Abschlussbericht zum BMBF-Projekt

im Rahmen des Förderprogrammes:

„Forschung für Umwelt“

im Bereich

„Integrierter Umweltschutz in der Kunststoff- und Kautschukindustrie“

Thema des Antrages:

Entwicklung von umweltgerechten Pulverlack-Top-Coats mit wasser- und schmutzabweisender Oberfläche – TV1 Pulverlacksysteme

Förderkennzeichen: 01RC0040

Antragsteller:

Forschungsstelle: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. (IPF)
Hohe Straße 6
01069 Dresden

Wissenschaftliche Direktorin: Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Voit

Projektleiter: Dr. D. Appelhans

Projektbearbeiter: Dr. D. Appelhans
Dr. Z.-G. Wang
R.-C. Zhuang
U. Stephan
A. Synytska

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	4
2	Stand der Wissenschaft und Technik	5
3	Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens	8
4	Synthese und Charakterisierung der Perfluoralkylmonomere und Perfluoralkylgruppen-haltiger Polyester und Polyurethane für die Entwicklung Perfluoralkylgruppen-haltiger Harze und (Poly-) Uretdionhärter	14
4.1	Modellreaktionen funktionalisierter Perfluoroktansäureamide mit niedermolekularen Verbindungen	14
4.2	Modellpolykondensationsreaktionen funktionalisierter Perfluor-oktansäureamide	17
4.3	Synthese Perfluoralkylgruppen-haltiger Polyester/Harze im Labormaßstab und unter kleintechnischen Bedingungen	21
4.4	Ergebnisse zur Herstellung Perfluoralkylgruppen-haltiger (Poly-) Additionsverbindungen für die Entwicklung von Härtern	24
5	Untersuchungen zur Reaktivität und Thermostabilität Perfluoralkylgruppen-haltiger Substanzen während der Vernetzungsreaktion	29
5.1	Schmelzereaktionen von IPDI-Uretdion-Modellverbindungen	29
5.2	Bruttokinetische Untersuchungen von Vernetzungsreaktionen in Gegenwart Perfluoralkylgruppen-haltiger Substanzen	33
6	Oberflächenspannungsmessungen an unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligoestern und Polyestern in der Schmelze	42

Seite

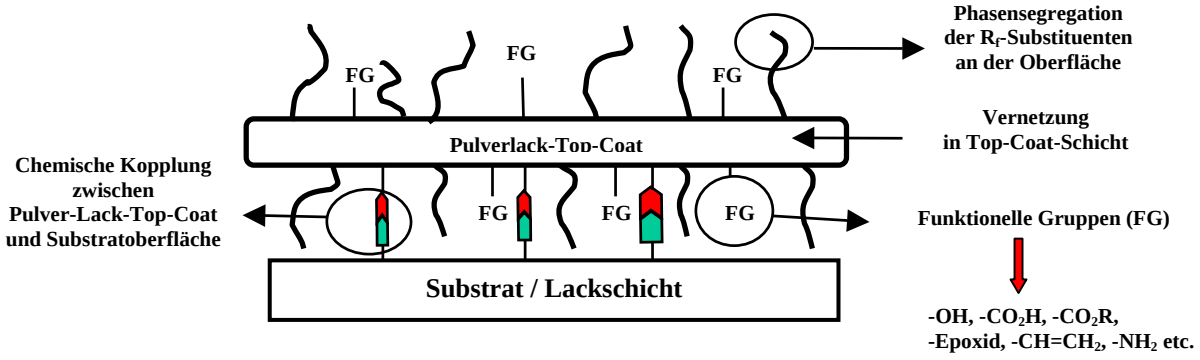
7	Vorstellung der allgemeinen Herangehensweise zur Oberflächencharakterisierung (un-)vernetzter Modellschichten und der untersuchten Vernetzungsvarianten an Modellschichten	48
7.1	Oberflächencharakterisierung unvernetzter Modellschichten auf Basis Perfluoralkylgruppen-haltiger Oligo-/Polyester	49
7.2	Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 1 bestehend aus Perfluoralkylgruppen-haltigem Harz und nicht-fluoriertem Härter	59
7.3	Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 2 bestehend aus nicht-fluoriertem Harz und Perfluoralkylgruppen-haltigem Härter	75
8	Orientierende Untersuchungen zur Übertragung der Modellvernetzungsreaktionen in nicht-additivierte Pulverlacke	105
9	Zusammenfassung und Ausblick	109
10	Veröffentlichungen	117
11	Verzeichnis der Abkürzungen	119

1. Einleitung

Ziel der Arbeiten in diesem Verbundprojekt ist die Entwicklung von Pulverlacken, die als Top-Coat über permanent (ultra-)hydrophobe und oleophobe Oberflächeneigenschaften verfügen und deren Haftung über chemische Reaktionen mit dem Substrat bzw. der darunter liegenden Lackschicht bei Mehrschichtaufbau realisiert bzw. verbessert wird. Die (ultra-) hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften werden entsprechend des Konzeptes über die chemische Kopplung von modifizierten Perfluorcarbonsäurederivaten in der Lackschicht realisiert. Ferner werden mit diesen Arbeiten die Grundlagen auf beschichtungstechnischem Gebiet gelegt, um die zu entwickelnden Prototypen bzw. Modellpulverlacke praxisnah zu erproben und Rückschlüsse für deren Weiterentwicklung und Optimierung abzuleiten. In **Abb. 1** sind drei wesentliche Arbeitsziele des bewilligten Verbundprojektes vorgestellt:

a) Phasensegregation der perfluorierten Substituenten an der Top-Coat-Oberfläche;
b) chemische Kopplung zwischen Top-Coat und Substrat/Lackschicht;
c) ausreichende Vernetzung innerhalb der Top-Coat-Schicht.

Abb. 1 Schematische Darstellung der wichtigsten Ziele im Verbundprojekt



2 Stand der Wissenschaft und Technik

Perfluorverbindungen besitzen eine Reihe von Eigenschaften [1-4], die vorteilhaft für Beschichtungssysteme sind. Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in kommerziellen Lösungsmittelsystemen lassen sich Perfluorverbindungen sehr schlecht in Coatings einarbeiten.

Für die Realisierung von (ultra-)hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften, realisierbar durch die chemische Kopplung von modifizierten Perfluorcarbonsäurederivaten in der Lackschicht für vorgestelltes Konzept in **Abb. 1** (Seite 4), sind sehr viele beschriebene Lösungsansätze in der Literatur denkbar, die die Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Polymeren zum Inhalt haben. Hierzu werden verschiedene Perfluoralkylverbindungen synthetisiert bzw. kommerziell erhältliche Perfluoralkylmonomere verwendet, die durch radikalische und anionische Polymerisationen, Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen und polymeranaloge Umsetzungen die Herstellung von polymeren Materialien mit (sehr) hydrophoben Oberflächeneigenschaften ermöglichen, aber keine vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen zur Herstellung von vernetzten hydrophoben Schichten besitzen. Dagegen gibt es mehrere Publikationen zu Grundlagenuntersuchungen zur Synthese von fluorierten niedermolekularen Verbindungen, Makromeren und Präpolymeren sowie Hauptkettensegmente, die erfolgreich in Modellschichtsystemen chemisch fixiert und vernetzt werden konnten. In der Patentliteratur sind ebenso solche Lösungsansätze beschriebenen, die die Herstellung von (sehr) hydrophoben Schichten bevorzugt auf der Basis von vernetzungsfähigen OH-funktionalisierten polymeren Verbindungen mit NCO-funktionalisierten (polymeren) Verbindungen aus der Lösung heraus zum Inhalt haben. Somit sind viele Vernetzungsreaktionen bis 100°C durchführbar, wobei sowohl die Patente als auch die Literatur keine Vernetzungsreaktionen in der Schmelze explizit bei 140 – 200°C beschreiben, die dadurch die Anreicherung von gekoppelten Perfluoralkylmonomeren in Harzen an der Oberfläche einer (Pulver-)Lackschicht nutzen könnten [5-29]. Es gibt in der Literatur wenige Beispiele, die sich mit der Vernetzung von Lösungsmittel-freien hochviskosen Polyestern < 120°C beschäftigten [30,31], aber in diesem Sinne keine amorphen Materialien sind und somit für unser Konzept zur Realisierung von (ultra-) hydrophen Schichten nicht in Frage kommen.

In der jüngsten Zeit gab es erfolgreiche Versuche zur Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen auf der Basis mit-fluorierten Polymeren [32,33], um den Lotus-Effekt [34,35] an planaren Oberflächen nachzuweisen. Darüber hinaus gibt es erfolgreiche Ansätze durch

Oberflächen-strukturierte Substrate mit fluorierten Silanen bzw. fluorierten Polymeren den Lotos-Effekt darzustellen. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, Schichten auf der Basis von Vernetzungsreaktionen bei hohen Temperaturen mit Lotuseigenschaften auszustatten.

Es sind zwar hydrophobe Pulverlacke auf dem Markt, deren hydrophoben Oberflächeneigenschaften beruhen zum einen auf einer erhöhten Vernetzungsdichte und zum anderen auf das physikalische Einmischen von PTFE(-Derivaten) und entsprechen nicht den von uns vorgeschlagenen Konzept zur Realisierung von (ultra-)hydrophoben Schichten auf der Basis von chemisch gekoppelten Perfluoralkylmonomeren im Harz.

Literatur

[1] A. E. Feiring, J. F. Imbalzano, D. L. Kerbow, *Adv. Fluoroplast., Plast. Eng.* **1994**, 27.

[2] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York **1982**, p. 88.

[3] W. H. Tuminello, G. E. Dee, *Macromolecules* **1994**, 27, 669.

[4] S. V. Gangal, in *Encylopedia of Chemical Technology*, 4th ed. (Eds: J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York **1994**, Vol. 11, pp. 621.

[5] H. Inukai, T. Kitahara, *US Patent 5 149 753*, **1992**.

[6] M. Müller, R. Neeb, *EPA 0 628 614 A1*, **1994**.

[7] J. Leboulenger, *EPA 0 714 921 B1*, **1997**.

[8] D. R. Anton, J. R. Kirchner, W. W. Jr. Bennett, *US Patent 5 859 126*, **1999**.

[9] B. Ameduri, R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Pollicinio, A. Priola, *J. Polym. Sci., Part A: Chem.* **1999**, 37, 77.

[10] D. R. Anton, *US Patent 5 637 657*, **1997**.

[11] E. D. Pluedemann, *EPA 0 207 282 A2*, **1986**.

[12] R. E. Käsemann et al., *DE 195 44 763 A1*, **1997**.

[13] I. G. Hargis et al., *US Patent 5 674 951*, **1997**.

[14] J. F. Kistner, T. M. Milbourn, *US Patent 5 980 992*, **1999**.

[15] E. Strepparola, S. Fontana, R. Silvani, *US Patent 5 980 642*, **1999**.

[16] C. Tonelli, M. Scicchitano, S. Turri, *US Patent 5 959 058*, **1999**.

[17] R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Pollicinio, C. Tonelli, G. Simeone, A. Priola, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1099.

[18] R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Messori, F. Pilatti, A. Priola, C. Tonelli, M. Toselli, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 651.

[19] D. Anton, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1197.

[20] R. R. Thomas. D. R. Anton, W. F. Graham, M. J. Darmon, B. B. Sauer, K. M. Stika, D. G. Swartzfager, *Macromolecules* **1997**, 30, 2883.

[21] R. R. Thomas. D. R. Anton, W. F. Graham, M. J. Darmon, K. M. Stika, *Macromolecules* **1998**, 31, 4595.

[22] M. V. Moncur, L. H. Hoo, E. J. John, *US Patent 6 001 923*, **1999**.

[23] W. K. Larson et al., *US Patent 5 679 754*, **1997**.

[24] T. M. Chapman, R. Benrashid, K. G. Marra, J. P. Keener, *Macromolecules* **1995**, 28, 331.

[25] H. Zhuang, K. G. Marra, T. Ho, T. M. Chapman, J. A. Jr. Gardella, *Macromolecules* **1996**, 29, 1660.

[26] K. G. Marra, T. M. Chapman, J. M. Orban, *Macromolecules* **1996**, 29, 7553.

[27] L. Mashlyakovskiy, V. Zaiviy, G. Simeone, C. Tonelli, *J. Polym. Sci., Part A: Chemistry* **1999**, 37, 557.

[28] S. Perutz, J. Wang, E. J. Kramer, C. K. Ober, K. Ellis, *Macromolecules* **1998**, 31, 4276.

[29] A. Thünemann, *Langmuir* **2000**, 16, 824.

[30] W. Ming, J. Laven, R. van der Linde, *Macromolecules* **2000**, 33,6886-6891.

[31] W. Ming, M. Tian, R.D. van de Grampel, F. Melis, X. Jia, J. Loos, R. van der Linde, *Macromolecules* **2002**, 35,6920-6929.

[32] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 361-364.

[33] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857-1860.

[34] Barthlott, W., Neinhuis, C., *Planta* **1997**, 202, 1.

[35] Neinhuis, C., Barthlott, W., *Anneals of Botany* **1997**, 79, 667.

3 Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens

Das BMBF-Projekt „Entwicklung von umweltgerechten Pulverlack-Top-Coats mit wasser- und schmutzabweisender Oberfläche“ setzte sich aus fünf verschiedenen Projektpartnern (IPF, ZAFT e.V. an der HTW und Synthopol, Degussa AG und Akzo Nobel) zusammen, die über die Zusammenführung ihrer unterschiedlichen Kernkompetenzen eine erfolgreiche Bearbeitung des Projektes ermöglichen sollte:

a) Das Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF - Zuwendungsempfänger) lieferte den Hauptbeitrag zu den Grundlagenuntersuchungen (Synthese von Perfluoralkylmonomeren, Harzen und Härtern, Oberflächen-/Grenzflächencharakterisierung von (un-)vernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Polymerschichten etc.) und bildete die Grundlage für weiterführende Untersuchungen in den anderen Instituten/Firmen;

b) Das ZAFT e.V. an der HTW Dresden (HTW Dresden - Zuwendungsempfänger) beschäftigte sich mit der Applikation hergestellter Perfluoralkylgruppen-haltiger Pulverlacke an Substratoberflächen und deren Vergleiche mit nicht-fluorierten Pulverlacken.

c) Synthopol Chemie Dr. rer. nat. pol. Koch GmbH & Co. KG (Synthopol/Buxtehude - Zuwendungsempfänger) beschäftigte sich mit der Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Harzen im kleintechnischen Maßstab. Das IPF stellte die Perfluoralkylmonomere für die Harzsynthesen zur Verfügung und informierte Synthopol ausführlich über das Reaktionsverhalten der Perfluoralkylmonomere in Modellpolykondensationen.

d) **Degussa AG**/Marl (nicht-geförderter Projektteilnehmer) beschäftigte sich mit der Synthese von Perfluoralkylgruppen-haltigen Polyuretdionhärtern. Das IPF stellte die Perfluoralkylmonomere für die Härtersynthesen zur Verfügung und informierte Degussa AG ausführlich über das Reaktionsverhalten der Perfluoralkylmonomere in Modelladditionsreaktionen.

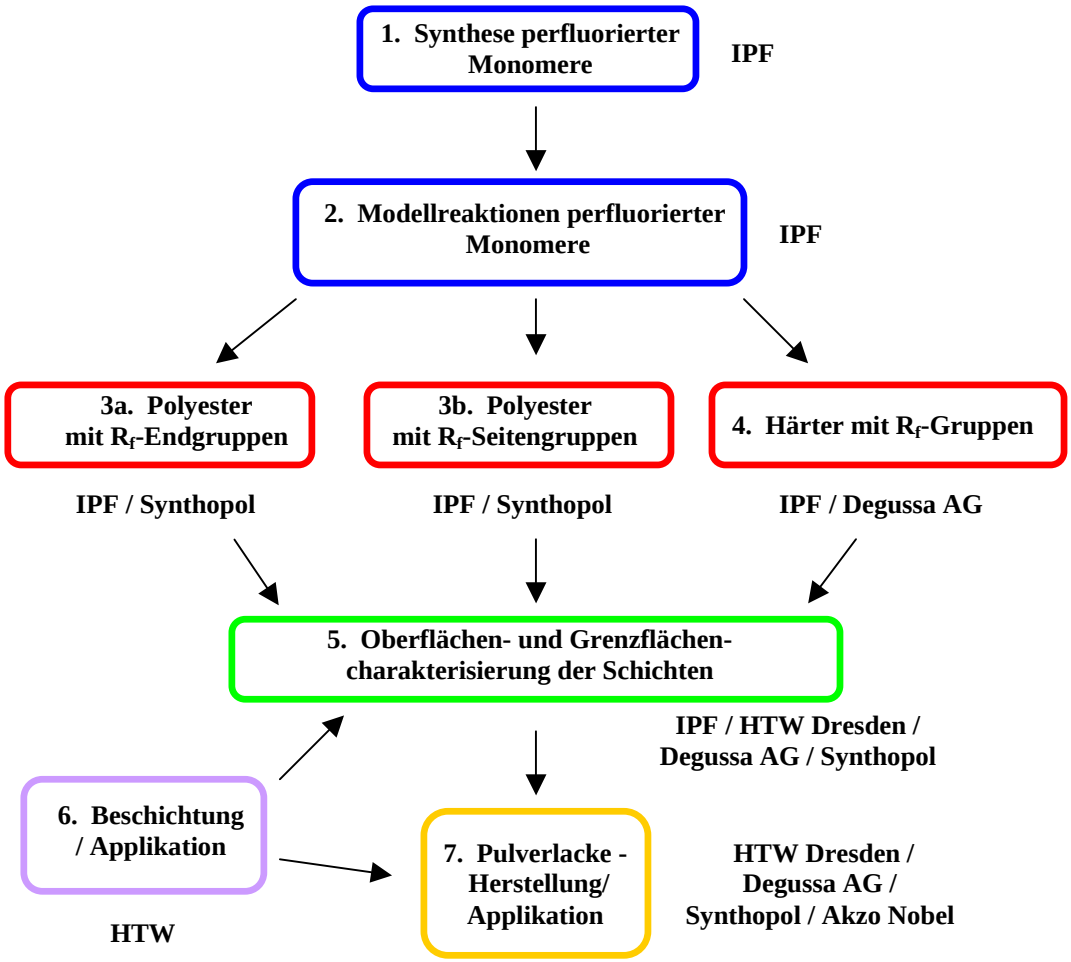
e) **Akzo Nobel**/Bensheim (nicht-geförderter Projektteilnehmer) hat den Part für die notwendige Lackformulierung bei entsprechendem Vorhandensein der Ausgangslackkomponenten übernommen.

Die Projektpartner vereinbarten zu Beginn des Vorhabens einen Meilenstein nach 14/15 Monaten Laufzeit, um eine Bewertung der Erfolgsaussichten des genannten Konzeptes

vorzunehmen und das Vorhaben im negativen Fall abzubrechen. Der Meilenstein lautete „Nachweis der Realisierbarkeit des Konzeptes zur Herstellung ultrahydrophober und oleophober Top-Coat-Oberflächen auf der Basis von Modelluntersuchungen und ersten Untersuchungen an reaktiven Modellbasisgemischen“, der von den beteiligten Unternehmen nach der entsprechenden Laufzeit positiv bewertet wurde.

Von Anfang an hatten sich die Projektpartner eine strikte Herangehensweise zur Realisierung des Konzeptes zur Herstellung von (ultra-)hydrophoben Schichten auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen auferlegt, die in **Abb. 3a** vorgestellt wird. Hier war ein erfolgreicher Abschluss des Auswahlverfahrens, Punkte 1. und 2. in **Abb. 3a**, für die funktionalisierten Perfluoralkylmonomere Vorbedingung, um die anschließenden Punkte bearbeiten zu können.

Abb. 3a Konzeptionelle Herangehensweise zur Realisierung des vorgestellten Konzeptes in **Abb. 1** (R_f = Perfluoralkyl; Seite 4)



Neben dieser allgemeinen Herangehensweise werden 3 weitere Sachverhalte/Arbeitspunkte vorgestellt, die schon mit der Projektplanung feststanden bzw. während der Projektphase untersucht werden sollten, um die Basis für weitere Untersuchungen zu erhalten:

- Warum wurde die Synthese von funktionalisierten Perfluoralkansäureamiden vorangetrieben?

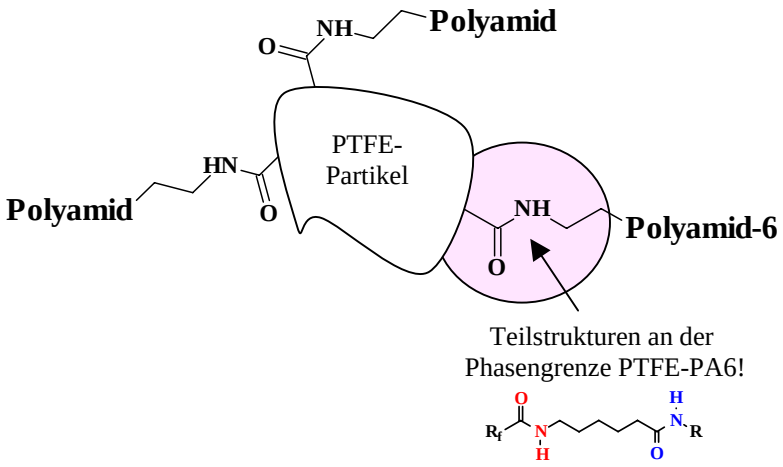
- Vernetzung der reaktiven Modellbasisgemische in der Schmelzeschicht erfolgte über die Uretdiongruppen.

- Vorstellung der potentiellen Vernetzungsreaktionen und die daraus resultierenden Fragestellungen.

Die Projektpartner haben sich von Anfang an für die Synthese von funktionalisierten Perfluoralkansäureamiden entschieden, weil die Herstellung dieser Perfluoralkylmonomere auf einer Einstufenreaktion basiert, bei der die Umsetzung von Perfluoralkansäuremethylester mit mono- bzw. difunktionaliserten primären Aminverbindungen unter milden Reaktionsbedingungen erfolgt. Mit dem Einsatz solcher Perfluoralkansäureamide war der Hintergedanke verbunden gewesen, dass nach der Aufarbeitung die isolierten Rohprodukte für die weiteren Harz- und Härtersynthesen einsetzbar sind und keine weiteren Reinigungsschritte zu erfolgen haben, wie es bei der Synthese von den semifluorierten Monomeren der Fall ist. Die Fokussierung auf die Herstellung funktionalisierter Perfluoralkansäureamide beruhte auf Erfahrungen zu thermostabilen PTFE-PA-6-Blends, die an der Phasengrenze Säureamidgruppen mit Perfluoralkylsegmenten besitzen (**Abb. 3b**, nächste Seite). Diese Materialien zeigen unerwartet gute Verarbeitungseigenschaften, die auf das Vorhandensein der Säureamidgruppen zurückzuführen sind. Diese positiven Eigenschaften der Säureamidgruppen mit Perfluoralkylsegementen in den PTFE-PA-6-Blends sollten nun jetzt an niedermolekularen Perfluoralkansäureamiden für die Entwicklung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Pulverlacken getestet werden, obwohl in der Literatur keine eindeutigen Aussagen zur Thermostabilität und Reaktivität von funktionalisierten Perfluoralkansäureamiden gegeben sind. Somit sollten als erstes die Synthese, Charakterisierung und Modellreaktionen von funktionalisierten Perfluoralkansäureamiden untersucht und darauffolgend ihre Anwendbarkeit zur Herstellung von Harzen und Härtern,

einschließlich ihrer Thermostabilität bei Vernetzungsreaktionen in der Schmelze zwischen 140 – 200°C, genutzt werden.

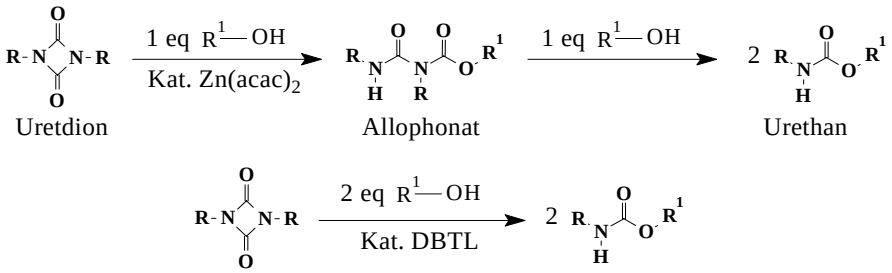
Abb. 3b Thermostabile PTFE-PA-6-Blends mit Säureamidgruppe an der Phasengrenze PTFE und PA6 – Herstellung aus strahlenbehandelten PTFE-Partikel mit PA-6 via reaktiver Extrusion.



Neben der gesetzten Vorgabe, dass unter Verwendung von funktonalisierten Perfluoralkansäureamiden die Realisierung des Konzeptes von (sehr) hydrophoben Schichten auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen ermöglichen sollte, wurde auf das langjährige Know-how der Projektpartner (**Degussa AG/IPF**) zur Vernetzung von Polyuretdion-haltigen Pulverlacken auf der Basis der Katalysatoren $Zn(acac)_2$ und DBTL zurückgegriffen, um erstmalig das Vernetzungsverhalten von Perfluoralkylgruppen-haltigen Harzen und Härtern in der Schmelze im Temperaturbereich zwischen 140 und 200°C zu untersuchen. In **Abb. 3c** (nächste Seite) werden der Ein- und Zweistufenvernetzungsprozess der beiden Katalysatoren vorgestellt, wobei beim Start des Projektes nur Aussagen zur Vernetzung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Polymeren in Lösung vorlagen. So stellte sich von Anfang an die Frage „Welche Vor- und Nachteile (z.B. Zerstörung angereicherter Perfluoralkylsegmente an der Oberfläche nach längerer Vernetzungszeit?) besitzt der $Zn(acac)_2$-Katalysator?“, wenn die vernetzende Funktionseinheit, die Allophonatgruppe, in einer zweiten Vernetzungsstufe nach einer längeren Vernetzungszeit bei höheren Temperaturen (180°C/190°C) in der Schmelzeschicht in 2 Urethangruppen überführt wird. Können dann trotzdem sehr hydrophobe Schichten ausgebildet werden? Solche Fragen bestimmten schon die zu planenden Experimente und Untersuchungen für die Oberflächencharakterisierung von vernetzten Schmelzeschichten auf der Basis von Zn-

katalysierten Vernetzungsreaktionen. Somit war es schon vorgegeben, dass die Entwicklung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Härtern auf der Basis des IPDI-Uretdionmonomers von der Degussa AG erfolgen sollte, um einen schnellen Einstieg für u.g. Themenkomplex zu erlangen.

Abb. 3c Strategie – Vor- und Nachteile von Katalysatoren auf die Ausbildung von hydrophoben Schichten bei gleichzeitiger Vernetzung OH-terminierter Harze mit Uretdion-haltigen Härtern in der Schmelze zwischen 140 – 200°C, die über einen Ein-Stufenprozess (Kat. DBTL) und einen Zwei-Stufenprozess (Kat. $Zn(acac)_2$) ablaufen kann.



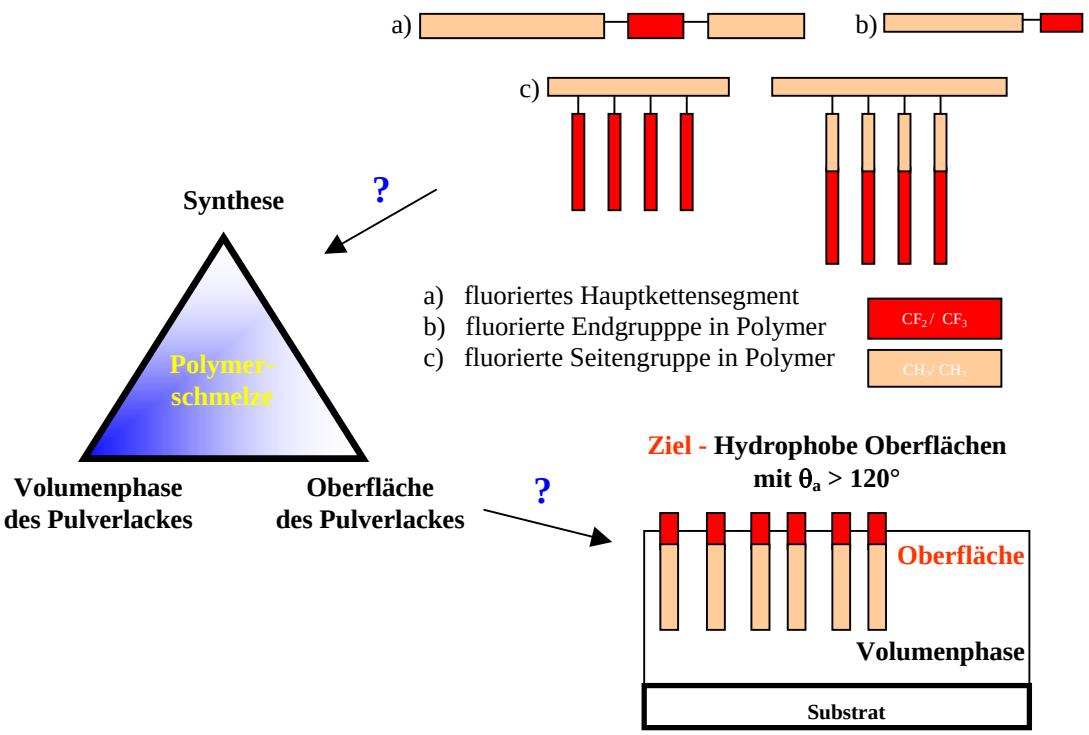
Für die erfolgreiche Bearbeitung des BMBF-Projektes wurde gleich zu Beginn des Projektes folgende Vernetzungsvarianten diskutiert:

- Vernetzungsvariante 1: Perfluoralkylgruppen-haltiges Harz und nicht-fluorierter Härter;
- Vernetzungsvariante 2: nicht-fluoriertes Harz und Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter;
- Vernetzungsvariante 3: Perfluoralkylgruppen-haltiges Harz und Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter.

Die Projektbearbeiten wurden auf Basis des Erkenntnisfortschrittes später auf die Vernetzungsvarianten 1 und 2 fokussiert, weil die Ursachen und Einflussfaktoren zur Herstellung von (ultra-)hydrophoben Schichten auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen sehr vielfältig sind und zunächst die Basis für weitergehende Untersuchungen bzw. für Anschlussvorhaben erarbeitet werden sollte. Aus **Abb. 3d** ist ersichtlich, welche Einflussfaktoren von Bedeutung dabei sein könnten. Während der Projektbearbeitung zeigte sich, dass die Harz- und Härterstruktur von immenser Bedeutung ist. Eine der wesentlichen Fragestellungen in diesem Zusammenhang waren die Vor- und Nachteile Perfluoralkylendgruppen bzw. Perfluoralkylseitengruppen in Harz und Härter

während einer Vernetzungsreaktionen, wenn sie sich an der Oberfläche anreichern sollen. Aufgrund des hohen synthetischen Aufwandes zur Herstellung von difunktionalisierten Perfluoralkylmonomeren wurde die Herstellung von Perfluoralkylendgruppen-haltigen Harzen und Härtern favorisiert, um baldige Ansatzpunkte zur Realisierung des Konzeptes in **Abb. 1** (Seite 4) zu erhalten. In **Abb. 3d** wird ebenso die Polymerschmelze als ein zentraler Punkt bei der Realisierung des Konzeptes von (ultra-)hydrophoben vernetzten Schmelzeschichten angesehen, weil hier bei gleichzeitiger Vernetzung der Schmelzeschicht eine Anreicherung der Perfluoralkylsegmente an der Oberfläche erfolgen soll. Als realistisches Ziel für sehr hydrophobe Oberflächen sollten Fortschreitwinkel ≥ 120° für einen liegenden Wassertropfen von Beginn an angestrebt werden, weil alle andere Vorstellungen unrealistisch sind, wenn die Projektteilnehmer von der Erzeugung von glatten, homogenen Schichten ausgehen, die für die Nutzung von Pulverlackschichten als eine wichtige Voraussetzung angesehen werden.

