kontrolle, wie hoch der Anteil des nach der Waschung mit Ethanol noch auf den

Böhmit-Teilchen verbliebenen ICPTES-Triazol ist, wurden verschiedene Chargen der Böhmitderivate der CHN-Analyse unterzogen. Aufgrund der in Tabelle 6.12 erhaltenen Analysenergebnisse lässt sich unter Berücksichtigung der vollständigen Hydrolyse des Silanes der Gehalt des an auf der Oberfläche verbliebenem ICPS-Triazols berechnen (siehe Tabelle 6.13).

Tabelle 6.13: Anteil ICPS-Triazol nach Ethanolwaschung in drei Chargen der modifizierten Böhmitpartikel

Anteil des Modifikators nach der 4. Waschung	
HP8 F gewaschen	66,5%
HP8 G gewaschen	72,5%
HP8 H gewaschen	61,4%

61,4% bis 72,5% des ICPS-Triazol sind nach vier Waschvorgängen mit Ethanol noch auf der Oberfläche der Böhmit-Teilchen verblieben

6.4 Komposite

6.4.1 Komponenten

Für die Pulverlackmatrix wurde ein zweikomponentiges Polyurethansystem ausgewählt. Das Bindemittel des Lackes setzt sich zusammen aus einem durch Dimerisierung (Uretidion, Abbildung 6.19) blockiertem Isocyanat (Crelan EF 403, Bayer) und einem Polyesterpolyol mit freien OH-Gruppen (Crylcoat 2839, Cytec) welches speziell für die Aushärtung mit blockierten Isocyanaten entwickelt wurde.

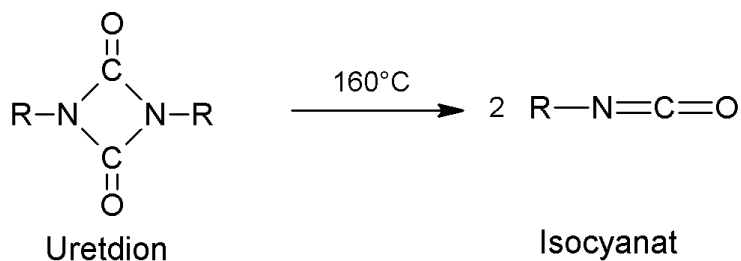


Abbildung 6.19: Uretidionspaltung zu Isocyanat

In einer Deblockierungsreaktion spaltet sich das Uretidion bei Temperaturerhöhung auf 160°C wieder auf und setzt so Isocyanat frei, welches mit den OH-Gruppen des Polyoles zu einem Polyurethan-Pulverlack reagiert. Das Uretidion hat gegenüber anderen Härtern den Vorteil, dass eine Reaktion unter 160°C praktisch nicht stattfindet. Bei einer Temperaturerhöhung über 160°C wird die Dimerisierung vollständig aufgelöst und das freie Isocyanat entsteht wieder. Dieses setzt sich dann mit vorhandenen reaktiven Gruppen um. Die Struktur des Crelan EF 403 ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Die molare Masse wurde über Gelpermeationschromatographie (GPC) zwischen 6000 und 14700 g/mol ermittelt. Der Totalgehalt an Isocyanat liegt bei 13,5%, der Glaspunkt liegt bei ca. 45°C und das Polymer beginnt bei 75°C zu schmelzen.

Die Polyesterpolyol-Komponente Crylcoat 2839 hat ein Grundgerüst aus Terephthalsäure und eine Hauptmolmasse zwischen 4000 g/mol und 14500 g/mol mit vereinzelt kleineren Fragmenten bis zu einer Molmasse von 200 g/mol. Durch diese Molmassenverteilung entsteht mit dem Crelan zusammen eine flexible Matrix, welche als Grundgerüst für die Aufnahme von Hartstoffen hervorragend geeignet ist. Der Glaspunkt liegt bei 57°C , der mittlere Hydroxylwert bei 40 mg KOH/g.

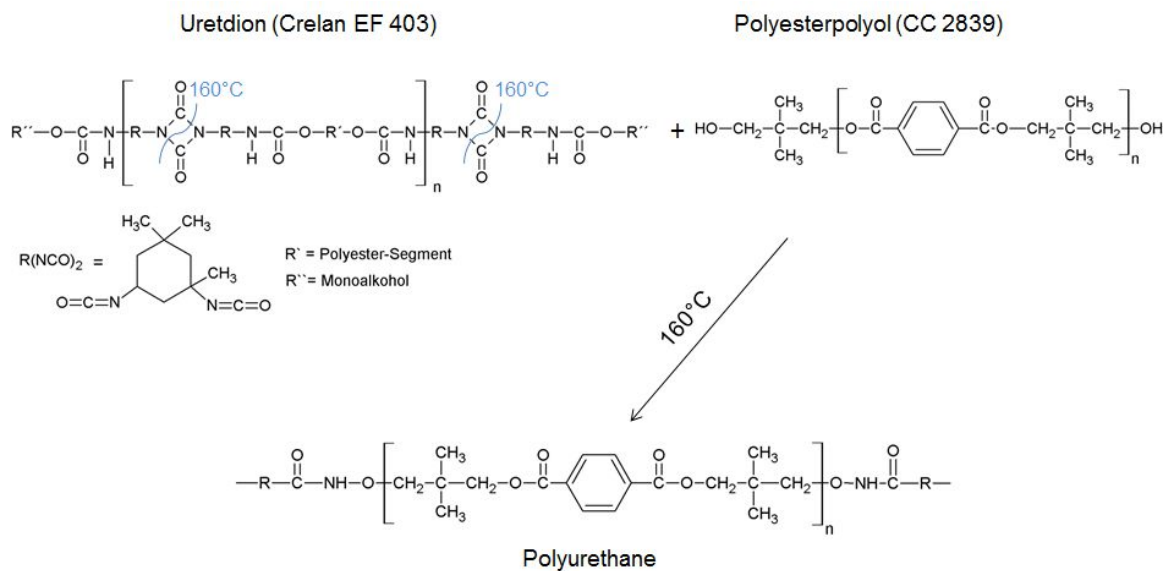


Abbildung 6.20: Polyurethanreaktion

Zur Erzeugung einer glatten Oberfläche ist es erforderlich Additive zuzugeben. Nach der elektrostatischen Pulverapplikation sind zwischen den Pulverpartikeln auf dem Substrat noch Hohlräume vorhanden. Um ein Austreten dieser Luft aus der aufschmelzenden Oberfläche bei der thermischen Härtung zu begünstigen, wird ein Entgasungsadditiv zugesetzt. Die Zugabe von Benzoin (Abbildung 6.21) erleichtert das Austreten von Gasen und vermindert Oberflächendefekte. Die Viskosität in der Schmelze

kann durch ein sogenanntes Verlaufadditiv herabgesetzt werden. Dieses begünstigt die Entstehung einer glatteren Oberflächenstruktur durch Herabsetzung der Schmelzviskosität. Meist handelt es sich um eine auf Kieselgur aufgezugene Polyacrylsäure (z.B. Modaflow III von CYTEC, Abbildung 6.21). Die Konzentration dieser Zusatzstoffe sollte um eine Wirkung zu erzielen jeweils 0,5% der gesamten Matrixmasse entsprechen.

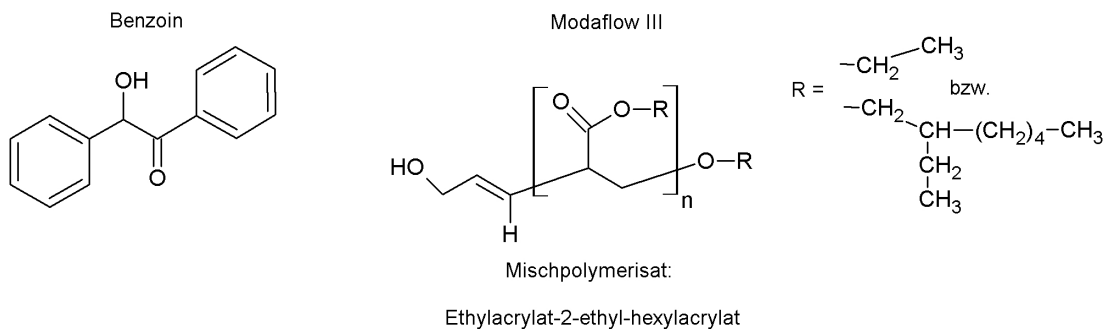


Abbildung 6.21: Pulverlackadditive Benzoin (Entgasung) und Modaflow III (Filmbildung)

Mit der Formel

$$K = \frac{\%NCO * M_{Polyol} * 1336}{OH_{Zahl} * M_{Polyisocyanat}} * 100 \quad (6.1)$$

lässt sich das Verhältnis der zu vernetzenden Isocyanat- und Polyolgruppen zueinander berechnen [91]. Dabei ist %NCO der Isocyanatgehalt, OH_{Zahl} der Hydroxylwert und M_{Polyol} bzw. $M_{Polyisocyanat}$ der Massenanteil Polyol bzw. Polyisocyanat in g. Im Regelfall wird $K = 1$ gewählt, d.h. es ist pro Isocyanatgruppe eine OH-Gruppe zur Vernetzung verfügbar.

6.4.2 Pulverlack Herstellung

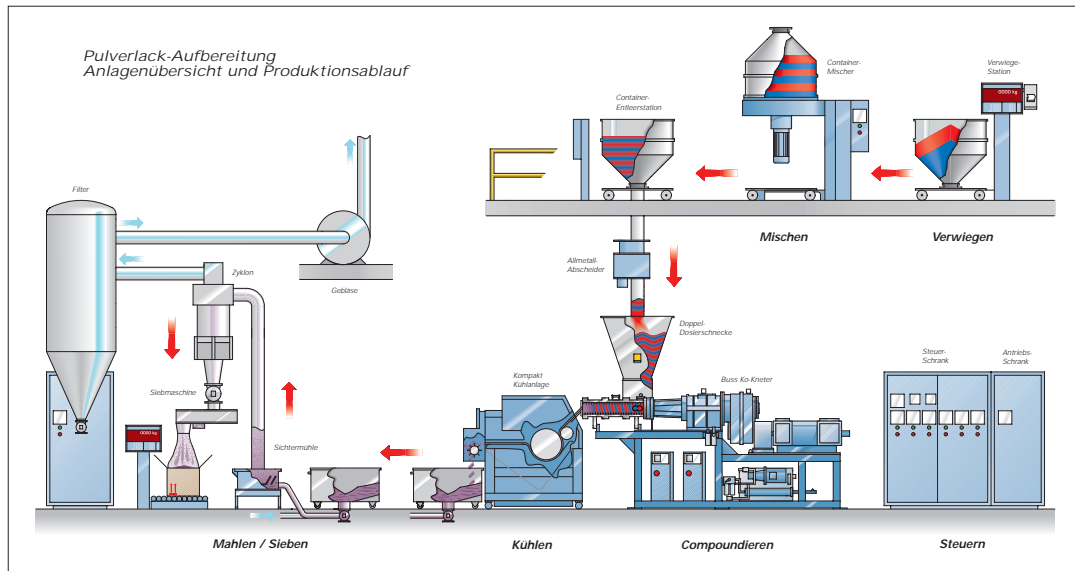


Abbildung 6.22: Ablauf einer industriellen Pulverlackherstellung

In Abbildung 6.22 [92] ist der Ablauf einer industriellen Pulverlackproduktion schematisch dargestellt. Nach dem Abwiegen der Einzelkomponenten werden diese vorge-mischt und das Gemisch anschließend in einem Extruder mit Ein- oder Zweischneckens-system compoundiert. Die erhaltene homogene Masse wird gekühlt und in sogenannte Chips gebrochen. Aus diesen wird dann durch Mahlen mit anschließender Siebung das fertige Pulver in der beabsichtigten Korngrößenverteilung gewonnen.

Im Labormassstab ist die Herstellung ähnlich. Auch hier werden die Komponenten zuerst eingewogen und dann in einem haushaltsüblichen Mixer gemischt und zu einem groben Pulver vorzerkleinert. Das erhaltene Gemisch wird anschließend über eine Pul-verzwangseinspeisung in den Extruder Brabender DSE 20 mit dem Temperaturprofil der Tabelle 6.14 verarbeitet.

Tabelle 6.14: Temperaturprofil Doppelschneckenextruder DSE20
Zone 1 = Pulvereintrag, Zone 6 = Austrittsdüse

Heizzone	Zone 6	Zone 5	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1
Temperatur °C	130	120	115	115	110	105

Die Schneckendrehzahl beträgt 250U/min und die Drehzahl der Zwangseinspeisung wird so gewählt, dass das Drehmoment der Schnecken bei ca. 60 Nm liegt. Das Extrudat wird über eine Metallrampe aus Messing aufgefangen und kann nach Abkühlung unter ca. 40°C von Hand grob zerkleinert werden.

Das erhaltene Grobgut wird in der Luft-Gegenstrahlmühle (Abbildung 6.24) auf Pulverstärke heruntergemahlen. Das Mahlgut wird von einem Luftstrom auf bis zu Schallgeschwindigkeit beschleunigt und die Zerkleinerung erfolgt dabei vorwiegend durch die mechanische Wechselwirkung der Partikel untereinander.

Abbildung 6.23 zeigt die Kräfte, welche auf die Teilchen während des Mahlvorganges einwirken. Hauptursache für die Zerkleinerung sind die Prallkräfte der Teilchen zueinander. Scherkräfte und Reibungskräfte an den Wänden treten nur in untergeordneter Anzahl auf. Aus Explosionsschutzgründen wird das System mit N₂ statt mit Luft betrieben. Da die Größenverteilung der Pulverpartikel für die Qualität der Lackschicht mitverantwortlich ist [93], wird das Mahlgut über einen Sichter größensortiert.



Abbildung 6.23: Mögliche Mahlkräfte in einer Luft-Gegenstrahlmühle (Fa. Noll)

Anders als in Abbildung 6.24 wurde in dieser Arbeit wegen den geringen Herstellungsmengen ein diskontinuierlicher Betriebsmodus gewählt. Dazu wurde die untere Zusatzdüse der Mühle ausgebaut und durch eine Prallplatte ersetzt. Die Mahlung erfolgte mit zwei gegeneinander stehenden Düsen. Das Mahlgut wurde über eine Beschickungsöffnung auf die Prallplatte aufgegeben und die Mühle nach Wiederverschluss der Öffnung eingeschaltet. Da die Zerkleinerung bei dieser Art Mühle durch die hohen Teilchengeschwindigkeiten über das Mahlgut selbst erfolgt, ist eine Mindestmenge erforderlich. Für den hergestellten PU-Pulverlack hat sich eine untere Grenze von ca. 300g eingesetztem Polymer bewährt.

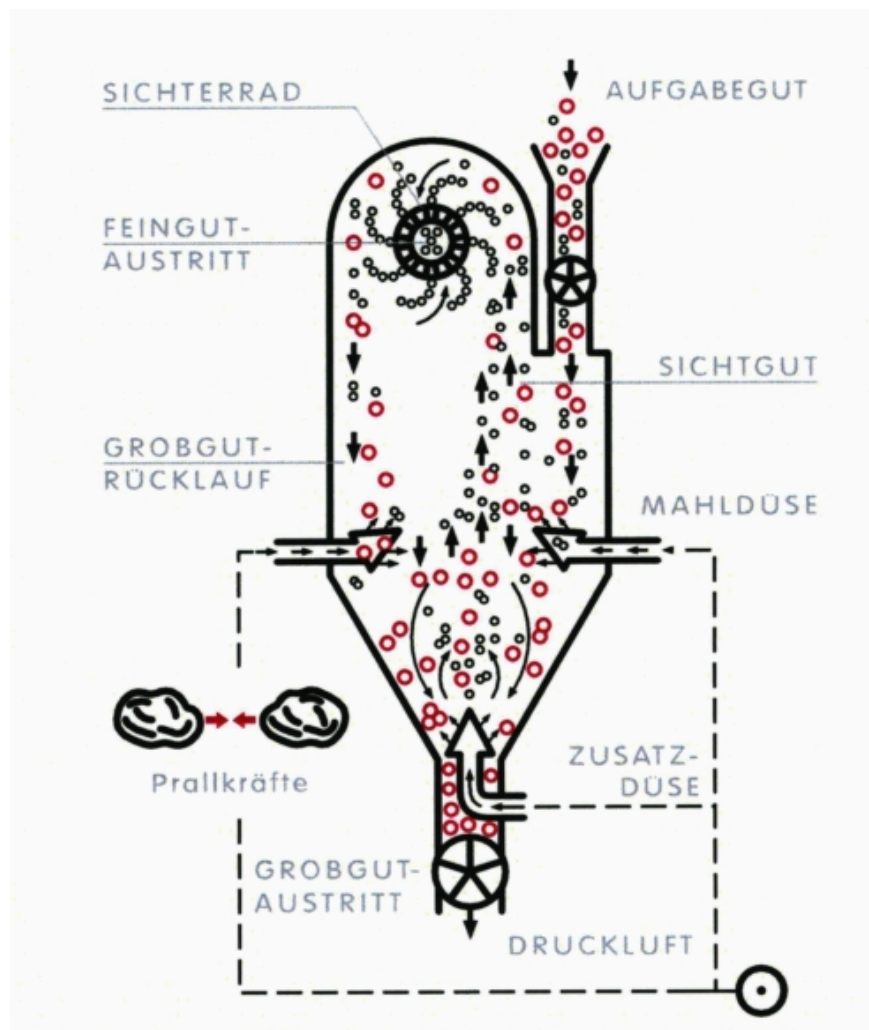


Abbildung 6.24: Funktionsprinzip Gegenstrahlmühle mit Sieber (Fa. Noll)

In Tabelle 6.15 sind die eingestellten Mahlparameter angegeben.