Abb. 3d Welche Faktoren (Auswahl der Harzstruktur/Härterstruktur, Katalysator, Vernetzungsmechanismus bei 150 – 200°C etc.) sind von entscheidender Bedeutung, damit aus einer unvernetzten Polymerschmelze eine vernetzte hydrophobe Schicht mit Fortschreitwinkeln von ≥ 120° für das Lösungsmittel Wasser entstehen kann?



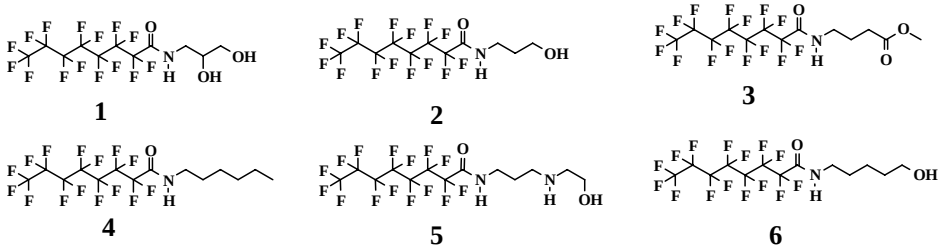
In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Arbeiten / Ergebnisse des IPF und der beteiligten Projektpartner vorgestellt.

4 Synthese und Charakterisierung der Perfluoralkylmonomere und Perfluoralkylgruppen-haltiger Polyester und Polyurethane für die Entwicklung Perfluoralkylgruppen-haltiger Harze und (Poly-)Uretdionhärter

Es werden die wesentlichen Ergebnisse zur Anwendbarkeit von funktionalisierten Perfluoroktansäureamiden bei der Herstellung Perfluoralkylgruppen-haltiger Harze und Härter im Labor- und kleintechnischen Maßstab auf der Basis der Herangehensweise in **Kapitel 3** vorgestellt. Nach der Synthese funktionalisierter Perfluoroktansäureamide wurden mit diesen Monomeren Modellreaktionen mit geeigneten Reaktionspartnern und Untersuchungen bezüglich Reaktivität und Nebenproduktbildung durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse ermöglichten eine Auswahl an funktionalisierten Perfluoroktansäureamiden zur Herstellung von Harzen und Härtern unter üblichen Polykondensations-/additionsbedingungen. Mit dem Ausschlussverfahren war es möglich, danach an ausgewählten linearen und verzweigten Polymeren Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von unvernetzten und vernetzten Harzschichten unter Verwendung der Vernetzungsvariante 1 und 2 durchzuführen und damit eine Aussage zur Realisierbarkeit der konzeptionellen Vorstellungen zu erlangen.

4.1 Modellreaktionen funktionalisierter Perfluoroktansäureamide mit niedermolekularen Verbindungen

Abb. 4.1a Überblick der synthetisierten Perfluoralkylmonomere **1** - **6** und deren Einsatz für Vorversuche zur Stabilität funktionalisierter Perfluoroktansäureamide gegenüber Umamidierungsreaktionen in niedermolekularen Modellreaktionen.



Der erste Arbeitsschwerpunkt war die Synthese und Charakterisierung funkionalisierter Perfluoroktansäureamide auf der Basis kommerziell erhältlicher Monomere. In einstufigen Reaktionsschritten konnten die Verbindungen **1** – **6** durch Umsetzung von Perfluoroktansäuremethylester mit mono- und difunktionalisierten primären Aminen hergestellt werden (**Abb. 4.1a**). Anschließend wurden Modellreaktionen der Rohprodukte der

Verbindungen **1** – **6** mit Adipinsäure, Adipinsäuredimethylester oder Terephthalsäuredimethylester unter Schmelzekondensationsbedingungen durchgeführt und danach NMR-spektroskopisch untersucht.

Abb. 4.1b Modellreaktionen der Perfluoralkylmonomere **1, 2** und **4** mit Adipinsäuredimethylester in der Schmelze unter N_2-Strom – ^{1}H NMR für NH-Amidbereich in DMSO-d_6 für Proben nach folgender Reaktionsführung: 0.5h bei 130°C, 1h bei 150°C und 1h bei 170°C.

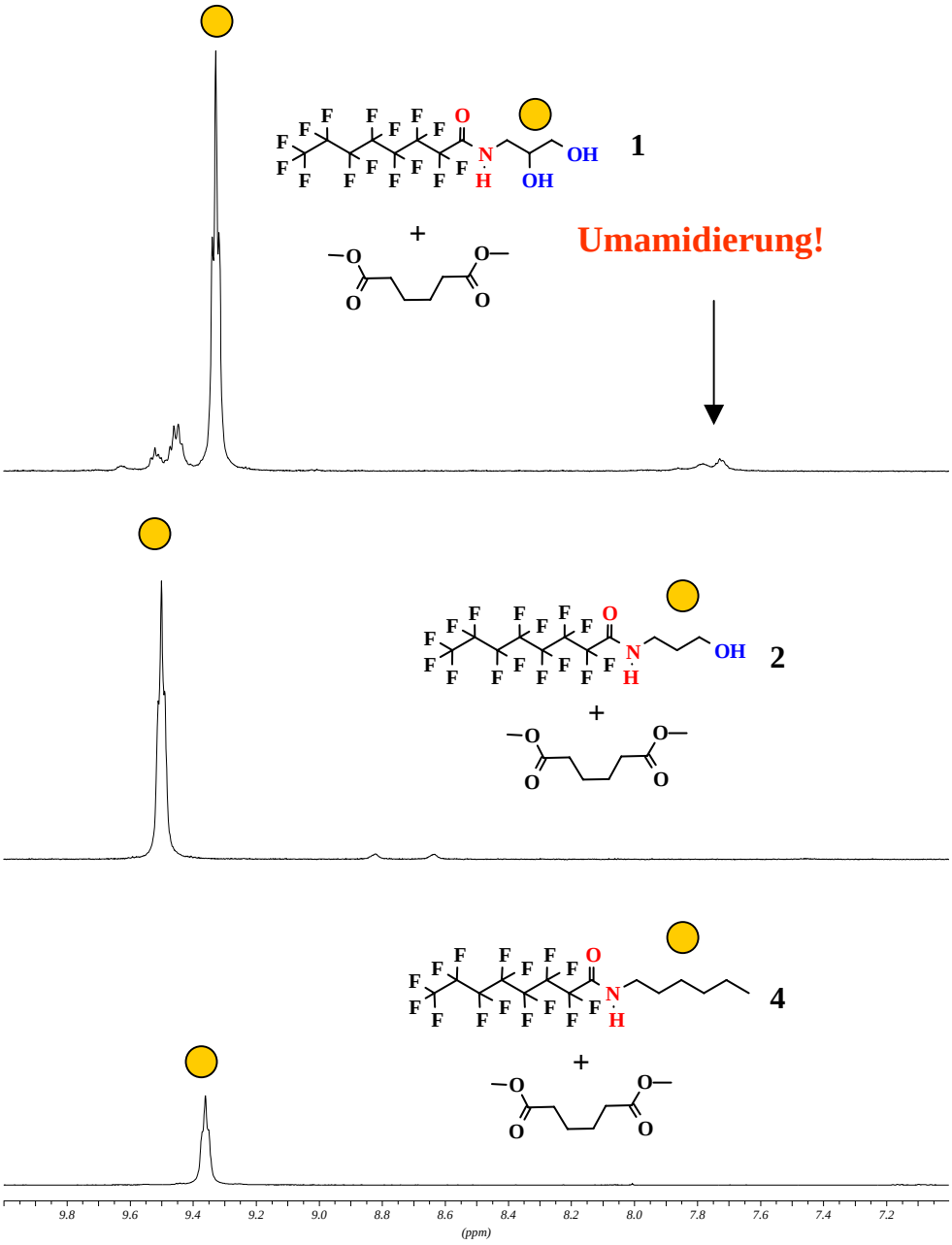


Abb. 4.1c Modellreaktionen der Perfluoralkylmonomere **2** and **3** mit Adipinsäure in der Schmelze unter N_2-Strom – ^{1}H NMR für NH-Amidbereich in DMSO-d_6 für Proben nach folgender Reaktionsführung: 0.5h bei 130°C, 1h bei 150°C und 1h bei 170°C.

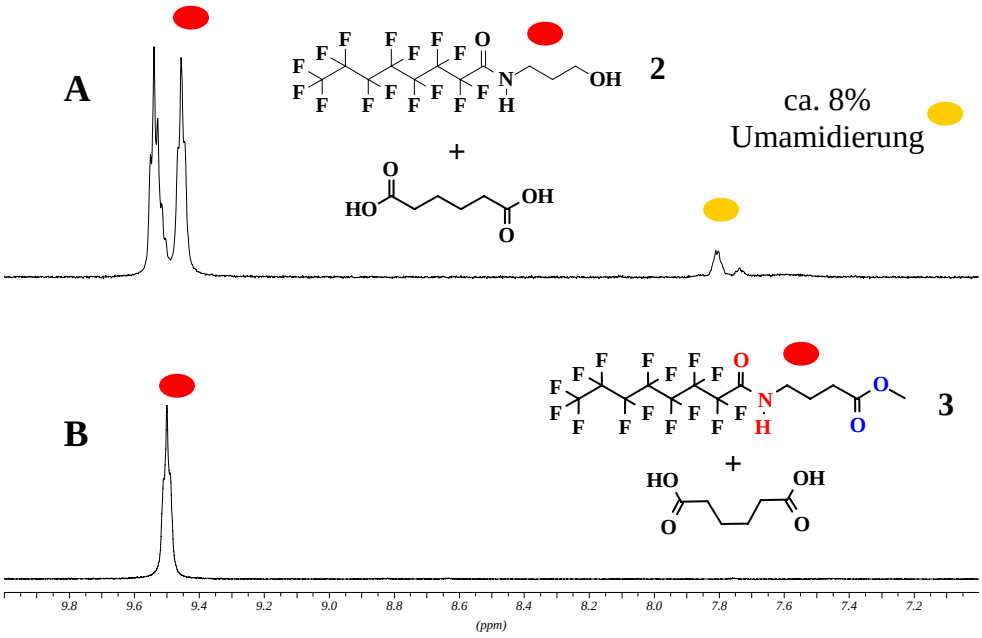
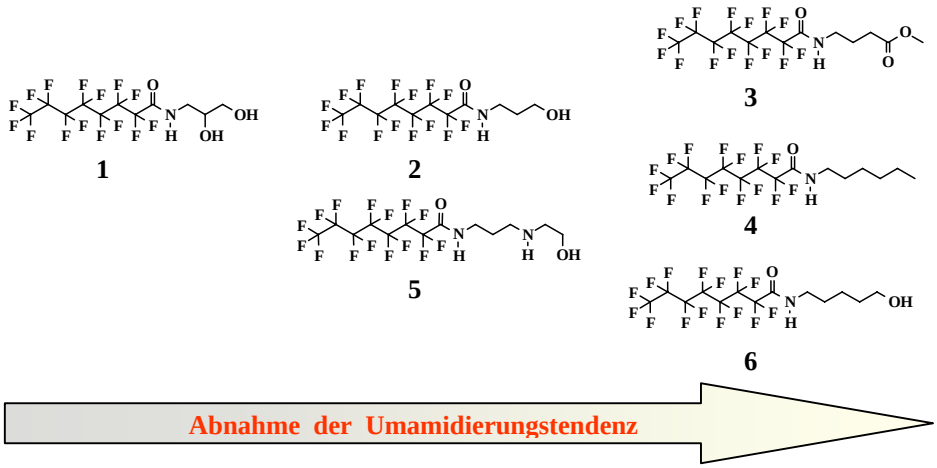


Abb. 4.1d Überblick zu den Vorversuchen zur Stabilität funktionalisierter Perfluoralkansäureamide gegenüber Umamidierungsreaktionen in niedermolekularen Modellreaktionen.



Diese Reaktivitätsuntersuchungen ergaben Aussagen zur chemischen Stabilität und zu Nebenreaktionen funktionalisierter Perfluoroktansäureamide. Um den Einfluss funktionalisierter Alkylspacerketten auf die Stabilität der Säureamidgruppen in den Perfluoralkylmonomeren gegenüber Umamidierungsreaktionen zu ermitteln, wurden zwei

difunktionalisierte Monomere, **1** und **5**, drei monofunktionalisierte Monomere, **2, 3** und **6**, und ein nicht funktionalisiertes Monomer, **4**, ausgewählt. In **Abb. 4.1b** (Seite 15) sind beispielsweise die NMR-spektroskopischen Ergebnisse zu den Schmelzereaktionen von **1**, **2** und **4** mit Adipinsäuredimethylester vorgestellt. Nur bei Verbindung **1** konnte festgestellt werden, das Umamidierungsreaktionen (Entstehung von aliphatischen Amidgruppen) unter den gewählten Reaktionsbedingungen stattfinden. Wenn dagegen Adipinsäure für die Modellreaktionen eingesetzt wurde, entstehen bei der Modellreaktion von **3** unter sauren Bedingungen auch aliphatische Amidstrukturen (**Abb. 4.1c**, Seite 16). Zusätzlich ist bei diesen Monomeren ein Einfluss der Perfluoralkylteilstruktur auf die Stabilität der Säureamidgruppe zu berücksichtigen. Aus **Abb. 4.1d** (Seite 16) ist zu entnehmen, dass mit Zunahme der C-Atome im Alkylspacer zwischen funktioneller Gruppe und Säureamidgruppe eine gesteigerte chemische Stabilität erreicht wird. Dadurch wird eine Abnahme von Umamidierungsreaktionen während der niedermolekularen Umsetzung erreicht.

4.2 Modellpolykondensationsreaktionen funktionalisierter Perfluoroktansäureamide

Unter Verwendung der in Kapitel **4.1** untersuchten funktionalisierten Perfluoroktansäureamide wurden Modellreaktionen zur Herstellung von Polyestern mit Perfluoralkylend- und -seitengruppen durchgeführt. In **Abb. 4.2a** sind die verwendeten Monomerkombinationen für die Modellpolykondensationen vorgestellt. Die erhaltenen Polyester wurden ^{1}H-NMR- und ^{19}F-NMR-spektroskopisch untersucht, um die möglichen Umamidierungsreaktionen bei längeren Reaktionszeiten nachzuweisen. ^{19}F-NMR diente dazu, das Vorhandensein von Perfluoralkylesterstrukturen zu zeigen, die durch Umamidierungsreaktionen bei höheren Temperaturen entstehen können. Zur besseren Identifizierung wurde hierzu ein aliphatischer Polyester mit Perfluoralkylesterstrukturen synthetisiert (**Abb. 4.2b**, nächste Seite).

Abb. 4.2a Eingesetzte Monomerkombinationen für Polykondensationen mit den funktionalisieren Perfluoroktansäureamiden **1**, **2**, **3**, **5** und **6** zur Überprüfung der Stabilität der Perfluoralkylmonomere gegenüber Umamidierungsreaktionen in Modellpolykondensationsreaktionen.

Monomer-kombinationen für Polykondensationen

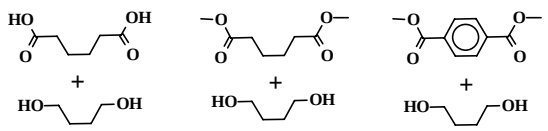


Abb. 4.2b ^{19}F-NMR zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen der Strukturelemente CF_2-CO_2H und CF_2-CO_2R mit R ≠ H aus Reaktionsprodukt der Modellpolykondensation von Perfluoroktansäure mit 1,4-Butandiol und Adipinsäure in der Schmelze unter N_2-Strom (Lösungsmittel ist Hexafluorbenzol für ^{19}F-NMR).

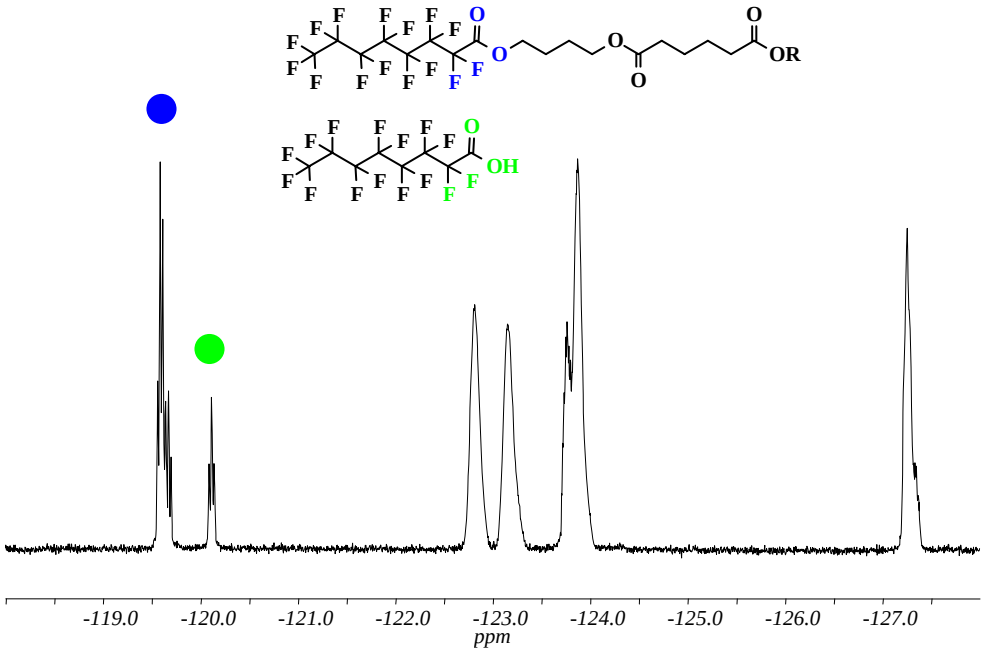


Abb. 4.2c Bu_2SnO-katalysierte Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **2** mit 1,4-Butandiol und Adipinsäuredimethylester in der Schmelze unter N_2-Strom - ^{1}H NMR für NH-Amidbereich in DMSO-d_6 für Probe nach folgender Reaktionsführung: 0.5h bei 130°C, 2h bei 150°C und 3h bei 170°C.

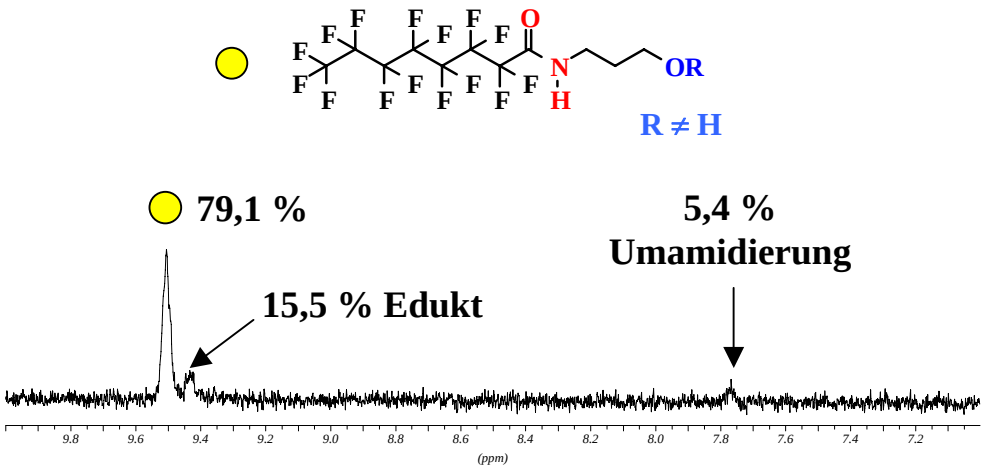


Abb. 4.2d ^{19}F-NMR für Reaktionsprodukt aus Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **2** mit 1,4-Butandiol und Adipinsäuredimethylester in der Schmelze unter N_2-Strom (**Abb. 4.2c**) und Perfluoroktansäureamid **2** - Vergleich der CF_2-CONHR-Bereiche in Hexafluorbenzol.

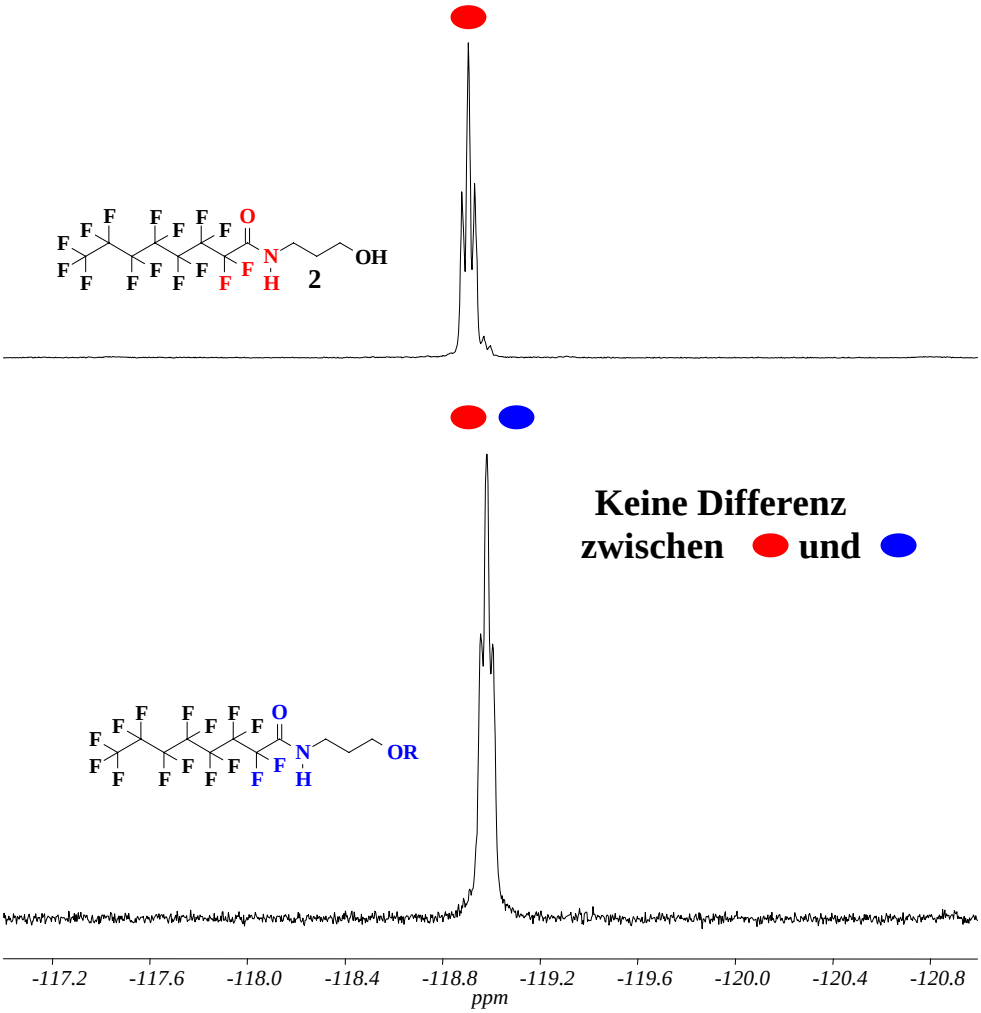


Abb. 4.2e Bu_2SnO-katalysierte Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **3** mit 1,4-Butandiol und Adipinsäure in der Schmelze unter N_2-Strom - ^{1}H NMR für NH-Amidbereich in DMSO-d_6 für Probe nach folgender Reaktionsführung erhalten: 0.5h bei 130°C, 2h bei 150°C und 3h bei 170°C.

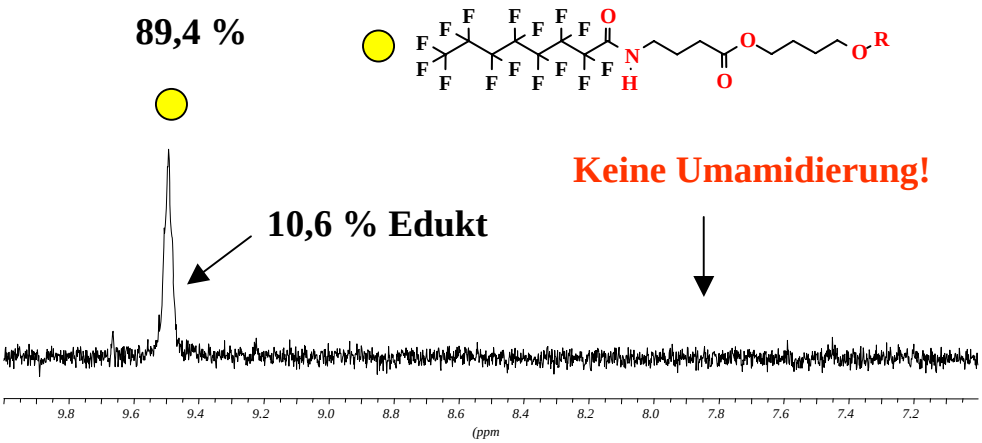
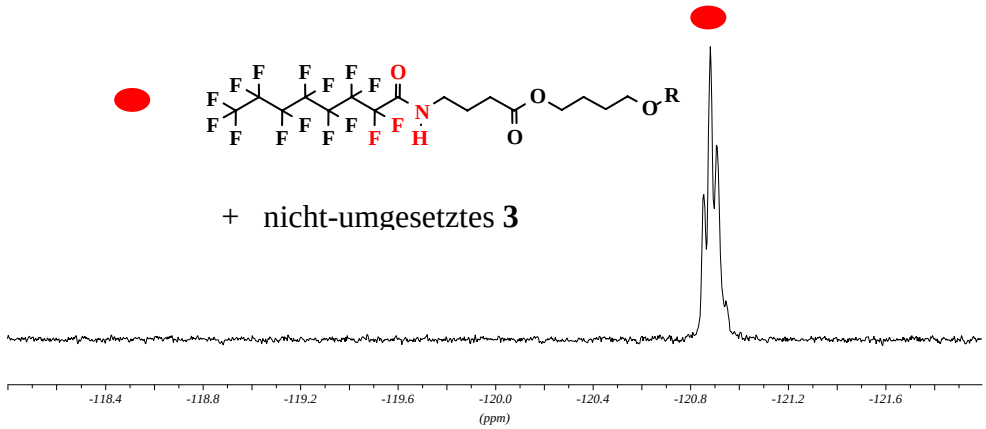
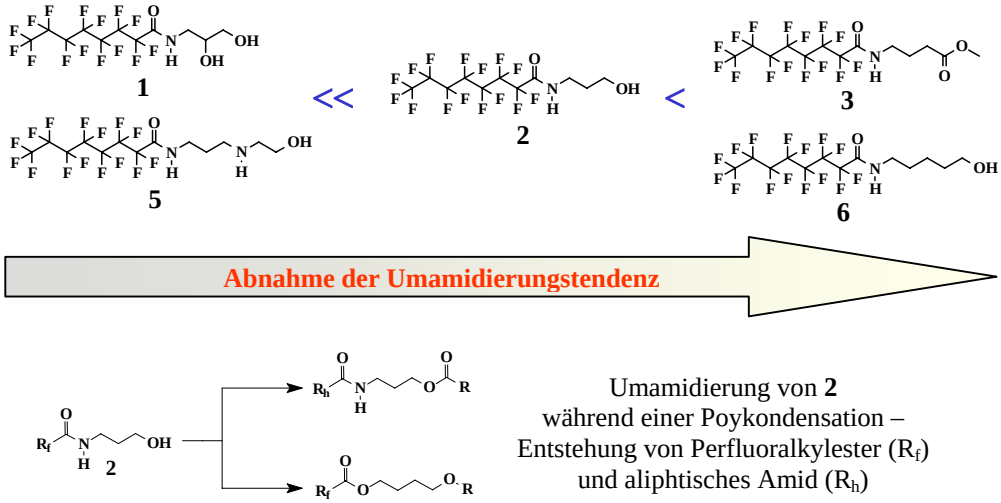


Abb. 4.2f ^{19}F-NMR für Reaktionsprodukt aus Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **3** mit 1,4-Butandiol und Adipinsäure in der Schmelze unter N_2-Strom (**Abb. 4.2e**) – Bestimmung des CF_2-CONHR-Bereiches und mögliche CF_2-CO_2H- und CF_2-CO_2R-Bereiche mit R ≠ H in Hexafluorbenzol.



In den Abb. **4.2c** – **4.2f** (Seite 18-20) sind ausgewählte Beispiele zur Charakterisierung der Modellpolykondensationsprodukte (**2** mit 1,4-Butandiol/Adipinsäuredimethylester, **3** mit 1,4-Butandiol/Adipinsäure) mittels ^{1}H-NMR und ^{19}F-NMR vorgestellt. Auch hier bestätigte sich, dass die Verbindung **2** sowohl unter sauren als auch unter neutralen (**Abb. 4.2c**) Reaktionsbedingungen Umamidierungsreaktionen während der Modellpolykondensation unterliegt. Ebenso ist keine Unterscheidung zwischen nicht-umgesetztem Perfluoralkylmonomer und gekoppeltem Perfluoralkylmonomer im Polyester mittels ^{19}F-NMR möglich (**Abb. 4.2d**). Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass das Perfluoralkylmonomer **3** keine Umamidierungsreaktionen unter sauren und neutralen Reaktionsbedingungen (**Abb. 4.2e** und **4.2f**) eingeht. In **Abb. 4.2g** (nächste Seite) sind die Ergebnisse zu den Modellreaktionen auf Basis verschiedener Monomerkombinationen zusammengestellt. Es erfolgte der Nachweis, dass die Monomere **3** und **6** während der Polykondensationsreaktionen unter den gegebenen Schmelzebedingungen keine nachweisbaren Umamidierungsreaktionen aufweisen und somit eine gesteigerte Stabilität über einen definierten Reaktionszeitraum besitzen. Dagegen sind die Monomere **1**, **2** und **5**, in **Abb. 4.2g**, zur Herstellung von Polyestern mit Perfluoralkylgruppen-haltigen End- und Seitengruppen nicht geeignet.

Abb. 4.2g Versuche zur Ermittlung der Stabilität funktionalisierter Perfluoroktansäureamide gegenüber Umamidierungsreaktionen in Modellpolykondensationsreaktionen mit den Monomerkombinationen 1,4-Butandiol/Adipinsäuredimethylester, 1,4-Butandiol/Adipinsäure und 1,4-Butandiol/Terephthalsäuredimethylester – Umamidierungsprodukte von **2** aus **Abb. 4.2c** als Beispiel für nachgewiesene Umamidierungsreaktionen in Polykondensationen.



4.3 Synthese perfluoralkylgruppen-haltiger Polyester/Harze im Labormaßstab und unter kleintechnischen Bedingungen

Die aus dem Ausschlussverfahren, Kapitel **4.1** – **4.2**, gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten die Synthese von linearen und verzweigten Polyestern mit unterschiedlichen Anteilen an Perfluoralkylgruppen-haltigen Endgruppen auf Basis der einkondensierten Monomere **3** und **6** (**Abb. 4.2g**) im Labormaßstab (**in Kooperation mit Synthopol**). Die in **Abb. 4.3a** (nächste Seite) vorgestellten Polyester wurden für die Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften eingesetzt. In **Abb. 4.3b** (nächste Seite) und **4.3c** (Seite 23) sind noch einmal Ausschnitte von ^{19}F-NMR-Spektren für den CF_2CO_2R- und CF_2CONHR-Bereich für die Polykondensationsprodukte aus **3** mit Neopentylglykol/Dimethylterephthalat und **4** mit 1,4-Butandiol/Dimethylterephthalat vorgestellt. Die im Labormaßstab hergestellten Polyester zeigten keine nachweisbaren Umamidierungsreaktionen bei erhöhten Reaktionstemperaturen. Durch das strikte Anwenden des Ausschlussverfahrens konnte eine Fokussierung auf wenige Monomere zur Herstellung von Polyestern mit Perfluoralkylgruppen-haltigen Endgruppen erreicht werden.