Tabelle 6.15: Mahlparameter

Mahlruck N ₂	2,5 bar
Düsen Ø	7 mm
Düsenabstand	26 cm
Sieber	3500 U/min

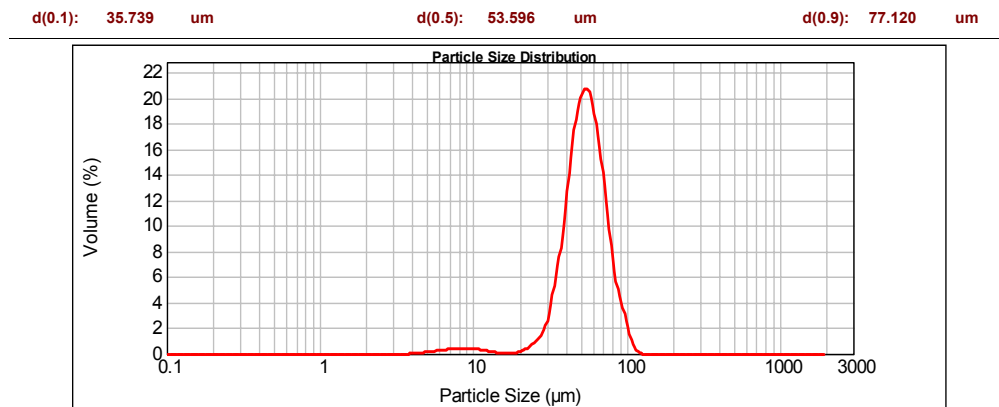


Abbildung 6.25: Partikelgrößenverteilung: Messung mit Laserdiffraktometer (Probe: K=1,1, Komposit mit 5% Disperal HP8)

Die Qualität der Mahlung wird durch eine Analyse der Größenverteilung der Pulverpartikel überprüft (Abbildung 6.25). Die Messung erfolgt in einem Laserdiffraktometer mit Luftdispergiereinheit. Die Pulverpartikel werden mit Luft aufgewirbelt und die Größenverteilung im Luftstrom gemessen. Die Angabe $d(0,1)=35,7\mu\text{m}$ sagt aus, dass 10% der Partikel unter $35,7\mu\text{m}$ groß sind. Analog bedeutet $d(0,9)=77,1\mu\text{m}$, dass 90% der Partikel kleiner als $77,1\mu\text{m}$ sind. 80% der Partikel liegen also in der Größe zwischen $35,7\mu\text{m}$ und $77,1\mu\text{m}$. Dies ist auch an der Verteilungsfunktion (rote Kurve) zu sehen.

6.4.3 Pulverlack-Applikation

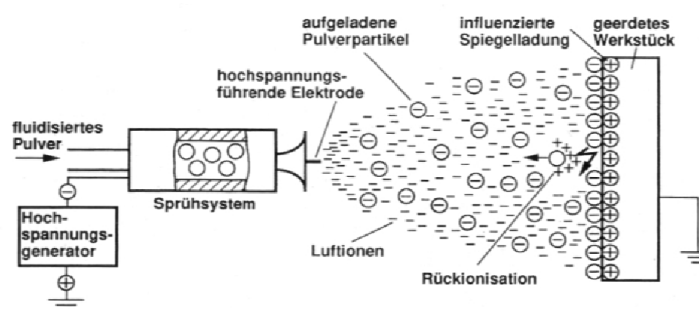


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung der Corona-Applikation

Die Beschichtung der Probebleche erfolgt mit einer Coronapistole (Abbildung 6.26 [94]). Das Pulver wurde in einer Kammer fluidisiert und über einen Luftstrom an

einer Hochspannung (50-80KV) führenden Elektrode vorbeigeführt. Dabei lädt sich ein Teil der Partikel negativ auf, so dass die Pulverpartikel an dem geerdeten Blech haften bleiben. Das derart mit Pulver beschichtete Werkstück wurde anschließend in den vorgeheizten Ofen eingehängt und 30 min bei 190°C belassen. Abbildung 6.27 zeigt den Temperaturverlauf im Ofen im Vergleich zu der Temperaturentwicklung am Blech. Die Temperatur wurde mit zwei Sensoren getrennt gemessen, wobei einer an der Rückseite des Messbleches angeklebt war.

Die angestrebte Kerntemperatur von 190°C war nach 8 Minuten erreicht und die Aushärtereaktion sollte unter diesen Bedingungen nach 10 bis 15 min abgeschlossen sein.

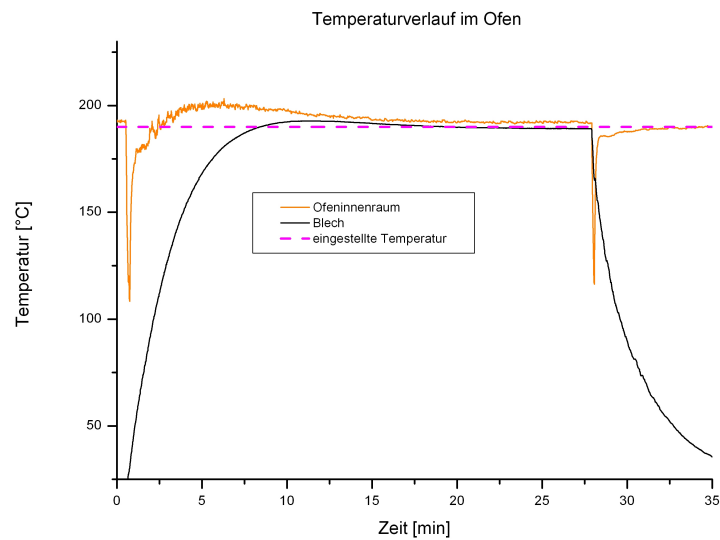


Abbildung 6.27: Temperaturverlauf im Ofen und am Blech

6.5 Komposite mit unmodifizierten Böhmit-Teilchen

Um das grundsätzliche Verhalten von Böhmitpartikeln in der Matrix zu testen wurden zunächst Böhmit-Teilchen ohne Oberflächenbelegung, aber mit unterschiedlicher Morphologie und Größe, mit der Matrix zu einem Komposit verarbeitet.

6.5.1 Komposite mit 5% Böhmit-Teilchen

Um eine möglichst stabile Bindermatrix zu erzeugen, wurden die ersten Komposite mit einem K-Wert (Verhältnis von Isocyanat- zu Alkoholgruppen) von 1,0 synthetisiert. Eine Böhmit-Konzentration von 5% wurde gewählt, da bei dieser Konzentration schon ein Effekt erwartet werden kann, aber wahrscheinlich noch kein Einfluss auf die Stabilität der Matrixstruktur infolge Überladung zu befürchten ist. Tabelle 6.16 zeigt am Beispiel des Disperales die typische Zusammensetzung eines solchen Komposites.

Tabelle 6.16: Zusammensetzung der Komposite mit unmodifizierten Böhmit-Teilchen am Beispiel des Disperal (hier 5% der Gesamtmasse)

	Einwaage [g]
Crylcoat 2839	297,5
Creelan EF 403	82,5
AlO(OH)(H ₂ O) _{0,36} (Disperal)	20,0

Zunächst wurden für die Versuche folgende Böhmit-Teilchen ausgewählt: Disperal 40 als Böhmit mit großer Primärteilchengröße von 40nm, um möglichst eine gute Dispergierung in der Matrix zu erhalten, Disperal HP14 als mittlere Korngrößenfraktion mit ca. 14nm und Disperal als kleinere Fraktion mit einer primär zu erwartenden Kristallgröße von 10nm.

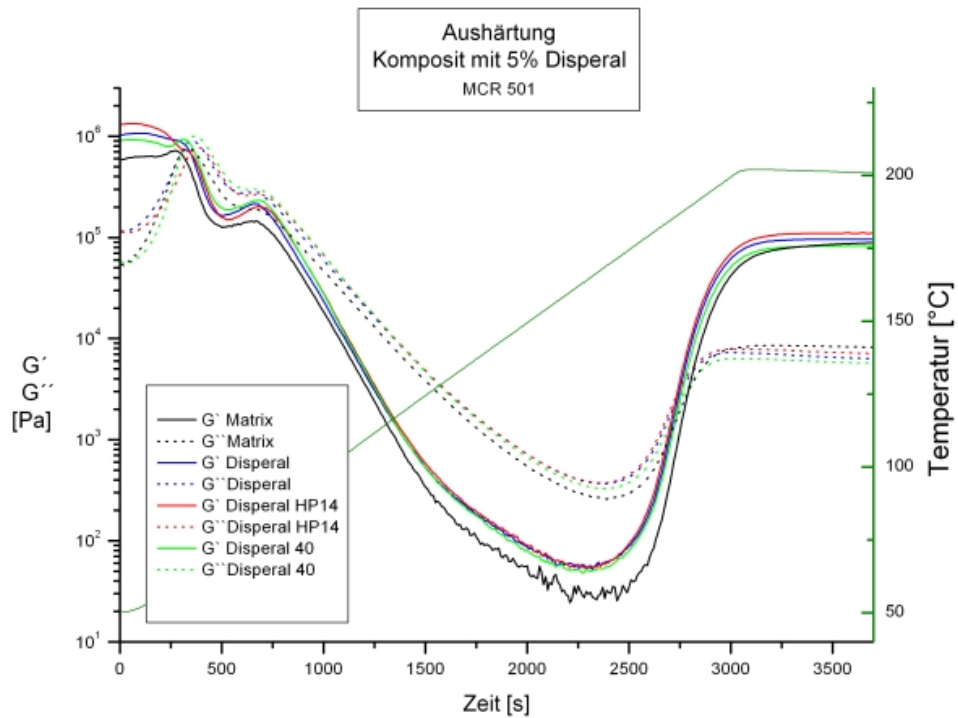


Abbildung 6.28: Aushärtekurven Komposite mit 5% Böhmit: Verlauf von Speichermodul G' (durchgehende Linien) und Verlustmodul G'' (gestrichelte Linien) in Pa bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min im Vergleich zur ungefüllten Matrix
Schnittpunkte von G' und G'' sind Gelpunkte

Die Aushärtekurven der 5%-Komposite im Temperaturverlauf von 50-200°C mit einem Temperaturgradienten von 3K/min sind in Abbildung 6.28 vergleichend zur Matrix dargestellt. Bezüglich der reinen Matrix ist eine leichte Verschiebung der Gelpunkte (Schnittpunkt von G' und G'') zu niedrigerer Temperatur erkennbar. Es erweckt den Anschein, als ob durch die Zugabe von Böhmit die Aushärtung positiv beeinflusst wird, da diese früher, bei niedriger Temperatur erfolgt. Die Minimumkurven des Speichermoduls G' verlaufen bei den Kompositen höher als bei der reinen Matrix. Dies bedeutet, dass die Schmelze etwas viskoser ist. Der Speichermodul G' erreicht auch etwas höhere Endwerte nach der Aushärtung. Der Lack ist fester.

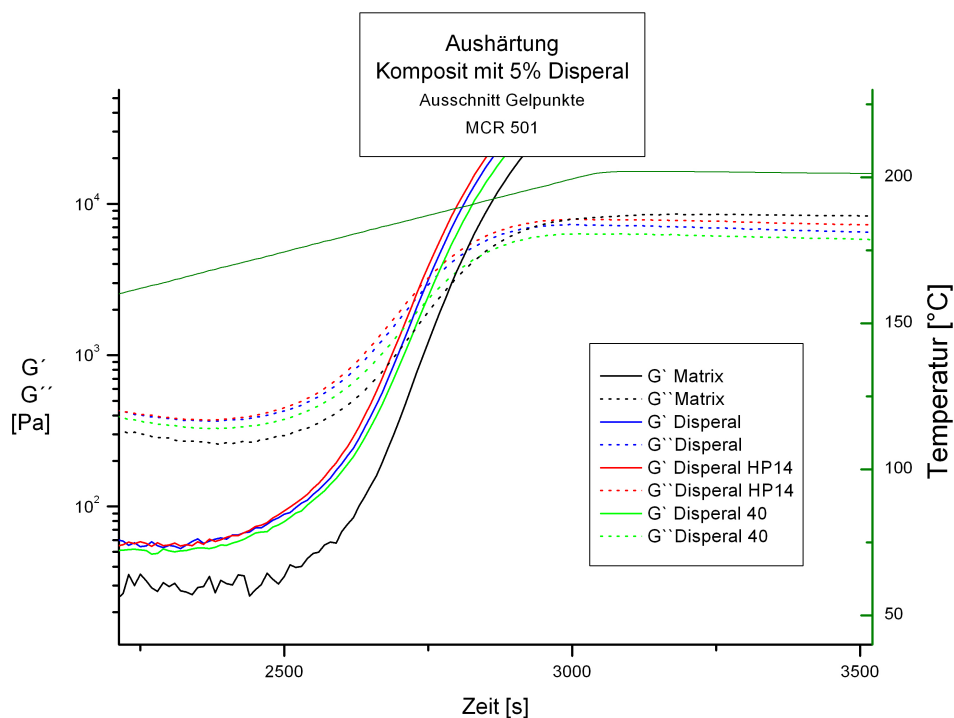


Abbildung 6.29: Aushärtetekurven der Komposite mit 5% Böhmit zum Vergleich mit der Matrix im Bereich der Gelpunkte (Speichermodul G' durchgehende, Verlustmodul G'' durchbrochene Linien)

Der Taber-Abraser-Test (siehe Tabelle 6.17) mit zwei mal 500g Gewicht und den Rollen CS17 ist nach 1000 Zyklen nicht eindeutig, zeigt aber eine Tendenz nach größerer Stabilität der Komposite im Vergleich zur reinen Matrix.

Tabelle 6.17: Taber-Abraser-Test, Komposite mit 5% Böhmit, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen

	Abrieb [mg]
Matrix	20,1
Disperal HP14	19,2
Disperal	18,0
Disperal 40	17,6

6.5.2 Mehrfachextrusion eines Komposites

Zur Überprüfung, ob das wiederholte Einbringen von Scherkräften in die Matrix eine Verbesserung der Dispersion des Hartstoffes bewirkt, wurde eine Kompositmischung mit Disperal mehrfach extrudiert und charakterisiert. Ein längeres Einbringen von Scherkräften in das Polymer kann durch die höhere mechanische Belastung zum Brechen von Bindungen führen. Die Folge wäre z.B. eine Verkürzung der Kettenlänge und somit eine Verminderung der mechanischen Stabilität des Polymeres.

Tabelle 6.18: Zusammensetzung des Lackes zur Mehrfachextrusion

	Einwaage [g]
Crylcoat 2839	892,6
Crelan EF 403	247,4
AlO(OH)(H ₂ O) _{0,36} (Disperal)	60,0

Eine Mischung von Crylcoat 2839, Crelan EF 403 und 5% Disperal (Tabelle 6.18) wurde im Blender zerkleinert und vorgemischt. Anschließend wurde das Gemisch mit Zonentemperaturen von 105-130°C (siehe Tabelle 6.14) extrudiert. Das homogene Gemisch wurde nach Abkühlung grob von Hand gebrochen und anschließend in der Luft-Gegenstrahlmühle auf Sprühkorn heruntergemahlen. 100g Pulverlack wurden als erste Fraktion zurückgehalten und der Rest ein zweites Mal mit dem Extruder nochmals unter gleichen Bedingungen verarbeitet. Es erfolgte nach dem Grobbruch eine weitere Mahlung mit anschließender Aussonderung der zweiten Fraktion. Dieser Extrudierungs-Mahlungsschritt wurde noch ein drittes Mal wiederholt, so dass insgesamt drei Fraktionen zur Untersuchung erhalten wurden. Die drei auf diese Weise hergestellten Lacke wurden getrennt appliziert und charakterisiert.

Zur morphologischen Untersuchung der Lacke wurden von jeder Fraktion eine Probe für TEM-Aufnahmen vorbereitet. Für einen Dünnschnitt wurde eine Silikonform mit dem gemahlenen Pulverlack gefüllt und bei 145°C über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von ca. 0,1 mbar zur Ausgasung aufbewahrt. Anschließend wurde die so vorbereitete Pulverlackprobe im normalen Trockenschrank noch bei 200°C nochmals für 30 Minuten zur Aushärtung eingestellt.

Die so erhaltenen Blöcke enthielten nur wenige Lufteinschlüsse und konnten entformt werden. Der Schnitt wurde mit einem Mikrotom ausgeführt, welches sehr kleine Schnittdicken bis zu 1 µm Dicke erlaubt. Anhand dieser Schnitte entstanden die in den Abbildungen 6.30 bis 6.32 dargestellten TEM-Aufnahmen. Infolge des schwachen Kontrastes durch das Aluminium sind die Partikel nicht sehr gut erkennbar.

Abbildung 6.30 stellt einen Ausschnitt einer Aufnahme eines Mikrotomschnittes dar. Es handelt sich um einen hergestellten und geschnittenen Block nach der ersten Ex-

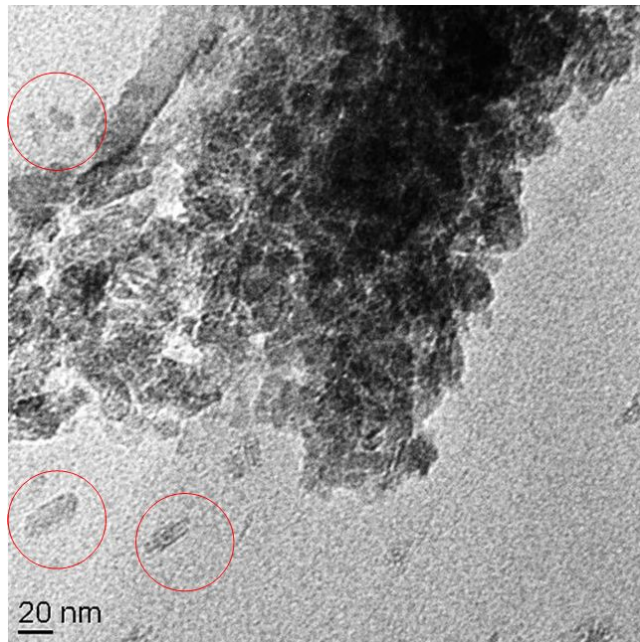


Abbildung 6.30: TEM: 1. Extrusion mit 5% Disperal, Agglomerate bis >100 nm, einzelne Partikel erkennbar (rote Kreise)

trusion. Es sind vereinzelt Partikel bis zur Größe von 20nm erkennbar. Der Großteil scheint jedoch in ausgedehnteren Agglomeraten vorzuliegen. In Abbildung 6.31 ist ein Ausschnitt von gleicher Größenordnung (ca. 200*200nm) dargestellt. Es handelt sich um die Aufnahme eines Bulks der nach zweimaligem Extrudieren hergestellt wurde. Vereinzelt sind Primärpartikel sichtbar. Der Grossteil der Böhmit-Teilchen verbleibt jedoch auch hier in größeren Agglomeraten.

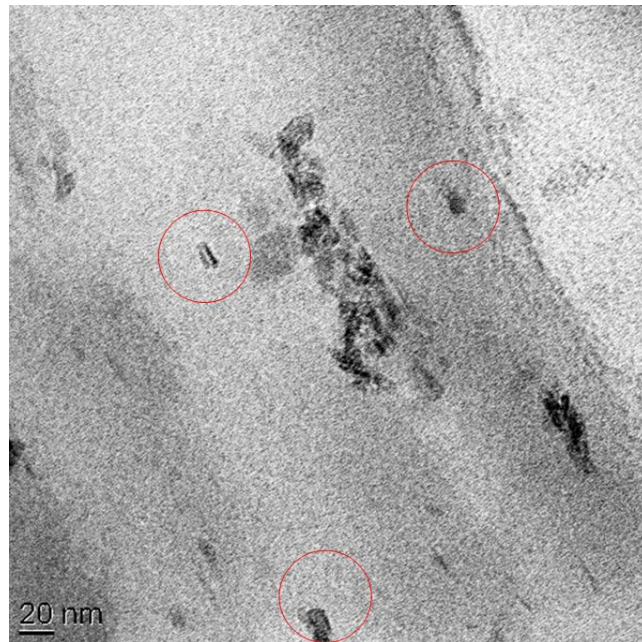


Abbildung 6.31: TEM: 2. Extrusion mit 5% Disperal, Agglomerate bis >100 nm, auch hier einzelne Partikel erkennbar (rote Kreise)

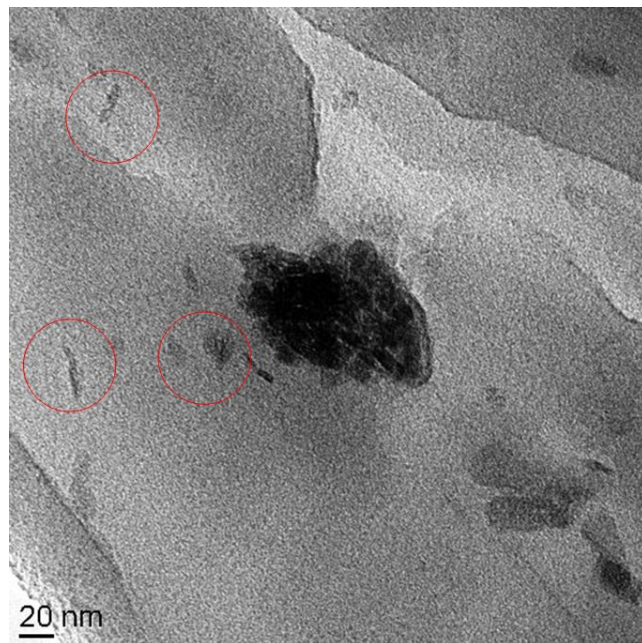


Abbildung 6.32: TEM: 3. Extrusion mit 5% Disperal, Agglomerate bis >100 nm, einzelne Partikel ebenso erkennbar (rote Kreise)

Nach der 3. Extrusion wurde auch hier eine entsprechende TEM-Aufnahme gemacht (Abbildung 6.32). Die Verteilung sieht ähnlich aus wie in den beiden vorangegangenen Aufnahmen. Anhand der TEM-Bilder kann eine wesentliche Zunahme des Primärteilchenanteiles durch mehrmalige Extrusion nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Größe der Agglomerate hat sich zwar verringert, aber es sind immer noch deutlich größere, nicht aufgelöste Sekundärpartikel vorhanden.

Zur Ermittlung des Aushärteverhaltens wurde ein Oszillationsversuch mit Platte/Platte-Geometrie im Rheometer MCR 501 von Anton Paar gefahren. Da die Aushärtung der Probe irreversibel ist, wurde ein Einwegmesssystem verwendet. Die Oszillation wurde mit einer Frequenz von 1Hz ausgeführt und die Amplitude von 0,01-0,5% des Spaltes gefahren.

Der Messspalt war mit 1,0-1,5mm gewählt und das Pulver wurde mit einer Kraft von 10N angepresst. Während des Oszillationsversuches wurde die Platte an der Pulveroberfläche gehalten und der Betrag von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' aufgezeichnet[66]. Von der Starttemperatur 50°C wurde ein konstanter Temperaturgradient von 3K/min bis 200°C gefahren und anschließend die Temperatur noch 12,5 Minuten bei 200°C gehalten. Abbildung 6.33 zeigt den Verlauf der Kurven.

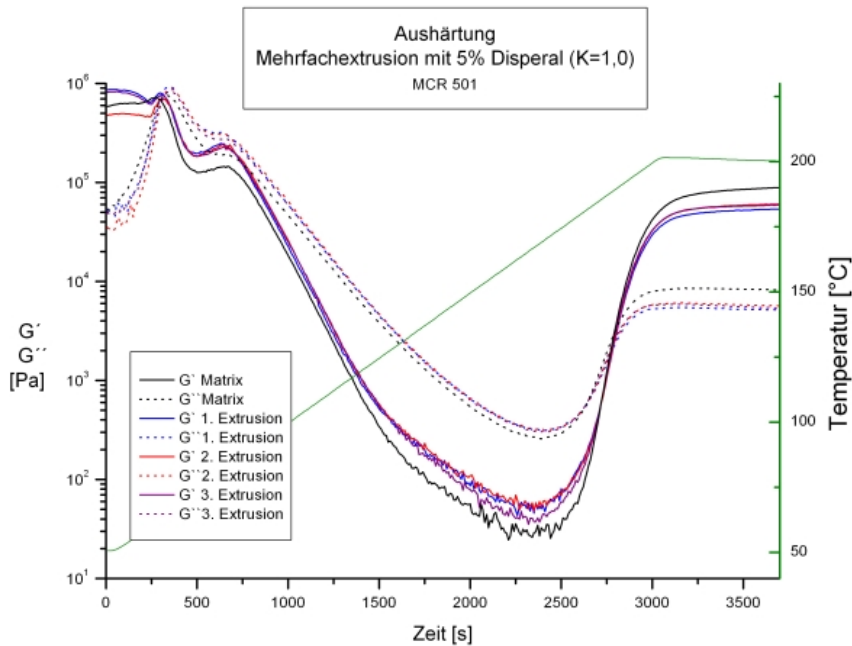


Abbildung 6.33: Aushärtekurve Mehrfachextrusion: Verlauf von Speichermodul G' (kompakte Kurven) und Verlustmodul G'' (gestrichelte Kurven) bei Temperaturerhöhung von 50-200°C (grüne Gerade) mit 3K/min

Der Speichermodul bleibt anfangs konstant und fällt dann ab ca. 60°C leicht ab, wobei, der Betrag des Verlustmodules unterschritten wird, wenn das Pulver schmilzt. Es kommt zu einer Plateaubildung bis ca. 75°C, da die Pulverpartikel zuerst an der Oberfläche anschmelzen und zusammensintern. Über 75°C fallen Speichermodul G' und Verlustmodul G'' mit steigender Temperatur weiter ab. Die Kurven der Verlustmoduln verlaufen weiterhin über denen der Speichermoduln, d.h. das Komposit bleibt flüssig [66].

Bei ca 160°C erreichen beide Module ein Minimum, d.h. das Komponentengemisch hat die geringste Viskosität. Bei dieser Temperatur bricht die Bindung des dimeren Uretion auf und freies Isocyanat entsteht. Das Isocyanat reagiert mit den Hydroxylgruppen des Polyesters und die Komponenten beginnen zu polymerisieren. Der Kurvenverlauf steigt mit weiterer Temperaturerhöhung an und bei ca. 190°C schneiden sich die beiden Kurven wieder. An diesem Punkt ist der Gelpunkt wieder erreicht und der Lack wird fest [66]. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Steifigkeit noch etwas zu und bei 200°C bilden die Kurven jeweils ein Plateau. Alle Komponenten haben abgereagert und die Endfestigkeit ist erreicht.

Es ist keine große Änderung des Aushärteverhaltens erkennbar, wenn man davon absieht, dass der Betrag des Verlustmodules G' mit dem zugesetzten Disperal nicht so niedrig wird, wie in der reinen Matrix. Die Gelbildungszeiten/Gelbildungstemperaturen der drei Extrusionen liegen nahe beieinander und unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander.

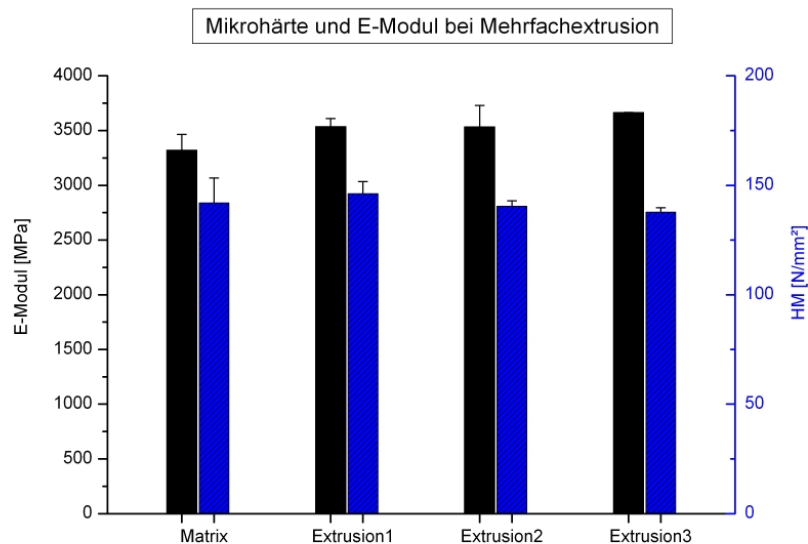


Abbildung 6.34: Mikrohärte (blau) und E-Modul (schwarz) der Mehrfachextrusion mit 5% Disperal

Mikrohärten und E-Module sind in Abbildung 6.34 zu sehen. Die Zahlenwerte der Mehrfachextrusionen unterscheiden sich nicht wesentlich von der reinen Matrix. Trotz dreifacher Extrusion wird keine wesentliche Schädigung der Matrixstruktur nachgewiesen. Die Stabilität der PU-Matrix bleibt erhalten und es kommt nicht zu Kettenverkürzungen infolge des mehrfachen Einbringens der Scherkräfte. Im Mikroscratch-Test (Tabelle 6.19) wird die Eindringtiefe des Indentors verglichen. Da die Kraft während der Messung kontinuierlich erhöht wird, wird zum Vergleich die Eindringtiefe bei 10mN gewählt. Die Eindringtiefe bei einfach extrudiertem Lack ist mit 49mm nur unwesentlich geringer als die 53mm des dreifach extrudierten Polymeres. Auch hier zeigt sich, dass der Komposit durch die wiederholte Extrusion in der Festigkeit nicht abnimmt und die Böhmitpartikel sich auf die Struktur des Komposites stabilisierend auswirken.

Tabelle 6.19: Microscratch Mehrfachextrusion, Eindringtiefe mit 10mN Kraft

1. Extrusion	49 μm
2. Extrusion	52 μm
3. Extrusion	53 μm

Auch im Taber-Araser Test bei 1000 Zyklen und 500g Gewichtsauflage auf CS17-Rollen traten nur Unterschiede in der üblichen Schwankungsbreite auf (Tabelle 6.20)

Tabelle 6.20: Taber Abrader, 1000 Zyklen CS17, 2x500g

1. Extrusion	21,2	mg
2. Extrusion	17,6	mg
3. Extrusion	20,2	mg

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann durch Mehrfachextrusion augenscheinlich keine bessere Dispergierung der Böhmit-Teilchen erreicht werden. Ebenso kann nicht festgestellt werden, dass durch die wiederholte Extrusion eine Steigerung der Steifigkeit erreicht werden kann. Allerdings nimmt die Steifigkeit des Komposites auch durch die mehrfache Extrusion nicht wesentlich ab, so dass man sogar von einer Stabilisierung der Matrix durch den Böhmit ausgehen kann. Alle folgenden Komposite wurden durch einmalige Extrusion hergestellt.

6.5.3 Variation des K-Wertes

Das Molverhältnis von Isocyanat zu Hydroxylgruppen wird als K-Wert bezeichnet. Ein K-Wert von 1 bedeutet, dass pro Isocyanatgruppe eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Wird der K-Wert höher als 1, hat die Mischung einen Isocyanat-Überschuss. Da die Böhmitpartikel noch freie Hydroxylgruppen enthalten, kann eine Erhöhung des Isocyanatgehaltes sinnvoll sein. Um dies herauszufinden wurde eine Serie mit drei unterschiedlichen Anteilen an Isocyanat mit und ohne Böhmit untersucht. Das Verhältnis von Isocyanat zu eingesetzten Hydroxylgruppen des Polyesterpolyoles wurde von 1,1 über 1,2 zu 1,3 in zwei Schritten erhöht.

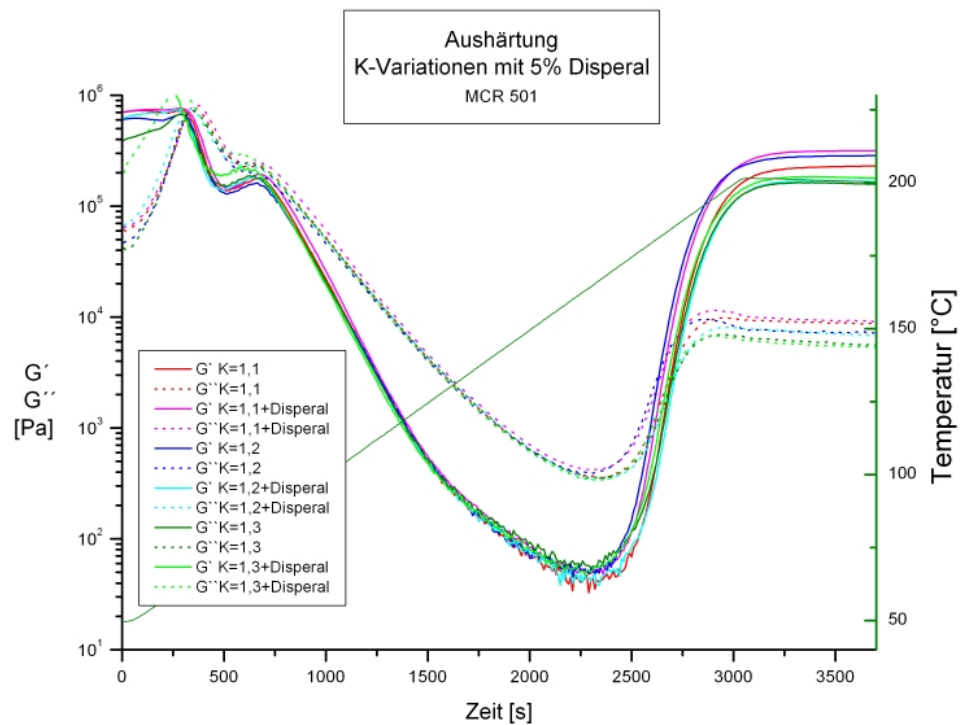


Abbildung 6.35: Aushärtungskurven bei Variation des K-Wertes: Verlauf von Speichermodul G' (durchgezogene Linie) und Verlustmodul G'' (durchbrochene Linie) bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min

Die in Abbildung 6.35 dargestellten Aushärtungsverläufe zeigen keine allzu große Varianz in den Kurven, lediglich die Gelpunkte liegen etwas weiter auseinander. Die Aushärtung erfolgt hier in einem Zeitfenster von ca. 100 s, was auch durchaus auf

Schwankungen in der Dicke der Messschicht zurückgeführt werden kann. Messtechnisch bedingt ist die anfänglich zu messende Pulverschicht nicht immer gleich dick. Bei der Pulveraufgabe sind Schwankungen von 1,1-1,6mm durchaus im normalen Bereich. Ist die anfängliche Pulverschicht dicker, ist auch die Wärmeleitung durch die Schicht geringer und es kommt zu einer Verzögerung der Härtingsreaktion.

Zur Auswirkung der Veränderung des Isocyanat/Hydroxyl-Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften des Polyurethankomposites wurden auch hier Mikroscratch und Taber-Abraser herangezogen.

Der Microscratch-Test (Tabelle 6.21) mit einer Kraft von 10mN zeigt eine Tendenz bei der Matrix zu leicht erhöhter Härte bei einer Steigerung des Isocyanatgehaltes. Bei K=1,1 setzt die Matrix mit einer Eindringtiefe von 60µm den geringsten Widerstand entgegen. Mit 5% Böhmit-Teilchen wird die Schicht stabiler und die Scratchnadel dringt nur noch 52µm ein. Bei K=1,2 ist die reine Bindermatrix mit 56µm Eindringtiefe etwa 10% härter und die Zugabe von Böhmitpartikeln ändert nicht die Stabilität. Bei K=1,3 schließlich ist die reine Polymermatrix mit 52µm fast 15% härter als bei K=1,1. Die Einarbeitung von Böhmitpartikeln verringert jedoch die Festigkeit auf eine Eindringtiefe von 58µm.

Tabelle 6.21: Variation des K-Wertes, Eindringtiefe mit 10mN Kraft

K=1,1	60 µm
K=1,1 + Disperal	52 µm
K=1,2	56 µm
K=1,2 + Disperal	55 µm
K=1,3	52 µm
K=1,3 + Disperal	58 µm

Tabelle 6.22: Variation des K-Wertes, Taber-Araser, 1000 Zyklen, CS17, 2x500g

K=1,1	12,5 mg
K=1,1+Disperal	14,7 mg
K=1,2	15,6 mg
K=1,2+Disperal	16,6 mg
K=1,3	18,4 mg
K=1,3+Disperal	17,4 mg

Im Taber-Abraser-Test wird der Abrieb mit steigendem Isocyanatgehalt allgemein größer. Der Zusatz von Disperal scheint die Schicht weniger abriebfest zu machen, je höher das Verhältnis von Isocyanant zu Hydroxylgruppen ist. Für die weiteren

Versuche wurde deshalb mit einer leichten Erhöhung des Isocyanatgehaltes von 1,1 gearbeitet.