Abb. 4.3a Struktur der Polyester/Harze mit Perfluoralkylgruppen-haltigen Endgruppen auf der Basis der Monomere **3** und **6** im Labormaßstab (**IPF**) und unter kleintechnischen Bedingungen (**Synthopol**) – R_f = -$(CF_2)_6$-CF_3.

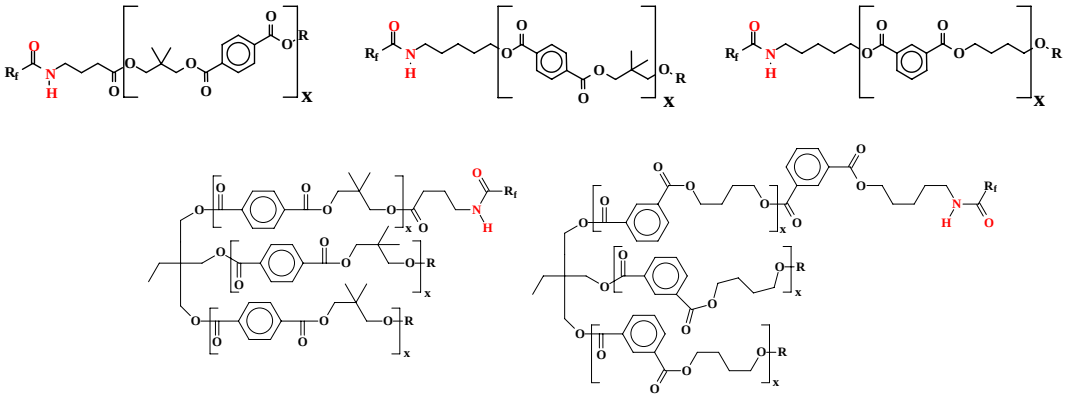


Abb. 4.2b ^{19}F-NMR für das Reaktionsprodukt aus der Bu_2SnO-katalysierten Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **3** mit Neopentylglykol und Dimethylterephthalat in der Schmelze unter N_2-Strom – Bestimmung des CF_2-CONHR-Bereiches und mögliche CF_2-CO_2H- und CF_2-CO_2R-Bereiche mit R ≠ H in Hexafluorbenzol für Probe nach folgender Reaktionsführung erhalten: 0.5h bei 150°C, 1h bei 180°C und 5.5h bei 200°C (letzte h unter Vakuum).

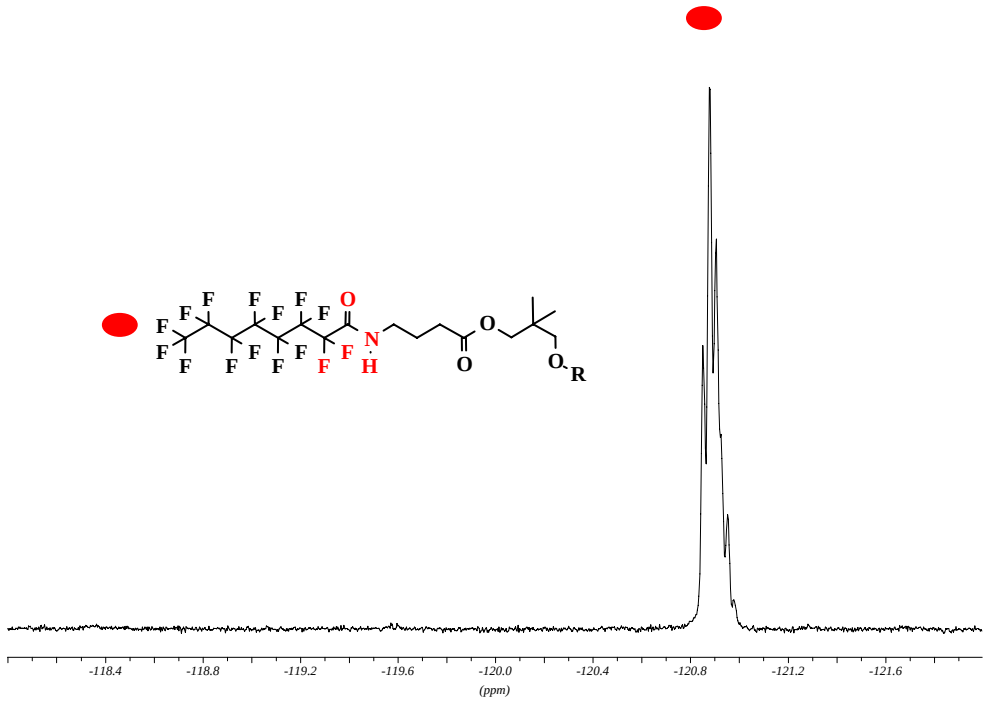


Abb. 4.2c ^{19}F-NMR für ein Reaktionsprodukt aus Bu_2SnO-katalysierter Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **6** mit 1,4-Butandiol und Dimethylterephthalat in der Schmelze unter N_2-Strom – Bestimmung des CF_2-CONHR-Bereiches und mögliche CF_2-CO_2H- und CF_2-CO_2R-Bereiche mit R ≠ H in Hexafluorbenzol für Probe nach folgender Reaktionsführung erhalten: 0.5h bei 150°C, 2h bei 180°C und 7h bei 200°C (letzte 2h unter Vakuum).

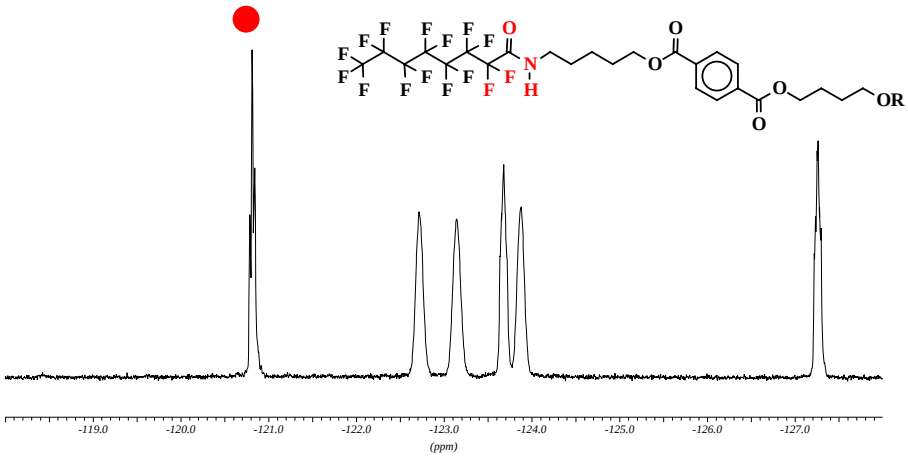
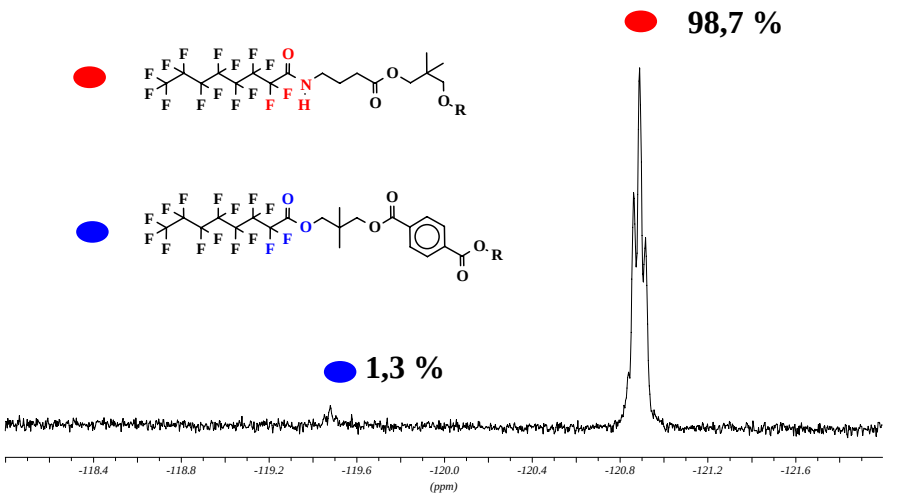


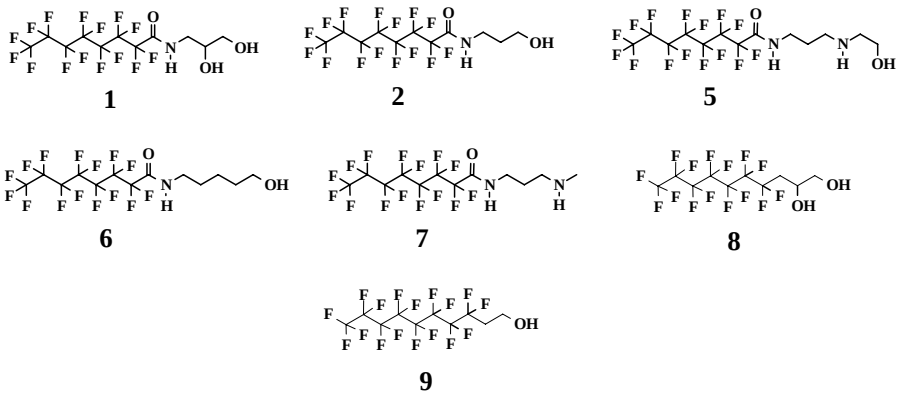
Abb. 4.3d ^{19}F-NMR für ein Reaktionsprodukt aus Bu_2SnO-katalysierter Modellpolykondensation des Perfluoroktansäureamids **3** mit Neopentylglykol und Dimethylterephthalat in der Schmelze unter N_2-Strom – Bestimmung des CF_2-CONHR-Bereiches und mögliche CF_2-CO_2H- und CF_2-CO_2R-Bereiche mit R ≠ H in Hexafluorbenzol für Probe nach folgender Reaktionsführung erhalten: 0.5h bei 150°C, 3h bei 180°C und 9h bei 200°C (letzten 2h unter Vakuum; Harz bei Synthopol hergestellt).



Im Verantwortungsbereich von Synthopol wurden somit die Monomere **3** und **6** bei der Herstellung von Harzen mit Perfluoralkylgruppen-haltigen Endgruppen unter kleintechnischen Bedingungen erfolgreich eingesetzt. Unter diesen Reaktionsbedingungen hergestellte lineare und verzweigte Harze wiesen nur geringe Spuren an Umamidierungsprodukten auf (**Abb. 4.3d**, Seite 24), die für die weiteren Untersuchungen vernachlässigbar waren. Als Ergebnis standen Harze mit Perfluoralkylendgruppen zur Verfügung, auf deren Basis beschichtungs-technische Fragestellungen zur Pulverlackbeschichtung untersucht und der Nachweis für die Realisierbarkeit des Arbeitskonzeptes erbracht werden sollten. Es erfolgte eine erfolgreiche Überführung der Laborprodukte auf Basis der Monomere **3** und **6** unter kleintechnischen Bedingungen bei Synthopol.

4.4 Ergebnisse zur Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen (Poly-) Additionsverbindungen für die Entwicklung von Härtern

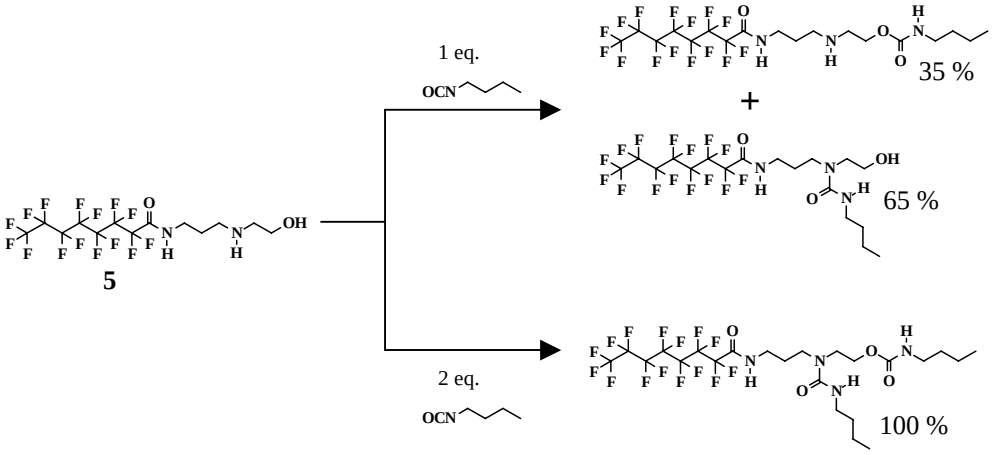
Abb. 4.4a Überblick der eingesetzten Perfluoralkylmonomere zur Überprüfung ihrer Reaktivität gegenüber Monoisocyanaten (Butylisocyanat und Phenylisocyanat).



Die untersuchten Perfluoralkylmonomere, die in niedermolekularen und polymeren Modellreaktionen zur Herstellung Perfluoralkylgruppen-haltiger (Poly-)Urethanverbindungen zum Einsatz kamen, sind in **Abb. 4.4a** abgebildet. Durch das Ausschlussverfahren bezüglich Reaktionsverhalten der Perfluoralkylmonomere mit Isocyanatverbindungen (Umsetzungen mit Butylisocyanat und Phenylisocyanat) wurde eine Fokussierung auf wenige funktionalisierte Perfluoralkylmonomere erreicht. In **Abb. 4.4b** (nächste Seite) wird exemplarisch die erfolgreiche Umsetzung von Monomer **5** mit 1 eq. und 2 eq. Butylisocyanat vorgestellt. Ein gleiches Reaktionsverhalten wurde bei der Umsetzung von **5** mit

Phenylisocyanat beobachtet, wobei bevorzugt die sekundäre Aminogruppe bei Zugabe von 1 eq. Phenylisocyanat abreagiert. Auch bei den untersuchten Monomeren **2**, **6**, **7** und **9** ist eine vollständige Umsetzung mit den entsprechenden Isocyanaten unter Verwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen aufgetreten.

Abb. 4.4b Modellreaktion von Perfluoroctansäureamid **5** mit 1 eq. und 2 eq. Butylisocyanat – Unterschiedliche Reaktivität zwischen OH- und NH-Gruppe in **5** bei Umsatz mit 1 eq. Butylisocyanat.

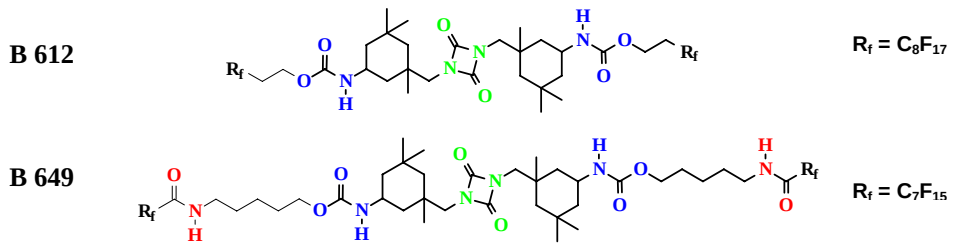


Für die Monomere **1** und **8** wurde bei den niedermolekularen Modellreaktionen keine vollständige Umsetzung der OH-Gruppen erhalten, was auf das nicht Abreagieren der sekundären OH-Gruppe zurückgeführt werden konnte. Somit erfolgte eine weitere Fokussierung auf eine kleinere Anzahl von Perfluoralkylmonomeren, die (a) für die Umsetzung mit dem IPDI-Uretdionmonomer zur Herstellung eines Diperfluoralkyl-substituierten IPDI-Uretdionmonomers und (b) für die Umsetzung mit Diisocyanaten und Diolen zur Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Polyurethanen für die Herstellung von Härtern geeignet sind.

Die Herstellung der unter (a) genannten Diperfluoralkyl-substituieren IPDI-Uretdionmonmere erfolgte in Zusammenarbeit mit der Degussa AG. In **Abb. 4.4c** (nächste Seite) sind die erfolgreich synthetisierten Diperfluoralkyl-substituierten IPDI-Uretdionmonomere **B 612** und **B 649**, erhalten durch Umsetzung von **6** und **9** mit dem IPDI-Uretdionmonomer, vorgestellt, um weitere Aussagen zur Reaktivität von OH-Gruppen an Uretdionringen in Gegenwart von Perfluoralkylsubstituenten und zur Thermostabilität in Schmelzereaktionen zu erhalten (Kapitel 5 „Untersuchungen zur Reaktivität und Thermostabilität Perfluoralkylgruppen-haltiger Vernetzungsreaktionen“). Auf Basis dieser Ergebnisse wurden dann die Umsetzungen

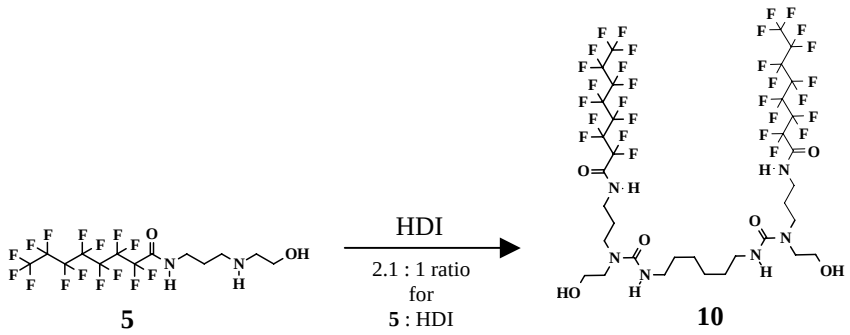
zu Polyurethanen für die Entwicklung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Härtern durchgeführt.

Abb. 4.4c Struktur der Diperfluoralkyl-substituierten IPDI-Uretdionmonomere **B 612** und **B 649**.



Die unter (a) erhaltenen Ergebnisse zur Reaktivität und Thermostabilität von **B 612** und **B 649** wurden bei den Umsetzungen zur Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Polyurethanen berücksichtigt. Weitere Umsetzungen erfolgten nur noch mit den Monomeren **5** und **6**. Mit dem mono-funktionaliserten Monomer **6** wurden die entsprechenden Perfluoralkylendgruppen-haltigen Polyurethane durch Umsetzung von **6** mit 1,5-Pentandiol und IPDI hergestellt. Für die Herstellung von Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Polyurethanen wurden die Monomere **5** und **10** eingesetzt. Die Herstellung von **10** wird in **Abb. 4.4d** vorgestellt, wobei die höhere Reaktivität der sekundären Aminogruppe gegenüber der primären OH-Gruppe bei der Umsetzung mit HDI genutzt wurde.

Abb. 4.4d Herstellung des Diperfluoralkyl-substituierten Monomers **10** durch Umsetzung von 2.1 eq **5** mit 1 eq HDI



Um eine vollständige Umsetzung der Monomere **5** und **10** bei der Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Polyurethanen zu gewährleisten, wurde ein 2-Stufenprozess angewendet, bei dem zuerst die Zugabe von überschüssigem IPDI und dann die Zugabe der

Diolkomponente erfolgte (**Abb. 4.4e**). Unter Verwendung des 2-Stufenprozesses konnten auch vernetzbare Perfluoralkylgruppen-haltige Polyurethane mit 2-Butanonoxim-Endgruppen realisiert werden (**Abb. 4.4f**).

Abb. 4.4e Herstellung eines **10**-haltigen Polyurethans via 2-Stufenprozess. Gleiche Vorgehensweise zur Herstellung eines **5**-haltigen Polyurethans.

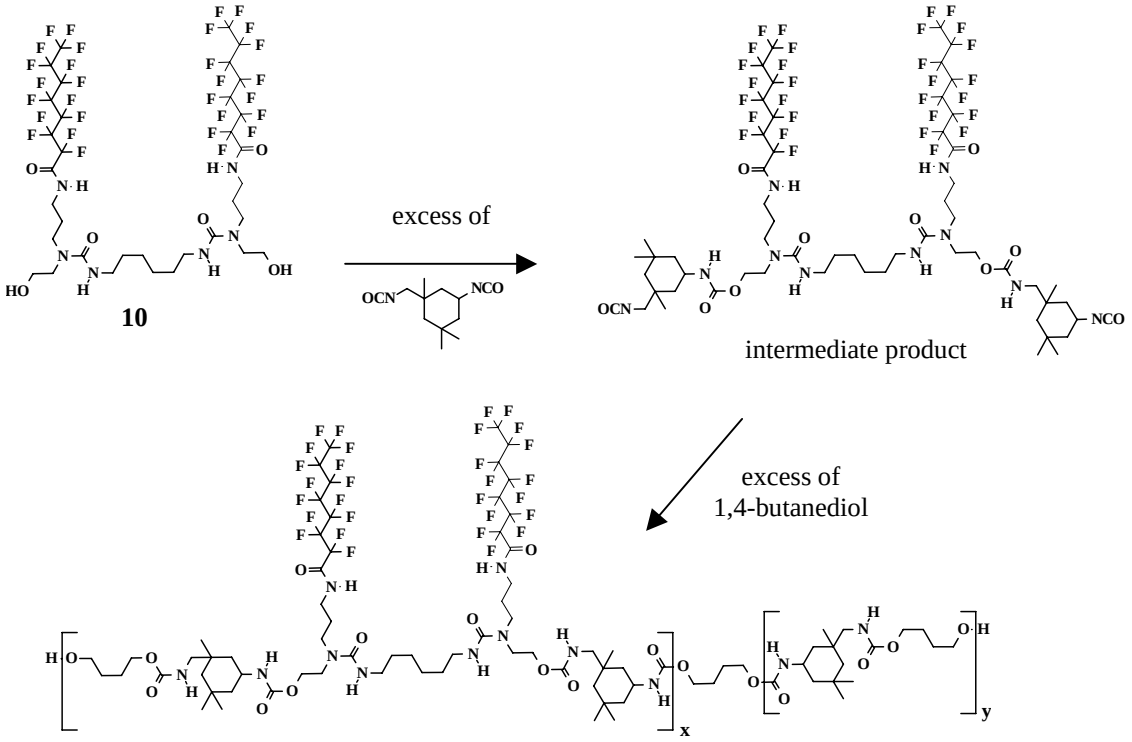
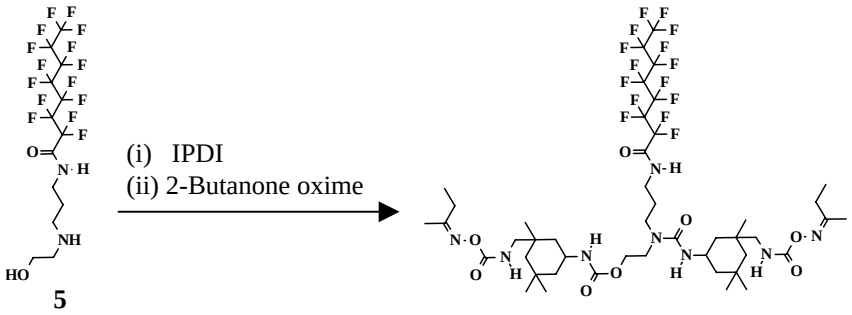


Abb. 4.4f Herstellung eines 2-Butanonoxim-haltigen Polyurethans durch Umsetzung von **5** mit IPDI und 2-Butanonoxim.



Aufbauend auf den Ergebnissen zur Herstellung von Polyurethanen mit Perfluoralkylend- und –seitengruppen konnten dann in Zusammenarbeit mit der Degussa AG Polyuretdionhärter mit Perfluoralkylend- und –seitengruppen mit thermisch stabilen Eigenschaften für die Vernetzungsvariante 2, vorgestellt in **Kapitel 5.2** und **7.3**, realisiert werden. Als Ergebnis standen Härter mit Perfluoralkylend- und –seitengruppen zur Verfügung, auf deren Basis

beschichtungs-technische Fragestellungen zur Pulverlackbeschichtung untersucht und der Nachweis für die Realisierbarkeit des Arbeitskonzeptes erbracht werden sollte.

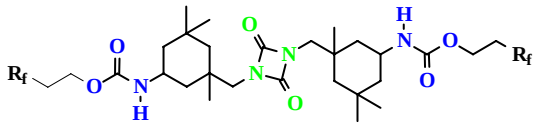
5 Untersuchungen zur Reaktivität und Thermostabilität Perfluoralkylgruppen-haltiger Substanzen während der Vernetzungsreaktion

5.1 Schmelzereaktionen von IPDI-Uretdion-Modellverbindungen

Für die Entwicklung von Polyuretdionhärtern mit Perfluoralkylsubstituenten und deren Einsatz in Perfluoralkylgruppen-haltigen Pulverlacken ist es von großer Bedeutung, Aussagen zur Reaktivität und Thermostabilität von Perfluoralkylgruppen-haltigen Härtern zu erhalten. Insbesondere war von Interesse, ob eine verminderte Reaktivität der Uretdiongruppe in Gegenwart gekoppelter Perfluoralkylsubstituenten zu erwarten ist oder ob ein stärkerer thermischer Abbau gekoppelter Perfluoralkylmonomere am IPDI-Uretdion-Monomer bei höheren Temperaturen ab 180°C stattfindet. Um solche Fragestellungen zu beantworten, wurden 3 verschiedene IPDI-Uretdion-Modellverbindungen **B 612**, **B 649** und **B 912** synthetisiert, die in der **Abb. 5.1a** vorgestellt werden, wobei **B 612** zwei gekoppelte 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanole **9**, **B 649** zwei gekoppelte N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamide **6** und **B 912** zwei gekoppelte Tetradecanole besitzt. Das aliphatische **B 912** wurde aus Vergleichsgründen synthetisiert, um weitere Informationen zur Insertionsreaktion von OH-Gruppen an einer Uretdiongruppe zu erhalten. MALDI-TOF-MS-Untersuchungen bestätigten die chemischen Strukturen der Modellverbindungen in **Abb. 5.1a**.

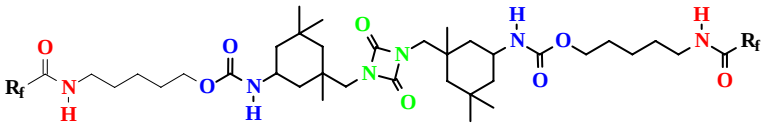
Abb. 5.1a Verwendete IPDI-Uretdiondimere zur Untersuchung der Insertionsreaktion von Diolen am Uretdionring in **B 612**, **B 649** und **B 962** und deren Thermostabilität während der Durchführung von Insertionsreaktionen (Herstellung der IPDI-Uretdionmonomere **B 612**, **B 649** und **B 912** bei der Degussa AG/Marl)

B 612



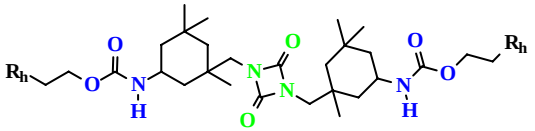
$R_f = C_8F_{17}$

B 649



$R_f = C_7F_{15}$

B 962



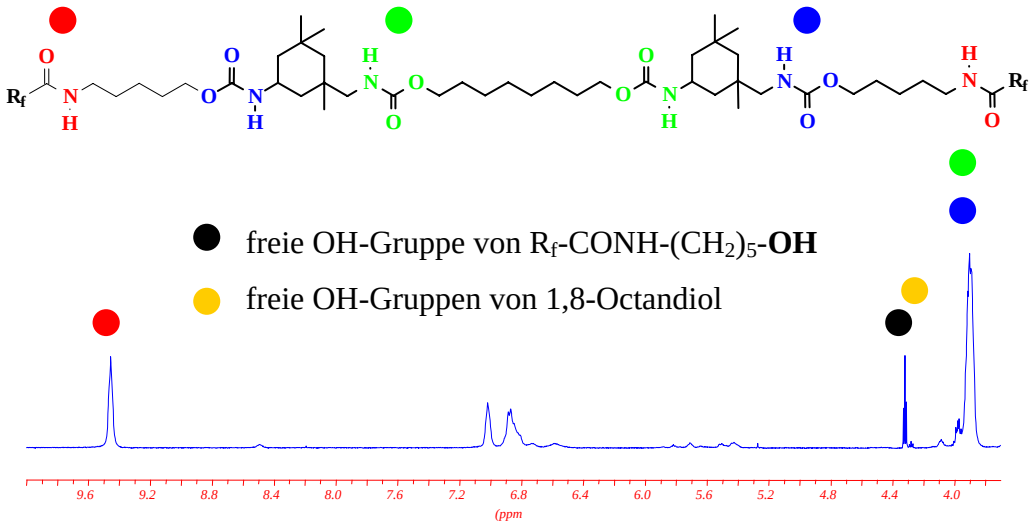
$R_h = C_{12}H_{25}$

Die beiden genannten Fragestellungen, Reaktivität der Uretdiongruppe in Gegenwart Perfluoralkylsubstituenten und Thermostabilität gekoppelter Perfluoralkylmonomere an einem IPDI-Uretdion-Monomer, konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie überwiegend bearbeitet werden. Hierzu wurden Schmelzereaktionen im 1-2 g Maßstab in einem Schlenkgefäss unter Inertgasbedingungen durchgeführt. Nach Abkühlung der Reaktionsschmelze wurden die Proben NMR-spektroskopisch untersucht. In **Tab. 5.1a** sind die verwendeten Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Insertionsreaktion von Diolen am Uretdionring in **B 612**, **B 649** und **B 962** aufgeführt.

Tab. 5.1a. Untersuchung der Insertionsreaktion von Diolen am Uretdionring in **B 612**, **B 649** und **B 962** in Abhängigkeit verschiedener NCO : OH-Verhältnisse unter $Zn(acac)_2$-katalysierten Reaktionsbedingungen A, B oder C oder Kombinationen aus A–C.

NCO : OH ***mol***	**Condition A**	**Condition B**	**Condition C**
1 : 1	120°C / 10 min	150°C / 10 min	180°C / 10 min
1 : 0.8	120°C / 20 min	150°C / 20 min	180°C / 20 min
0.8 : 1	120°C / 30 min	150°C / 30 min	180°C / 30 min

Abb. 5.1b. Exemplarisches Beispiel zur Bestimmung des OH-Gehaltes vom abgespaltenen Perfluoralkylmonomer **6** für die Umsetzung von **B 649** mit 1,8-Octandiol bei 180°C nach 1 h Reaktionszeit. Integral vom NH-Säureamid ist immer gleich 1 (Hier 18 % freie OH-Gruppe von **6**) – Rf = $-(CF_2)_6-CF_3$.



Bei den NMR-Untersuchungen konnte zwischen den ^{1}H-NMR-Signalen der freien OH-Gruppe eines abgespaltenen Perfluoralkylmonomers und den nicht-umgesetzten Hydroxygruppen des 1,8-Octandiols und PEGs nach der Schmelzereaktion differenziert

werden. Die Bestimmung des prozentualen Anteils der freien OH-Gruppe vom Perfluoralkylmonomer in der Schmelzereaktion erfolgte durch einen integralen Vergleich zwischen den NMR-Signalen der NH-Säureamidgruppe und der OH-Gruppe vom Perfluoralkylmonomer (**Abb. 5.1b**, vorherige Seite).

Erste Untersuchungen zur Insertionsreaktion von 1,8-Octandiol am Uretdionring in **B 612** wurden aufgrund der geringen Thermostabilität des gekoppelten 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanols **9** am IPDI-Uretdion-Monomer bei 150 und 180°C nicht weiter verfolgt.

Tab. 5.1b Ermittlung der freien OH-Gruppe vom abgespaltenen Perfluoralkylmonomer **6** in **B 649** nach der Umsetzung mit 1,8-OD mittels ^{1}H NMR.

Sample	**B 649 : 1,8-OD** ***mol ratio***	**Condition**[1] ***min / °C***	**OH group**
Stp 548	1 : 1	150 / 60	≤ 1
Stp 544	1 : 1	120 / 20	0
Stp 545	1 : 1	120 / 20 + 180 / 10	0
Stp 361	1 : 0.8	180 / 10	1.32
Stp 362	1 : 0.8	180 / 20	0.64
Stp 388	1 : 0.8	180 / 30	0
Stp 540	0.8 : 1	120 / 20	0
Stp 541	0.8 : 1	150 / 20	3.5
Stp 542	0.8 : 1	180 / 20	0.2

[1] 1 wt.% $Zn(acac)_2$

Tab. 5.1c. Ermittlung der freien OH-Gruppe vom abgespaltenen Perfluoralkylmonomer **6** in **B 649** nach der Umsetzung mit PEG_{1500} mittels ^{1}H NMR[1].