6.5.4 Zugabe von Additiven

Für den Erhalt einer glatten Oberfläche ist es bei den Pulverlackkompositen anders als bei lösesmittelhaltigen Lacken unumgänglich, mit Additiven zu arbeiten. Zur Verbesserung des Verlaufes beim Aufschmelzen, insbesondere bei höherem Feststoffgehalt, wurde deshalb ein Polacrylsäurederivat verwendet. Modaflow III (Abbildung 6.21) von Cytec ist ein Polyacrylsäureester auf einem Kieselsäureträger. Es reduziert die Oberflächenspannung des Filmbildners und sorgt so für einen glatten Verlauf der Oberfläche und verhindert Kraterbildung. Als zweites Additiv wurde Benzoin (Abbildung 6.21) zugegeben. Benzoin entlüftet den Lackfilm und fördert den Gasaustritt aus der Oberfläche, so dass Nadelstiche weitgehend verhindert werden [4]. Die Konzentration der Additive wurde mit jeweils 0,5 Gewichtsprozent so niedrig wie nötig gewählt. Tabelle 6.23 zeigt die Zusammensetzung des Kompositlackes mit den unmodifizierten Böhmit-Teilchen Disperal HP8 bei einem Lackanteil von 5 Gew%. Diese Böhmitpartikel von Sasol wurden in die Untersuchung mit einbezogen, da die Größe der Primärpartikel mit angegebenen 8 nm noch kleiner ist als die Partikelgröße von Disperal HP14. Hier wurde dann auch der Vergleich mit einer Matrix mit Additiven gemacht. Der K-wert, also das Verhältnis von Isocyanat zu Polyol-OH wurde auf 1,1 gehalten.

Tabelle 6.23: Zusammensetzung des Lackes mit Additiven am Beispiel von 5% Disperal HP8

	Einwaage [g]
Crylcoat 2839	455,1
Crelan EF 403	138,9
Modaflow III	3,0
Benzoin	3,0
Disperal HP8	31,5

Da der Pulverlack ohne Additive nicht direkt mit dem Komposit des Disperal HP8 vergleichbar ist, wurde nochmals eine Polymermatrix mit Additiven synthetisiert und die Aushärtekurve von 50-200°C aufgezeichnet (siehe Abbildung 6.36). Die Lage des Gelpunktes hat sich beim Komposit im Vergleich zur reinen Pulvermatrix nicht verändert. Es fällt jedoch auf, dass der Verlauf des Verlustfaktors des Komposites, insbesondere in der Nähe des Gelpunktes, nicht so stark von dem der Matrix abweicht wie ohne Additive (vgl. Abbildung 6.28).

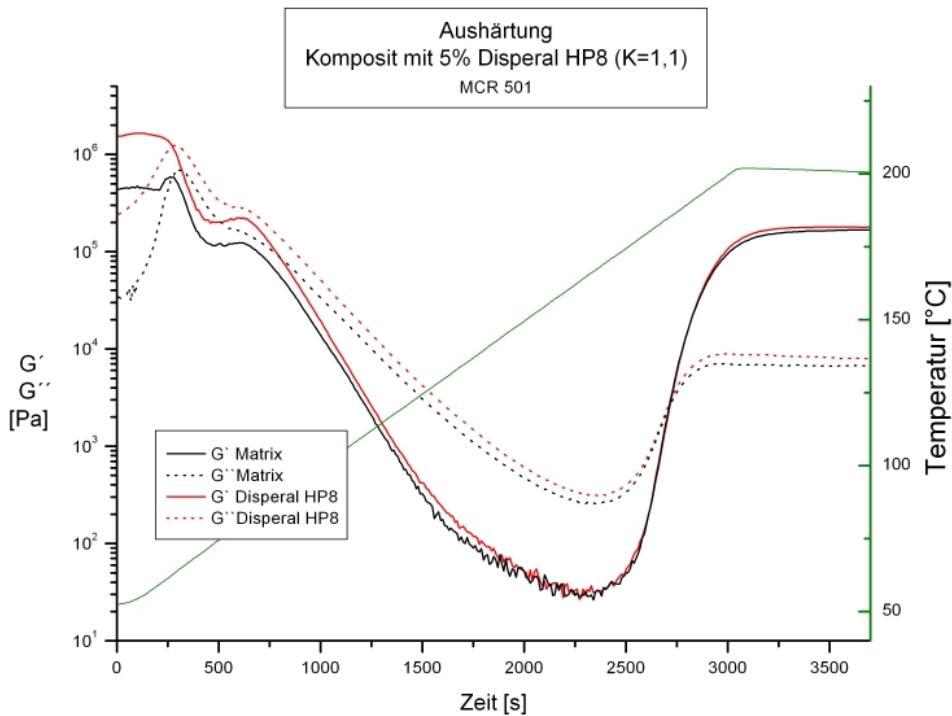


Abbildung 6.36: Aushärtekurve des Komposites mit 5% Disperal HP8 (rot), Verlauf des Speichermodules G' (durchgezogene Linien) und des Verlustmodules G'' (durchbrochene Linie) und Vergleich mit ungefüllter Pulverlackmatrix (schwarze Kurven). Der Temperaturverlauf ist grün dargestellt.

Der Kompositpulverlack wird mit dem Zusatz von 5% Disperal HP8 etwas härter, ändert sich aber nicht wesentlich (Tabelle 6.24). Die Mikrohärtigkeit nimmt etwas zu. Im Microscratch hingegen (Tabelle 6.25) nimmt die Eindringtiefe des Indentors bei 10 mN etwas zu, was eher auf eine geringere Festigkeit des Lackes hindeutet.

Tabelle 6.24: Mikrohärtigkeit Komposit 5% Disperal HP8

	Mikrohärtigkeit	
Matrix	144,7	[N/mm ²]
5% Disperal HP8	150,2	[N/mm ²]

Tabelle 6.25: Microscratch 5% Disperal HP8, Eindringtiefe mit 10mN Kraft

Matrix	64 μm
5% Disperal HP8	69 μm

Die Zugabe von 5 % Disperal HP8 führt zu keiner eindeutigen Tendenz. Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass die Matrix durch den Böhmit nicht wesentlich verschlechtert oder verbessert wird. Allerdings tritt bei der mehrfach wiederholten Extrusion keine merkliche Verschlechterung der Matrix auf. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Böhmitpartikel eine Stabilisierung der Bindermatrix gegenüber den hohen Scherkräften erzeugen.

6.6 Komposite mit oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen

Zur Herstellung der nachfolgend beschriebenen Komposite wurden kommerziell erhältliche, modifizierte Böhmit-Teilchen verwendet. Durch die Oberflächenmodifikation könnte eine bessere Dispergierbarkeit erfolgen. Außerdem ist es möglich, dass die Oberflächenmodifikatoren an der Bindung der Partikel in der Matrix teilhaben.

6.6.1 Komposite mit kommerziell erhältlichen oberflächenmodifizierten Böhmiten

Für Komposite mit oberflächenmodifizierten Böhmiten wurden erst die Disperale P3 (Essigsäure) und P2W (Salpetersäure) ausgewählt. Die Dispergierbarkeit beider Modifikationen ist in Wasser gut möglich und leicht durchzuführen. Zur Herstellung eines Komposites wurden jeweils 5% des entsprechenden Disperals wie oben beschrieben in die Grundstoffe eingearbeitet. Anschließend wurde das Material gemahlen und elektrostatisch gesprüht. Bild 6.37 zeigt den Verlauf der Aushärtung anhand der Speicher- und Verlustmodule der beiden 5%igen Komposite im Vergleich zur Matrix, aufgezeichnet mit dem Rheometer MCR 501 von Anton Paar.

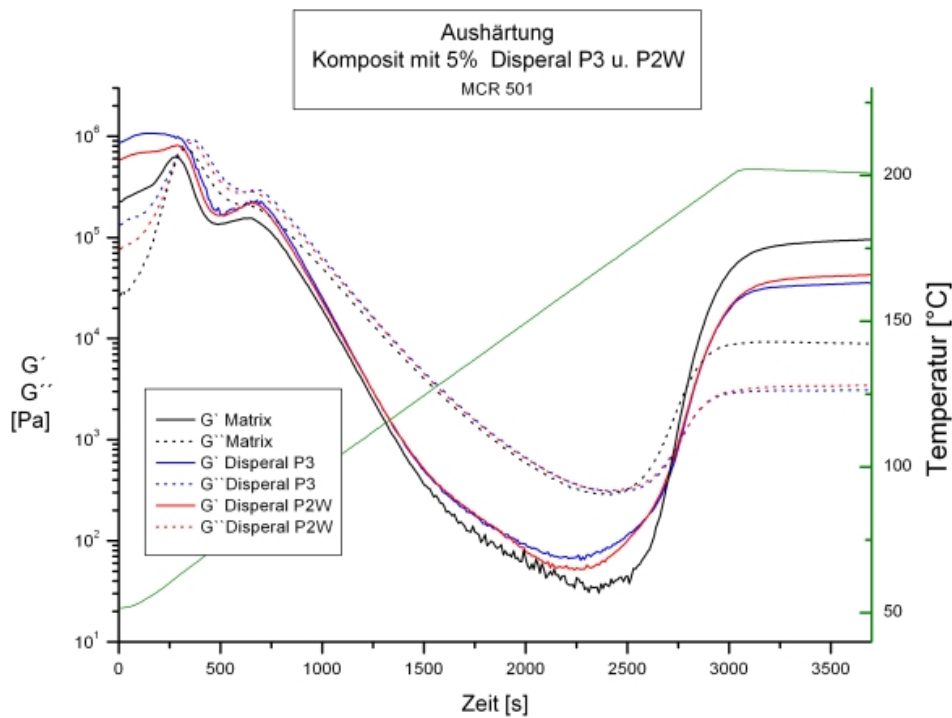


Abbildung 6.37: Aushärtekurven 5% Disperal P2W und Disperal P3 Komposit, Verlauf von Speichermodul G' (durchgehende Linien) und Verlustmoduln G'' (gestrichelte Linien) in Pa bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min im Vergleich zur Matrix ohne Disperale

Die Kurven der Komposite verlaufen im Vergleich zur ungefüllten Matrix weitgehend parallel. Auch hier fällt auf, dass die Aushärtung, wie an dem Verlauf der Gelbildung sichtbar wird, weitestgehend unbeeinflusst vom Feststoff verläuft. Der Gelpunkt ist mehr oder weniger konstant. Lediglich die beiden Speichermodule der Verbundlacke verlaufen etwas höher. Die Schmelze scheint also nicht so flüssig zu werden wie bei dem ungefüllten Lack. Da hier aber kein Additiv verwendet wurde, ist dies nicht weiter verwunderlich. Der Abrieb durch den Taber-Test (Tabelle 6.29) ist durch den Zusatz der Disperale auch nicht merklich verändert. Die erhaltenen Schwankungen sind durchaus im Bereich der Methodengenauigkeit.

Tabelle 6.26: Taber-Abraser-Test, Komposite mit 5% Böhmit, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen

	Abrieb [mg]
Matrix	20,1
Disperal P3	19,3
Disperal P2W	20,4

Bei den Disperalen OS1 und OS2 handelt es sich, wie bereits erwähnt (siehe Abbildung 6.7), um Böhmit mit Tensiden an der Oberfläche. Sie wurden entwickelt um die Dispersionseigenschaften der Böhmit in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen. In transparenten Epoxy-Lacken wurden sie schon erfolgreich zur Versteifung der Matrix angewendet [95, 96]. In Abänderung des Herstellungsverfahrens wurden die Disperale bei diesen Verbundlacken zuerst einmal in die Harzkomponente Crylcoat (CC) 2839 einextrudiert.

Dazu wurde eine äquivalente Menge CC2839 mit einer Zugabe z.B. Disperal OS2 im Blender zusammen gemahlen und das erhaltene Pulver anschließend über die Zwangseinspeisung in den Extruder überführt. Die Extruderparameter wurden beibehalten (Abbildung 6.14). CC 2839 wurde in diesem Schritt auch als Spülpolymer für den Extruder verwendet. Vor der Einspeisung des Gemisches wurde der Extruder möglichst leergefahren und anschließend ohne Geschwindigkeitsunterbrechung die Zwangseinspeisung angefahren. Bei sichtbar erkennbarem Anteil an Böhmit im Extrudat (leichte Eintrübung) wurde dieses in einer Stahlwanne gesammelt. Nachdem das Vorgemisch aus Disperal OS2 und CC2839 vollständig in den Extruder eingebracht war, wurde bis zum Stillstand des Massenaustrittes gewartet und anschließend nochmals mit CC2839 als Spülpolymer nachextrudiert, bis augenscheinlich alles Disperal OS2 aus dem Extruder ausgetreten war.

Das extrudierte CC2839 mit dem darin enthaltenen Disperal OS2 wurde anschließend gewogen. Da die Menge des zugesetzten Disperal OS2 bekannt war, konnte die benötigte Menge an Crelan EF403 und der Additive berechnet und zugegeben werden.

Zur Weiterverarbeitung wurde das Extrudat grob von Hand gebrochen und gewogen. Mit der Annahme, dass das gesamte zugesetzte Disperal OS2 sich in dem extrudierten Polymer befindet, konnten die Massen von Crelan EF 403 und der Additive berechnet und zugefügt werden. Anschließend wurden die Bestandteile von Hand gemischt und im Blender gemahlen.

Dieses Pulvergemisch wurde dann in gleicher Weise extrudiert, diesmal allerdings mit der ungefüllten Lackroh Mischung aus Crelan EF403 und CC2839 als Spülpolymer. Aus der Menge der letztendlich erhaltenen Menge an Kompositlack konnte der prozentuale Gehalt an Disperal OS2 abschließend berechnet werden (Tabelle 6.27). Da das Spülpolymer identisch mit der Matrix ist, kann am Ende der Extrusion noch Spülpolymer

bis zur gewünschten Konzentration zugegeben werden.

Tabelle 6.27: Tabelle zur Verdeutlichung des Ablaufes der zweifachen Extrusion. Alle Angaben in g, die Additive sind hier vernachlässigt

	Gesamtpolymer	CC 2839	EF 403	Disperal OS2
in 1. Extrusion eingesetzt:	446	446		35
nach 1. Extrusion erhalten:		489		35
in 2. Extrusion eingesetzt:	638,1	489	149,1	35
nach 2. Extrusion erhalten:	695			35

Als letzter Schritt des Herstellungsprozesses wurde der Pulverlack schließlich in der Gegenstrahlmühle gemahlen. Die Mahlung egalisiert die im Extrudat vorhandenen Konzentrationschwankungen. Der fertig Pulverlack wurde auf Stahlbleche mittels Coronapistole elektrostatisch appliziert.

Wie auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 6.38 erkennbar ist, sind nach einmaliger Extrusion noch große Agglomerate bis über 100 nm Größe vorhanden. Durch ein vorausgehende Extrusion des Disperal OS2 in das Polyesterpolyol CC2839 konnte eine bessere Dispergierung und Aufspaltung bis auf Primärpartikelgröße von unter 20 nm erreicht werden, wie in Abbildung 6.39 deutlich zu erkennen ist. Durch die bessere Dispergierung ist infolge der intensiveren Einbettung der Partikel zu erwarten, dass die mechanischen Eigenschaften der Komposite im Vergleich zur Matrix verändert sind.

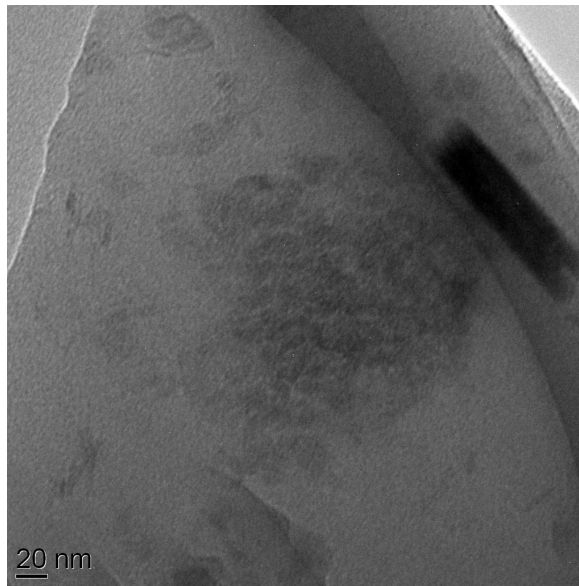


Abbildung 6.38: TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 5% Disperal OS2 in PU-Matrix mit herkömmlichem Herstellungsprozess. Agglomerate bis über 100 nm

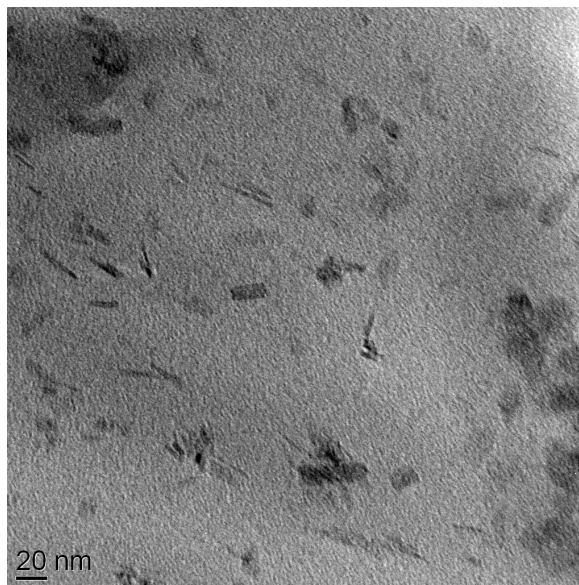


Abbildung 6.39: TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 5% Disperal OS2, mit vorhergehender Extrusion des Disperal OS2 in CC2839-Matrix und anschließender Zweitextrusion mit EF 403 Zugabe. Größtenteils Aufspaltung der Partikel bis unter 20 nm

Auch mit den Kompositen von Disperal OS1 und OS2 wurde die Aushärtungscharakteristik infolge Temperaturerhöhung aufgezeichnet. In Abbildung 6.40 ist die temperaturabhängige Aushärtung im zeitlich Verlauf dargestellt. Der Gelpunkt der Matrix wird zeitlich etwas früher detektiert. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Aushärtung des Verbundmaterialies etwas verzögert ist, da die beiden disperalhaltigen Lacke in etwa den gleichen Gelpunkt besitzen.

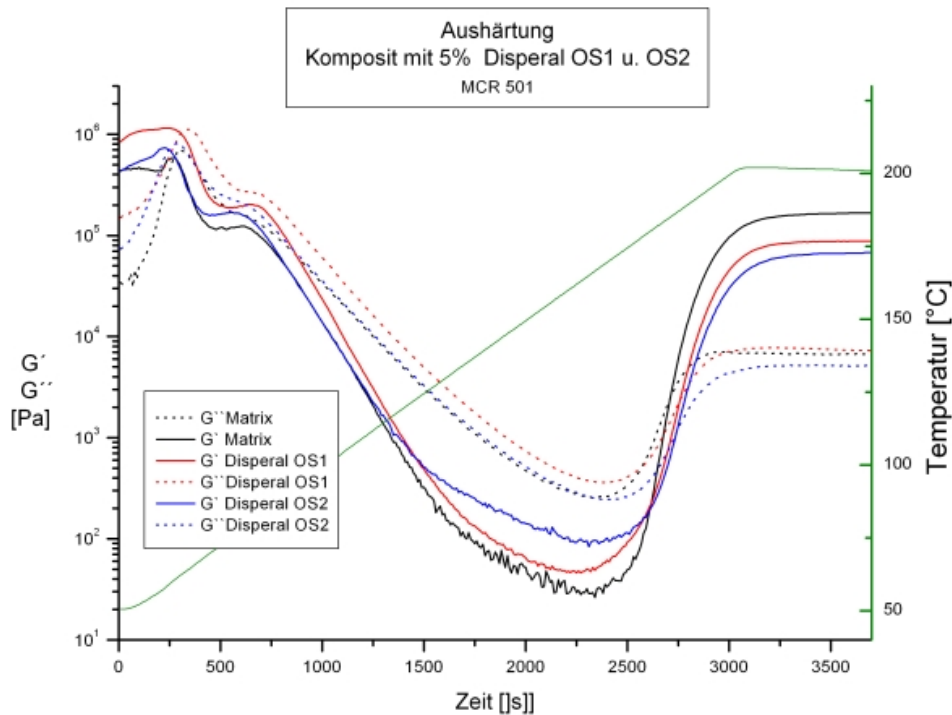


Abbildung 6.40: Aushärtekurven 5% OS1 und OS2 Komposit, Verlauf von Speichermoduln G' (durchgehende Linien) und Verlustmoduln G'' (gestrichelte Linien) in Pa bei Temperaturerhöhung von 50-200°C mit 3K/min im Vergleich zur Matrix ohne Disperale, die Gerade (grün) ist die Temperatur

Betrachtet man E-Modul und Mikrohärte der Komposite im Vergleich zur unbeladenen Matrix (siehe Abbildung 6.41) ist ein Unterschied ersichtlich. Beide Komposite mit den Tensid modifizierten Partikel weisen eine signifikant höhere Härte auf. Auch die E-Module sind etwas größer als bei der reinen Matrix. Dies deutet auf eine Anbindung der Partikel hin.

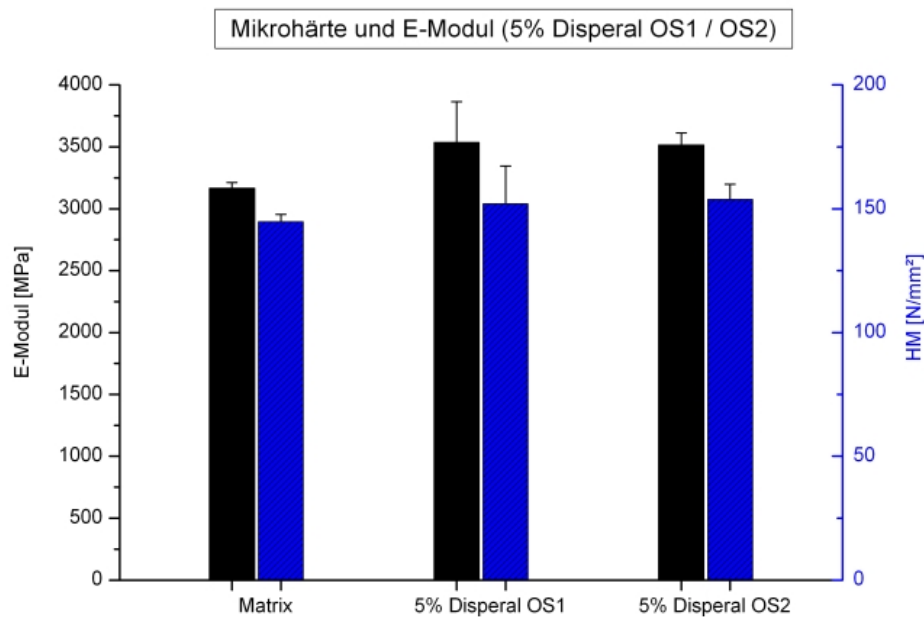


Abbildung 6.41: Disperale OS1 und OS2 in je 5% im Komposit, Vergleich von Mikrohärte (blau) und E-Modul (schwarz), Standardabweichung von sechs Messungen als Fehlerbalken

6.6.2 Komposite mit ICPS-Triazol-modifiziertem Böhmit

Zur Ermittlung der Eigenschaften des mit ICPS-Triazol umgesetzten Disperal HP8, wurden Versuchsreihen mit unterschiedlicher Konzentration an Partikeln und mit verschiedenen Verhältnissen von Harz zu Härter durchgeführt. Hauptaugenmerk war, einen Einfluß der Isocyanatgruppe des Silanes herauszufinden. Alle PU-Komposite wurden mit doppelter Extrusion hergestellt, wobei die erste Extrusion wie oben beschrieben nur mit dem Polyesterpolyol und dem modifizierten Disperal HP8 stattfand. Die weitere Herstellungsweise wurde ebenso wie bei den Kompositen mit Disperal OS1 und Disperal OS2 inklusive Additiven beibehalten und die Konzentration am Ende des Herstellungsprozesses berechnet.

6.6.2.1 Komposite mit Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen des Polyesterpolyoles von $K=1,1$

Für die hier diskutierten Komposite wurde mit einem leichten Überschuss an Isocyanat das bisher gewählte Verhältnis von 1,1 von Isocyanat zu OH-Gruppen in der Matrix

beibehalten. Die Konzentrationen von 0, 5, 10, 15 und 20 Prozent Gehalt an Böhmit-Teilchen mit ICPS-Triazol wurden miteinander verglichen.

In Abbildung 6.42 ist die TEM-Aufnahme (Mikrotomschnitt) des Komposites mit der geringsten Konzentration von 5,4% an modifizierten Partikeln zu sehen. Es sind keine größeren Agglomerate erkennbar, die Partikelgröße geht deutlich unter die beabsichtigten 20 nm und die Verteilung ist weitestgehend homogen.

Die Aushärtekurven der hergestellten Kompositkonzentrationen sind in Abbildung 6.43 im Vergleich zur PU-Matrix wiedergegeben. Es ist erkennbar, dass der Speichermodul mit höherem Massenanteil auch entsprechend höher verläuft, die Polymer-schmelze also viskoser ist. Dies ist aufgrund des höheren Partikelanteiles des Komposites durchaus normal.

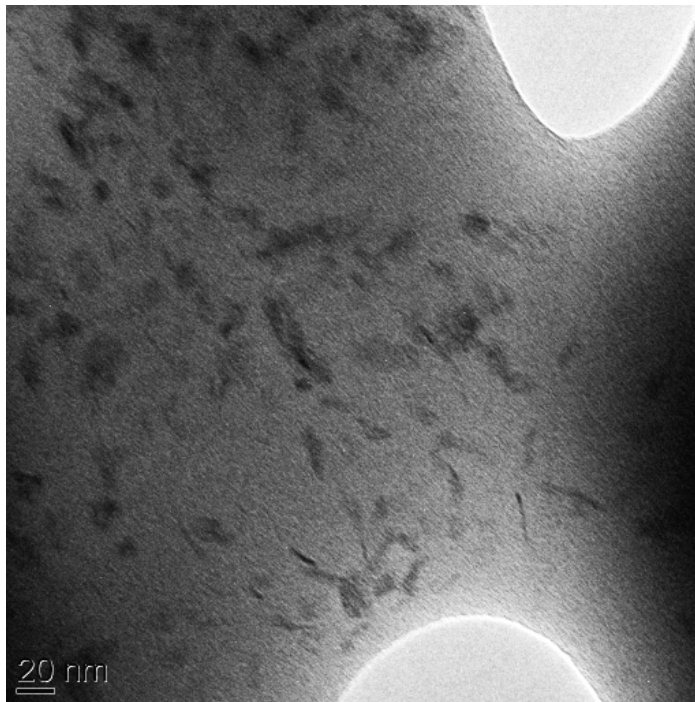


Abbildung 6.42: TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 5,4% Disperal HP8-ICPS-Triazol, größtenteils Aufspaltung der Partikel bis unter 20 nm (die hellen Bögen rechts oben und unten sind Luft einschüsse)

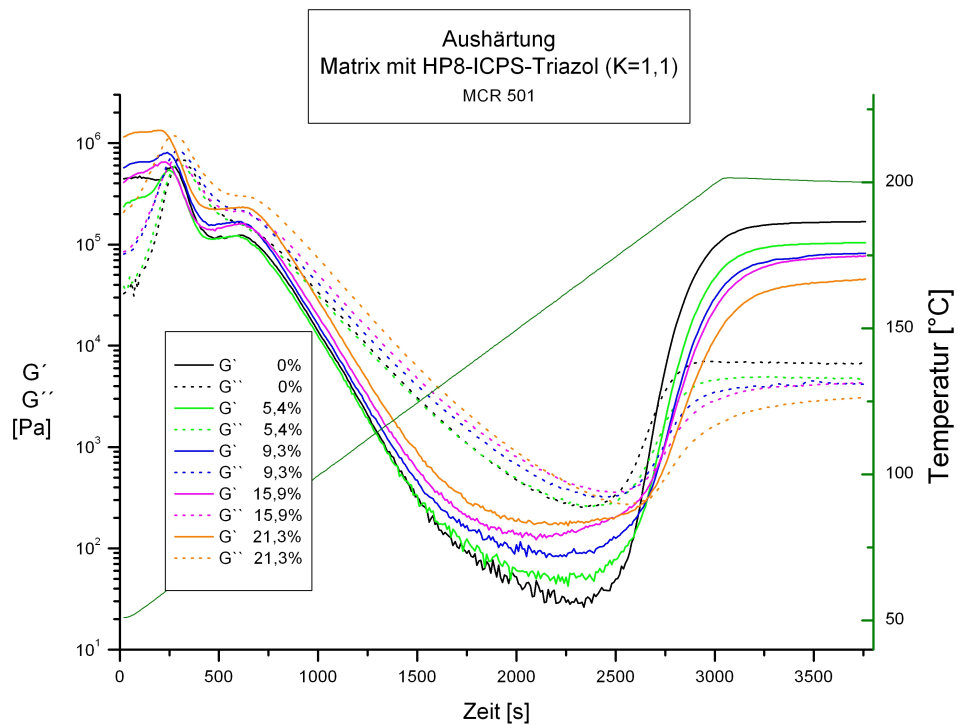


Abbildung 6.43: Aushärtekurven ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 21,3%, $K=1,1$, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)

Betrachtet man die Lage der Gelpunkte (Tabelle 6.28) fällt auf, dass sich die Schmelze mit zunehmendem Füllstoffanteil bis zu ca. 10% immer zögerlicher verfestigt, während mit fast 16% wieder der ursprüngliche Gelpunkt der Matrix erreicht wird. Mit 16% des modifizierten Disperal HP8 wird die Aushärtungstemperatur der Matrix dann deutlich unterschritten und sinkt mit 21% dann noch weiter ab. Dies könnte durchaus auf die zusätzlich zugeführten Isocyanatgruppen des ICPS zurückzuführen sein. Die anfänglich verzögerte Aushärtung wäre dann durch die Vergrößerung der Abstände zwischen den Reaktionspartnern zu erklären. Bei höherem Gehalt an Partikeln nimmt dann auch die Anzahl der Reaktionpartner zu und die Härtingsreaktion läuft schneller ab.

Tabelle 6.28: ICPS-Triazol Komposit: Lage der Gelpunkte im zeitlichen und Temperaturverlauf der Aushärtung bei $K=1,1$

Gehalt ICPS-Triazol	T [°C]	Zeit [s]
0,0%	186,1	2730
5,4%	186,5	2740
9,3%	187,2	2810
15,9%	185,6	2730
21,3%	182,5	2660

Zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften des Komposits wurden DMTA Messungen durchgeführt. Hierzu wurde aus dem Pulverlack eine Folie von ca. 150µm Dicke hergestellt.

Das Pulver wurde elektrostatisch auf einen dünnen (200µm) Aluminiumträger gesprüht und thermisch 20 min bei 200°C im Ofen ausgehärtet. Anschließend wurde die Aluminiumschicht entfernt. Dazu wurde die beschichtete Folie in eine Lösung von 10%iger HCl aufgelöst. Da durch das elektrostatische Auftragen der Pulverschicht auch die Rückseite der Folie teilweise mitbeschichtet wurde, wurde diese gegen Pulverauftrag mit hitzebeständiger Klebefolie geschützt. Nach der Entfernung der Aluminiumschicht war eine freistehende Lackfolie entstanden. Diese wurde dann auf die Maße 5,2mm x 20mm zugeschnitten und in der DMA Q800 von TA Instruments auf Zug vermessen. Die Meßbedingungen waren: Vorlast 0,02N, Force Track 110%, oszillierend mit 1 Hz und einer Amplitude von 8µm, Temperaturprogramm von 20°C-110°C mit einer Rampe von 3K/min.

Die Darstellung des Verlaufes von Speichermodul und Verlustmodul ist in Abbildung 6.44 zu sehen. Alle Gelpunkte befinden sich nahe beinander.

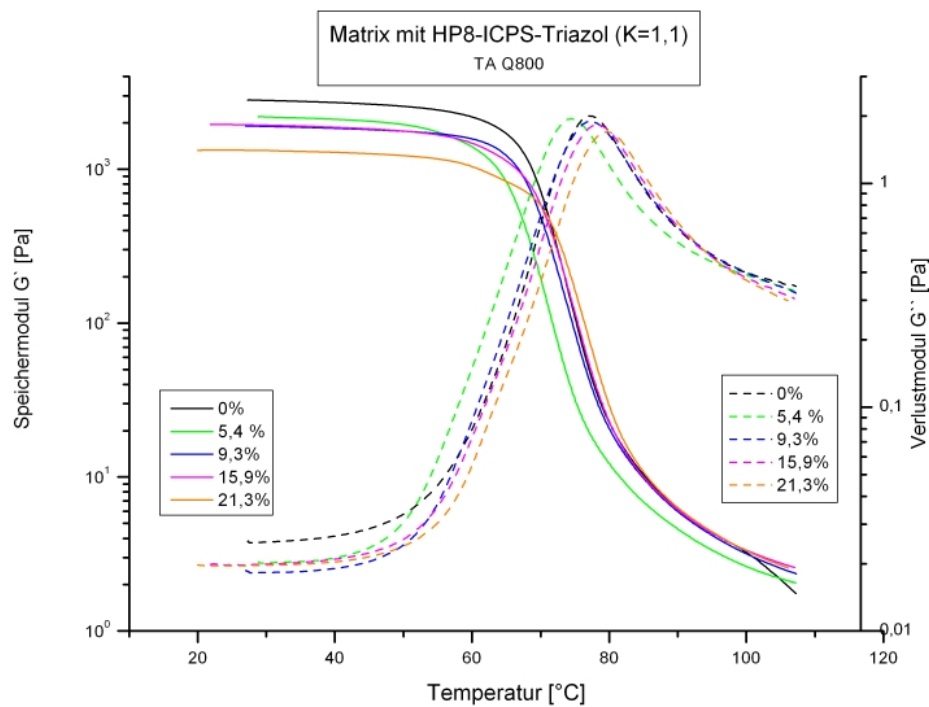


Abbildung 6.44: Speichermodul (durchgehende Linie) und Verlustmodul (gestrichelt) ICPS-Triazol Komposit K=1,1 im Temperaturverlauf

Um zu genaueren Aussagen bezüglich der ICPS-Böhmit-Komposit-Pulverlacke zu gelangen wurde der Verlustfaktor gegen die Temperatur aufgetragen. Der Verlustfaktor ist der Quotient aus dem imaginären Verlustmodul und dem realen Speichermodul. Abbildung 6.45 zeigt eine signifikante Abhängigkeit des Verlustfaktors zum Partikelgehalt. Mit steigender Partikelkonzentration verlagert sich der Hochpunkt der Kurve nach höherer Temperatur, insbesondere bei 15,9 % und 21,3 % Partikel. Der Hochpunkt ist identisch mit der Glasübergangstemperatur des Komposits [97]. Verschiebt sich die Glasübergangstemperatur nach höherer Temperatur ist höchstwahrscheinlich eine Anbindung der Partikel vorhanden. Ebenfalls für eine Anbindung spricht die Tatsache, dass der Verlustfaktor geringer wird. Dies bedeutet, dass sich der viskoelastische Anteil des Komposits verringert, das Material im Vergleich zur reinen Bindermatrix mehr Festigkeit erreicht [98].