Sample	**B 649 : PEG_{1500}** ***mol ratio***	**Condition**[1] ***min / °C***	**OH-Gruppe**
Stp 524	1 : 1	120 / 20 + 180 / 10	0.5
Stp 440	- ,, -	120 / 20 + 180 / 20	0
Stp 528	0.8 : 1	120 / 20 + 180 / 10	≤ 0.5
Stp 529	- ,, -	120 / 20 + 180 / 20	≤ 1

[1] 1 wt.% $Zn(acac)_2$.

Dagegen zeigten die Untersuchungen der Modellverbindung **B 649** die gewünschten Eigenschaften zum Insertionsverhalten am Uretdionring und die Thermostabilität bei höheren Temperaturen (ausgewählte Beispiele in **Tab. 5.1b** und **5.1c**). Insbesondere bei einem überschüssigen Anteil an OH-Gruppen treten Abspaltungen des gekoppelten Perfluoralkylmonomers bzw. Transurethanreaktionen in der Reaktionsschmelze bis zu 1 – 4 % auf. Somit konnten an der Modellverbindung **B 649** minimale Abspaltungsreaktionen des Perfluoralkylmonomers (bei Reaktionszeiten ≤ 45 min) nachgewiesen werden. Die aliphatische Modellverbindung **B 912** zeigte das gleiche Reaktionsverhalten (= Abspaltung des gekoppelten Tetradecanols) wie die Modellverbindung **B649**. Massenspektroskopische Untersuchungen bestätigten den Erhalt der gewünschten Insertionsprodukte.

Tab. 5.1d Ermittlung der freien OH-Gruppe vom abgespaltenen Perfluoralkylmonomer **6** in **B 11608** nach der Umsetzung mit PEG_{1500} mittels ^{1}H NMR[1].

Sample	**NCO : OH** ***mol ratio***	**Condition**[1] ***min / °C***	**OH-Gruppe**
Stp 664	1 : 0.08	180 / 10	0
Stp 668	1 : 0.08	180 / 20	0
Stp 666	1 : 0.08	180 / 30	0
Stp 687	1 : 0.8	180 / 10	0
Stp 688	1 : 0.8	180 / 20	0
Stp 689	1 : 0.8	180 / 30	0

[1] 1 wt.% $Zn(acac)_2$.

Weitere Untersuchungen am realen Perfluoralkylgruppen-haltigen Härter **B 11608** zeigten keine nachweisbaren Abspaltungen des gekoppelten Perfluoralkylmonomers **6** bei höheren Temperaturen in Gegenwart von 1,8-Octandiol und PEG_{1500} (**Tab. 5.1d**). Neben den ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Abnahme des Signals der OH-Gruppen von der Diol-Komponente und zur Abspaltung des Perfluoralkylmonomers **6** bestätigen ebenso IR-Untersuchungen in der Volumenphase der untersuchten Vernetzungssystemen in **Kapitel 7.3** eine nahezu vollständige Umsetzung der Uretdiongruppen mit den OH-funktionalisierten Harzen (**DLE 02-568** mit **B 10636**, **B 11608** und **B 9921** und **DLE 03-211** mit **B 10636**, **B 11608** und **B 9921**) in Gegenwart der gekoppelten Perfluoralkylmonomere **5** und **6** in den synthetisierten Härtesystemen der Degussa AG.

Ebenso ergaben thermogravimetrische Untersuchungen der Perfluoralkylmonomere **5** und **10** als Seitengruppe in Polyurethanen mit 2-Butanonoxim-geschützte Isocyanatgruppen weitere Hinweise, dass zuerst die Abspaltung des 2-Butanonoxims zwischen 175 und 190°C stattfindet und dann erst der polymere Abbau ab 205/210°C zu beobachten ist. Aus der Literatur [1] sind weitere positive Einzelheiten zum thermischen Verhalten von Perfluoralkylmonomer **5** und **10** zu entnehmen. Aufbauend auf diesen positiven Ergebnissen konnte letztendlich die Entwicklung der Perfluoralkylgruppen-haltigen Härter mit der Degussa AG vorangetrieben werden, die dann in den beschriebenen Vernetzungsreaktionen in **Kapitel 7.3** zum Einsatz kamen.

5.2 Bruttokinetische Untersuchungen von Vernetzungsreaktionen in Gegenwart Perfluoralkylgruppen-haltiger Substanzen

Nach dem erfolgreichen Nachweis der Insertionsreaktion der Hydroxygruppe am Uretdionring mit der Perfluoralkylgruppen-haltigen Modellverbindung **B 649** in der Schmelze in **Kapitel 5.1** wurden bruttokinetische Untersuchungen von Perfluoralkylgruppen-haltigen Vernetzungsreaktionen für die Vernetzungsvarianten 1 und 2 unter Verwendung der DSC untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, Aussagen zur Lage des Reaktionsmaximus für die katalysierte Insertionsreaktion einer Hydroxygruppe an einem Uretdionring in einem Vernetzungssystem in Abhängigkeit von der molekularen Struktur der OH-Komponente, der OH-Zahl der eingesetzten OH-Komponente, der molekularen Struktur der Härterkomponente und vom Fluorgehalt zu erhalten. Auf Basis dieser Kenntnisse sollte dann die Auswahl der isothermen Vernetzungsbedingungen für die Vernetzungsvariante 1 (fluoriertes Harz und nicht-fluorierter Härter) und 2 (nicht-fluoriertes Harz und fluorierter Härter) unter Realisierung eines hohen Umsatzes zwischen den Hydroxygruppen und dem Uretdionring und in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit einer hohen Vernetzung im applizierten Vernetzungssystem erfolgen.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen erfolgte eine Fokussierung auf die Vernetzungsvariante 2 (nicht-fluoriertes Harz und fluorierter Härter), die sich bei der Bearbeitung des Projektes als die vorteilhaftere Vernetzungsvariante darstellte. Die Ergebnisse zur Vernetzungsvariante 2 mit Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern werden nachfolgend vorgestellt und diskutiert. Hierzu wurden die Katalysatoren DBTL (Einstufenreaktion = Uretdiongruppe $\rightarrow$ 2 Urethangruppen) und $Zn(acac)_2$ (Zweistufenreaktion = Uretdiongruppe $\rightarrow$ Allophonatgruppe $\rightarrow$ 2 Urethangruppen)

eingesetzt. Neben dem Einsatz der Diol-Komponenten 1,8-Octandiol und Polyethylenglykol (M_n = 1500) wurden verschiedene Harze eingesetzt, die in **Tab. 5.2a** vorgestellt werden.

Tab. 5.2a. Übersicht über die eingesetzten Harze für die Untersuchung bruttokinetischer Reaktionen basierend auf der Vernetzungsvariante 2.

Harz	OHZ	SZ	Äquivalent-gewicht 1 mol OH	Funk-tionalität	Mn g / mol
DLE 02-391	51	0	1100 g/mol	2.18	2400
DLE 02-426	37	1,2	1500 g/mol	2.37	3600
DLE 02-487	47	1,0	1200 g/mol	2.93	3500
DLE 02-568	228	0,7	246 g / mol	4.47	1100
DLE 03-211	217	3,2	258.6 g / mol	5.8	1500

[1] bei Synthopol hergestellt.

Tab. 5.2b. Übersicht über die eingesetzten Härter für die Untersuchung bruttokinetischer Reaktionen basierend auf der Vernetzungsvariante 2.

Härter[1]	Pefluoralkyl-monomer[2]	Äquivalent-Gewicht für 1 mol NCO	Fluor *wt %*	M_n *g / mol*	Hinweis
B 962	-	436.67 g / mol	-	-	Endgruppe
BF 1320	-	300 NCO / 1 g	-	2900	- „ -
B 649	**6**	721.5 g / mol	39.5	-	R_f- Endgruppe
B 11608	**6**	335.0 g / mol	11.75	2400	- „ -
B 9921	**6**	557.8 g / mol	20.75	2800	- „ -
B 1195	**5**	326.8 g / mol	7.92	3000	R_f- Seitengruppe
B 1023	**5**	381.5 g / mol	19.03	3700	- „ -

[1] bei Degussa AG/Marl hergestellt. [2] **6** = R_f-CONH-$(CH_2)_5$-OH und **5** = R_f-CONH-$(CH_2)_3$-NH-$(CH_2)_2$-OH (R_f = CF_3-$(CF_2)_6$-).

Neben dem Einsatz Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter (**Tab. 5.2b**) wurden nicht-fluorierte Härtersysteme (**Tab. 5.2b**) eingesetzt, um einen Vergleich zwischen fluoriertem und nicht-fluoriertem Vernetzungssystem durchzuführen, der weitere Aussagen zur Reaktivität der Insertionsreaktion der OH-Gruppe in Gegenwart einer fluorierten Umgebung zulässt. Weitere

Ergebnisse von bruttokinetischen Untersuchungen zur Vernetzungsvariante 2 mit Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern sind aus Literatur [1] zu entnehmen.

Folgende Untersuchungen wurden mit einem Vernetzungsverhältnis von 1:1 zwischen NCO und OH durchgeführt, um einen generellen Überblick zu dieser Thematik zu erhalten:

a) Vergleich der Perfluoralkylgruppen-haltigen Modellverbindung **B 649** mit der nicht-fluorierten Modellverbindung **B 962** (**Tab. 5.2c** und **5.2d**);
b) Untersuchung des nicht-fluorierten Härters **BF 1320** (**Tab. 5.2e** und **5.2f**) mit genannten Harzen aus **Tab. 5.2a**;
c) Untersuchung des Perfluoralkylgruppen-haltigen Härters **B 11608** (**Tab. 5.2g** und **5.2h**) mit genannten Harzen aus **Tab. 5.2a**;
d) Untersuchung des Perfluoralkylgruppen-haltigen Härters **B 9921** (**Tab. 5.2i** und **5.2j**) mit ausgewählten Harzen aus **Tab. 5.2a**, wobei die Vernetzungssysteme mit **B 9921** einen fast doppelt so hohen Anteil an Fluor gegenüber den Vernetzungssystemen mit **B 11608** aufweisen;
e) Untersuchung des Hybridhärtersystems, bestehend aus **B 9921** und **BF 1320** (**Tab. 5.2k**) mit ausgewählten Harzen aus **Tab. 5.2a**, wobei diese Vernetzungssysteme einen ähnlichen Fluorgehalt wie die Vernetzungssysteme mit dem Härter **B 11608** besitzen.

Bevor eine Auswertung und Diskussion zu den vorgestellten Vernetzungsreaktionen unter a) – e) erfolgt, wird auf folgende Tatsache hingewiesen, dass im ersten Drittel der Projektphase Vernetzungsreaktionen mit dem Katalysator $Zn(acac)_2$ durchgeführt wurden, um den Zweistufenvernetzungsmechanismus mit dem $Zn(acac)_2$-Katalysator zur vorteilhaften Ausbildung von homogenen, glatten Schmelzeschichten mit (sehr) hydrophoben Oberflächeneigenschaften zu nutzen. Des weiteren sollte versucht werden, Niedrigtemperaturvernetzungen (< 150°C) in Schmelzeschichten zu etablieren, die eine Allophonatgruppe als vernetzende Funktionseinheit besitzen. Deshalb wurden neben den bruttokinetische Untersuchungen zur Vernetzungsvariante 2 in Gegenwart des marktgängigen Katalysators DBTL Versuchsreihen mit dem Katalysator $Zn(acac)_2$ durchgeführt.

Aus der ersten Untersuchungsreihe „Vergleich der Reaktivität zwischen der Perfluoralkylgruppen-haltigen Modellverbindung **B 649** und der *n*-Alkylgruppen-haltigen Modellverbindung **B 962**“ (**Tab. 5.2c** und **5.2d**; nächste Seite) ist folgende wichtige Tatsache

zu entnehmen, dass bei den Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen mit **B 962** niedrigere Temperaturen für **$Peak_{max1}$** anzutreffen sind.

Tab. 5.2c. Bruttokinetische Untersuchungen von **B 962 und B 649** mit verschiedenen OH-Komponenten und $Zn(acac)_2$ als Katalysator.

Härter	**OH-Komponente**	**Allophonatbildung**			**Urethanbildung**		
		$Peak_{onset}$ ***°C***	**$Peak_{max1}$** ***°C***	**ΔH_{max1}** ***J/g***	**$Peak_{max2}$** ***°C***	**ΔH_{max2}** ***J/g***	**$\Sigma \Delta H_{max}$** ***J/g***
B 962	1,8-OD	-	106.3	-82.39	173.3	-21.03	
	PEG_{1500}	117.1	148.0	-	204.8	-	-103.5
	DLE 02-568	110.9	156.9	-44.2	-	-	
	DLE 03-211	-	175.0	-	-	-	-58.34
B 649	1,8-OD	104.6	169.9	-	-	-	-91.29
	PEG_{1500}	148.5	171.3	-	204.4	-	-56.81
	DLE 02-568	149.3	182.5	-	-	-	-43.24
	DLE 03-211	151.2	179.4	-	205.6	-	-42.33

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% $Zn(acac)_2$.

Tab. 5.2d. Bruttokinetische Untersuchungen von **B 962 und B 649** mit verschiedenen OH-Komponenten und DBTL als Katalysator.

Härter	**OH-Komponente**	**$Peak_{onset}$** ***°C***	**$Peak_{max1}$** ***°C***	**ΔH_{max1}** ***J/g***	**$Peak_{max2}$** ***°C***	**ΔH_{max2}** ***J/g***
B 962	1,8-OD	110.6	154.5	-68.41	184.3	-67.65
	PEG_{1500}	139.9	171.3	-15.94	221.8	-7.75
	DLE 02-568	153.6	186.7	-82.22	-	
	DLE 03-211	163.1	192.3	-	-	-48.08
B 649	1,8-OD	152.1	186.2	-89.51	-	
	PEG_{1500}	174.3	197.4	-38.98	-	
	DLE 02-568	156.9	183.6	-40.83	-	
	DLE 03-211	-	-	-	-	-

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% DBTL.

Weiterhin sind nicht bei allen Vernetzungssystemen (**Tab. 5.2c**) 2 separierte exotherme Peaks für den 2-Stufenreaktionsmechanismus des $Zn(acac)_2$-Katalysators erkennbar. Vorwiegend sind Überlagerungen der Zweistufenreaktion für den Zn-Katalysator beobachtbar. Dagegen

gibt es bei den DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen keinen gravierenden Unterschied, so dass alle **$Peak_{max1}$** im Bereich zwischen 170 und 200°C liegen, um eine beschleunigte Überführung des Uretdionringes in 2 Urethangruppen zu initiieren.

Aus der zweiten Versuchsreihe „Untersuchung des nicht-fluorierten Härters **BF 1320** mit verschiedenen OH-Komponenten“ (**Tab. 5.2e** und **5.2f**) ergibt sich folgender Sachverhalt für die Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen, dass alle **$Peak_{max1}$** im Bereich zwischen 160 und 175°C für die eingesetzten Harze vorliegen und zum größten Teil die gewünschte Zweistufenreaktion vom Zn-Katalysator zugegen ist. Bei den DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen liegen alle **$Peak_{max1}$** im Bereich von 174 und 187°C.

Tab. 5.2e. Bruttokinetische Untersuchungen von **BF 1320** mit verschiedenen OH-Komponenten mit $Zn(acac)_2$ als Katalysator.[1]

OH-Komponente	**Allophonatbildung**		**Urethanbildung**	
	$Peak_{max1}$ ***°C***	**ΔH_{max1}** ***J/g***	**$Peak_{max2}$** ***°C***	**ΔH_{max2}** ***J/g***
1,8-OD[2]	-	-	-	-
PEG_{1500}	172.5	-	192.9	-41.66[3]
DLE 02-568	170.6	-32.86	205.6	-16.91
DLE 03-211	173.0	-27.07		
DLE 02-391	169.0	-23.94	199.3	-26.51
DLE 02-426[2]	-	-	-	-
DLE 02-487	159.4	-12.5	209.7	-20.2

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% $Zn(acac)_2$. [2] nicht gemessen. [3] Summe aus $\Delta H_{max1} + \Delta H_{max2}$.

Tab. 5.2f. Bruttokinetische Untersuchungen von **BF 1320** mit verschiedenen OH-Komponenten mit DBTL als Katalysator.[1]

OH-Komponente	**$Peak_{max1}$** ***°C***	**ΔH_{max1}** ***J/g***	**$Peak_{max2}$** ***°C***	**ΔH_{max2}** ***J/g***
1,8-OD	170.1	-148.44	227.9	-19.32
PEG_{1500}	173.7	-16.0	209.2	-16.5
DLE 02-568	187.3	-94.83	-	-
DLE 03-211	182.0	-47.48	220.5	-14.36
DLE 02-391	181.2	-14.22	207.1	-15.87
DLE 02-426	173.8	-6.42	211.1	-11.71
DLE 02-487	175.3	-9.29	212.0	-16.01

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% DBTL.

Selbst die Umsetzung von 1,8-Octandiol mit dem Härter **BF 1320** besitzt ein **Peak$_{max1}$** bei ca. 170°C und unterscheidet sich nicht gravierend von den **Peak$_{max1}$** für die Vernetzungsreaktionen mit eingesetzten Harzen. Lediglich für das aliphatische Harz **DLE-02-568** mit hoher OH-Zahl wurde im Vergleich zu den Harzen mit sehr niedrigen OH-Zahlen (**DLE 02-391**, **DLE 02-426** und **DLE 02-487**) ein sehr hohes **Peak$_{max1}$** detektiert.

Tab. 5.2g. Bruttokinetische Untersuchungen von **B 11608** mit verschiedenen OH-Komponenten mit $Zn(acac)_2$ als Katalysator.[1]

OH-Komponente	**Allophonatbildung**	**Urethanbildung**	
	Peak$_{max1}$ ***°C***	**Peak$_{max2}$** ***°C***	**Σ ΔH$_{max}$** ***J/g***
1,8-OD	131.8	181.1	-143.7
PEG_{1500}	139.4	207.3	-63.3
DLE 02-568	185.3	-	-76.16
DLE 03-211	187.4	-	-72.52
DLE 02-391	181.7	-	-47.31
DLE 02-426	150.2	205.3	-12.58
DLE 02-487	189.3	-	-27.5

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% $Zn(acac)_2$.

Tab. 5.2h. Bruttokinetische Untersuchungen von **B 11608** mit verschiedenen OH-Komponenten mit DBTL als Katalysator.[1]

OH-Komponente	**Peak$_{onset}$**	**Peak$_{max}$** ***°C***	**ΔH$_{max}$** ***J/g***
1,8-OD	126.4	177.9	-117.6
PEG_{1500}	156.0	191.2	-37.88
DLE 02-568	161.9	191.7	-72.55
DLE 03-211	165.1	194.2	-80.32
DLE 02-391	159.8	190.4	-37.5
DLE 02-426	153.9	192.5	-23.81
DLE 02-487	149.9	187.1	-39.14

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% DBTL.

Bei der dritten Versuchsreihe „Untersuchung des Perfluoralkylgruppen-haltigen Härters **B 11608** mit verschiedenen OH-Komponenten“ (**Tab. 5.2g** und **5.2h**) ist keine Zweistufenreaktion der Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen zu erkennen, außer für die

Vernetzungsreaktion mit dem Harz **DLE 02-426**, das die niedrigste OH-Zahl von allen untersuchten Harzen aufweist. Für alle Vernetzungsreaktionen, außer für die Vernetzungsreaktion mit dem Harz **DLE 02-426**, liegen die **$Peak_{max1}$** im Bereich zwischen 182 und 190°C. Weiterhin ist zu erkennen, dass **$Peak_{max1}$** für alle DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen im Bereich von 187 und 194°C liegt. Selbst beim **$Peak_{onset}$** gibt es keinen großen Unterschied, der in Tab. **5.2h** (vorherige Seite) aufgelistet ist.

Aus der vierten Versuchsreihe „Untersuchung des Perfluoralkylgruppen-haltigen Härters **B 9921** mit verschiedenen OH-Komponenten“ (**Tab. 5.2i** und **5.2j**) ergibt sich folgender Sachverhalt für die Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen, dass keine Zweistufenreaktion für die Zn-katalysierte Vernetzungsreaktion in diesem Sinne erkennbar ist und im Vergleich zum Härter **B 11608** niedrigere **$Peak_{max1}$** vorliegen. Auch die DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen weisen niedrigere **$Peak_{max1}$** im Vergleich zum Härter **B 11608** auf, der einen niedrigeren Fluorgehalt aufweist.

Tab. 5.2i. Bruttokinetische Untersuchungen von **B 9921** mit verschiedenen OH-Komponenten mit $Zn(acac)_2$ als Katalysator.[1]

OH-Komponente	**$Peak_{onset}$** *°C*	**$Peak_{max}$** *°C*	**ΔH_{max}** *J/g*
1,8-OD	102.7	151.8	-113.6
PEG_{1500}[2]	-	-	-
DLE 02-568	109.2	176.0	-64.84
DLE 03-211	153.9	184.9	-64.31

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% $Zn(acac)_2$.

Tab. 5.2j. Bruttokinetische Untersuchungen von **B 9921** mit verschiedenen OH-Komponenten mit DBTL als Katalysator.[1]

OH-Komponente[1]	**$Peak_{onset}$**	**$Peak_{max1}$** *°C*	**ΔH_{max1}** *J/g*	**$Peak_{max2}$** *°C*	**ΔH_{max2}** *J/g*	**$\Sigma \Delta H$** *J/g*
1,8-OD	117.9	166.0	-	-	-	-111.6
PEG_{1500}	148.6	182.7	-	-	-	-66.86
DLE 02-568	149.8	187.3	-	-	-	-94.83
DLE 03-211	154.2	183.8	-44.22	215.7	-11.79	-

[1] OH : NCO = 1 : 1; 1 wt% DBTL.

Bei der fünften Untersuchungsreihe zum Hybridhärtersystem, bestehend aus **B 9921** und **BF 1320**, mit verschiedenen OH-Komponenten (**Tab. 5.2k**; nächste Seite) sind sowohl bei den Zn-katalysierten als auch bei den DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen zum Teil niedrigere **Peak$_{max1}$** im Vergleich zu den reinen Vernetzungssystemen mit einem R_f-Härter erkennbar. Niedrigere **Peak$_{max1}$** sind auch gegeben, wenn Harze mit niedrigeren OH-Zahlen im Hybridvernetzungssystem eingesetzt werden. Weiterhin kann festgehalten werden, dass insbesondere die Hybridvernetzungssysteme, ausgestattet mit Harzen mit niedrigen OH-Zahlen, niedrigere **Peak$_{max1}$** gegenüber den Vernetzungssystemen mit höherer OH-Zahl vom eingesetzten Harz besitzen.

Tab. 5.2k. Bruttokinetische Untersuchungen von Hybridsystemen mit $Zn(acac)_2$ und DBTL als Katalysator.[1]

Härter		Harz	Peak$_{max1}$ °C	ΔH $_{max1}$ J/g	Peak$_{max2}$ °C	ΔH $_{max2}$ J/g
BF1320	**B 9921**	**DLE 02-568**[2]	174.2	-68.16	-	-
BF 1320	**B 9921**	**DLE 02-391**[2]	176.7	-27.21	202.4	-15.73
BF1320	**B 9921**	**DLE 02-426**[2]	155.0	-5.96	213.8	-7.74
BF1320	**B 9921**	**DLE 02-487**[2]	155.8	-13.11	200.4	-19.02
BF1320	**B 9921**	**DLE 02-568**[3]	187.9	-94.2	-	-
BF1320	**B 9921**	**DLE 02-391**[3]	180.4	-20.1	198.6	-10.9
BF 1320	**B 9921**	**DLE 02-426**[3]	171.7	-6.63	207.6	-12.94
BF1320	**B 9921**	**DLE 02-487**[3]	178.2	-15.76	206.3	-16.2

[1] OH : NCO = 1 : 1. [2] 1 wt% $Zn(acac)_2$. [3] 0.5 wt% DBTL.

Aus diesen unterschiedlichen Untersuchungsreihen lassen sich folgende wichtige Zusammenhänge zu den bruttokinetischen Untersuchungen von Perfluoralkylgruppen-haltigen Vernetzungssystemen auf Basis der Vernetzungsvariante 2 (nicht-fluoriertes Harz mit Perfluoralkylgruppen-haltigen Härtern) ableiten:

Aussagen zu Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen

Der Nachweis einer Zweistufenreaktion bei Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen ist nur bei den nicht-fluorierten Vernetzungssystemen mit **BF1320** und den Hybridvernetzungssystemen mit **B 9921** zu beobachten. Die niedrigsten **Peak$_{max1}$** für die Ausbildung einer Allophonatgruppe in einem untersuchten Vernetzungssystem mit einer niedrigen OH-Zahl für das Harz **DLE 02-426** liegen ca. bei 155°C. Mit Ausnahme

Vernetzungssystem **DLE 02-426/B 11608** besitzen die Vernetzungsreaktionen mit **B 11608** (4-6 wt% F im Vernetzungssystem) im Vergleich zu den nicht-fluorierten Vernetzungssystemen höhere **$Peak_{max1}$** im Bereich von 180 und 190°C.

Aussagen zu DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen

Im Vergleich zu den nicht-fluorierten Vernetzungsreaktionen mit **BF 1320** sind die **$Peak_{max1}$** der Vernetzungssysteme mit **B 11608** in etwas höhere Temperaturbereiche verschoben. Dagegen liegen die **$Peak_{max1}$** der Vernetzungssysteme mit **B 9921** (höherer Fluorgehalt als im Vernetzungssystem mit **B 11608**) wiederum im Bereich der nicht-fluorierten Vernetzungssysteme. Dieses Verhalten deutet evtl. auf eine Phasenseparierung im Vernetzungssystem hin. Dagegen spricht aber, dass es keine Unterschiede zwischen den **ΔH_{max}** gibt. Die Hybridvernetzungssysteme mit **B 9921** besitzen keine Unterschiede zu den nicht-fluorierten Vernetzungssystemen.

Darüber hinaus lassen sich aus den bruttokinetischen Untersuchungen zur Vernetzungsvariante 2 allgemeine Schlussfolgerungen für die Applikation des Vernetzungssystems in µm-dicken Schmelzefilmen in **Kapitel 7**, ab Seite 47, ableiten, die durch die (Oberflächen-) Charakterisierung vernetzter Schmelzefilme bestätigt werden könnten:

- Fluorgehalt ist ein mitentscheidender Faktor, ob die Vernetzung in einer Schicht vollständig abläuft oder nicht;
- OH-Gehalt kann den Vernetzungsgrad einer Schmelzeschicht in Kombination mit dem Fluorgehalt stark beeinflussen;
- Der Einfluss der molekularen Gestalt von Harz und Härter auf reale Vernetzungssysteme kann aus diesen Untersuchungen nicht entnommen werden;
- Zn-Katalysator ist für diese Art von Vernetzungssystemen mit Perfluoralkylsubstituenten noch nicht geeignet. Die Arbeiten im **Kapitel 7** konzentrierten sich deshalb auf DBTL-katalysierte Vernetzungssysteme.

Literatur

[1] Rong-Chuan Zhong, PhD Thesis „Synthesis of Polymers or Oligomers Containing Fluorinated Side Groups for the Construction of Hydrophobic Surfaces“, Technische Universität Dresden 2005.

6. Oberflächenspannungsmessungen an unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligoestern und Polyestern in der Schmelze

Ziel der Untersuchungen war es, die Oberflächenspannungen (γ) von unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligoestern und Polyestern in der Schmelze in Abhängigkeit vom Fluorgehalt, der molekularen Struktur der gekoppelten Perfluoralkylgruppen und der Oligo-/Polyester und der Molmasse von den eingesetzten Oligo/Polyestern zu bestimmen. Ein weiterer Arbeitspunkt war, weitere Einflüsse von Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligo-/Polyester auf die Herstellung von fluorierten Pulverlacken zu ermitteln. Für diese Untersuchungen wurde die Wilhelmy-Technik eingesetzt. Weitere Details zur Durchführung der Oberflächenspannungsmessungen sind aus der Literatur [1] zu entnehmen.

Für diese Untersuchungen wurden verschiedene Perfluoralkylendgruppen-haltige Oligoester und Polyester synthetisiert: 1. lineare Oligoester mit gekoppeltem 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol, 2. lineare Oligoester mit gekoppeltem N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6**, 3. lineare Polyester mit gekoppeltem N-[3-(Methoxycarbonyl)prop-1-yl]perfluoroktansäureamid **3**, 4. lineare Polyester mit gekoppeltem N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **3** und 5. verzweigte Oligoester mit gekoppeltem N-[3-(Methoxycarbonyl)prop-1-yl]perfluoroktansäureamid **3** und 6. verzweigte Polyester mit gekoppeltem N-[3-(Methoxycarbonyl)prop-1-yl]perfluoroktansäureamid **3**.

Tab. 6a. Fluorgehalt (F), Resultate zur SEC und Glasübergangstemperaturen (T_g)der eingesetzten linearen Oligoester mit Perfluoralkylendgruppe für die Bestimmung der Oberflächenspannung nicht vernetzter Oligoester in der Schmelze.[1]

Probe	**F**	**M_n**	**M_n**	**M_w / M_n**	**T_g**
	wt%	*g /mol*	*g /mol*		*°C*
DLE 02-145	0	1300	2600	2	14
DLE 03-187	3.24	1500	2600	1.7	23.0
DLE 03-186	6.24	1200	2000	1.7	30.0
DLE 02-109	10.72	1300	2200	1.7	25.0

[1] Zusammensetzung der Harze = Dimethylterephthalat, Neopentylglykol und 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol; Oligoester bei Synthopol hergestellt.

Tab. 6b. Fluorgehalt (F), Resultate zur SEC und Glasübergangstemperaturen (T_g) der eingesetzten linearen Polyester mit Perfluoralkylendgruppe für die Bestimmung der Oberflächenspannung nicht vernetzter linearer Polyester in der Schmelze.[1]

Probe	**F**	**M_n**	**M_n**	**M_w / M_n**	**T_g**
	wt%	*g /mol*	*g /mol*		*°C*
Stp 752	0.9	3400	6800	2.0	50
Stp 753	2.99	3000	6000	2.0	45
Stp 754	5.74	3900	7400	1.9	45
Stp 755	8.25	3200	5900	1.84	41

[1] Zusammensetzung der Harze = Dimethylterephthalat, Neopentylglykol und N-(5Hydroxypent-1-yl) -perfluoroktansäureamid **6**.

Tab. 6c. Fluorgehalt, Resultate zur SEC und Glasübergangstemperaturen (T_g) der eingesetzten verzweigten Polyester mit Perfluoralkylendgruppe für die Bestimmung der Oberflächenspannung von nicht-vernetzten Polyestern in der Schmelze.[1]

Probe	**F**	**M_n**	**M_n**	**M_w / M_n**	**T_g**
	wt%	*g /mol*	*g /mol*		*°C*
DLE 03-489[2]	0	3500	13200	3.8	50
DLE 02-161[2]	1.13	4100	12900	3.1	54
DLE 02-433[2]	5.48	4100	13000	3.2	54
Stp 611	7.02	3000	18900	6.3	38
Stp 615	10.52	4200	13700	3.3	39

[1] Zusammensetzung der Harze = Dimethylterephthalat, Neopentylglykol, Trimethanolpropan und N-(3-Methoxycarbonyprop-1-yl)perfluoroktansäureamid **3**. [2] bei Synthopol hergestellt.