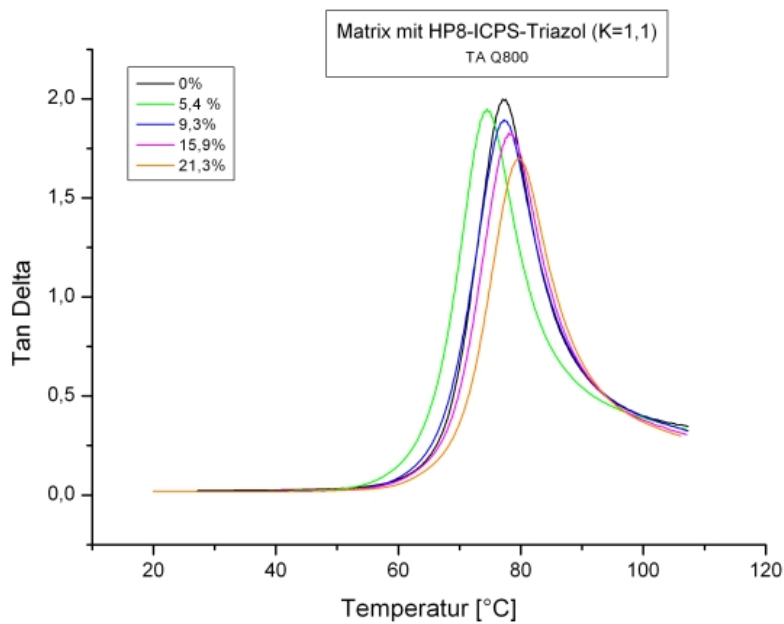


Abbildung 6.45: Tan Delta ICPS-Triazol-Komposit K=1,1

Zur weiteren Charakterisierung der Eigenschaften der Komposite wurden Schichten auf Edelstahlplatten gesprüht und ausgehärtet. Die so erhaltenen Beschichtungen hatten eine Schichtdicke von 100-120µm und wurden zur Ermittlung der Abrasionsbeständigkeit mittels Taber-Abraser-Test verwendet. Die Abrasionsbeständigkeit wurde mit steigendem Füllstoffgehalt nicht eindeutig besser (siehe Tabelle 6.29), aber es wurde auch kein Effekt Richtung abnehmender Stabilität registriert.

Tabelle 6.29: Taber-Abraser-Test, Komposite mit Disperal HP8 ICPS-Triazol, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen

Gehalt an HP8 ICPS-Triazol	Abrieb [mg]
0,0%	19,7
5,4%	18,6
9,3%	19,2
15,9%	18,2
21,3%	19,7

Überprüft man hingegen die Eindringtiefe des Indentors beim Mikroscratchtest mit

10mN Kraft (Tabelle 6.30) fällt auf, dass die anfängliche Ritztiefe von 66µm bei der reinen Matrix mit geringer Partikelbeladung gleichbleibt bzw. sogar etwas abnimmt. Mit höherem Partikelanteil nimmt die Tiefe des Ritzes zu, das Kompositmaterial wird also weicher. Die Ursache könnte sein, dass mit größerem Partikelanteil die Belastungsgrenze entweder überschritten wurde oder die durch den Oberflächenmodifikator zusätzlichen Isocyanatgruppen mit dem bereits gebildeten Polyurethan zu Allophanat weiterreagiert (Abbildung 6.46) und dieses weniger fest ist.

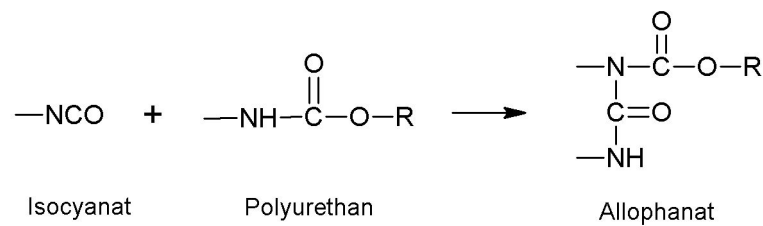


Abbildung 6.46: Reaktion von Polyurethan mit Isocyanat zu Allophanat

Tabelle 6.30: Microscratch K=1,1, Indentor-Eindringtiefe mit 10mN Kraft

Partikelgehalt	Eindringtiefe
0,0%	66 µm
5,4%	60 µm
9,3%	60 µm
15,9%	83 µm
21,3%	86 µm

6.6.2.2 Komposite mit Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen des Polyesterpolyoles von K=0,9

Um eine stattfindende Reaktion der ICPS-Triazol modifizierten Disperal HP8-Partikel mit den OH-Gruppen des Polyesterpolyoles leichter zu erkennen, wurde der Gehalt an Uretidion verringert und eine Versuchsreihe mit einem K-Verhältnis von 0,9 durchgeführt. Infolge des geringeren Anteils an Isocyanat aus dem Uretidion sollte eine mögliche Polyurethanreaktion mit dem ICPS bei Abspaltung des Triazoles unter Umständen besser erkennbar sein. Der Gehalt an modifizierten Böhmit-Teilchen wurde in drei Schritten zwischen 0% und 11,4% variiert.

Der Pulverlack wurde wie oben beschrieben hergestellt und anschließend in der Gegenstrahlmühle auf die Korngröße $d(0,9) = 70\mu\text{m}$ zerkleinert. Dies bedeutet, dass

6.6 Komposite mit oberflächenmodifizierten Böhmit-Teilchen

90% der Partikel kleiner als 70 μm sind. Zur Bestimmung der Mahlqualität wurde das fertige Pulver einer Korngrößenanalyse mittels Laserbeugung in einem Malvern Mastersizer, mit angeschlossener Scirocco-Einheit zur Dispersion in Luft, unterzogen. Die Partikelmesskurve für die reine Matrix ist in Abbildung 6.47 erkennbar, und die gleiche Messung wurde für das Komposit wiederholt und ist in Abbildung 6.48 dargestellt. Bei gleichen Mahlbedingungen sieht man, dass sich die Korngrößenverteilung durch das Einbringen des modifizierten Disperal HP8 nicht wesentlich verändert. Im ersten Fall sind die Partikelgrößen 10% kleiner als 43 μm und 90% kleiner als 81 μm . Beim Komposit ist der Mahlerfolg 10% kleiner als 33 μm und 90% kleiner als 70 μm . Die Fraktionen sind also weitestgehend identisch und unterscheiden sich nur um durchschnittlich 10 μm in der Korngröße. Dies ist ein durchaus akzeptables Ergebnis, wenn man bedenkt, dass es sich jeweils um eine diskontinuierliche Mahlung mit sprödem Material handelt.

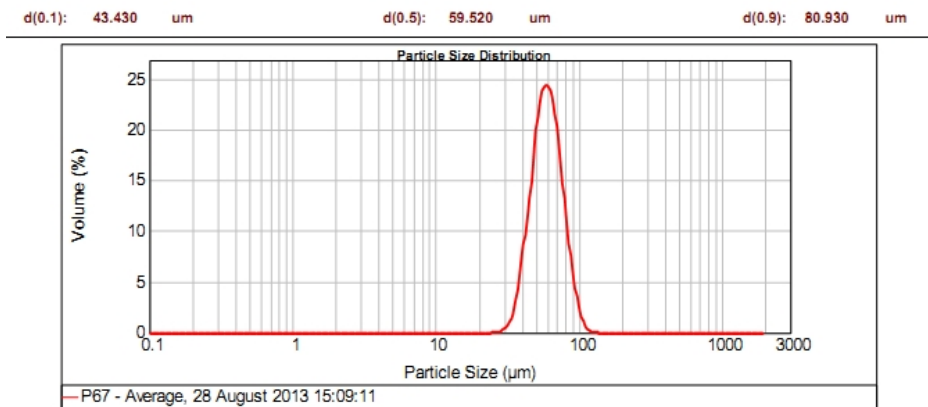


Abbildung 6.47: Korngrößenverteilung Pulverlack-Matrix, $K=0,9$, $d(0,1)$ 43 μm und $d(0,9)$ 81 μm

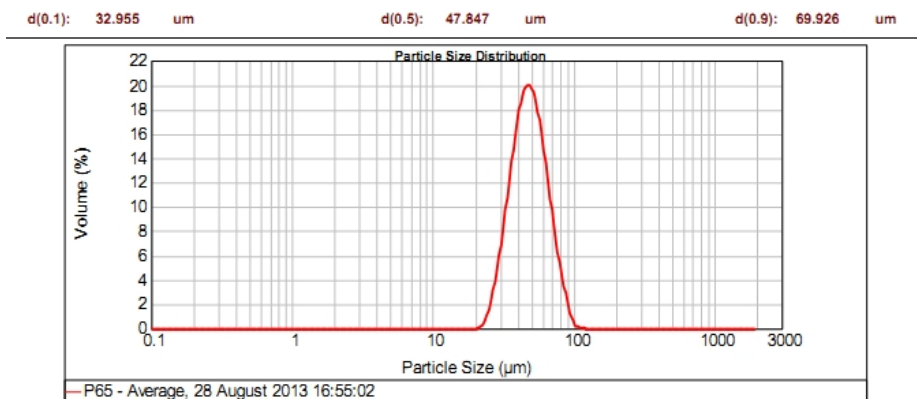


Abbildung 6.48: Korngrößenverteilung Pulverlack-Komposit (11,4% Disperal HP8-ICPS-Triazol) $K=0,9$, $d(0,1)$ 33 μm und $d(0,9)$ 70 μm

Nach der Aushärtung wurde auch hier ein Block hergestellt und eine TEM-Aufnahme des Mikrotomschnittes gemacht. Wie man in Abbildung 6.49 deutlich erkennen kann, sind kaum Agglomerate in der Größenordnung über 20 nm vorhanden. Auch diese Dispergierung ist annähernd bis zu den Primärteilchen erfolgt.

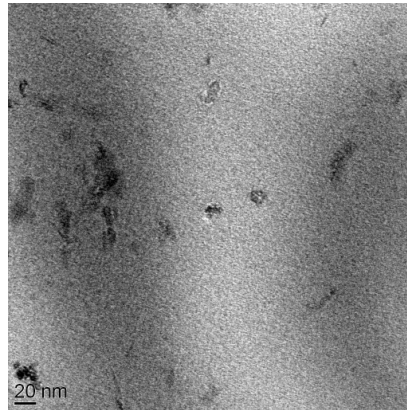


Abbildung 6.49: TEM-Aufnahme eines Mikrotomschnittes des ausgehärteten Lackes mit 4,6% Disperal HP8-ICPS-Triazol, größtenteils Aufspaltung der Partikel bis unter 20 nm

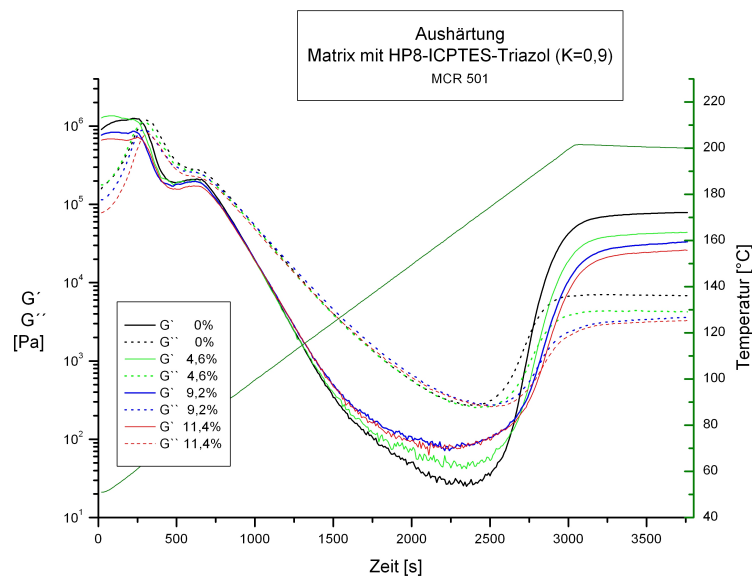


Abbildung 6.50: Aushärtekurven HP8-ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 11,4%, K=0,9, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)

In der thermischen Schmelz- und Aushärtekurve (Abbildung 6.50) ist vor allem der Bereich um den Gelpunkt interessant (Abbildung 6.52). Der Gelpunkt wandert zu höheren Temperaturen hin, je höher der Anteil an Partikeln in der Matrix ist. Dies könnte ein Indiz sein, dass der Modifikator an der Partikeloberfläche in die Reaktion mit einbezogen wird. Da das Isocyanat erst nach Abspaltung des Triazols zur Verfügung steht und diese Reaktion eventuell langsamer verläuft als die Ringöffnung des Uretidions, könnten durch die erhöhte Partikelkonzentration am Anfang weniger Reaktionspartner zur Verfügung stehen (Abbildung 6.51).

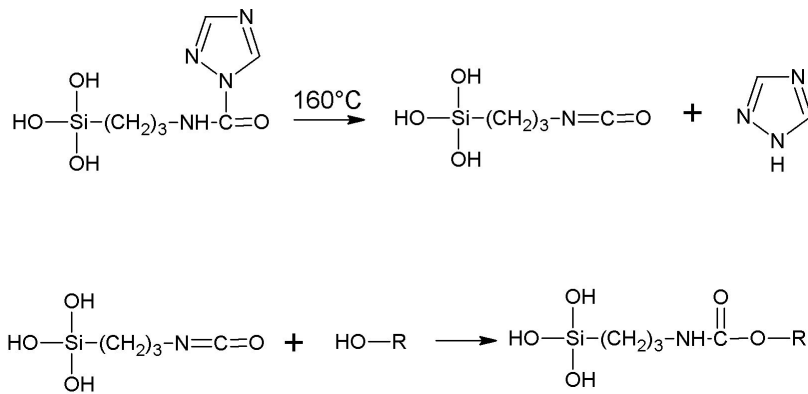


Abbildung 6.51: Abspaltungsreaktion des Triazols bei 160°C zum ICPS)

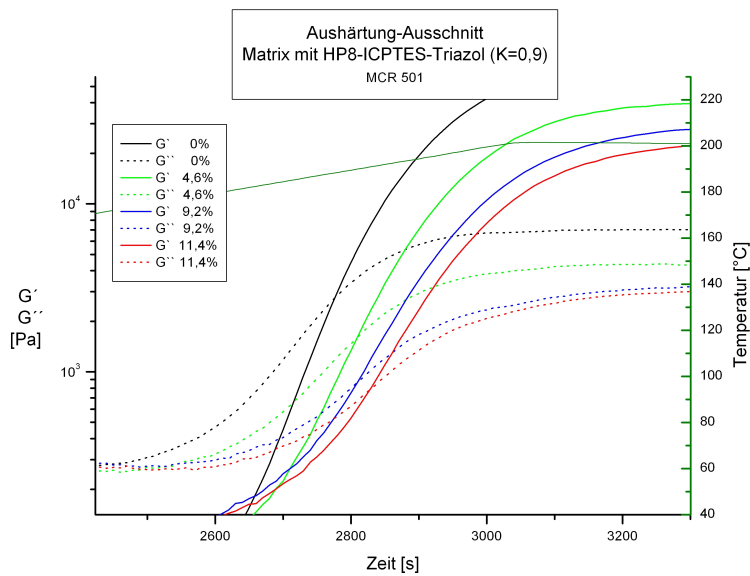


Abbildung 6.52: Ausschnitt Aushärtekurve HP8-ICPS-Triazol Komposit K=0,9, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)

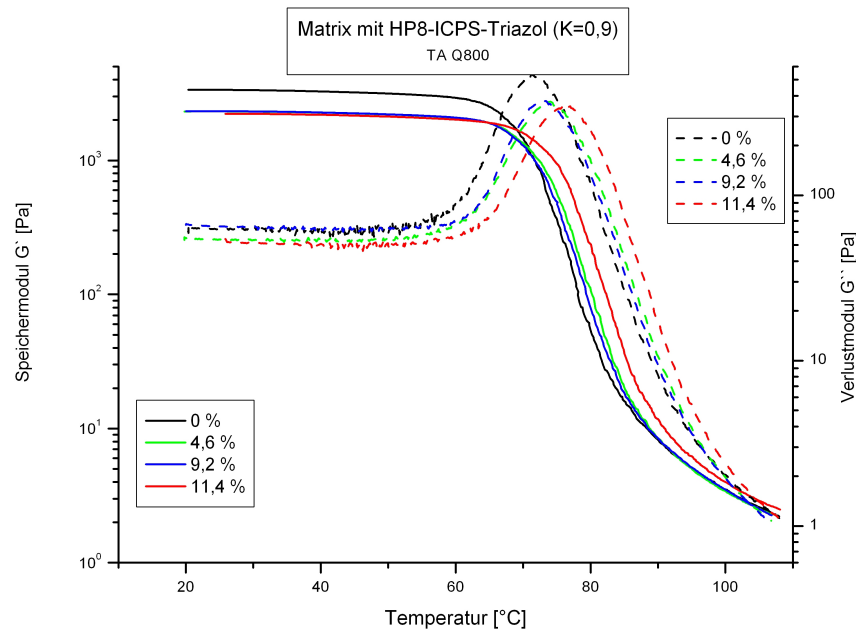


Abbildung 6.53: Speichermodul (durchgehend) und Verlustmodul (gestrichelt) des HP8-ICPS-Triazol Komposits, $K=0,9$

Zur Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften wurden auch mit diesen Proben Aluminiumbleche beschichtet. Die durch Auflösung der Aluminiumschicht mit Salzsäure erhaltenen Lackfolien wurden mittels Dynamisch Mechanischer Thermoanalyse (DMTA) vermessen und charakterisiert. Eine Auflösung des komplexen Schubmoduls in Speichermodul und Verlustmodul ist temperaturabhängig in Abbildung 6.53 zu sehen. Mit steigendem Partikelgehalt wird der Verlustmodul geringer. Betrachtet man den Verlustfaktor (Abbildung 6.54), verschiebt sich der Glasübergangspunkt (Hochpunkt der Kurve) nach höherer Temperatur je konzentrierter das Komposit ist. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die Partikel mit der Matrix eine festere Verbindung eingehen. Unterstützt wird dies dadurch, dass der Hochpunkt des Verlustfaktors in der Höhe abnimmt und somit die viskoelastischen Eigenschaften abnehmen.