Aus der Vielzahl der erhaltenen Ergebnisse zu den Oberflächenspannungsmessungen unvernetzter Perfluoralkylgruppen-haltiger Oligoester und Polyester werden 3 ausgewählte Versuchsreihen von den 6 untersuchten Systemen näher vorgestellt, um eine allgemeine Schlussfolgerung für alle untersuchten Systeme darzustellen. In den **Tab. 6a - 6c** sind die Ergebnisse der Fluoranalyse (F) und Size Exclusion Chromatography (SEC) sowie Glasübergangstemperaturen (T_g) der oligomeren und polymeren Systeme dargestellt. Der Fluorgehalt der untersuchten Proben einer Versuchsreihe lag zwischen 1 und 11 Prozent.

Abb. 6a Oberflächenspannung der linearen Oligoesterschmelzen **DLE 02-145** (0 wt% F), **DLE 03-187** (3.24 wt% F), **DLE 03-186** (6.24 wt% F) und **DLE 02-109** (10.72 wt%) mit gekoppelten 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol als Perfluoralkylendgruppe bei verschiedenen Temperaturen.

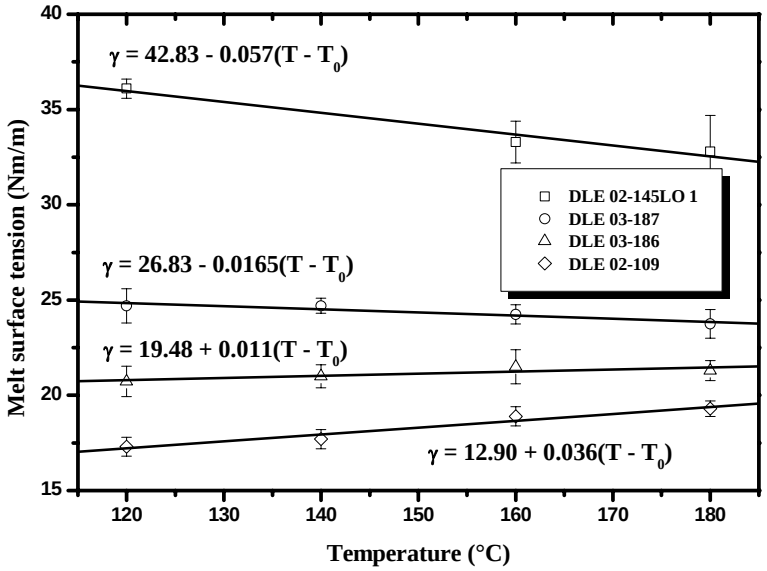


Abb. 6b Oberflächenspannung der linearen Polyesterschmelzen **Stp 752** (0.9 wt% F), **Stp 753** (2.99 wt% F), **Stp 754** (5.74 wt% F) und **Stp755** (8.25 wt% F) mit gekoppelten N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6** als Perfluoralkylendgruppe bei verschiedenen Temperaturen.

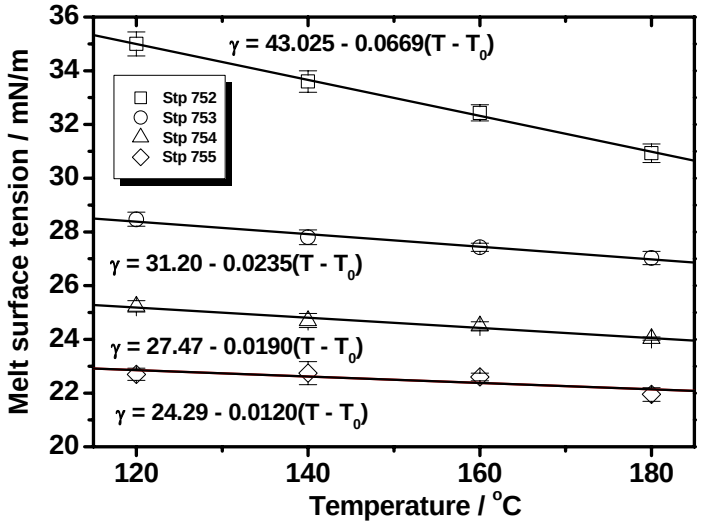
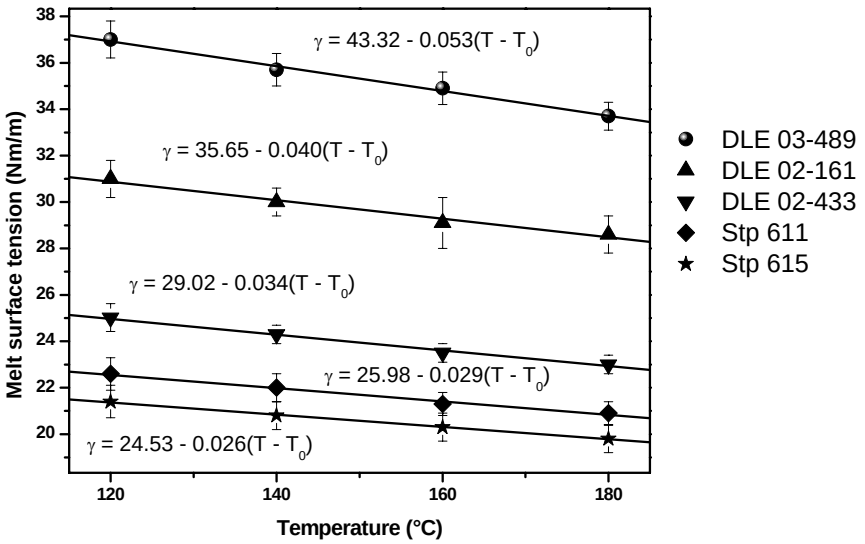


Abb. 6c Oberflächenspannung der verzweigten Polyesterschmelzen **DLE 03-489** (0 wt% F), **DLE 02-161** (1.1 wt% F), **DLE 02-433** (5.48 wt% F), **Stp 611** (7.02 wt% F), und **Stp 615** (10.52 wt% F)) mit gekoppelten N-[3-(Methoxycarbonyl)prop-1-yl]perfluoroktansäureamid **3** als Perfluoralkylendgruppe bei verschiedenen Temperaturen.



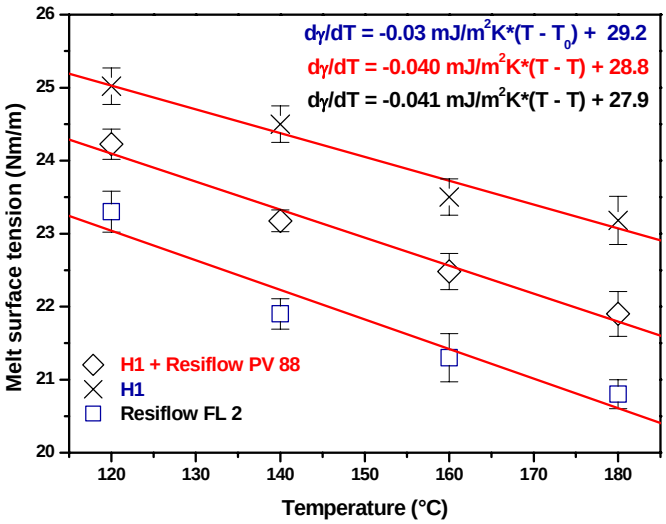
Die resultierenden Ergebnisse zur Bestimmung der Oberflächenspannungsmessungen der linearen Oligoester (**DLE 02-145**, **DLE 03-186**, **DLE 03-186** und **DLE 02-109** mit 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol), der linearen Polyester (**Stp 752**, **Stp 753**, **Stp 754** und **Stp 755** mit gekoppeltem N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6**) und der verzweigten Polyester (DLE 03-489, DLE 02-161, DLE 02-433, Stp 611 und Stp 615 mit N-[3-(Methoxycarbonyl)prop-1-yl]perfluoroktansäureamid **3**) sind in den **Abb. 6a – 6c** dargestellt.

Folgende Schlussfolgerungen lassen sich aus den dargestellten Ergebnissen in den **Abb. 6a – 6c** ableiten:

- Kein Einfluss der Molmasse erkennbar.
- Kein Einfluss der molekularen Struktur von linearen/verzweigten Oligo-/Polyestern erkennbar.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung jedes einzelnen Systems ab, außer **DLE 03-186** und **DLE 02-109** in **Abb. 6a**.
- Nur bei den Systemen **DLE 03-186** und **DLE 02-109** steigt die Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur an. Hierzu gibt es noch keine genaue Erklärung!

- Mit steigendem Fluorgehalt innerhalb einer Versuchsreihe nimmt die Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur ab, außer bei der Versuchsreihe der linearen Oligoester in **Abb. 6a**.
- Kein genereller Unterschied zwischen den gekoppelten Perfluoralkylmonomeren erkennbar.
- Die Oberflächenspannungswerte von γ_{lv} liegen im Bereich von 19 – 22 Nm/m bei 180°C für untersuchte Oligo-/Polyester mit höchstem Fluorgehalt.
- Generell kann festgehalten werden, dass die Oberflächenspannung von Perfluoralkylendgruppen-haltigen Oligo-/Polyestern in der Schmelze durch den Fluorgehalt bestimmt wird!
- Die erzielten Oberflächenspannungswerte liegen im Bereich von Additiven, die in Pulverlacken eingesetzt werden.

Abb. 6d Oberflächenspannung von **DLE 02-433** (5.48 wt% F), **DLE 02-433** mit Verlaufsadditiv **Resiflow PV88** (1 wt%; versetzt mit Kieselgel, Worlée Chemie) und der Grundsubstanz **Resiflow FL2** (Worlée Chemie) bei verschiedenen Temperaturen



Am verzweigten Polyester **DLE 02-433** in **Abb. 6c** wurden exemplarisch weitere Untersuchungen zur Oberflächenspannung durchgeführt, da dieses Harz später für die Herstellung eines Pulverlackbasissystems verwendet wurde. Durch Zugabe des Verlaufsadditivs (**Resiflow PV88**, Produkt von Worlée Chemie) sollte der Einfluss des

Additivs auf die Oberflächenspannung von **DLE 02-433** untersucht werden. In **Abb. 6d** (vorherige Seite) sind die Ergebnisse zu dieser Versuchsreihe vorgestellt.

Folgende Schlussfolgerungen sind aus dieser Versuchsreihe zu entnehmen:

- Resiflow FL2 besitzt eine höhere Oberflächenspannung als DLE 02-433 und DLE 02-433 mit 1 wt% an Resiflow PV88.
- DLE 02-433 besitzt die höchste Oberflächenspannung gegenüber den anderen beiden Systemen in **Abb. 6d**.
- Unter der Annahme das Perfluoralkylgruppen-haltige Pulverlacke hergestellt werden, muss darauf geachtet werden, dass sich das Verlaufsadditiv nicht bevorzugt an der Pulverlackoberfläche anlagert. Dagegen kann die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen aus der Harzkomponente an der Oberfläche evtl. unterdrückt/reduziert werden, weil die Harzkomponente vernetzt in der Schicht gegenüber dem unvernetzten Verlaufsadditiv vorliegt.

Insgesamt kann aus den Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung unvernetzter Oligo-/Polyesterschmelzen geschlussfolgert werden, dass die Anreicherung der gekoppelten Perfluoralkylendgruppe bzw. Perfluoralkylseitengruppe im Harz an einer Oberfläche in (nicht-)vernetzten Schichten ein temperaturabhängiger Vorgang ist, der ebenso von anderen Parametern beeinflusst wird (siehe **Kapitel 7**).

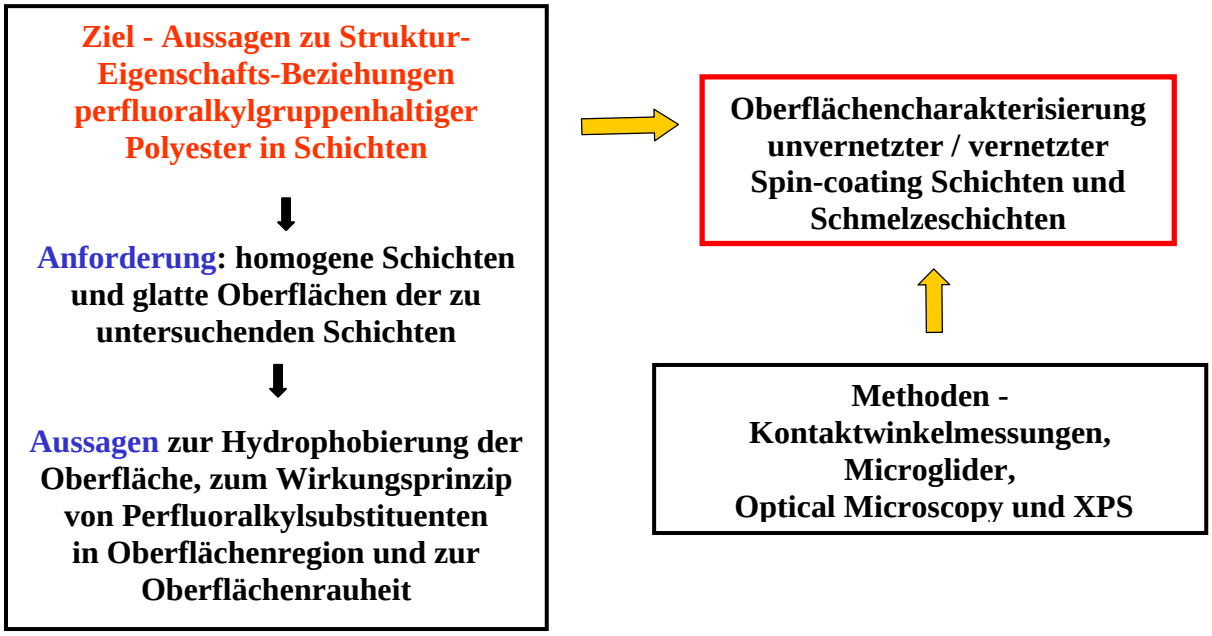
Literatur

[1] K. Grundke, S. Michel, M. Osterhold, *Progress in Organic Coatings* **2000**, *39*, 101-106.

7 Vorstellung der allgemeinen Herangehensweise zur Oberflächencharakterisierung (un-)vernetzter Modellschichten und der untersuchten Vernetzungsvarianten 1 und 2 an Modellschichten

Die Oberflächencharakterisierung von (un-)vernetzten Oligo-/Polyestern/Harzen zum Nachweis von (ultra-)hydrophoben Oberflächeneigenschaften und der Realisierbarkeit des Konzeptes auf Basis von reaktiven Modellbasisgemischen erfolgte grundsätzlich auf Basis homogener Schichten. Somit wird sichergestellt, dass die chemische Zusammensetzung der Oberflächenregion der Schichten für die Induktion der Oberflächeneigenschaften verantwortlich ist. Voraussetzung für die Ausbildung (ultra-) hydrophober Oberflächeneigenschaften ist eine Anreicherung der Perfluoralkylgruppen-haltigen End- und Seitengruppen der Oligo-/Polyester/Harze in der Oberflächenregion der vernetzten Schichten. Deshalb war es für die Charakterisierung erforderlich, definierte Schichten mit geringen lateralen Oberflächenrauheitswerten zu realisieren, die zur Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligo-/Polyester/Harzen in Oberflächenregionen von Schichten geeignet sind. In **Abb. 7a** ist die allgemeine Zielgröße zur Charakterisierung von Oberflächen dargestellt.

Abb. 7a Zielgröße zur Charakterisierung von Oberflächen



Ausgehend von dem Anforderungsprofil zur Charakterisierung von Oberflächen in **Abb. 7a** wurden folgende Schichten zur Bewertung der Realisierbarkeit des Arbeitskonzeptes auf Basis von ***reaktiven Modellbasisgemischen*** untersucht:

A Unvernetzte Oligo-/Polyester-/Harz-/Härterschichten (Spin-coating Schichten und Schmelzeschichten; Laborprodukte vom IPF und kleintechnische Produkte von Synthopol und Degussa AG)

B Vernetzte Oligo-/Polyester-/Harzschichten nach Vernetzungsvariante 1 bestehend aus einem Perfluoralkylgruppen-haltigen Harz und einem nicht-fluorierten Härter (reaktive Modellbasisgemische; Spin-coating Schichten und Schmelzeschichten; Laborprodukte vom IPF und kleintechnische Produkte von Synthopol, kommerzieller Härter von Degussa AG)

C Vernetzte Oligo-/Polyester-/Harzschichten nach Vernetzungsvariante 2 bestehend aus einem nicht-fluorierten Harz und einem Perfluoralkylgruppen-haltigen Härter (reaktive Modellbasisgemische; Spin-coating Schichten und Schmelzeschichten; Laborprodukte vom IPF, kleintechnische Produkte von Synthopol und Degussa AG und kommerzieller Härter von Degussa AG)

7.1 Oberflächencharakraterisierung unvernetzter Modellschichten auf Basis Perfluoralkylgruppen-haltiger Oligo-/Polyester

Ziel der Untersuchungen war es, grundsätzliche Fragestellungen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligo-/Polyester in der nahen Oberflächenregion von homogenen unvernetzten Spin-Coating-Schichten und Schmelzeschichten zu bearbeiten. Folgende Sachverhalte sollten geklärt werden, damit weitere wichtige Informationen zur Herstellung vernetzter Modellschichten und zur Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten zugänglich sind:

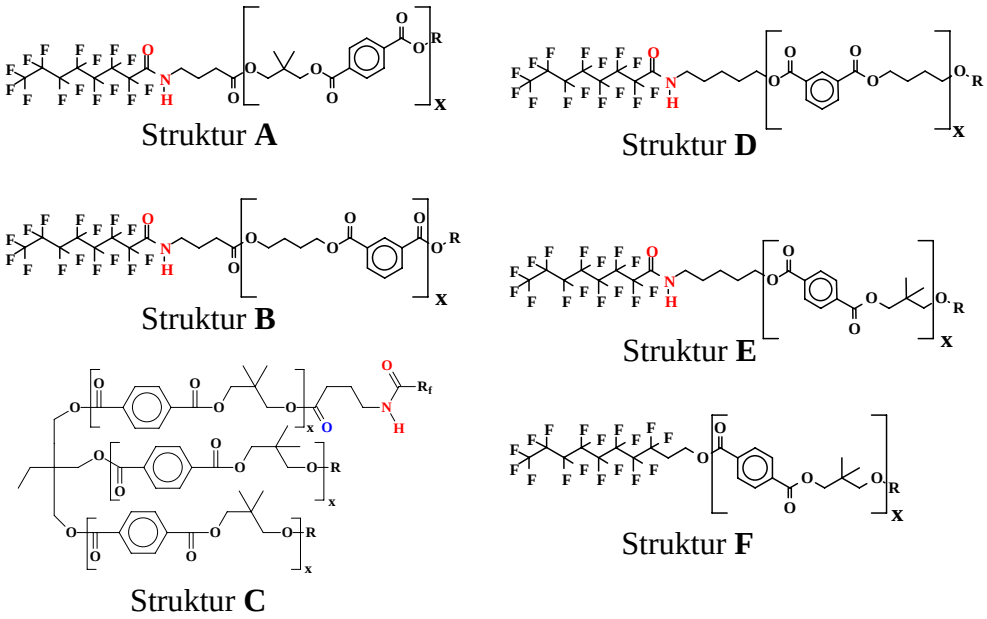
- Oberflächenhydrophobie durch chemische Zusammensetzung der Oberfläche und nicht durch Oberflächenrauheit bestimmt;

- Einfluss des Fluorgehaltes auf Oberflächenhydrophobie (gleichbedeutend mit Oberflächenspannung γ_{sv});

- Einfluss des gekoppelten Perfluoralkylmonomers am Oligo-/Polyester und molekulare Struktur von Oligo-/Polyester auf Oberflächenhydrophobie und Oberflächenmorphologie;

- Einfluss der thermischen Behandlung auf Oberflächeneigenschaften von unvernetzten Spin-Coating-Schichten und Schmelzeschichten.

Abb. 7.1a Vorstellung der allgemeinen Strukturen **A** – **E** in verwendeten Schichten auf der Basis der gekoppelten Perfluoralkylmonomere N-(3-Methoxycarbonyl)prop-1-yl)perfluoroktansäureamid **3** in den Strukturen **A** – **C**, N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6** in Struktur **D** und **E** und 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol in Struktur **F** (R_f = CF_3-$(CF_2)_6$-).



Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von unvernetzten Schichten sind in **Abb. 7.1a** die Perfluoralkylendgruppen in linearen und verzweigten Oligo-/Polyestern vorgestellt. Mit den gekoppelten Perfluoralkylmonomeren (N-(3-Methoxycarbonyl)prop-1-yl)perfluoroktansäureamid **3**, N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6**, 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol) wurden die amorphen und semi-kristallinen Strukturen **A** – **F** erzeugt. Neben den Perfluoralkylendgruppen in den Oligo-/Polyestern lagen Methylester-, Säure- und Hydroxygruppen als Endgruppen vor, die in **Abb. 7.1a** nicht gezeigt werden.

Erste Untersuchungen fokussierten sich auf die Herstellung und Oberflächencharakterisierung von Spin-Coating-Schichten (Verwendung einer 2-5 wt% Oligo-/Polyesterlösung z.B. in Chloroform; frisch präparierte Schichten 24 h bei Raumtemperatur im Vakuum konditioniert). In **Tab. 7.1a** sind die Ergebnisse von den linearen Strukturen **A**, **B** und **D** zu den Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser, die berechnete Oberflächenspannung γ_{sv} und der eingesetzte Massenanteil an einkondensiertem Perfluoralkylmonomer zur Herstellung der Strukturen **A**, **B** und **D** vorgestellt. Aus Vergleichsgründen werden auch die Ergebnisse des nicht-fluorierten Polyesters **Stp 194** für die Struktur **A** und des nicht-fluorierten Polyesters **Stp 190** für die Strukturen **B** und **D** gezeigt.

Tab. 7.1a. Kontaktwinkelmessungen (Goniometer) für das Lösungsmittel Wasser, berechnete Oberflächenspannung γ_{sv} und Angabe zum eingesetzten Perfluoralkylmonomer zur Herstellung der linearen Polyester.

Probe[1]	**Stp 194**	**Stp 172**[2]	**Stp 188**[2]	**Stp 190**	**Stp 181**[3]	**Stp 197**[3]	**Stp 185**[4]	**Stp 193**[4]
Ma.-%[5]	0	5	10	0	5	10	5	10
Θ_A / °	91.6	97.6	99.7	87.7	97.9	99.9	101.2	104.9
Θ_R / °	72.5	67.4	79.2	63.7	71.1	75.2	79.5	84.3
γ_{sv} / mJ/m^2	28.0	24.3	23.1	30.5	24.1	22.9	22.1	19.9

[1] Nach Präparierung der Schichten 4h bei 70°C im Vakuum gelassen. [2] Struktur **A**. [3] Struktur **B**. [4] Struktur **C**. [5] Ma.-% = Masseprozent für genutztes Perfluoralkylmonomer zur Herstellung des Polyesters

Als wichtiges Zwischenergebnis konnte hier teilweise ein deutlicher Einfluss des gekoppelten Perfluoralkylmonomers in Kombination mit der molekularen Struktur des Polyester nachgewiesen werden. Der größte Unterschied zur Oberflächenhydrophobie (Θ_A), einschließlich der dazugehörigen Oberflächenspannung γ_{sv}, ist zwischen dem nicht-fluorierten **Stp 190** und **Stp 193** mit Struktur **D** zu erkennen. Dagegen ist ein kleinerer Unterschied zur Oberflächenhydrophobie zwischen dem nicht-fluorierten **Stp 194** und **Stp 172** mit Struktur **A** und zwischen dem nicht-fluorierten **Stp 190** und **Stp 181** mit Struktur **B** festzustellen. Ebenso wurde der Erhalt von homogenen Spin-Coating-Schichten für die Proben **Stp 172** und **Stp 188** mit Struktur A und **Stp 193** mit Struktur **D** mittels Microgliderauf nahmen nachgewiesen.

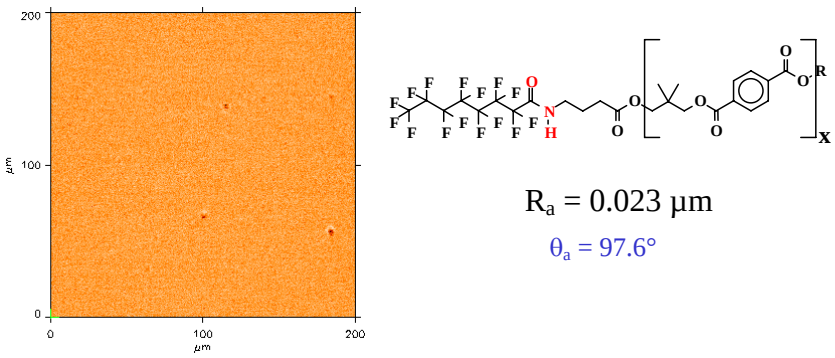
Die Ergebnisse sind in **Tab. 7.1b** und **Abb. 7.1b** vorgestellt. In **Tab. 7.1b** und **Abb. 7.1c** (nächste Seite) ist auch zu erkennen, dass der verzweigte Polyester **Stp 191** nach thermischer Behandlung eine sehr heterogene Schicht aufweist und somit die

Tab. 7.1b. Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser (Goniometer), Oberflächenrauheit R_a unvernetzter Polyesterschichten mittels Microglider und Angaben zum eingesetzten Perfluoralkylmonomer zur Herstellung der linearen Polyester.

Probe[1]	**Stp 172**[2]	**Stp 188**[2]	**Stp 193**[3]	**Stp 191**[4]
Ma.-%[5]	5	10	10	10
Θ_A / °	97.6	99.7	104.9	97.1
R_a / µm	0.023	0.115	0.142	1.326

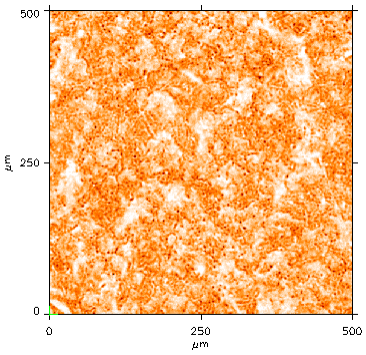
[1] Nach Präparierung der Schichten 4h bei 70°C im Vakuum gelassen. [2] Struktur **A**. [3] Struktur **D**. [4] Struktur **C**. [5] Ma.-% = Masseprozent für genutztes Perfluoralkylmonomer zur Herstellung des Polyesters.

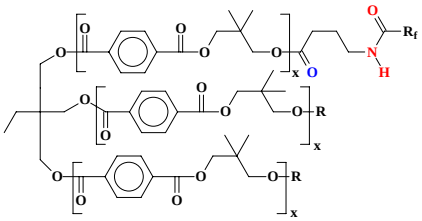
Abb. 7.1b Oberflächeneigenschaften der unvernetzten Polyesterschicht **Stp 172** mit Struktur **A** nach thermischer Behandlung (4h/70°C im Vakuum). Bestimmung der Oberflächenrauheit R_a mit dem Microglider – Erhalt einer homogenen Spin-Coating-Schicht auf einer Si-Waferoberfläche.



Oberflächenhydrophobie nicht durch die chemische Zusammensetzung der nahen Oberflächenregion für homogene Schichten, sondern durch die Oberflächenrauheit bestimmt wird. Zum Nachweis der Oberflächenhydrophobie an der nahen Oberflächenregion von **Stp 172**-Schichten wurden Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen (**Tab. 7.1c**, nächste Seite) durchgeführt, die die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen in **Stp 172** an der Oberfläche zur Luftphasengrenze (gleichbedeutend mit einem höheren F/C-Verhältnis) bestätigten.

Abb. 7.1c Oberflächeneigenschaften der unvernetzten Polyesterschicht **Stp 191** mit Struktur **C** nach thermischer Behandlung (4h/70°C im Vakuum). Bestimmung der Oberflächenrauheit R_a mit Microglider – Erhalt einer heterogenen Spin-Coating-Schicht auf einer Glasoberfläche.





R_a = 1.326 µm

θ_a = 97.1°

Tab. 7.1c. Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses im nahen Oberflächenbereich der Spin-Coating-Schicht von **Stp 172** mit Struktur **A**.

Verhältnis	**0°**	**60°**	**75°**
	Oberflächenregion – Eindringtiefe des Röntgenstrahls		
	4-5 nm		1-2 nm
F/C	0.08	0.106	0.124

Die Polyester **Stp 172** mit Struktur **A** und **Stp 193** mit Struktur **D** wurden zur Bearbeitung einer weiteren Fragestellung herangezogen, ob thermische Vorbehandlungen von Spin-Coating-Schichten einen Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie und Oberflächenmorphologie bei höheren Temperaturen besitzen. In **Tab. 7.1d** (nächste Seite) sind der Vergleich von Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser mit der ADSA-Methode und dem Goniometer und die Schichtdicken thermisch-behandelter Spin-Coating-Schichten von **Stp 172** und **Stp 193** auf Si-Waferoberflächen vorgestellt. Folgende Schlussfolgerungen können aus dem Methodenvergleich und thermischen Vorbehandlungen gezogen werden, dass zum einen keinen Unterschied zwischen der sehr sensitiven ADSA-Methode und Goniometer bei der Bestimmung der Kontaktwinkel gibt und zum anderen größere Unterschiede bei der Oberflächenhydrophobie der unterschiedlich thermisch-behandelten Spin-Coating-Schichten von **Stp 172** und **Stp 193** auftreten. Microglideraufnahmen von **Stp 172** offenbarten homogene Schichten für beide thermische Vorbehandlungen. Es zeigt sich hier, dass die höhere thermische Vorbehandlung eine erhöhte

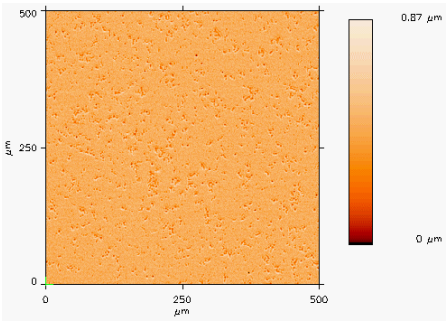
Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen in **Stp 172** an der nahen Oberfläche ermöglicht, was durch XPS-Untersuchungen (**Tab. 7.1c**; vorherige Seite) bestätigt worden ist.

Tab. 7.1d. Vergleich der Methoden ADSA und Gomniometer zur Bestimmung der Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser und Schichtdicken von unvernetzten Spin-Coating-Schichten.[1]

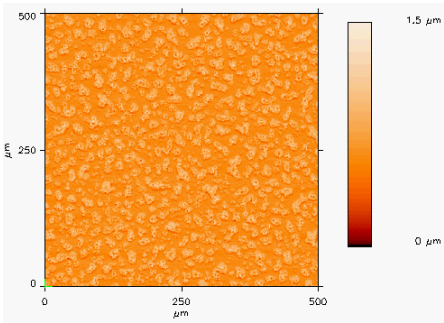
Probe	ADSA		Goniometer		Film thickness
	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	**nm**
Stp 172	93.8	64.7	93.1	74.5	122.6
	93.9	67.4	94.6	74.7	108.5
(40°C/4h)	92.6	68.8	94.9	74.2	112.5
Stp 172	100.4	63.4	101.8	69.9	102.5
	98.9	67.4	102.4	70.8	83.6
(70°C/4h)	100.7	70.4	101.9	72.4	115.9
Stp 193	105.4	81.0	105.5	84.0	100.4
	105.6	80.4	106.3	86.2	119.7
(120°C/4h)	106.6	81.4	105.6	83.3	108.8
Stp 193	106.5	81.4	106.0	84.1	117.6
	106.6	79.9	105.2	83.0	115.7
(150°C/4h)	108.3	80.7	106.6	85.2	111.9

[1] Schichtdicke mittels Ellipsometrie bestimmt.

Abb. 7.1d Oberflächeneigenschaften von unvernetzten Polyesterschichten auf der Basis von **Stp 193** mit Struktur **D** nach verschiedenen thermischen Behandlungen (Probe A = 120°C/4h und Probe B = 150°C/4h) – Bestimmung der Oberflächenrauheit R_a mit Microglider (Substrat = Si-Wafer).