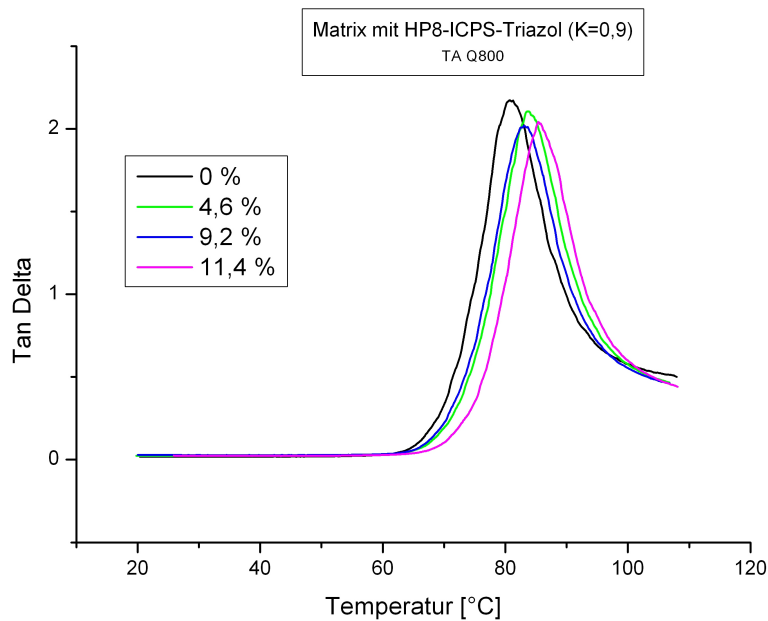


Abbildung 6.54: Tan Delta ICPS-Triazol-Komposit in Abhängigkeit von der Temperatur, K=0,9

Die auf eine Edelstahlplatte aufbrachte Pulverschicht hatte eine Schichtdicke von 150-170µm und wurde im Taber-Abrader-Test auf Abrasionsbeständigkeit untersucht. Im Vergleich zur Matrix ohne Partikel ist durch die Zugabe des oberflächenmodifizierten Disperal HP8 kein wesentlicher Festigkeitsgewinn erkennbar (Tabelle 6.31). Die Konzentration über 10% führt auch hier zu einer Abnahme der Festigkeit und höherem Verschleiß. Die gleiche Tendenz ist auch im Mikroscratchversuch zu beobachten (Tabelle 6.32). Bei einer Kraft von 10mN bleibt die Ritztiefe bei Erhöhung der Partikelkonzentration zunächst konstant, um sich dann bei über 10% zu verschlechtern. Abschließend lässt sich also sagen, dass auch die Reduktion des Isocyanat-Hydroxylverhältnisses hier zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt hat.

Tabelle 6.31: Taber-Abraser-Test, Komposite mit Disperal HP8 ICPS-Triazol, Rollen CS17, 2x500g, 1000 Zyklen

Gehalt an	
HP8 ICPS-Triazol	Abrieb [mg]
0,0%	21,7
4,6%	21,5
9,2%	20,6
11,4%	25,7

Tabelle 6.32: Microscratch K=0,9, Eindringtiefe mit 10mN Kraft

Gehalt an	
HP8 ICPS-Triazol	Eindringtiefe
0,0%	67 μm
4,6%	66 μm
9,2%	67 μm
11,4%	71 μm

6.6.2.3 Komposite mit Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen des Polyesterpolyoles von K=0,5

Da bei einem Verhältnis von Isocyanat zu Hydroxylgruppen von 0,9 nicht eindeutig eine Reaktion zu dem modifizierten Disperal HP8 auszumachen war, wurde der Anteil an Uretdion nochmals reduziert, so dass die Matrix nur noch die Hälfte der zur Aushärtung benötigten Isocyanantgruppen zur Verfügung stellt. Der Gehalt an ICPS-mofizierten Partikeln wurde von 0% in drei Stufen auf 11.4% erhöht.

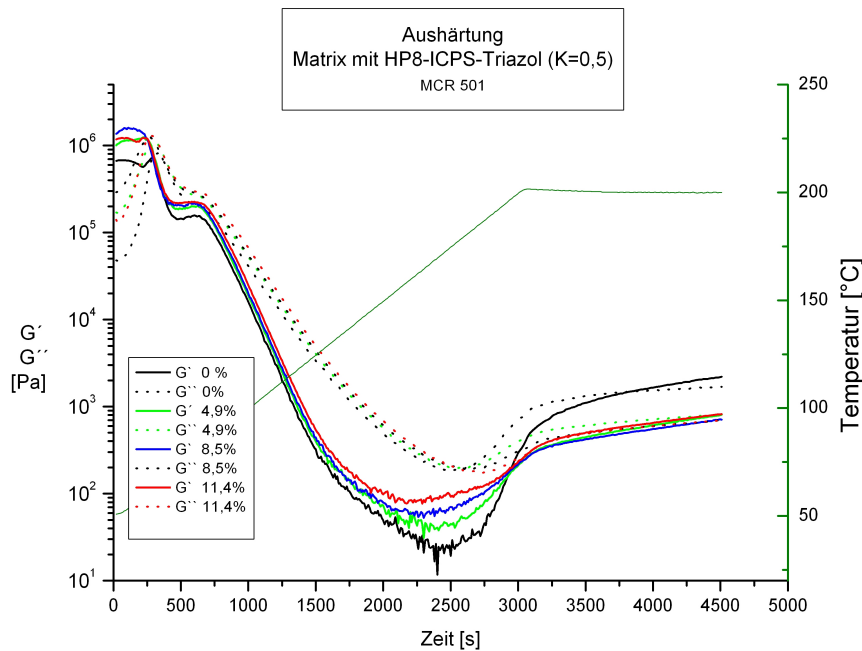


Abbildung 6.55: Aushärtekurven HP8-ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 11,4%, $K=0,5$, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien)

Die Aushärtekurve wurde mit einer längeren Haltezeit bei 200°C aufgenommen. Während bei den vorangegangenen Mischungen 12,5 min bei 200°C ausreichten, mußte die Haltezeit bei den Mischungen mit $K=0,5$ verdoppelt werden, damit die Aushärtung vollständig war. Auch die Haltezeit im Ofen zur Aushärtung der Substratschichten auf Edelstahl wurde auf 30 min erhöht.

Wie in Abbildung 6.56 ersichtlich ist, läuft die Härtingsreaktion viel langsamer ab und auch die Gelpunkte sind nicht mehr exakt definiert, sondern befinden sich durch den flachen Verlauf von Speicher- und Verlustmodul in einem größeren Zeitfenster. Eine nähere Betrachtung des Kurvenverlaufes um die Gelpunkte (Abbildung 6.56) zeigt, dass die Aushärtung mit steigender Partikelkonzentration erst langsamer verläuft, während in der höchsten Konzentration eine Beschleunigung der Aushärtung sichtbar wird. Hier taucht auch wieder ein Anzeichen dafür auf, dass die Zugabe der Partikel zu einer Reaktion mit der Matrix führt, wenn auch, wie an dem immer noch ansteigenden Verlauf der Module erkennbar ist, die Reaktion eventuell noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

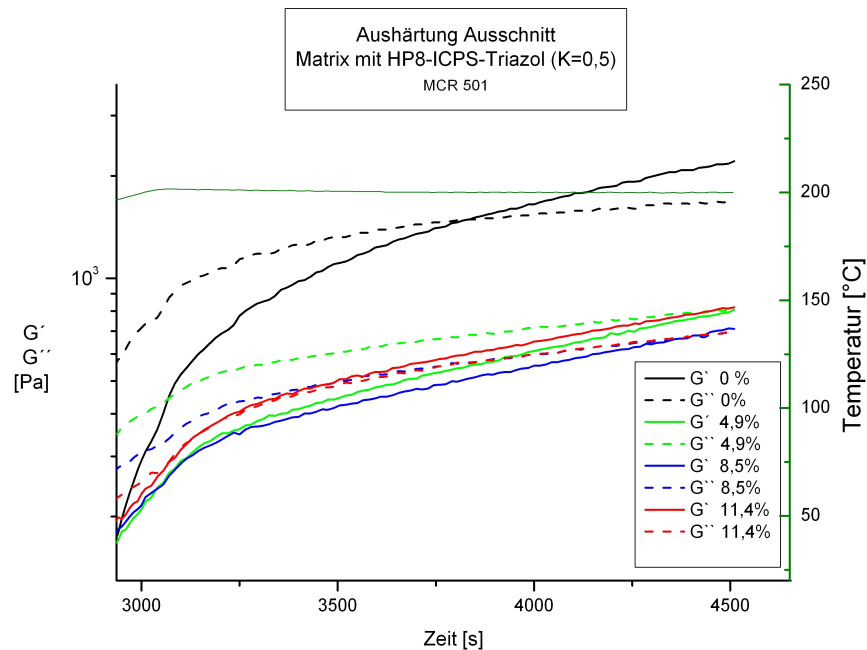


Abbildung 6.56: Aushärtekurven HP8-ICPS-Triazol-Komposit in den Konzentrationen von 0 bis 11,4%, $K=0,5$, Verlauf des Speichermoduls G' (durchgezogene Linie) und des Verlustmoduls G'' (gestrichelte Linien), Ausschnitt an den Gelpunkten

Die Vermessung via DMTA führte bei diesen Kompositen zu keinem befriedigenden Ergebnis, da die Lackfolien sehr brüchig waren und während der Messung gerissen sind. Um trotzdem annähernd vergleichbare Ergebnisse zu bekommen, wurde an die Aushärtungsmessung im Rheometer noch eine Oszillationsmessung mit ähnlichen Bedingungen wie bei der DMTA angehängt. Die Frequenz wurde auf 1Hz gesetzt und die Probe mit 3K/min von 20 auf 110°C erwärmt. Der Verlauf des aus Speicher- und Verlustmodul resultierenden Verlustfaktors ist in Abbildung 6.57 zu sehen. Der Glasübergangspunkt (Hochpunkt der Kurve) ist flacher ausgebildet da die Aushärtung langsamer verläuft als mit höherem Verhältnis von Harz zu Quervernetzer. Hier sieht es eher aus, als ob das Kompositmaterial mit höherem Füllstoffgehalt weniger stabil wird, da sich der Glasübergangspunkt nach tieferer Temperatur verlagert.

Ein weiteres Indiz ist, dass sich der Hochpunkt des Verlustfaktors $\tan \Delta$ mit steigendem Partikelgehalt nach höheren Werten hin verlagert, was auch auf eine geringere Steifigkeit des Materials hindeutet.

Da hier das Verhältnis von Isocyanat zu OH-Gruppen sehr niedrig ist, kommt es anscheinend nicht mehr zu einer vollständigen Aushärtung der Matrix, wie an den ansteigenden Kurven zu erkennen ist.

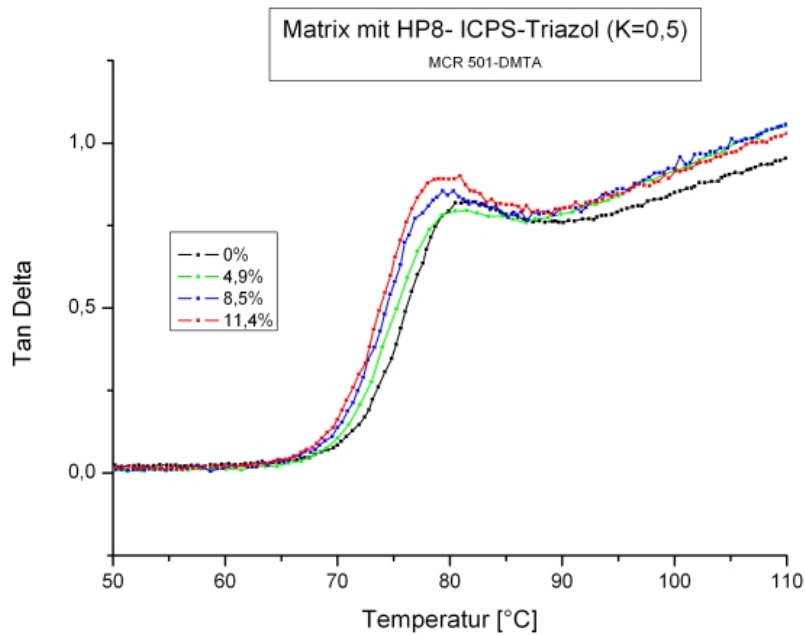


Abbildung 6.57: Tan Delta der Rheometermessung HP8-ICPS-Triazol-Komposit, K=0,5, Oszillationsmessung mit 1 Hz und Temperaturrampe mit 3K/min von 50-110°C

Zur Kontrolle der Änderung der mechanischen Eigenschaften wurde auch mit diesen Mischungen eine Schicht auf einer Edelstahlplatte erzeugt und diese auf ihre Festigkeit hin geprüft. Der E-Modul und die Mikrohärtigkeit der Komposite steigen mit wachsender Konzentration an modifizierten Partikeln langsam an (Abbildung 6.57) und erreichen mit 11,4% des Füllstoffes ihren höchsten Wert. Diese Proben wurden wegen der Tatsache, dass die reaktiven Zentren bei der geringen Konzentration an Härter weit voneinander entfernt sind, länger im Ofen belassen. Die Aushärtezeit wurde hier auf 1 h verlängert und so die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit Isocyanat auf der Partikeloberfläche erhöht.

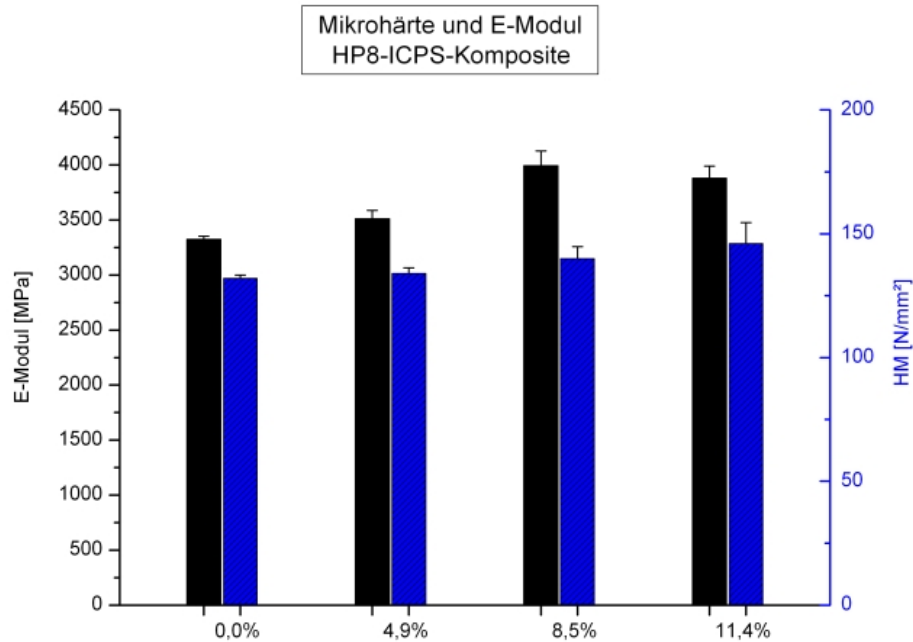


Abbildung 6.58: Komposit mit HP8-ICPS in Konzentration von 0-11,4%,K=0,5, Vergleich von Mikrohärte (blau) und E-Modul (schwarz), Standardabweichung von sechs Messungen als Fehlerbalken

Ein ebenfalls durchgeführter Mikroscratchtest zeigt keine Unterschied des Indentoreindringverhaltens bei einer Kraft von 10 mN. In den beiden gemessenen Proben war die Eindringtiefe identisch (Tabelle 6.33). Es konnte keine signifikante Erhöhung der Ritzhärte erkannt werden.

Tabelle 6.33: Microscratch K=0,5, Eindringtiefe mit 10mN Kraft

Gehalt an HP8 ICPS-Triazol	Eindringtiefe
0,0%	63 μm
11,4%	63 μm

Ein weiterer Test, ob eine Anbindung der Partikel an die Matrix erfolgt ist, wurde über eine DSC-Analyse durchgeführt. Die Proben wurden jeweils zweimal gemessen. Der Kompositpulverlack wurde in einen Aluminiumtiegel eingewogen und im Vergleich zu einem leeren Tiegel wurde der zugeführte Wärmestrom bei Temperaturerhöhung gemessen. Die Temperaturrampe betrug 20K/min von 20°C bis 220°C. Nach 5 min

Halten wurde mit der gleichen Rate abgekühlt. Anschließend wurde das gleiche Messprogramm nochmals gestartet und ebenfalls der Kurvenverlauf aufgezeichnet.

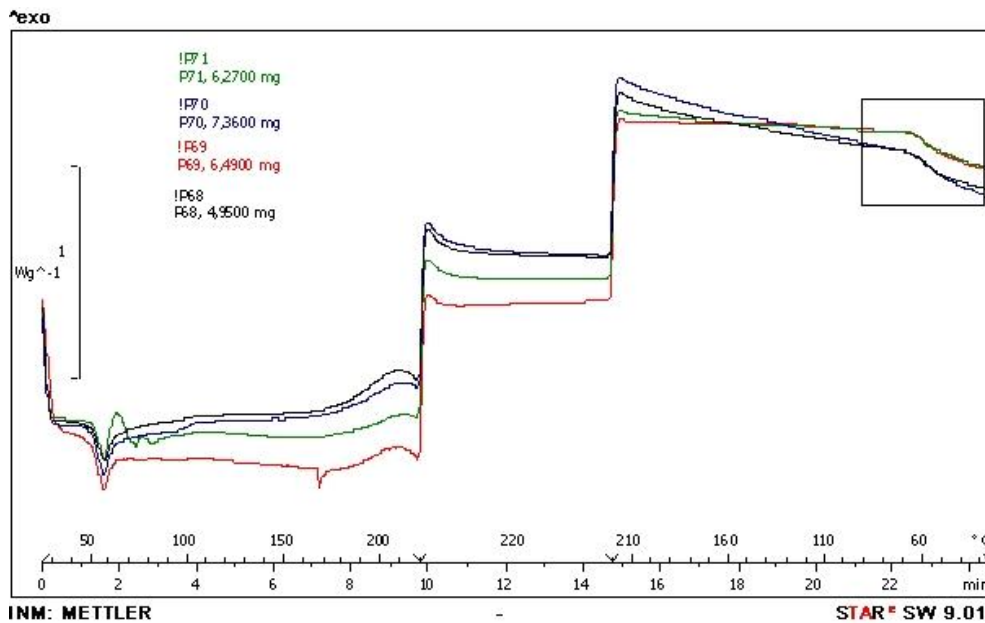


Abbildung 6.59: DSC-Kurven: Komposit mit HP8-ICPS-Triazol in Konzentration von 0-11,4%, $K=0,5$, Änderung des Wärmestromes mit der Temperatur von 20-220°C mit 20K/min, 5min Halten und mit 20K/min Abkühlen
 Gehalt an HP8-ICPS-Triazol: 0,0 % —, 4,9% —, 8,5% —, 11,4% —,

Tabelle 6.34 zeigt die Lage der Glaspunkte in der jeweiligen Abkühlkurve (Rechteckmarkierung in Abbildung 6.59)

Bei beiden Messungen wurde jeweils die Lage des Glaspunktes in der Abkühlkurve zwischen 50 und 60°C betrachtet (markierter Bereich in Abbildung 6.59) und notiert. Eine Verschiebung dieses Glasübergangspunktes wäre ein Indiz für eine Reaktion der Pulverlackmatrix mit den eingesetzten Partikeln.

Tabelle 6.34: Verschiebung des Glasübergangspunktes bei Wiederholung der DSC-Messung

C mod HP8	TG DSC1 [°C]	TG DSC2 [°C]
0%	56,8	59,3
4,9%	55,5	55,5
8,5%	57,9	58,9
11,4%	58,4	58,5

Die Glasübergangspunkte in der Abkühlkurve (Tabelle 6.34) sind annähernd konstant und ändern sich bei der zweiten DSC-Messung kaum. Hier ist kein Indiz für die Anbindung der Oberflächen-Isocyanatgruppen der Böhmitpartikel erkennbar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein System aus Polyurethan und Böhmitnanopartikeln ausgewählt, um einen transparenten Pulverlack mit Kratzfesteigenschaften aufzubauen. Die ursprüngliche Idee war, das Isocyanat des Polyurethans direkt an die Böhmitpartikel anzubinden und somit eine stabile Lackgrundlage zu erhalten. Zuerst wurden kommerziell erhältliche, synthetisierte Böhmitpartikel auf ihre Eignung hin untersucht, eine stabile Kompositmischung mit dem Polyurethan zu bilden. Mittels der Transmissionselektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Dispergierung der Partikel im Polymer nicht gleichmäßig war und trotz dreifacher Extrusion konnten die Partikel nicht bis auf Primärteilchengröße aufgespalten werden. Die Struktur der Polymermatrix blieb allerdings erhalten, weil die Partikel einen stabilisierenden Einfluss auf die Bindermatrix hatten.

Im zweiten Schritt konnten kommerziell erhältliche, organisch modifizierte Böhmit-Teilchen durch einen vorgeschalteten Extrusionsschritt ins Polyesterpolyol bis nahezu Primärpartikelgröße dispergiert werden. Auch hier blieb die Stabilität der Matrix trotz der Doppelextrusion erhalten. Eine Steigerung der Kratzfestigkeit war jedoch nicht unmittelbar beweisbar, aber es gab Hinweise für eine Wechselwirkung der Partikel mit der Matrix.

Böhmitpartikel wurden mit einem selbst hergestellten, isocyanathaltigen Oberflächenmodifikator belegt. Mittels Thermogravimetrie mit angekoppelter Massenspektrometrie wurde gezeigt, dass das Isocyanat wie erwartet bei ca. 160°C wieder frei wird und somit bei höherer Temperatur mit den anderen Lackkomponenten reagieren kann. Anschließend wurde die Oberfläche von Böhmitnanopartikeln mit dem Isocyanatosilan belegt und mit CN-Analyse nachgewiesen, dass nach vier Waschvorgängen mit Ethanol noch 60 % des Modifikators auf der Oberfläche vorhanden sind. Durch FTIR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass das Blockierungsreagenz noch am Isocyanat angebunden war.

Im letzten Teil der Arbeit wurden diese Partikel schließlich zur Herstellung von Kompositen durch Heißextrusion in die Polymermatrix eingearbeitet. Durch die Wahl von unterschiedlichen Verhältnissen von Harz zu Härter konnte durch Dynamisch Mechanische Analyse eine leichte Anbindung der modifizierten Nanopartikel nachgewiesen werden. Bei einem Molverhältnis von 1,1 bis 0,9 von Isocyanat zu Hydroxylgruppen erreicht konnte zudem eine leichte Versteifung des Pulverlackkomposites erreicht werden. Eine echte Erhöhung der Kratzfestigkeit wurde auch hier nicht beobachtet.

Die Resultate der Arbeit eröffnen einige interessante Ansätze für weitere Forschung. So

könnte man versuchen, die Dichte der Belegung mit dem Isocyanatosilan zu erhöhen und so die Nanopartikel vielleicht als aktiven Härter in den Lack einzubringen. Ebenfalls interessant wäre es, die Anbindung des Isocyanatosilanes an andere Nanopartikel-Hartstoffe z.B. Siliziumdioxid zu versuchen. Hier könnte eine Anbindung über die Si-O-Si-Bindung gelingen und die Isocyanatgruppe an der anderen Seite des Moleküles für die Reaktion mit der Bindermatrix zur Verfügung stehen. Unter Beibehaltung der Böhmitnanopartikel könnte es erfolgversprechend sein, die Teilchengröße zu variieren, um eine bessere Anbindung an die Polymermatrix zu bekommen. Mit einem größeren Aspektverhältnis (z.B. Blättchenform) könnte es durchaus zu einer veränderten Oberflächenbelegung und damit festerer Kompositstruktur kommen.

Literaturverzeichnis

- [1] Dohnke, K. *Die Lack-Story*; Dölling und Galitz: Hamburg, 2000.
- [2] Eulitz, C.-M.; Scheuermann, S.; H-J, T. *abc Chemie*; Harry Deutsch: Frankfurt, 1979.
- [3] Nanetti, P. *Lackrohstoffkunde*, 3. Auflage; Vincentz Network: Hannover, 2009.
- [4] Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P. *Lehrbuch der Lacktechnologie*; Vincentz: Hannover, 1998.
- [5] Biederbick, K. *Kunststoffe*, 4. Auflage; Vogel: Würzburg, 1977.
- [6] Gemmer, E. *Industrie Anzeiger* **1953**, 75, 1095ff.
- [7] Vala, L. *Journal für Oberflächentechnik* **1991**, 31(8), 33–37.
- [8] Pietschmann, J. *Industrielle Pulverbeschichtung*, 3. Auflage; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2010.
- [9] Koenig, H.; Gemmer, E. *Farbe + Lack* **1973**, 79(9), 852–64.
- [10] Kleber, W. *Metalloberfläche* **1996**, 50(07), 564–67.
- [11] Meuthen, B. *Journal für Oberflächentechnik* **2000**, 2, 16–23.
- [12] Fonzé, A.; Cock, C. D.; Petit, H. *Proceedings of the Annualmeeting Technical Program of the FSCT* **2000**, 78, 271–279.
- [13] Könnecke, E. *Journal für Oberflächentechnik* **2002**, 3, 64–71.
- [14] Satoh, H.; Harada, Y.; Libke, S. *Progress in Organic Coatings* **1998**, 34, 193–99.
- [15] Witten, E. *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*, 4. Auflage; Springer: Frankfurt, 2014.
- [16] Kuriakose, B.; De, S.; Bhagawan, S. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32, 5509–21.
- [17] Ajan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V. *Nanocomposites Science and Technology*, 2. Auflage; Wiley-vch: Weinheim, 2003.

- [18] Geiter, E. Herstellung und Charakterisierung von neuartigen Kratzfestbeschichtungssystemen für Kunststoffe durch Einbau von nanokristallinen Metalloxiden in eine anorganisch organische Kompositmatrix. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1997.
- [19] G Wagner, D. Synthese aluminiumhaltiger anorganisch-organischer Nanokomposite nach dem Sol Gel Verfahren.
- [20] Carotenuto, G.; Nicolais, L.; Kuang, X.; Zhu, Z. *Applied Composite Materials* **1959**, *2*, 385–93.
- [21] Chambon, F.; Petrovic, Z. S.; MacKnight, W. J.; Winter, H. H. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2146–49.
- [22] Alvalla, M.; Errico, M. E.; Martuscelli, E. *Nano Letters* **2001**, *1(4)*, 213–217.
- [23] Sawitowski, T. *Welt der Farben* **2008**, *5*, 8–11.
- [24] de Lange, P. G. *Powder Coatings Chemistry and Technology*, 2. Auflage; Vincentz Network: Hannover, 2004; p 207.
- [25] Krendlinger, E.; Heinrichs, F.-L.; Michaelis, H. *Journal für Oberflächentechnik* **2000**, *94(10)*, 28–33.
- [26] Schmidt, T.; Süß, H. (Tigerwerk Lack und Farbenfabrik GmbH und Co. KG). Verfahren zur Herstellung von Hartstoff enthaltenden Pulverlacken. Patent WO002008014527A1, 2008.
- [27] Kasemann, R.; Schmidt, H. *New Journal of Chemistry* **1994**, *18*, 1117–1123.
- [28] Lee, J.; Su, K.; Chan, E.; Zhang, Q.; Emrick, T.; Crosby, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7755–57.
- [29] Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1358–69.
- [30] Palagi, G. *Paint and Coatings Industrie* **2004**, *5*, 48–54.
- [31] Scholz, W. *European Coatings Journal* **2005**, 52–54.
- [32] Kaskel, S. *Kunststoffe* **20046**, *6*, 36–40.
- [33] Schmidt, T.; Süß, H. (Tigerwerk Lack und Farbenfabrik GmbH und Co. KG). Verfahren zur Herstellung von Hardstoff enthaltenden Pulverlacken. Patent WO002008014527A1, 2008.
- [34] Frisch, F. *Journal für Oberflächentechnik* **2003**, *43(2)*, 18–20.

-
- [35] Betz, P.; Hintze-Brüning, H.; Ehlig, C. (BASF Coatings AG). Scratch resistant Sol-Gel Coating vor clear Powder-Slurry Lacquer. Patent WO002000016912A1, 2000.
- [36] Holzinger, D.; Schmidt, T. (Tigerwerk Lack und Farbenfabrik GmbH und Co. KG). Method for Production of Polyester Resins containing nanodisperse nanoscale Additives as Binder for Powder Paints. Patent WO002007000002A1WO002008014527A1, 2007.
- [37] Koch, M.; Pradella, J. (Merck Patent GmbH). Curing Accelerator. Patent WO002009015713A1, 2009.
- [38] Launag, T.; Sawitowsky, T.; Gertzen, B.; Nolte, U. (Merck Patent GmbH). Production of Nanoparticles, especially nanoparticle composites, from powder agglomerates. Patent WO002007112805A2, 2007.
- [39] Yu, H. J.; Wand, L.; Shi, Q.; Jiang, G. H.; Zhao, Z. R.; Dong, X. C. *Progress in Organic Coatings* **2006**, *55*, 296–300.
- [40] Schneider, M.; Nguyen, P. Q. (Du Pont de Nemours and Company). Powder Coating Composition. Patent WO2012159049A1, 2012.
- [41] Flosbach, C. *Surface Coatings International* **2007**, *3*, 124–127.
- [42] Jandel, L. *Journal für Oberflächentechnik* **2003**, *543(2)*, 34–37.
- [43] Amerio, E.; Fabbri, P.; Malucelli, G.; Messori, M. *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62*, 129–33.
- [44] Barna, E.; Bommer, B.; Kürsteiner, J.; Vital, A. *Composites: Part A* **2005**, *36*, 473–480.
- [45] Becker-Willinger, C.; Heppe, G.; Opsoelder, M.; Veith, M.; Cho, J.; Lee, J. *The Asia-Pacific Galvanizing Conference* **2009**,
- [46] Sepeur, S.; Kunze, N.; Werner, B.; Schmidt, H. *Thin solid Films* **1999**, *351(1-2)*, 216–19.
- [47] Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band 2: Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Systeme*, 2. Auflage; S. Hirzel: Stuttgart Leipzig, 1998.
- [48] (Ciba Ltd). Process for the manufacture of Polyglycidyl Ethers of Polyhydroxy-1,3,5-Triazines. Patent GB814511A1, 1959.
- [49] Goemans, C. *Polymers Paint Colour Journal* **1998**, *188*, 19–21.

- [50] Grass, R.; Wolf, E. (Hüls AG). Polyurethan-Pulverlacke, die nach Aushärtung eine matte Oberfläche bilden. Patent DE3711374A1, 1988.
- [51] Schmitt, F.; Wenning, A.; Weiss, J.-V. *Progress in Organic Coatings* **1998**, *34*, 227–235.
- [52] Nicholl, E. G.; Daly, A. T.; Seelig, C. A. (Rohm and Haas Co). Zweisystem-Lackpulverzusammensetzung. Patent DE60225775T2, 2009.
- [53] Könnecke, E. *Journal für Oberflächentechnik* **2002**, *42(3)*, 64–71.
- [54] Brand, D. *Journal für Oberflächentechnik* **2000**, *40(4)*, 20–28.
- [55] Kerssen, G. W. *Galvanotechnik* **2003**, *94(10)*, 2514–2517.
- [56] Leppkes, R. *Polyurethane-Werkstoff mit vielen Gesichtern*, 5. Auflage; Verlag Moderne Industrie: Landsberg, 2003.
- [57] Bayercoatings, Chemie der Isocyanate, http://www.bayercoatings.com/BMS/DB-RSC/BMS_RSC_CAS.nsf/id/PortalDE.Die_Chemie_der_Isocyanate. 8. Februar 2014.
- [58] Ozawa, T. *Journal of Thermal Analysis* **1970**, *2*, 301–324.
- [59] Gargallo, L.; Russo, M. *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, *176*, 2735–2744.
- [60] Ehrenstein, W.; Riedel, G.; Trawiel, P. *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage; Hanser: München, 2003.
- [61] Materazzi, S. *Applied Spectroscopy Reviews* **1998**, *33(3)*, 189–218.
- [62] Budzikiewicz, H. *Massenspektrometrie : eine Einführung*, 4. Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [63] Brunbauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60(2)*, 309–319.
- [64] DIN ISO 9277: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren. 2003-05.
- [65] Menard, K. P. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*; CRC Press: Boca Raton, 2008.
- [66] Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch*, 3. Auflage; Vincentz Network: Hannover, 2010.
- [67] Meichsner, G.; Mezger, T. G.; Schröder, J. *Lackeigenschaften messen und steuern*; Vincentz: Hannover, 2003.

- [68] Malvern, <http://www.malvern.com>. 2. mai 2013.
- [69] Mie, G. *Annalen der Physik* **1908**, *25(4)*, 377–391.
- [70] Keck, C. M.; Müller, R. H. *International Journal of Pharmaceutics* **2008**, *355*, 150–163.
- [71] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *Journal of Materials Research* **1992**, *7(6)*, 1564–1583.
- [72] Pharr, G. M.; Oliver, W. C.; Brotzen, F. R. *Journal of Materials Research* **1992**, *7(3)*, 613–617.
- [73] DIN EN ISO 14577: Metallische Werkstoffe-Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter. 2003-08.
- [74] ASTM Standard D4060-10: Standard Test Method for Scratch Hardness of Material Using a Diamond Stylus.
- [75] taber, <http://www.taberindustries.com>. 4. april 2013.
- [76] ASTM Standard G171(3): Standard Test Method for Scratch Hardness of Material Using a Diamond Stylus. 2009.
- [77] Bull, S. J. *Surface and Coatings Technology* **1991**, *50*, 25–32.
- [78] Alexander, H. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, 2. Auflage; Teubner: Stuttgart, 1997.
- [79] Tuchbreiter, A.; Marquard, J.; Zimmermann, J.; Walter, P.; Mühlhaupt, R. *Journal of combinatorial chemistry* **2001**, *3*, 598–603.
- [80] St'reller, R. C.; Thomann, R.; Torno, O.; Mühlhaupt, R. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, *293*, 218–27.
- [81] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. Auflage; Walter de Gruyter: berlin, New York, 1985.
- [82] Rivel, A. Festkörperchemie und katalytische Untersuchungen an Übergangsmetallmodifizierten Aluminiumoxid-Trägermaterialien. Dissertation, Martin-Luther-Universität , Halle-Wittenberg, 2001.
- [83] Appelt, R. *Sprechsaal* **1983**, *119(9)*, 765–73.
- [84] Albert, G.; Kamps, M.; Norweg, K.; Reichenauer, A.; Scherf, E.; Ziegler, U. (Condea Chemie GmbH). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Aluminiumalkoholaten. Patent DE3244972C1, 1984.

- [85] Bokhimi, X.; Toledo-Antonio, J. A.; Guzman-Castillo, M. L.; Hernandez-Beltran, F. *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *159*, 32–40.
- [86] Meyer, A.; Noweck, K.; Reichenauer, A. (Condea Chemie GmbH). Verfahren zur Herstellung böhmischer Tonerden. Patent DE3823895C1, 1988.
- [87] Petzold, A.; Ulbricht, J. *Aluminiumoxid: Rohstoff-Werkstoff-Werkstoffkomponente*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1991.
- [88] Mühlhaupt, R. Sulfonat-modifizierte Böhmitite als Trägermaterialien für single site Olefinpolymerisationskatalysatoren, <http://www.fmf.uni-freiburg.de/projekte/>. 10.Mai 2014.
- [89] Haney, M. A.; Franklin, J. L. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1969**, *65*, 1794–1804.
- [90] Kluge, M. Synthese und Charakterisierung anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien auf der Basis von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2005.
- [91] Ulig, K. *Polyurethan Taschenbuch*, 6. Auflage; Hanser: München Wien, 2006.
- [92] Pulverlackforum, <http://www.Pulverlackforum.de>. 26. Januar 2012.
- [93] Dean, R. *Farbe & Lack* **2001**, *7*, 46–51.
- [94] Ministerium für Umwelt, K. u. E. Chemie der Isocyanate, <http://www.bubw.de>. 12. Mai 2014.
- [95] Corcione, C. E.; Maffezzoli, M. G. M. N. A.; Rella, R. *Material Science and Engineering C* **2008**, *29*, 1798–1802.
- [96] Kyritsis, A.; Vikelis, G.; Maroulas, P.; Pissi, P.; Milosheva, B. *Journal of applied Polymer Science* **2011**, *121*, 3613–3627.
- [97] Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction*; Taylor & Francis group: New York, 2008.
- [98] Franck, A. *Kunststoff-Kompendium*, 4. Auflage; Vogel: Würzburg, 1996.