Probe A
R_a = 0.043 µm
θ_a = 106.6° / ADSA

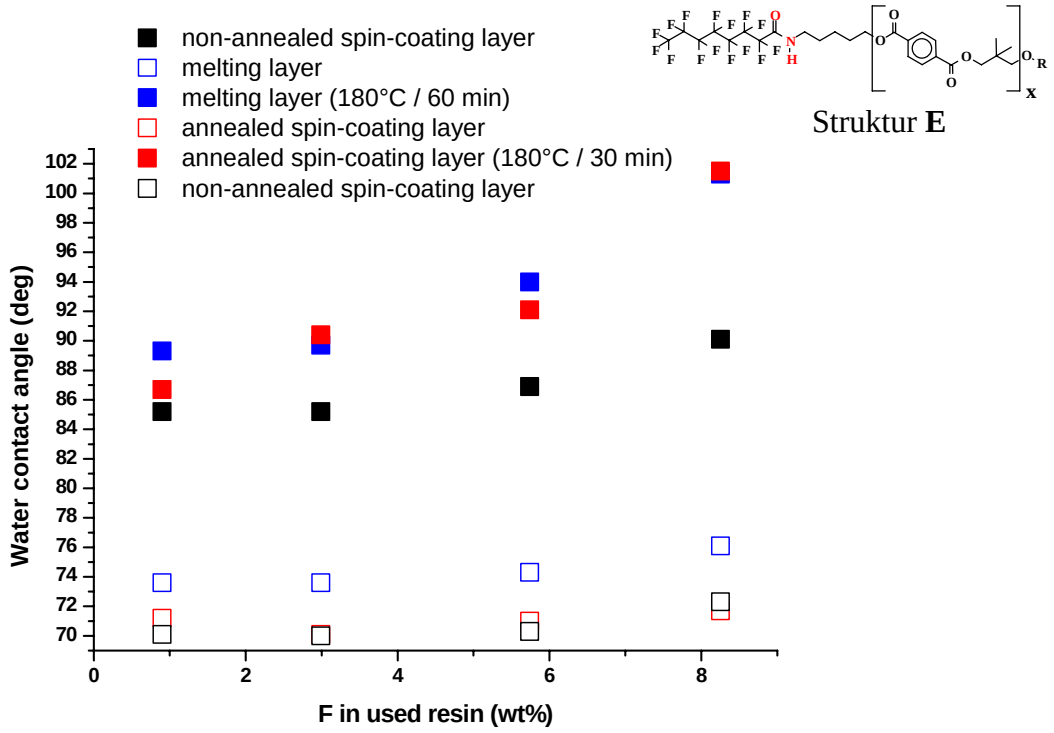


Probe B
R_a = 0.106 µm
θ_a = 108.3° / ADSA

Dagegen zeigten die untersuchten Schichten von **Stp 193** [Probe A mit Θ_A 106.6° (ADSA; 120°C/4h) und Probe B mit Θ_A 108.3° (ADSA; 150°C/4h] mit Struktur **D** unterschiedliche Oberflächenmorphologien (**Abb. 7.1d**; vorherige Seite). Probe B besitzt keine homogene Schicht und unterscheidet sich deutlich von der untersuchten Probe A (**Abb. 7.1d**). Das Zustandekommen der Oberflächenhydrophobie von Probe B wird vermutlich eher durch die Oberflächenrauheit in Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche von Probe B bestimmt.

Neben der anfänglichen Fokussierung auf die Oberflächencharakterisierung von Spin-Coating-Schichten, die nur bis zu 150 nm Schichtdicken aufweisen, wurden dann die Herstellung von µm-dicken Schmelzeschichten und deren Oberflächencharakterisierung bearbeitet, die eher den realen Schichten in der Applikation entsprechen. In **Abb. 7.1e** wird ein Vergleich der Kontaktwinkelmessungen unvernetzter Spin-Coating-Schichten und Schmelzeschichten mit Struktur **E** (auch zur Bestimmung der Oberflächenspannung von linearen Polyestern in der Schmelze eingesetzt – **Kapitel 6**, Seite 42) vorgestellt.

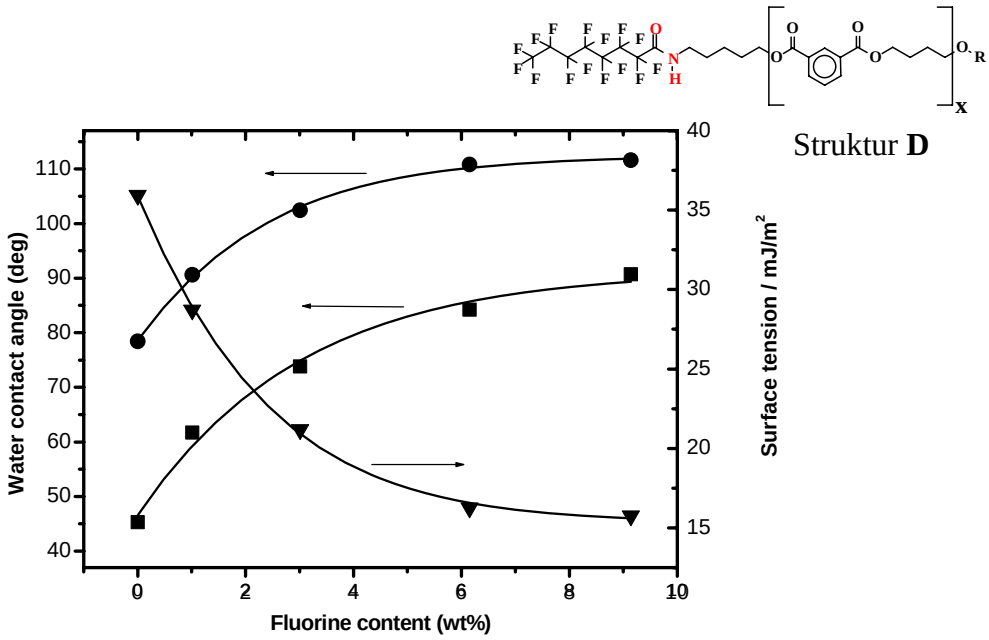
Abb. 7.1e Vergleich der Kontaktwinkelmessungen von unvernetzten Spin-Coating-Schichten und Schmelzeschichten mit den amorphen Polyestern **Stp 752** (0.9 wt% F), **Stp 753** (2.99 wt% F), **Stp 754** (5.74) und **Stp 755** (8.25 wt% F) mit Struktur **E** in Abhängigkeit vom Fluorgehalt.



Aus diesem Vergleich sind zwei wichtige Aspekte zu entnehmen: 1. Die nicht-thermisch behandelten Spin-Coating-Schichten besitzen im Vergleich zu den thermisch behandelten Spin-Coating-Schichten und Schmelzeschichten die niedrigsten Fortschreitwinkel Θ_A; 2. Mit zunehmendem Fluorgehalt steigen die Werte für den Fortschreitwinkel Θ_A an, wobei hier die thermisch behandelten Schichten nahezu die gleichen Fortschreitwinkel Θ_A aufweisen. Somit können auch in µm-dicken Schmelzeschichten die gleiche Oberflächenhydrophobie, also die Anreicherung von gekoppelten Perfluoralkylmonomeren in Polyestern an der Oberfläche von Schmelzeschichten, erreicht werden.

Darüber hinaus wurde noch ein Vergleich zwischen den Strukturen **D** und **E** zur Oberflächenhydrophobie von Spin-Coating-Schichten durchgeführt. In **Abb. 7.1f** sind die Korrelationen zwischen den Kontaktwinkeln für das Lösungsmittel Wasser in Abhängigkeit vom Fluorgehalt und der Oberflächenspannung γ_{sv} in Abhängigkeit vom Fluorgehalt für Spin-Coating-Schichten mit Struktur **D** vorgestellt.

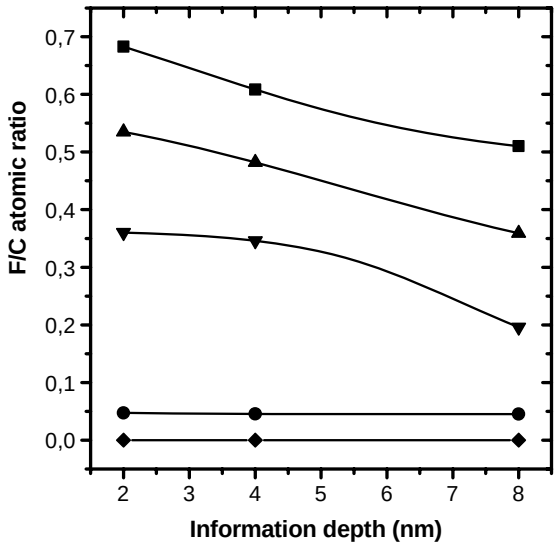
Abb. 7.1f Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser in Abhängigkeit vom Fluorgehalt und Oberflächenspannung γ_{sv} in Abhängigkeit vom Fluorgehalt für Spin-Coating-Schichten mit Struktur **D** (**PBI** mit 0 wt% F, **FPBI-1** mit 0.94 wt% F, **FPBI-2** mit 3.03 wt% F, **FPBI-3** mit 6.12 wt% F und **FPBI-4** mit 9.18 wt% F) – thermisch behandelte Spin-Coating-Schichten 120°C / 4h.



Im Vergleich zur Struktur **E** für Spin-Coating-Schichten ab einem Fluorgehalt von ca. 3 wt% besitzen die Spin-Coating-Schichten mit Struktur **D** eine eindeutig höhere Oberflächenhydrophobie. Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen an Schichten mit Struktur

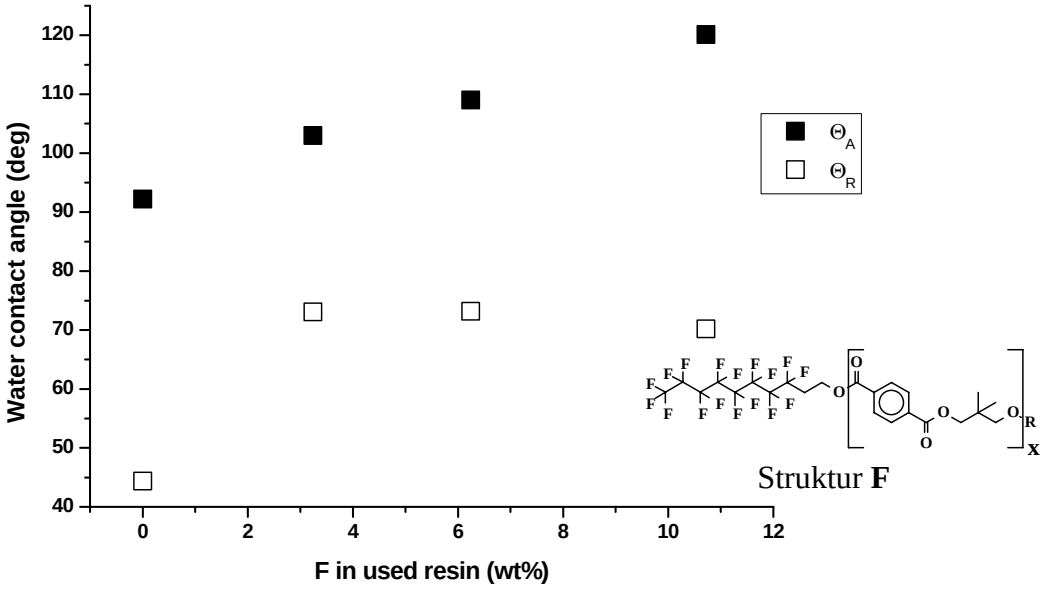
D zeigen die gewünschte Anreicherung der Perfluoralkylsubstituenten an der Oberfläche von Schichten mit Struktur **D** (**Abb. 7.1g** – zunehmendes F/C-Verhältnis mit zunehmenden Fluorgehalt in Polyester). AFM-Untersuchungen bestätigen die bevorzugte Selbstorganisation/Anreicherung der Perfluoralkylsubstituenten an der Oberfläche.

Abb. 7.1g Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisse an der Oberfläche von Spin-Coating-Schichten mit Struktur **D** (◆ = **PBI** mit 0 wt% F, ● = **FPBI-1** mit 0.94 wt% F, ▼ = **FPBI-2** mit 3.03 wt% F, ▲ = **FPBI-3** mit 6.12 wt% F und ■ = **FPBI-4** mit 9.18 wt% F) – thermisch behandelte Spin-Coating-Schichten 120°C/4h.



Mit den in **Kapitel 6** untersuchten Oligo-/Polyestern mit Struktur **F** (hergestellt durch Synthopol) zur Bestimmung der Oberflächenspannung in der Schmelze wurden Schmelzeschichten zur Bestimmung der Oberflächenhydrophobie hergestellt. Es sollte hier untersucht werden, ob es eine Korrelation zwischen der Oberflächenspannung in der Schmelze und am Festkörper gibt. In **Abb. 7.1h** sind die Ergebnisse zu den Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser in Abhängigkeit vom Fluorgehalt vorgestellt. Aus den ermittelten Oberflächenspannungen aus **Abb. 7.1h** und den extrapolierten Werten aus **Abb. 6a** (Seite 44) gibt es keine Übereinstimmung. Zur Klärung dieses Sachverhaltes bedarf es weiterer wissenschaftlicher Untersuchungen. Allgemein liegen die Fortschreitwinkel der Oligo-/Polyester mit Struktur **E** im Bereich der schon ermittelten Werte, wobei nur der Θ_A-Wert (~120°) für **DLE 02-109** mit 10.7 wt% an F etwas höher liegt im Vergleich zu anderen ermittelten Θ_A-Werten mit Fluorgehalten zwischen 5 – 10 wt%.

Abb. 7.1h Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser in Abhängigkeit vom Fluorgehalt für Schmelzeschichten mit Struktur **F** (**DLE 02-145** mit 0 wt% F, **DLE 03-187** mit 3.24 wt% F, **DLE 03-186** mit 6.24 wt% F, **DLE 02-109** mit 10.7 wt% F).



Insgesamt gesehen leisteten die Untersuchungen zur Oberflächencharakterisierung unvernetzter Modellschichten (Spin-Coating-Schichten und Schmelzeschichten) einen wichtigen Beitrag im Rahmen des BMBF-Projekts, um grundsätzliche Aspekte zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Perfluoralkylendgruppen-haltigen Oligo-/Polyestern an der Oberfläche zu erhalten. Hier sind hydrophobe und homogene Schichten, hergestellt aus unvernetzten linearen und verzweigten Oligo-/Polyestern mit Perfluoralkylendgruppen, mit Fortschreitwinkeln $\Theta_A \leq 113°$ für einen liegenden Wassertropfen in Abhängigkeit vom Fluorgehalt und der molekularen Struktur darstellbar. Der Einfluss der molekularen Struktur konnte zwischen der Struktur **D** (N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6** mit 1,4-Butandiol und Isophthalsäuredimethylester) und **E** (N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroktansäureamid **6** mit Neopentylglykol und Terephthalsäuredimethylester) gezeigt werden, dass an der Oberfläche von Schichten mit Struktur **D** (semi-kristalline Eigenschaften) höhere Θ_A (~110-113°) vorlagen. Dagegen besaßen die Oberflächen der Schichten mit den Strukturen **A**, **B**, **C** (N-(3-Methoxycarbonyl)prop-1-yl)perfluoroktansäureamid **3** als Perfluoralkylendgruppe in Oligo-/Polyestern) Θ_A-Werte ≤ 102°. Aus diesen Ergebnissen kann entnommen werden, dass das Perfluoralkylmonomer N-(5-Hydroxypent-1-yl)perfluoroctansäureamid **6** evtl. besser geeignet ist zur Erzeugung hydrophoberer Oberflächen in Abhängigkeit von der molekularen Struktur in vernetzten Schichten. Bei allen

Strukturtypen konnte eine Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der Oberfläche mittels Winkel-abhängiger XPS-Untersuchungen nachgewiesen werden, die durch eine thermische Vorbehandlung der Schichten gesteigert werden konnte. Weiterhin ist zu erkennen, dass die untersuchten Spin-Coating-Schichten und Schmelzefilme überwiegend gleiche Fortschreitwinkel Θ_A besitzen. Nur bei lange über T_g bzw. T_m thermisch behandelten Spin-Coating-Schichten treten Entnetzungsvorgänge auf. Diese Schichten besitzen niedrigere Fortschreitwinkel und höhere Oberflächenrauheitswerte (Nachweis via Microglider- und AFM-Aufnahmen). Im Gegensatz dazu weisen präparierte Schmelzeschichten keine Entnetzungseigenschaften auf. Diese Schichten zeichnen sich durch niedrige Oberflächenrauheitswerte aus.

7.2 Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 1 bestehend aus Perfluoralkylgruppen-haltigem Harz und nicht-fluoriertem Härter

Im Rahmen des BMBF-Projektes wurde die Herstellung (sehr) hydrophober Modellschichten auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, grundsätzliche Fragestellungen zur Oberflächenhydrophobie und Oberflächenmorphologie von homogenen vernetzten Modellschichten auf der Basis der Vernetzungsvariante 1 (bestehend aus Perfluoralkylgruppen-haltigen Harz und nicht-fluoriertem Härter) zu bearbeiten. Folgende Sachverhalte sollten geklärt werden, um zur Bewertung der Realisierbarkeit des Arbeitskonzeptes „Herstellung (sehr) hydrophober Modellschichten“ auf Basis von reaktiven Modellbasisgemischen beizutragen:

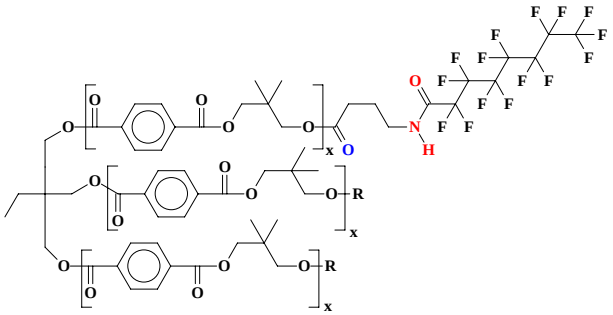
- Einfluss der molekularen Struktur des Harzes auf Oberflächenhydrophobie/-morphologie;
- Einfluss der Funktionalität vom Harz auf Oberflächenhydrophobie/-morphologie;
- Einfluss des Fluorgehaltes und molekularer Aufbau des funktionalisierten Perfluoralkylmonomers auf Oberflächenhydrophobie/-morphologie;
- Einfluss einer hohen Funktionalität auf die auszubildenden Vernetzungspunkte, die wiederum zur Phasenseparierung der Perfluoralkylsubstituenten in der vernetzten Schicht beitragen, aber auch die Anreicherung/Selbstorganisation der

Perfluoralkylsubstituenten an der Oberfläche in einer vernetzten Modellschicht beeinflussen;

- Einfluss des Härters auf Oberflächenhydrophobie und –morphologie;
- Einfluss der Vernetzungstemperatur und –zeit auf Oberflächenhydrophobie und –morphologie;
- weitere Einflussfaktoren (Katalysator, Vernetzungsmechanismus, etc.).

Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von vernetzten Modellschichten ist in **Abb. 7.2a** die Grundstruktur der verzweigten Harze für die Vernetzungsvariante 1 vorgestellt. Die Perfluoralkylgruppen-haltigen Harze wurden von Synthopol und vom IPF hergestellt. Sie lagen als amorphe Materialien mit unterschiedlicher Molmasse, OH-Zahl und Funktionalität für die Vernetzungsvariante 1 vor. Für den nicht-fluorierten Härter auf der Basis von Uretdiongruppen wurden ein kommerzielles Produkt **BF 1320** (hochmolekulare Härter) und ein kleintechnisches Produkt **B 2515** (niedermolekularer Härter) von der Degussa AG verwendet.

Abb. 7.2a Verzweigte Grundstruktur der Perfluoralkylgruppen-haltigen Harze mit einer Funktionalität ≥ 2 für Vernetzungsvariante 1 – Grundkomponente aus Terephthalsäure(-diemthylester), Neopentylglykol, Trimethanolpropan und N-[3-(Methoxycarbonyl)prop-1-yl]perfluoroctansäureamid **3**.



Erste Untersuchungen richteten sich auf die Vernetzung (unter Vakuumbedingungen durchgeführt) und Oberflächencharakterisierung von Spin-Coating-Schichten und deren Vergleich mit Schmelzeschichten, um eine weitere Strategie zur Aufklärung von Einflussfaktoren auf die Oberflächenhydrophobie und –morphologie von vernetzten Modellschichten abzuleiten. In **Tab. 7.2a** sind die Ergebnisse zum Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Spin-Coating-Schichten in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt (0.1, 0.5 und 1 wt% DBTL) und Vernetzungszeit bei 180°C

vorgestellt. Die vernetzten Schichten mit dem höchsten Katalysatorgehalt zeigten im Vergleich zu den Vernetzungsreaktionen mit 0.1 und 0.5 wt% DBTL die niedrigste Oberflächenhydrophobie.

Tab. 7.2a. Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Spin-Coating-Schichten in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt und Vernetzungszeit bei 180°C – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **Stp 377**/**BF 1320** (89.7 wt% Harz : 10.3 wt% Härter).[1]

	0.1 wt% DBTL		**0.5 wt% DBTL**		**1 wt% DBTL**	
180°C / *min*	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	101.7	76.3	98.6	76.4	94.7	74.3
20	102.8	79.9	103.8	74.6	99.1	75.7
30	103.9	79.0	99.7	75.4	95.9	74.9
60	101.7	81.0	101.1	78.1	97.6	77.4

[1] 3.51 wt% F in Vernetzungssystem; **Stp 377** = OH-Zahl von 32 und M_n = 4000 g/mol; Vernetzung unter Vakuum; 4 wt% Polymerlösung für Spin-Coating-Technik.

Tab. 7.2b. Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Spin-Coating-Schichten in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt und Vernetzungszeit bei 180°C – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **Stp 377**/**BF 1320** und **DLE 02-214**/**BF 1320**.[1]

	Stp 377		**DLE 02-214**		**Stp 377**		**DLE 02-214**	
	0.1 wt% DBTL und OH:NCO 1:1				0.5 wt% DBTL und OH:NCO 1:1			
180°C / *min*	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	101.7	76.3	92.3	67.7	98.6	76.4	98.4	70.9
20	102.8	79.9	93.3	70.4	103.8	74.6	99.1	74.7
30	103.9	79.0	94.9	69.8	99.7	75.4	100.1	76.3
60	101.7	81.0	98.5	73.4	101.1	78.1	95.7	72.9

[1] 3.92 wt% F in Vernetzungssystem mit **Stp 377** und 2.2 wt% F in Vernetzungssystem mit **DLE 02-214**; Vernetzung unter Vakuum; M_n = 4000 g/mol für **Stp 377** und M_n = 1300 g/mol für **DLE 02-214**.

Ebenso wurde ein Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Spin-Coating-Schichten (Harz-Härter-System **Stp 377**/**BF 1320** und **DLE 02-214**/**BF 1320**) in Abhängigkeit vom Fluor- und Katalysatorgehalt (**Tab. 7.2b**; vorherige Seite) durchgeführt, wobei die eingesetzten Molmassen der Harze **Stp 377** und **DLE 02-214** unterschiedlich waren. Auch hier ist erkennbar, dass der höhere Fluorgehalt im Harz-Härter-System **Stp 377**/**BF 1320** einen

leichten Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie (bis 30 min Vernetzungszeit) unabhängig vom eingesetzten Katalysatorgehalt ausübt. Mit dem Harz **DLE 02-214** wurden weitere Vernetzungsreaktionen mit den Katalysatoren $Zn(acac)_2$- und DBTL durchgeführt und ein erster Vergleich zur Oberflächenhydrophobie von vernetzten Schmelzeschichten vorgenommen. In **Tab. 7.2c** werden die erhaltenen Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser vorgestellt. Bei diesem Vernetzungssystem haben die unterschiedlich eingesetzten Katalysatoren keinen wesentlichen Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie. Es kann ebenso wenig geschlussfolgert werden, ob der Einstufenmechanismus, initiiert vom DBTL-Katalysator, gegenüber dem Zweistufenmechanismus, initiiert durch den $Zn(acac)_2$-Katalysator, zur Ausbildung (sehr) hydrophober Oberflächen von vernetzten Schmelzeschichten vorteilhaft ist.

Tab. 7.2c. Vergleich der Oberflächenhydrophobie zwischen Spin-Coating-Schicht und Schmelzeschicht in Abhängigkeit vom Katalysator und Vernetzungszeit bei 180°C – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **DLE 02-214/BF 1320**.[1]

	Spin-Coating-Schicht		Schmelzeschicht		Spin-Coating-Schicht		Schmelzeschicht	
	1 wt%. $Zn(acac)_2$ und OH:NCO 1:1				0.5 wt% DBTL und OH:NCO 1:1			
180°C / *min*	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	92.8	64.2	86.5	33.0	98.4	70.9	92.9	61.6
20	59.6	66.1	90.4	34.2	99.1	74.7	93.8	66.8
30	97.2	68.9	92.5	59.0	100.1	76.3	93.2	65.6
60	99.0	73.2	97.0	66.3	95.7	72.9	96.0	56.5

[1] 2.2 wt% F in Vernetzungssystem; **DLE 02-214** = OH-Zahl von 43; Vernetzung unter Vakuumbedingungen.

Weitere Voruntersuchungen beschäftigten sich mit dem Vergleich zur Oberflächenhydrophobie von vernetzten Schmelzeschichten (Harz-Härter-System **Stp 292/BF 1320** mit 90 wt% Harz : 10 wt% Härter) in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 150 und 180°C (**Tab. 7.2d**; nächste Seite). Bis 30 min Vernetzungszeit bei 180°C ist eine sehr hydrophobe Oberfläche mit einem Fortschreitwinkel $\Theta_A \leq 112°$ erreichbar. Im Gegensatz dazu sind keine hydrophoben Oberflächen bei Vernetzungstemperaturen im Bereich von 150°C anzutreffen. An den bei 180°C vernetzten Schmelzeschichten wurden sehr homogene Oberflächen mit einem Oberflächenrauheitswert R_a im Bereich von 20 nm durch Microglider-Untersuchungen nachgewiesen.

Tab. 7.2d. Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 150 und 180°C und Oberflächenrauheit Ra via Microglider-Untersuchungen – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **Stp 292**/**BF 1320** (90 wt% Harz : 10 wt% Härter).[1]

180°C / ***min***	θ_A / °	θ_R / °	R_a / µm	**150°C** / ***min***	θ_A / °	θ_R / °
10	107.3	50.2	0.053	10	105.4	45.2
20	108.8	62.2	0.041	20	44.0	14.1
30	111.6	71.8	0.020	30	62.9	44.0
60	97.7	70.1	0.016	60	95.5	66.7

[1] 4.9 wt% F in Vernetzungssystem; 1 wt%. $Zn(acac)_2$; Vernetzung unter Vakuum; M_n = 1600 g/mol für **Stp 292**.

Hierzu wurden Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses im nahen Oberflächenbereich an Schmelzeschichten nach 30 und 60 min Vernetzungszeit bei 180°C durchgeführt (**Tab. 7.2e**). Bei der Probe mit Θ_A ~ 112° liegt ein

Tab. 7.2e. Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses im nahen Oberflächenbereich der Schmelzeschichten von **Stp 292**/**BF 1320**; Schichten aus **Tab. 7.2d** (siehe θ_A-und 180°C/min-Angabe) untersucht.

θ_A / °	**180°C**	**F / C ratio at the interface polymer-air**[2]		
	min	***0° / 8 nm***	***60° / 4 nm***	***75° / 2 nm***
111.6	30	0.112	0.160	0.316
97.7	60	Keine signifikante Anreicherung der Perfluoralkylgruppen!		

[1] angle (between surface and X-ray beam) / information depth at the surface.

sehr hohes F/C-Verhältnis für die Informationstiefe von 2 nm gegenüber der Informationstiefe von 8 nm (im nahen Volumenbereich der Schmelzeschicht) vor. Somit konnte zum ersten Mal die Anreicherung von gekoppelten Perfluoralkylendgruppen in vernetzten Schmelzeschichten nachgewiesen werden. Bei der Probe mit 60 min Vernetzungszeit ist eine Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen in der vernetzten Schmelzeschicht nicht mehr anzutreffen. Vermutlich ist hier eine Auswirkung des Zweistufenmechanismuses zur Vernetzung der

Schmelzeschicht erkennbar, wobei die anfangs ausgebildete Allophonatgruppe in zwei Urethangruppen überführt wurde. Dieser Vorgang könnte zusätzliche Diffusionsprozesse in der vernetzten/zu vernetzenden Schicht und Oberfläche ausgelöst haben, die die Diffusion von Perfluoralkylgruppen in die Volumenphase der Schmelzeschicht ermöglichen, die sich zuvor an der Oberfläche angereicht haben. Bei den XPS-Untersuchungen konnte auch keine überhöhte Anreicherung des $Zn(acac)_2$-Katalysator an der Oberfläche ermittelt werden. Die nächsten Untersuchungen richteten ihren Schwerpunkt auf den Vergleich zur Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt, Fluorgehalt und Vernetzungszeit bei 180°C (**Tab. 7.2f**). Aus Vergleichsgründen wurden zwei verschiedene Harze **Stp 377** und **DLE 02-433** bei den Untersuchungen verwendet.

Tab. 7.2f. Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt, Fluorgehalt und Vernetzungszeit bei 180°C – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **DLE 02-433/BF 1320** und **Stp 377/BF 1320**.[1]

	DLE 02-433 : BF 1320 ***87.5 : 12.5 wt%*** ***OH : NCO 1 : 1***				**Stp 377 : BF 1320** ***89.7 : 10.3 wt%*** ***OH : NCO 1 : 1***			
180°C / *min*	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	100.5	65.1	97.3	61.4	97.5	67.1	99.7	64.0
20	99.8	62.2	98.5	63.0	98.9	67.0	99.7	66.9
30	99.0	63.2	98.0	66.7	97.6	70.1	100.5	68.0
60	103.7	63.0	103.4	68.2	99.6	77.6	103.9	67.0
DBTL	**0.1 wt%**		**0.5 wt%**		**0.1 wt%**		**0.5 wt%**	

[1] 3.92 wt% F in Vernetzungssystem mit **Stp 377**; 4.79 wt% F in Vernetzungssystem mit **DLE 02-433**; M_n = 4000 g/mol und OH-Zahl 32 für **Stp 377**; M_n = 4100 g/mol und OH-Zahl = 43 für **DLE 02-433**.

Bei den erhaltenen Untersuchungsergebnissen zur Oberflächenhydrophobie konnte kein Einfluss des Katalysator- und Fluorgehaltes nach der Vernetzung der reaktiven Modellbasisgemische festgestellt werden. Aus Vergleichsgründen mit dem Harz-Härter-System **Stp 377/BF 1320** wurde dann die OH-Zahl 35 vom Harz **Stp 377** auf das Harz-Härter-Systems **DLE 02-433/BF 1320** in der Schmelzeschicht angewendet, was einem OH:NCO-Vernetzungsverhältnis von 1 : 0.81 entspricht (**Tab. 7.2g**). Somit wurde der Anteil des Härters im Vernetzungssystem reduziert, dass keine vollständige Vernetzung in der Schicht ermöglicht. Aus **Tab. 7.2g** ist deutlich zu entnehmen, dass die Reduzierung des Härteranteils mit dem Resultat einer höheren Oberflächenhydrophobie (Θ_A ~ 109°)

einherging. Ebenso ist zu erkennen, dass die etwas niedrigeren Θ_A-Werte möglicherweise durch den höheren Anteil an 0.5 wt% DBTL im Vernetzungssystem zustande kommen.

Tab. 7.2g. Vergleich der Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt und Vernetzungszeit bei 180°C – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **DLE 02-433/BF 1320** und **Stp 377/BF 1320**.[1]

	DLE 02-433 : BF 1320 ***89.7 : 10.3 wt%*** ***OH : NCO 1 : 0.81***				**Stp 377 : BF 1320** ***89.7 : 10.3 wt%*** ***OH : NCO 1 : 1***			
180°C / *min*	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	107.5	72.1	103.2	63.2	97.5	67.1	99.7	64.0
20	108.2	77.2	107.0	67.0	98.9	67.0	99.7	66.9
30	108.8	70.2	106.7	65.7	97.6	70.1	100.5	68.0
60	108.5	70.0	106.4	65.2	99.6	77.6	103.9	67.0
DBTL	**0.1 wt%**		**0.5 wt%**		**0.1 wt%**		**0.5 wt%**	

[1] 3.92 wt% F in Vernetzungssystem mit **Stp 377**; 4.95 wt% F in Vernetzungssystem mit **DLE 02-433**.

Aus den bisher vorgestellten Ergebnissen zur Realisierung des Arbeitskonzeptes „Herstellung von (sehr) hydrophoben Modellschichten auf Basis von reaktiven Modellbasisgemischen unter Verwendung der Vernetzungsvariante 1“ wurden jetzt zwei Lösungsansätze verfolgt, die einen weiteren Output zur erfolgreichen Bewertung des Arbeitskonzeptes ermöglichen sollten:

- **Lösungsansatz A** – Untersuchung von Harz-Härter-Systemen (Perfluoralkylgruppen-haltige Harze mit nicht-fluorierten Härtern), die annähernd einen gleichen Fluorgehalt und eine gleiche Funktionalität des Harzes, aber unterschiedliche Molmassen der eingesetzten Harze aufweisen.

- **Lösungsansatz B** – Untersuchung von Harz-Härter-Systemen (Perfluoralkylgruppen-haltige Harze mit nicht-fluorierten Härtern), die annähernd eine gleiche Funktionalität des Harzes, aber unterschiedliche Fluorgehalte im Vernetzungssystem aufweisen.

Weiterhin ist anzumerken, dass für die Untersuchungen zu den **Lösungsansätzen A** und **B** nur DBTL als Katalysator (bevorzugt 0.1 wt%) verwendet wurde, um einen einstufigen Vernetzungsmechanismus für die Insertionsreaktion der OH-Gruppe am Uretdionring zu

initiieren. Somit sollten unnötige Relaxationsprozesse der schon angereicherten Perfluoralkylendgruppen an der Oberfläche vernetzter Schmelzeschichten vermieden werden, die beim Einsatz des $Zn(acac)_2$-Katalysators und daraus resultierender Initiierung eines zweistufigen Vernetzungsmechanismus auftreten können, wenn die Allophonatgruppe in zwei Urethangruppen überführt wird.

Tab. 7.2h. Kenndaten der Perfluoralkylgruppen-haltigen Harze aus SEC- und DSC-Untersuchungen, OH-Bestimmung und Fluoranalyse für Vernetzungsvariante 1.[1]

Probe	F[1]	T_g	M_n	Funk-tionalität	OH-Zahl	Lösungs-ansatz
	wt.-%	*°C*	*g / mol*			
DLE 02-433[2]	5.48	54	4100	2.15	43	A/B
Stp 450	5.23	36	2300	2.07	51	A
Stp 508	5.40	30	1800	2.06	73.2	A
Stp 611	7.01	38	2900	2.13	44.6	B
Stp 615	10.52	36	3700	2.01	15.9	B

[1] Fluorbestimmung erfolgte nach Polykondensation. [2] kleintechnisches Produkt von Synthopol.

In **Tab. 7.2h** sind die Kenndaten der Perfluoralkylgruppen-haltigen Harze für die Vernetzungsvariante 1 unter Zuhilfenahme der **Lösungsansätze A** und **B** vorgestellt. In **Tab. 7.2i** werden die Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser und Oberflächenrauheit R_{ms} via AFM-Untersuchungen (lateraler Bereich von 20x20 μm^2) der unvernetzten Schmelzeschichten unter Einsatz Perfluoralkylgruppen-haltiger Harze vorgestellt. Die Herstellung der Schmelzeschichten erfolgte grundsätzlich unter Vakuumbedingungen. Generell ist zu erkennen, dass die Harze (**Stp 611** und **Stp 615**) mit dem höchsten Fluoranteil die höchsten Fortschreitwinkel (~ 107°) besitzen. Aus der Reihe der Harze (**DLE 02-433**, **Stp 450** und **Stp 508**) für den **Lösungsansatz A** zeigt das Harz **Stp 450** den niedrigsten Fortschreitwinkel. Die unvernetzten Polymerschmelzeschichten sind sehr homogen (**Abb. 7.2b**) und weisen sehr niedrige R_{ms}-Werte auf (**Tab. 7.2i**, nächste Seite).

Im folgenden werden jetzt die Ergebnisse zum **Lösungsansatz A** für die Vernetzungsvariante 1 vorgestellt. Hierzu wurden die Harze **DLE 02-433**, **Stp 450** und **Stp 508** sowie die Härter **BF 1320** und **B 2515** von der Degussa AG verwendet. Erste Untersuchungen richteten ihren Schwerpunkt auf das Vernetzungsverhältnis OH : NCO auf 1 : 0.81 für die Harz-Härter-Systeme **DLE 02-433/BF 1320** und **Stp 450/BF 1320** (**Tab. 7.2j**, Seite 67). Hier wurde

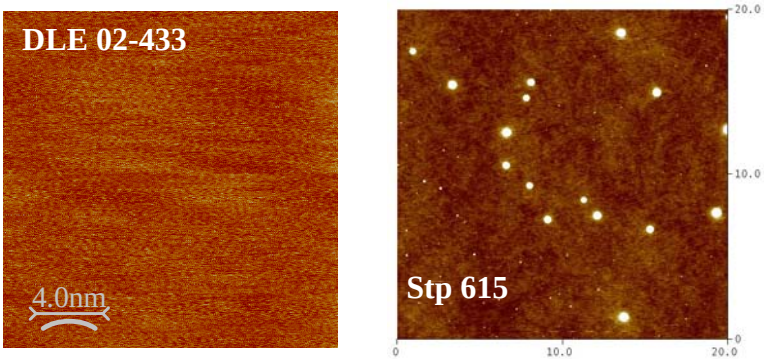
außerdem der Einfluss des Verlaufsadditivs Resiflow PV 88 (Firma Worlée Chemie) auf die Oberflächenhydrophobie vom Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320** untersucht (**Tab. 7.2j**, nächste Seite).

Tab. 7.2i. Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser und Oberflächenrauheit R_{ms} via AFM-Untersuchungen unvernetzter Schmelzefilme.[1]

Probe	F / *wt.-%*	θ_A / °	θ_R / °	R_{ms} / nm
DLE 02-433	5.48	102.7	71.3	0.2
Stp 450	5.23	95.7	55.0	-
Stp 508	5.40	99.0	10.0	-
Stp 611	7.01	106.5	67.2	3.0
Stp 615	10.52	107	63.4	2.0

[1] Herstellung der Schmelzeschichten auf Si-Waferoberflächen aus 20 wt% Polymerlösungen in Chloroform mit nachfolgender Verdunstung des Lösungsmittels in abgeschlossenem Raum und thermischer Behandlung bei 180°C/60 min unter Vakuumbedingungen. Durchführung thermischer Vernetzungsreaktionen unter Vakuum- und Nicht-Vakuumbedingungen zwischen 180 – 200°C.

Abb. 7.2b AFM-Untersuchung an unvernetzten Schmelzeschichten von **DLE 02-433** und **Stp 615**



Das Vernetzungssystem **Stp 450/BF 1320** zeigte im Vergleich zum Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320** deutlich niedrigere Fortschreitwinkel (~ 8-9°). Erklärbar ist der Sachverhalt, dass evtl. die etwas höhere OH-Zahl einen negativen Einfluss auf die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen aufgrund der etwas dichteren Vernetzungspunkte in der Schmelzeschicht ausübt. Überraschenderweise besitzt das Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320** mit 1 wt% Verlaufsadditiv Resiflow PV 88 nach 30 und 60 min ähnliche Fortschreitwinkel wie das Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320**. Hierzu wurden Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen durchgeführt, um das Selbstorganisationsverhalten von

Perfluoralkylendgruppen (Bestimmung des F/C-Verhältnisses) in Gegenwart eines Verlaufsadditivs an der Oberfläche von Schmelzeschichten zu untersuchen (**Tab. 7.2k**).

Tab. 7.2j. Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser vernetzter Schmelzeschichten mit Harz-Härter-System **DLE 02-433/BF 1320**, **DLE 02-433/BF1320** + Verlaufsadditiv **Resiflow PV88** und **Stp 450/BF 1320** – Vernetzung unter Vakuum und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.

Probe	**DLE 02-433**		**DLE 02-433 + 1 wt% Resiflow PV88**		**Stp 450**	
	OH : NCO 1 : 0.81		OH : NCO 1 : 0.81		OH : NCO 1 : 0.81	
180°C	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10 min	107.5	72.1	92.0	67.0	97.5	68.0
20 min	108.2	77.2	104.0	51.0	96.1	68.0
30 min	108.8	70.2	106.2	72.0	97.8	68.0
60 min	108.5	70.0	109.0	73.0	97.5	70.0
F / wt%	4.95		4.95		4.57	

Tab. 7.2k. Einfluss des Verlaufsmittels **Resiflow PV88** (Worlée Chemie) auf chemische Zusammensetzung an der Oberfläche vernetzter Schmelzeschichten – Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses im nahen Oberflächenbereich der Schmelzeschichten von **DLE 02-433/BF 1320** und **DLE 02-433/BF 1320** mit 1 wt% **Resiflow PV88**; Schichten aus **Tab. 7.2j** (siehe θ_A-Angabe) untersucht.

sample	**F/C bulk ratio**[1]	θ_A / °	**180°C**	**F / C ratio at the interface polymer-air**[2]			**surface / bulk ratio**[3]
			min	***0° / 8 nm***	***60° / 4 nm***	***75° / 2 nm***	
DLE 02-433	0.088	107.5	10	0.169	0.251	0.244	2.77
		108.5	60	0.193	0.263	0.305	3.46
DLE 02-433	0.088	92.0	10	0.030	0.038	0.046	0.52
1 wt %		104.0	20	0.051	0.056	0.062	0.70
Resiflow PV88		109.0	60	0.042	0.052	0.063	0.0.71

[1] from pure **DLE 02-433** without hardener. [2] angle (between surface and X-ray beam) / information depth at the surface. [3] F/C value at 75° for surface ratio was used.

Als Ergebnis der Winkel-abhängigen XPS-Untersuchungen ist zu konstatieren, dass beim Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320** ohne Verlaufsadditiv die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche der Schmelzeschicht erfolgte. Dagegen ist

keine ausgeprägte Selbstorganisation der Perfluoralkylendgruppen in Gegenwart des Verlaufsadditivs zu erkennen. Somit hat das nicht-vernetzungsfähige Verlaufsmittel **Resiflow PV 88** einen negativen Einfluss auf die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen im Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320**, das sich selbst an der Oberfläche anreichern kann. Einen weiteren Schwerpunkt bildete der Einfluss der eingesetzten Härter (niedermolekulares **B 2515** und hochmolekulares **BF 1320**) und das OH:NCO-Verhältnis auf die Oberflächenhydrophobie vernetzter Schmelzeschichten mit dem Harz **Stp 450** (**Tab. 7.2l**).

Tab. 7.2l. Einfluss von Härter in Kombination mit OH:NCO-Verhältnis auf Oberflächenhydrophobie vernetzter Schmelzeschichten - Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser vernetzter Schmelzeschichten mit Harz/Härter-System **Stp 450**/hochmolekularers **BF 1320** und **Stp 450**/niedermolekulares **B 2515** – Vernetzung unter Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.

Probe	**Stp 450 mit BF 1320**				**Stp 450 mit B 2515**			
	OH : NCO 1 : 1		OH : NCO 1 : 0.81		OH : NCO 1 : 1		OH : NCO 1 : 0.81	
	86.5 : 13.5 wt%		*88.6 : 11.4 wt%*		*86.5 : 13.5 wt%*		*88.6 : 11.4 wt%*	
180°C	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10 min	96.9	70.1	97.5	68.0	95.4	65.0	95.6	50.0
20 min	95.0	71.7	96.1	68.0	95.0	65.0	96.1	50.0
30 min	95.0	73.2	97.8	68.0	100.0	65.5	97.9	50.0
60 min	95.0	73.2	97.5	70.0	100.6	70.7	97.9	71.0
F / wt%	4.52		4.63		4.52		4.63	

Es ist zu erkennen, dass die Struktur des Härters (Molmasse und Funktionalität) in Kombination mit dem eingesetzten OH:NCO-Verhältnis (1:1 bzw. 1:0.81) keinen richtigen Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie (Θ_A 95-101°) von Vernetzungssystemen mit dem Harz **Stp 450** ausübt. Das Harz selbst hat einen entscheidenden Einfluss auf die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche der vernetzten Schmelzeschichten. Welche Einflussfaktoren (Molmasse, Verzweigungsgrad, OH-Zahl, molekularer Zusammensetzung des Harzes sowie Struktur des gekoppelten Perfluoralkylmonomers) hierfür entscheidend sind, ist noch etwas unklar. Weitere Untersuchungen erfolgten zum Einfluss des niedermolekularen Härters **B 2515** in Kombination mit dem OH:NCO-Verhältnis 1:1 und 1:0.81 auf die Oberflächenhydrophobie von vernetzten Schmelzeschichten mit dem Harz-Härter-System **Stp 508**/**B 2515** und deren Vergleich mit dem Härter-System **Stp 450**/**B 2515** (**Tab. 7.2m**).

Tab. 7.2m. Einfluss von niedermolekularem Härter **B 2515** auf Oberflächenhydrophobie vernetzter Schmelzeschichten mit Harz/Härter-System **Stp 450**/**B 2515** und **Stp 508**/**B 2515** via Kontaktwinkelmessungen mit Lösungsmittel Wasser - Vernetzung unter Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.

Probe	**Stp 450 mit B 2515**				**Stp 508 mit B 2515**			
	OH : NCO 1 : 1		OH : NCO 1 : 0.81		OH : NCO 1 : 1		OH : NCO 1 : 0.81	
	86.5 : 13.5 wt%		*88.6 : 11.4 wt%*		*81.9 : 18.1 wt%*		*84.3 : 15.7 wt%*	
180°C	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10 min	95.4	65.0	95.6	50.0	95.0	50.0	95.6	50.0
20 min	95.0	65.0	96.1	50.0	95.6	50.0	96.1	50.0
30 min	100.0	65.5	97.9	50.0	97.1	53.0	97.9	50.0
60 min	100.6	70.7	97.9	71.0	98.0	70.0	97.9	71.0
F / wt%	4.52		4.63		4.42		4.55	

Letztendlich zeigt sich auch hier, dass der niedermolekulare Härter keinen positiven Einfluss zur Steigerung der Oberflächenhydrophobie nach Vernetzungsvariante 1 aufweist. Somit kann festgehalten werden, dass die vernetzten Harze **Stp 450** und **Stp 508** unter Verwendung des **Lösungsansatzes A** keine Oberflächenhydrophobie im Bereich von den Schmelzeschichten mit Harz **DLE 02-433** besitzen. Das heißt, dass eine Erniedrigung der Molmasse mit gleichzeitiger Erhöhung der OH-Zahl bei den vernetzten Harzen keine bevorzugte Anreicherung der gekoppelten Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche von Schmelzeschichten ermöglicht.

Nachfolgend werden die Ergebnisse zur Vernetzungsvariante 1 unter Verwendung des **Lösungsansatzes B** vorgestellt. Es wurden die Harze **DLE 02-433**, **Stp 611** und **Stp 615** sowie der Härter **BF 1320** von der Degussa AG für den **Lösungsansatz B** (Bedingungen auf Seite 64) benutzt. In den **Abb. 7.2c – 7.2f** (beiden nächsten Seiten) sind die Wasserkontaktwinkel in Korrelation zur Oberflächenrauheit, bestimmt durch AFM- und Microglider-Untersuchungen, in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit für die Vernetzungssysteme **Stp 611**/**BF 1320** und **Stp 615**/**BF 1320** vorgestellt.

Abb. 7.2c Oberflächenhydrophobie vom Harz/Härter-System **Stp 611/BF 1320** mit OH:NCO-Verhältnis von 1:1 in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 180°C und Oberflächenrauheit R_{ms} via AFM nach Kontaktwinkelmessungen (laterale Ausdehnung 20 x 20 µm^2) – 7.0 wt% F im Vernetzungssystem.

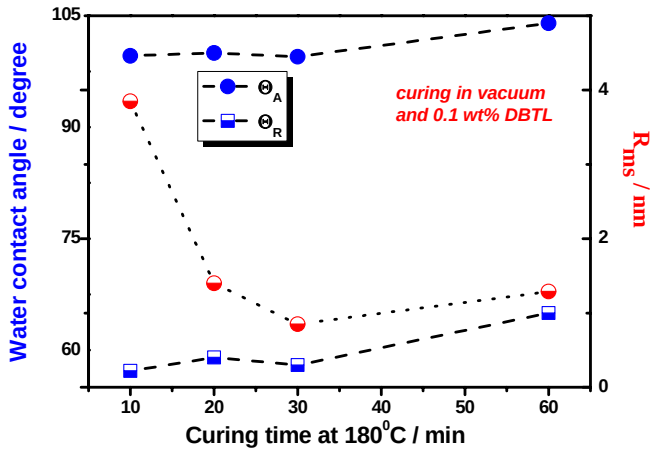
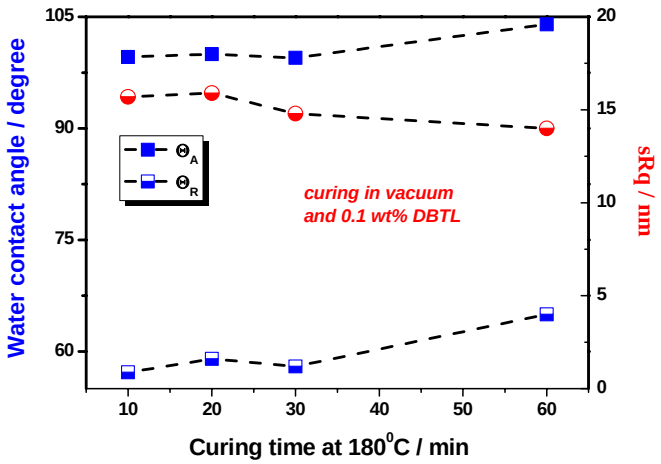


Abb. 7.2d Wasserkontaktwinkel vom Harz/Härter-System **Stp 611/BF 1320** mit OH:NCO-Verhältnis von 1:1 in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 180°C und Oberflächenrauheit sRq via Microglider nach Kontaktwinkelmessungen (laterale Ausdehnung 1 x 1 mm^2) - 7.0 wt% F im Vernetzungssystem.



Auch hier führt die Erhöhung des Fluorgehaltes bei gleichbleibender Funktionalität zu keiner Erhöhung der Oberflächenhydrophobie bei einer verwendeten Vernetzungstemperatur von 180°C. Somit besitzt das **DLE 02-433** die höchsten Fortschreitwinkel im Vergleich zu den vernetzten Schmelzeschichten von den Harzen **Stp 611** und **Stp 615**. Aus diesen Ergebnissen

Abb. 7.2e Oberflächenhydrophobie vom Harz/Härter-System **Stp 615/BF 1320** mit OH:NCO-Verhältnis von 1:1 in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 180°C und Oberflächenrauheit R_{ms} via AFM nach Kontaktwinkelmessungen (laterale Ausdehnung 20 x 20 µm^2) – 10.5 wt% F im Vernetzungssystem.

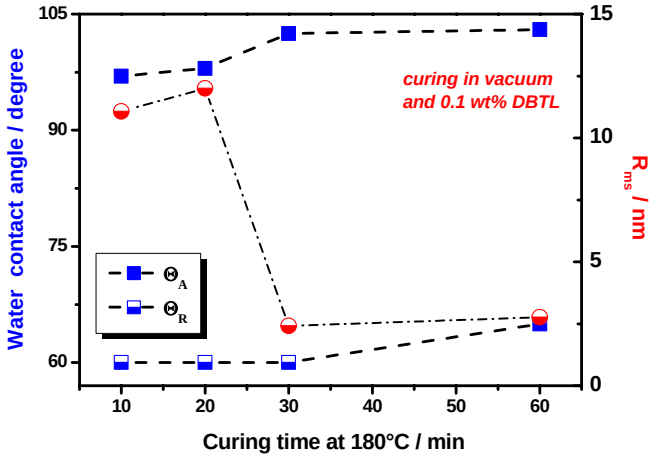
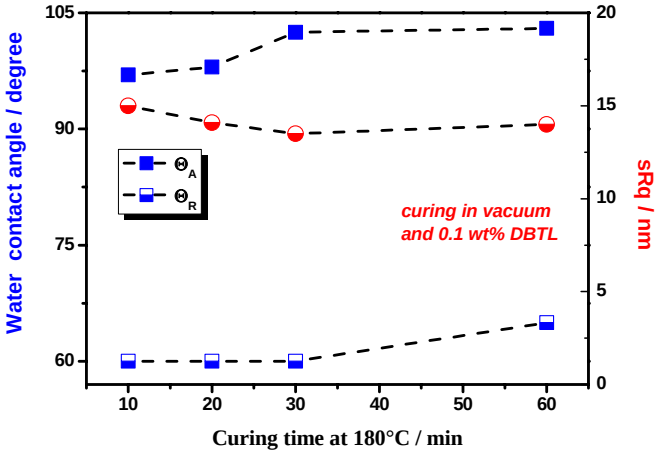


Abb. 7.2f Oberflächenhydrophobie vom Harz/Härter-System **Stp 615/BF 1320** mit OH:NCO-Verhältnis von 1:1 in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 180°C und Oberflächenrauheit sRq via Microglider nach Kontaktwinkelmessungen (laterale Ausdehnung 1 x 1 mm^2) – 10.5 wt% F im Vernetzungssystem.



lässt sich ableiten, dass neben dem Fluorgehalt die anderen Kenndaten des Harzes in einem ausgewogenen Verhältnis vorliegen müssen, um Fortschreitwinkel im Bereich von 107-109°C unter Verwendung des Harzes **DLE 02-433** zu erreichen. Allgemein gesehen wurden sehr

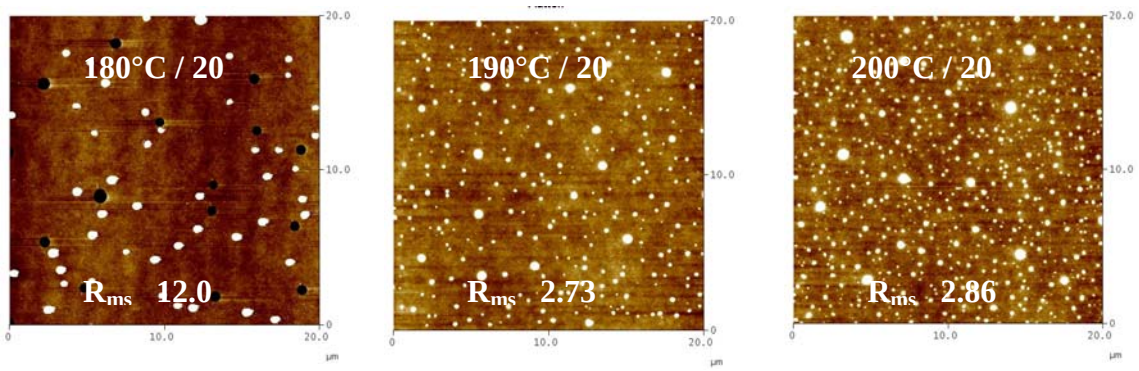
homogene Schichten für den **Lösungsansatz B** erhalten. Auffallend ist, dass mit zunehmender Vernetzungszeit die Oberflächenrauheitswerte abnehmen.

Unter Verwendung des Harz-Härter-Systems **Stp 615/BF 1320** wurde der Einfluss der Vernetzungstemperatur für den **Lösungsansatz B** studiert (**Tab. 7.2n**). Mit Erhöhung der Vernetzungstemperatur kann die Oberflächenhydrophobie der vernetzten Schmelzeschichten marginal gesteigert werden, aber sie geht nicht über den Bereich hinaus, der für die unvernetzte Schicht (**Tab. 7.2i**) erzielt wurde. Mit Erhöhung der Vernetzungstemperatur lassen sich schneller glatte Oberflächen erzeugen (**Abb. 7.2g**).

Tab. 7.2n. Einfluss der thermischen Vernetzungstemperatur auf Oberflächenhydrophobie – Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von Harz/Härter-System **Stp 615**/**BF 1320**; Vernetzung unter Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.

temperature	**180°C**		**190°C**		**200°C**	
min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	97.0	60.0	93.0	63.0	100.6	60.0
20	**98.0**	60.0	**103.0**	63.0	**105.0**	67.0
30	102.5	60.0	104.0	64.0	102.0	63.0
60	103.0	65.0	105.0	69.0	-	-
resin : hardener[1]	88.76 : 11.24 wt % and NCO : OH 1 : 1					
F content / wt %	9.34					

Abb. 7.2g Oberflächenmorphologie und Oberflächenrauheit R_{ms} (AFM-Untersuchungen; lateraler Bereich 20x20 µm^2) von vernetzten Schmelzeschichten nach 180°C/20 min, 190°C/20 min und 200°C/20 min aus **Tab. 7.2n**.



Zusammenfassend kann festgehalten, dass mit der Vernetzungsvariante 1 auf der Basis von den **Lösungsansätzen A** und **B** stabile, homogene und glatte Schmelzeschichten mit Fortschreitwinkeln im Bereich von 95 – 109° darstellbar sind (**Tab. 7.2o**). Bei den

hydrophoberen Schmelzeschichten wurde das Selbstorganisationsprinzip der Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche der Schichten nachgewiesen, wobei

Tab 7.2o. Übersichtstabelle mit Kenndaten zu eingesetzten Harzen, verwendete Härter im Vernetzungssystem und OH:NCO-Verhältnis und höchsten Fortschreitwinkeln θ_A nach entsprechender Vernetzungszeit unter Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.

Sample	**Mn** *g / mol*	**F** *wt %*	**Func-tionality**	**Hardener**	**OH : NCO**	**°C / min**	**θ_A / °**
DLE 02-433	4100	5.48	2.15	BF 1320	1 : 1	180 / 60	103.7
				- „ -	1 : 0.81	180 / 30	108.8
				BF 1320 + 1 wt % Resiflow PV 88	1 : 0.81	180 / 60	109.0
Stp 450	2300	5.23	2.07	BF 1320	1 : 1	180 / 10	96.9
				- „ -	1 : 0.81	180 / 30	97.8
				B 2515	1 : 1	180 / 60	100.6
				- „ -	1 : 0.81	180 / 60	100.3
Stp 508	1800	5.40	2.10	B 2515	1 : 1	180 / 60	98.0
				- „ -	1 : 0.84	180 / 30	97.9
Stp 611	2900	7.01	2.13	BF 1320	1 : 1	180 / 60	104.3
				- „ -	- „ -	180 / 10	100.1[1]
Stp 615	3700	10.52	2.01	BF 1320	1 : 1	180 / 60	103.0
				- „ -	1 : 0.81	180 / 60	100.8
				- „ -	1 : 1	190 / 60	105.0
				- „ -	- „ -	200 / 20	105.0
				- „ -	- „ -	180 / 60	103.7[1]
				- „ -	1 : 0.81	180 / 30	100.9[1]

[1] no vacuum condition

der Fluorgehalt nur in Kombination mit anderen Kenndaten für das Harz für die Erzeugung von hydrophoben Modellschichten auf Basis von reaktiven Modellbasisgemischen verantwortlich ist. Im Gegensatz dazu konnte weder ein positiver noch ein negativer Einfluss von der Härterseite her auf die Erzeugung von hydrophoben Modellschichten beobachtet werden.

Diese ersten Untersuchungen zur ersten Vernetzungsvariante 1 zeigen außerdem, dass die Strukturvielfalt, die bei den linearen Oligo-/Polyestern zur Erzeugung von hydrophoben Oberflächeneigenschaften vergleichbar zu PTFE aufgezeigt worden ist, noch weitere positive Effekte beim Einsatz der verzweigten Harzen zur Steigerung der Oberflächenhydrophobie an vernetzten Schmelzeschichten erwarten lässt.

7.3 Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 2 bestehend aus nicht-fluoriertem Harz und Perfluoralkylgruppen-haltigem Härter

Im Rahmen des BMBF-Projektes wurde die Herstellung (sehr) hydrophober Modellschichten auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, grundsätzliche Fragestellungen zur Oberflächenhydrophobie und Oberflächenmorphologie von homogenen vernetzten Modellschichten auf der Basis der Vernetzungsvariante 2 (bestehend aus nicht-fluorierten Harz und Perfluoralkylgruppen-haltigen Härter) zu bearbeiten. Folgende Sachverhalte sollten geklärt werden, um zur Bewertung der Realisierbarkeit des Arbeitskonzeptes „Herstellung (sehr) hydrophober Modellschichten“ auf Basis von reaktiven Modellbasisgemischen beizutragen:

- Einfluss der molekularen Struktur des Harzes auf Oberflächenhydrophobie/-morphologie;
- Einfluss der Funktionalität vom Harz auf Oberflächenhydrophobie/-morphologie;
- Einfluss des Fluorgehaltes und molekularer Aufbau des funktionalisierten Perfluoralkylmonomers auf Oberflächenhydrophobie/-morphologie;
- Einfluss einer hohen Funktionalität vom nicht-fluorierten Harz auf die auszubildenden Vernetzungspunkte, die wiederum zur Phasenseparierung der Perfluoralkylsubstituenten in der vernetzten Schicht beitragen, aber auch die Anreicherung/Selbstorganisation der Perfluoralkylsubstituenten an der Oberfläche in einer vernetzten Modellschicht beeinflussen;
- Einfluss des Härters auf Oberflächenhydrophobie und –morphologie, wenn der Härter gleichzeitig eine Fluorierung des Harzes und eine Vernetzung in der Schmelzeschicht ausführen soll;

- Einfluss von Hybrid-Härtersystemen, bestehend aus nicht-fluoriertem Härter und Perfluoralkylgruppen-haltigem Härter, auf Oberflächenhydrophobie und –morphologie;
- Einfluss der Vernetzungstemperatur und –zeit auf Oberflächenhydrophobie und –morphologie;
- weitere Einflussfaktoren (Katalysator, Vernetzungsmechanismus, etc.).

Tab. 7.3a. Kenndaten für eingesetzte Harze für die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften vernetzter Schmelzeschichten basierend auf Vernetzungsvariante 2 [nicht-fluoriertes Harz und Härter mit Perfluoralkylendgruppe (als bevorzugte Komponente) und -seitengruppe].[1]

probe	Composition[2]	OH number	equivalent weight for 1 mol OH	functio-nality	M_n g / mol
DLE 02-391	DMT, NPG and TMP	51	1100 g / mol	2.18	2400
DLE 02-426	DMT, NPG and TMP	37	1500 g / mol	2.37	3600
DLE 02-487	DMT, NPG and TMP	47	1200 g / mol	2.93	3500
DLE 02-568	AA, 1,4-BD and TMP	228	246 g / mol	4.47	1100
DLE 03-504	AA/TA 1:1, NPG and TMP	209	268.7 g / mol	3.35	900
DLE 03-211	TA, NPG and TMP	217	258.9 g / mol	5.8	1500

[1] hergestellt bei Synthopol. [2] DMT = Dimethyl terephthalate, NPG = Neopentyl glycol, TMP = Trimethanol propane, 1,4-BD = 1,4-Butanediol, AA = Adipic acid, TA = Terephthalic acid.

Die Kenndaten der nicht-fluorierten Harze für die Durchführung der Vernetzungsvariante 2 sind in **Tab. 7.3a** und **7.3b** vorgestellt. Es wurden 3 Grundstrukturen für die Harze eingesetzt: a) rein aliphatische Harze; b) Harze bestehend aus aliphatischen und aromatischen Disäuren/Diestern; c) Harze bestehend aus aromatischen Disäuren/Diestern. Die Harze wurden bei Synthopol hergestellt. Aus den Tab. **7.3a** und **7.3b** (nächste Seite) sind 3 verschiedene Untersuchungscluster für die eingesetzten Harze unter Verwendung der Vernetzungsvariante 2 zu entnehmen: 1. Harze mit niedriger OH-Zahl und Funktionalitäten zwischen 2 und 3; 2. Harze mit hoher OH-Zahl und Funktionalitäten zwischen 3 und 6; 3. Harze mit OH-Zahlen zwischen 96 und 222 und dazugehörige Funktionalitäten zwischen 2.5 und 5.

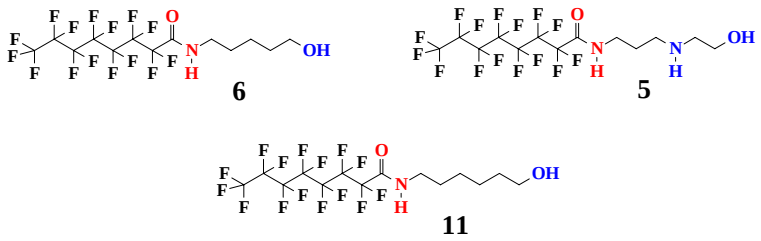
Die eingesetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Härter für die Vernetzungsvariante 2 sind in **Tab. 7.3c** (nächste Seite) vorgestellt. Hierbei wurden Härter mit Perfluoralkylendgruppen und –seitengruppen und unterschiedlichen Fluorgehalten bei der Degussa AG hergestellt. In **Abb. 7.3a** werden die verwendeten Perfluoralkylmonomere **5**, **6** und **11** zur Herstellung der fluorierten Härter vorgestellt.

Tab. 7.3b. Kenndaten für eingesetzte Harze für die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften vernetzter Schmelzeschichten basierend auf Vernetzungsvariante 2 [nicht-fluoriertes Harz und Härter mit Perfluoralkylendgruppe (als bevorzugte Komponente) und -seitengruppe].

probe	composition[1]	OH number	equivalent weight for 1 mol OH	functio-nality	M_n g / mol
DLE 03-602	TA, NPG and TMP	222	222.2 g / mol	4.95	1100
DLE 03-511	TA/AA 1:3, NPG and TMP	191.6	466.7 g / mol	3	1400
DLE 04-617	TA, NPG (80%), 1,6-HD (20%) and TMP	190	466.7 g / mol	2.5	1100
DLE 05-154	TA, NPG and TMP	96	914.3 g / mol	3.5	3.200
DLE 05-155	TA, NPG and TMP	129	675 g / mol	4	2700

[1] DMT = Dimethyl terephthalate, NPG = Neopentyl glycol, TMP = Trimethanol propane, 1,4-BD = 1,4-Butanediol, 1,6-HD = 1,6-Hexandiol, AA = Adipic acid, TA = Terephthalic acid.

Abb. 7.3a Vorstellung der eingesetzten Perfluoralkylmonomere **5**, 6 und **11** für die fluorierten Härter in **Tab. 7.3c**.



Tab. 7.3c. Kenndaten für eingesetzte Perfluoralkylgruppen-haltige Härter für die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften vernetzter Schmelzeschichten basierend auf Vernetzungsvariante 2 [nicht-fluoriertes Harz und Härter mit Perfluoralkylendgruppe (als bevorzugte Komponente) und -seitengruppe].

R_f-Hardener	R_f-monomer	Equivalent weight for 1 mol NCO	F content *wt %*	M_n *g / mol*	Remark
B 10636	**6**	359.6 g / mol	6.16	2900	R_f-end group
B 11608	**6**	335.0 g / mol	11.75	2400	- ,, -
B 9921	**6**	557.8 g / mol	20.42	2800	- ,, -
B 11921	**11**	330.7 g/mol	11.9	2600	- ,, -
B 1195	**5**	326.8 g / mol	7.92	3000	R_f-side group
B 1023	**5**	381.5 g / mol	19.03	3700	- ,, -
B 785	**5**	430.3 g / mol	24.28	4900	- ,, -

Tab. 7.3d. Einfluss der OH-Zahl (OHZ) auf Oberflächenhydrophobie in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit - Kontaktwinkel für das Lösungsmittel Wasser von den Harz-Härtersystemen **DLE 02-568/B 11608** und **DLE 02-391/B 11608**.[1]

	DLE 02-258 **OHZ 228 and functionality 4.47**		**DLE 02-391** **OHZ 51 and functionality 2.18**	
Resin : Hardener	***42.5 : 57.5 wt% / OH : NCO 1 : 1***		***76.7 : 23.3 wt% / OH : NCO 1 : 1***	
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
180 / 10	102.4	67.9	97.6	64.2
180 / 20	106.7	62.9	97.1	66.3
180 / 30	110.9	66.8	96.8	66.2
F	6.76		2.70	

[1] 20 wt % polymer solution for solution-casting; curing under vacuum and 0.1 wt% DBTL.

Erste Untersuchungen fokussierten sich auf die Vernetzungssysteme **DLE 02-391/B 11608**, **DLE 02-426/B 11608** und **DLE 02-487/B 11608** mit niedrigen OH-Zahlen und niedrigen Funktionalitäten für das Harz in Schmelzeschichten, die unter Vakuumbedingungen hergestellt worden sind. In **Tab. 7.3d** sind beispielweise die Ergebnisse vom Vernetzungssystem **DLE 02-391/B 11608** zum Einfluss der OH-Zahl auf die

Oberflächenhydrophobie und dessen Vergleich mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** mit hoher OH-Zahl für das Harz vorgestellt. Für die Vernetzungssysteme mit den aromatischen Harzen **DLE 02-391**, **DLE 02-426** und **DLE 02-487** aus **Tab. 7.3a** sind Fortschreitwinkel nur im Bereich von 97 – 100° detektierbar. Dagegen liegen im Gegensatz zu den aromastischen Harzen aus dem 1. Untersuchungscluster die Fortschreitwinkel für das Vernetzungssystem aliphatisches **DLE 02-568/B 11608** mit hoher OH-Zahl für das aliphatische Harz (**Tab. 7.3a**) nach 30 min Vernetzungszeit bei ca. 111°. Ein Grund für die höheren Werte der Fortschreitwinkel für das Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** kann im höheren Fluorgehalt begründet sein, wobei sich auch ein Einfluss der molekularen Struktur des Harzes auf die Oberflächenhydrophobie andeutet.

Tab. 7.3e. Vergleich der Oberflächenhydrophobie vernetzter Schmelzeschichten in Abhängigkeit verschiedener Vernetzungsbedingungen – Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser für die Harz-Härter-Systeme **DLE 02-568/B11608** und **DLE 03-211/B 11608**.

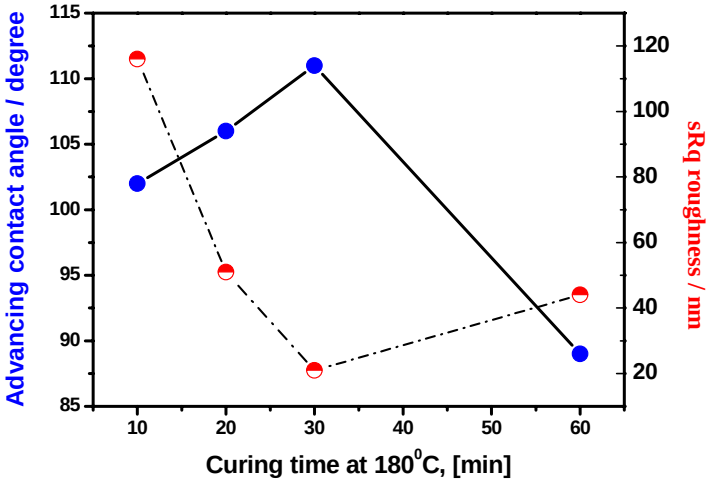
	DLE 02-568/B 11608			**DLE 03-211/B 11608**		
	DLE 02-568 - aliphatic resin			***DLE 03-211 - aromatic resin***		
Resin : Hardener	***42.5 : 57.5 wt % / OH : NCO 1 : 1***			***43.6 : 56.4 wt % / OH : NCO 1 : 1***		
	vacuum	**no vacuum**	**no vacuum + 1 x water rinsing**	**vacuum**	**no vacuum**	**no vacuum + 1 x water rinsing**
°C / min	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °
180 / 10	102.4	107.3	113.6	107.0	107.2	104.0
180 / 20	106.7	129.2	113.8	109.0	110.0	105.0
180 / 30	110.9	94.7	94.9	107.0	109.0	103.2
F content		6.76			6.63	

[1]20 wt % polymer solution for solution-casting layers and 0.1 wt % DBTL

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Erzeugung hydrophober Modellschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** wurden dann die Einflüsse einer hohen OH-Zahl in Kombination mit der Harzstruktur auf die Oberflächenhydrophobie in Abhängigkeit von den Vernetzungsbedingungen unter Vakuum und unter Normaldruck bei 180°C bearbeitet (**Tab. 7.3e**). Die Bedingungen unter Normaldruck entsprechen den Verhältnissen, die während Herstellung von Pulverlackschichten vorliegen. Alle darauffolgenden Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenhydrophobie und –morphologie von vernetzten

Schmelzeschichten mit Vernetzungsvariante 2 wurden bevorzugt vernetzte Schmelzeschichten unter Normaldruckbedingungen (no vacuum in Tabellen) verwirklicht. Aus **Tab. 7.3e** ist deutlich zu entnehmen, dass die hydrophoben Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** unterschiedliche Oberflächenhydrophobien nach der Vernetzung unter Vakuum- und Nicht-Vakuumbedingungen aufweisen. Ebenso ist zu erkennen, dass sich die Oberflächenhydrophobie der Schmelzeschichten nach 1xmaliger Wasserspülung der Schmelzeschichten teilweise verändert. Auch das Vernetzungssystem **DLE 03-211/B 11608** mit aromatischem Harz besitzt im Vergleich zum Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** annähernd gleiche Fortschreitwinkel im Bereich von 107 – 110°. Dagegen sind die Fortschreitwinkel nach 1xmaliger Wasserspülung etwas niedriger.

Abb. 7.3b Korrelationen zwischen der Oberflächenhydrophobie und Oberflächenrauheit sRq via Microglider-Untersuchungen (lateraler Bereich 1x1 mm^2) zu Schmelzeschichten mit Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608** nach 10, 20, 30 und 60 min Vernetzung aus **Tab. 7.3e** – Vernetzung unter Vakuumbedingungen.



Auch bei der Vernetzungsvariante 2 wurden glatte homogene Schmelzeschichten für die Vernetzungssysteme **DLE 02-568/B 11608** und **DLE 03-211/B 11608** erhalten [**Abb. 7.3b** und **7.3c** (nächste Seite)]. Microglider-Untersuchungen an den Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** ergaben ebenso, dass mit zunehmender Vernetzungszeit glatte Oberflächen der Schmelzeschichten erhalten werden. In diesem Zusammenhang wurden auch Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des

F/C-Verhältnisses an der nahen Oberfläche mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608**, hergestellt unter Vakuumbedingungen, durchgeführt (**Abb. 7.3d**).

Abb. 7.3c AFM-Untersuchungen an den Oberflächen vom Vernetzungssystem **DLE 03-211/B 11608** unter Bedingung **A** (Vakuum bei 180°C) und **B** (kein Vakuum bei 180°C aus **Tab. 7.3e** – Bestimmung der Oberflächenrauheit R_{ms} bei 20 x 20 µm^2.

A
R_{ms} < 1 nm

B
R_{ms} < 2 nm

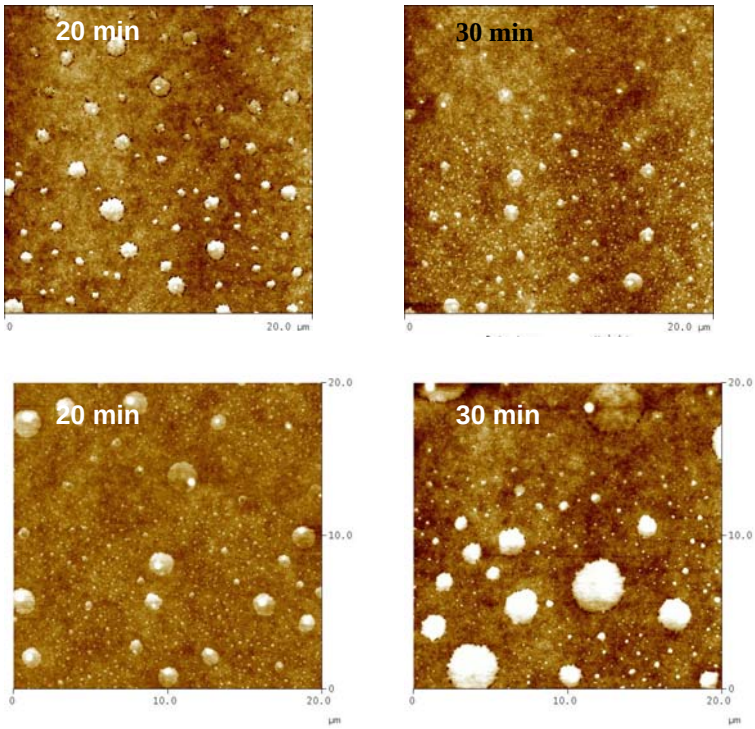
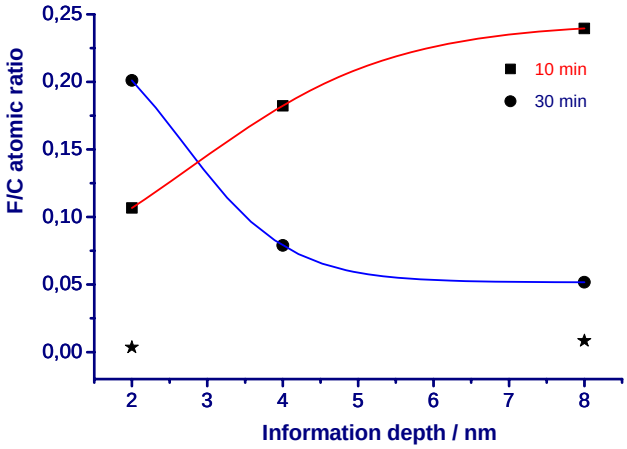
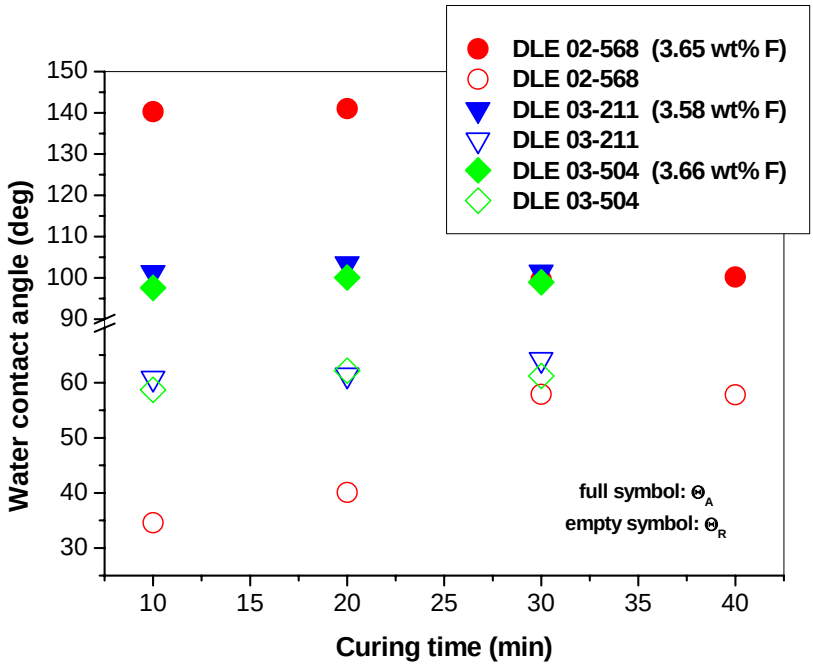


Abb. 7.3d Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses im nahen Oberflächenbereich der Schmelzeschichten von **DLE 02-568/B 11608** nach 10 und 30 min Vernetzungszeit bei 180°C; Schichten aus **Tab. 7.3e**.



Auch hier konnte eine bevorzugte Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen im Harz an der nahen Oberfläche nach 30 min Vernetzungszeit nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den letztgenannten Ergebnissen sind Fortschreitwinkel im Bereich von 100 - 105° für das Lösungsmittel Wasser (nach 30 min Vernetzungszeit) bei den Schmelzeschichten auf der Basis von den Vernetzungssystemen **DLE 02-568/B 10636**, **DLE 03-504/B 10636** und **DLE 03-211/B 10636** in **Abb. 7.3e** vorgestellt. Hier liegt der Fluorgehalt bei 3.6 – 3.66 wt% in den Vernetzungssystemen. Es ist offensichtlich, dass der Fluorgehalt und die Harzstruktur einen Einfluss auf die Oberflächenhydrophobie ausüben, wenn die Vernetzungstemperatur bei 190°C liegt. Hergestellte Schmelzeschichten mit den Vernetzungssystemen **DLE 02-568/B 10636**, **DLE 03-504/B 10636** und **DLE 03-211/B 10636** bei 180°C zeigten nach 30 min Vernetzungszeit niedrigere Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser.

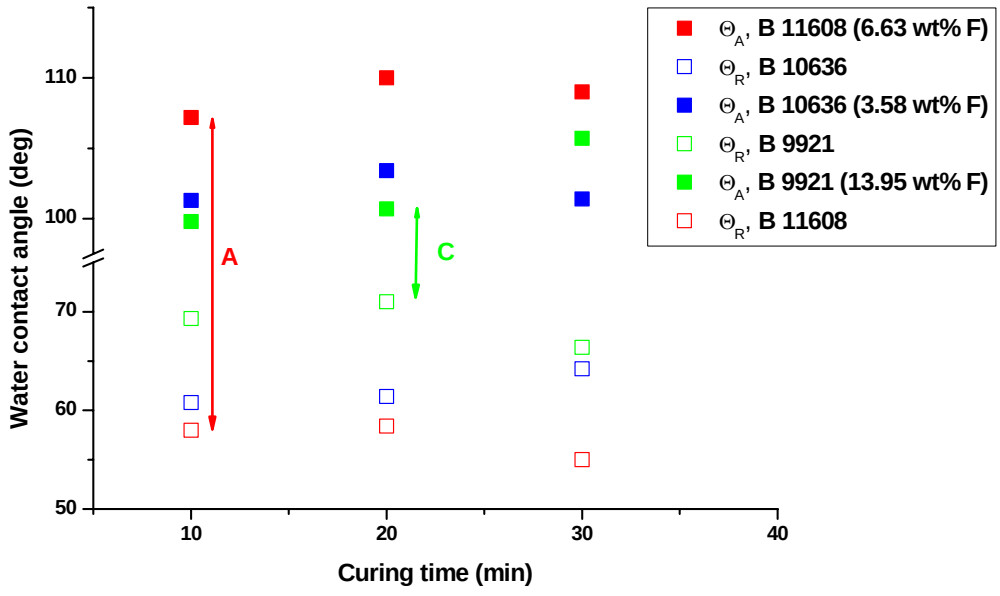
Abb. 7.3e Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an vernetzten Schmelzefilmen mit den Vernetzungssystemen **DLE 02-568/B 10636**, **DLE 03-504/B 10636** und **DLE 03-211/B 10636** in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 190°C – Vernetzung unter Nicht-Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.



Neben den vorgestellten Einflüssen der Vernetzungsbedingungen u.a. wurden Einflüsse eines steigenden Fluorgehaltes auf die Oberflächenhydrophobie in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur untersucht. In **Abb. 7.3f** sind die Ergebnisse zur

Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten in Abhängigkeit von einem steigenden Fluorgehalt für die Vernetzungssysteme **DLE 03-211/B 10636**, **DLE 03-211/B 11608** und **DLE 03-211/B 9921** vorgestellt. Die Härter besitzen alle Perfluoralkylendgruppen auf der Basis von Perfluoralkylmonomer **6** (**Tab. 7.3c** und **Abb. 7.3a**). Mit einem steigenden Fluorgehalt ist nicht automatisch ein höherer Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser zu erzielen. Somit spielen noch andere Einflussfaktoren (Harzstruktur, Vernetzungsmechanismus etc.) zur Bewertung der erhaltenen Oberflächenhydrophobie eine wichtige Rolle. Weiterhin ist anzumerken, dass eine große Hysterese (A) zwischen einem hohen Fortschreitwinkel und einem sehr niedrigen Rückzugswinkel anzutreffen ist. Bei niedrigeren Fortschreitwinkeln ist die Hysterese (C) kleiner.

Abb. 7.3f Einfluss des Fluorgehaltes auf Oberflächenhydrophobie in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit bei 180°C. Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an vernetzten Schmelzefilmen mit den Vernetzungssystemen **DLE 03-211/B 10636**, **DLE 03-211/B 11608** und **DLE 03-211/B 9921**– Vernetzung unter Nicht-Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.



In diesem Zusammenhang wurde die Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten mit den Vernetzungssystemen **DLE 02-568/B 10636**, **DLE 02-568/B11608** und **DLE 02-568/B 9921** untersucht. Für diese Untersuchungsreihe wurde nur das aliphatische Harz **DLE 02-568** eingesetzt, weil es eine bessere Selbstorganisation der Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche ermöglicht (**Tab. 7.3f**).

Tab. 7.3f. Einfluss des Fluorgehaltes auf Oberflächenhydrophobie in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur bei 180°C - Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser von den Harz-Härtersystemen **DLE 02-568** / **B10636**, **DLE 02-568** / **B11608** und **DLE 02-568** / **B9921**.

	DLE 02-568 / B 10636		**DLE 02-568 / B 11608**		**DLE 02-568 / B 9921**	
Resin : Hardener	***41.7 : 59.3 wt %*** ***OH : NCO 1 : 1***		***42.5 : 57.5 wt %*** ***OH : NCO 1 : 1***		***30.0 : 69.4 wt %*** ***OH : NCO 1 : 1***	
Condition	**no vacuum**	**no vacuum + water rinsing**	**no vacuum**	**no vacuum + water rinsing**	**no vacuum**	**no vacuum + water rinsing**
°C / min	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °
180 / 10	143.4 to 114.8	118.2	107.3	113.6	105	104
180 / 20	138.0	99.8	129.2	113.8	120.7	117.3
180 / 30	98.4	95.2	94.7	94.9	115.7	112
F content	3.65		6.76		14.17	

[1]20 wt % polymer solution for solution-casting layers and 0.1 wt % DBTL

Tab. 7.3g. Einfluss der Vernetzungstemperatur auf Oberflächenhydrophobie sowie Einfluss des mehrmaligen Wasserspülens auf Oberflächenhydrophobie nach erfolgter Vernetzung - Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser nach Vernetzung und mehrmaliger Wasserspülung der vernetzten Schmelzeschichten mit Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608**

Condition	**no vacuum**	**after additional water rinsing of the same probe**				
		once	**twice**	**3 times**	**4 times**	**5 times**
°C / min	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °
190 / 10	137.0	131.4	140.0	133.0	132.0	133.0
190 / 20	132.7	140.0	136.0	130.0	130.0	129.0
190 / 30	97.7	100.5	100.0	99.0	100.0	100.0
F content			6.76			

Aus der **Tab. 7.3f** ist zu erkennen, dass nur beim höchsten Fluorgehalt eine gleichbleibend hohe Oberflächenhydrophobie auch nach 30 min Vernetzungszeit gegeben ist. Leider besitzt das Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 9921** einen zu hohen Fluoranteil, um solch ein Vernetzungssystem für reale Pulverlackbasissysteme zu nutzen. Deshalb wurden weitere Untersuchungen mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** bei 190°C durchgeführt (**Tab. 7.3g**).

Abb. 7.3g AFM-Untersuchungen (lateraler Bereich 20x20 µm^2) zur Oberflächenmorphologie der Schmelzeschichten nach Vernetzung von 10 min, 20 min und 30 min bei 180°C – Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) der Schichten mit Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608** aus **Tab. 7.3g**.

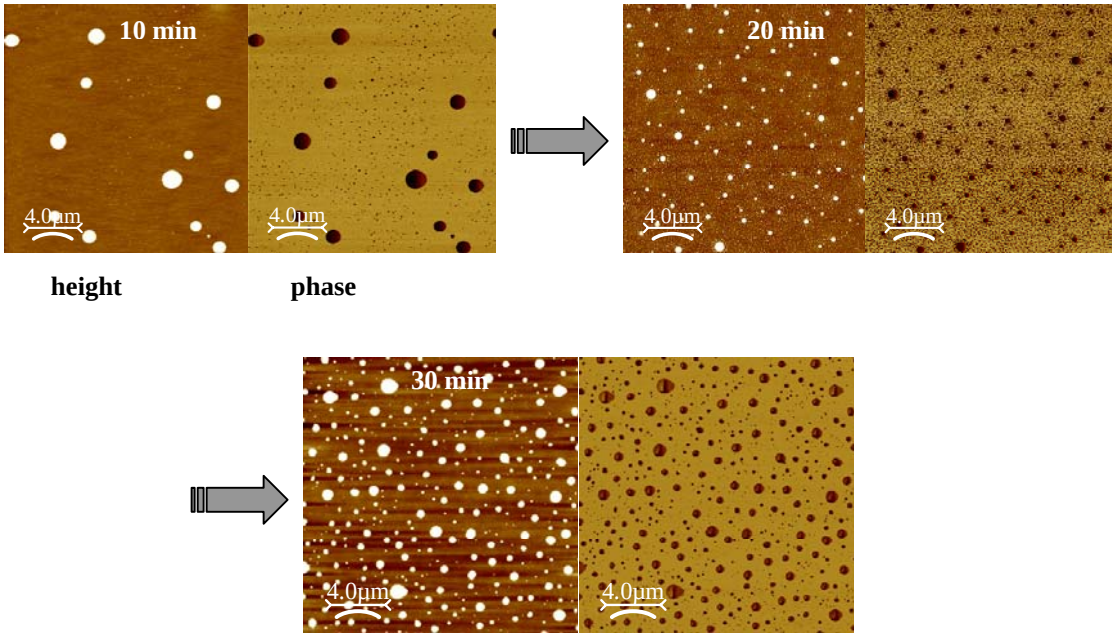
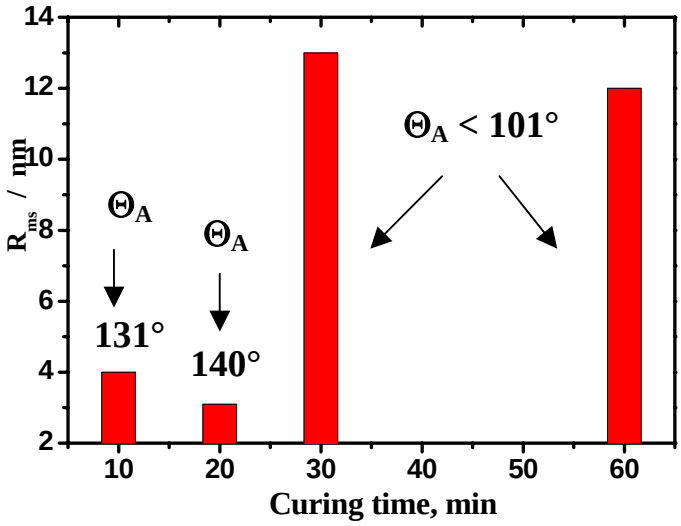
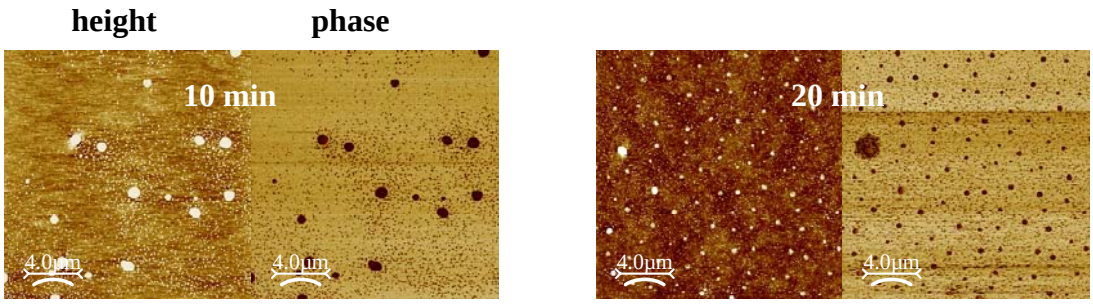


Abb. 7.3h Oberflächenrauheit R_{ms} via AFM-Untersuchungen (20x20 µm^2) der Schmelzeschichten mit Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608** nach 10, 20, 30 und 60 min Vernetzungszeit aus **Tab. 7.3g** und **Abb. 7.3g** – Vergleich von R_{ms} mit Θ_A.



Überraschenderweise ist aus **Tab. 7.3g** festzuhalten, dass sehr hohe Fortschreitwinkel bis 20 min Vernetzungszeit, aber auch nach mehrmaligem Spülen mit Wasser festzustellen sind. Dagegen sind Fortschreitwinkel im Bereich von 100° nach 30 min Vernetzungszeit detektierbar. Des weiteren wurden AFM-Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie und -rauheit der Schmelzeschichten aus **Tab. 7.3g** vorgenommen [**Abb. 7.3g** und **7.3h**, vorherige Seite].

Abb. 7.3i AFM-Untersuchungen (lateraler Bereich 20x20 μm^2) zur Oberflächenmorphologie der Schmelzeschichten nach 10 und 20 min Vernetzung und 5xmaligem Spülen der Schichten mit Wasser – Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) der Schichten mit Harz-Härtersystem **DLE 02-568**/**B 11608** aus **Tab. 7.3g**.



R_{ms} 1.3 nm **R_{ms} 1.17 nm**

Es wurden sehr glatte und homogene Oberflächen der Schmelzeschichten erhalten, die unterschiedliche Oberflächenmorphologien (Gegenwart von Pillars = kleinere und größere Erhebungen auf der Schmelzeoberflächen) nach 10, 20 und 30 min Vernetzungszeit aufweisen (**Abb. 7.3g**). Neben dem Höhenbild in **Abb. 7.3g** ist das Vorhandensein von Hart-Weich-Bereichen aus dem Phasenbild erkennbar. Die dunkleren Bereiche im Phasenbild konnten den Weich-Bereichen zugeordnet werden, die die bevorzugte Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der Oberfläche darstellen. Es gibt eine direkte Korrelation zwischen einem niedrigen Oberflächenrauheitswert R_{ms} und einem sehr hohen Fortschreitwinkel (**Abb. 7.3h**). Bei sehr hohen R_{ms}-Werten sind dagegen sehr niedrige Fortschreitwinkel messbar (**Abb. 7.3h**). Dieses Verhalten konnte auch an Oberflächen von Schmelzeschichten nach 5xmaligem Wasserspülen beobachtet werden und ist in **Abb. 7.3i** festgehalten. Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen bestätigten die bevorzugte Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche von Schmelzeschichten nach 1xmaliger Wasserspülung aus **Tab. 7.3g** (**Abb. 7.3j**). In diesem Zusammenhang wurden die Schmelzeschichten nach 5xmaliger Wasserspülung noch einmal für 15 min bei 180°C

thermisch behandelt. Es ergaben sich die gleichen Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser, wie in **Tab. 7.3g** ausgewiesen.

Abb. 7.3j Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses an der nahen Oberfläche von Schmelzeschichten mit dem Harz-Härtersystem **DLE 02-568** / **B 11608** nach 20 und 30 min Vernetzungszeit mit 1xmaliger Wasserspülung der Schichten aus **Tab. 7.3g**.

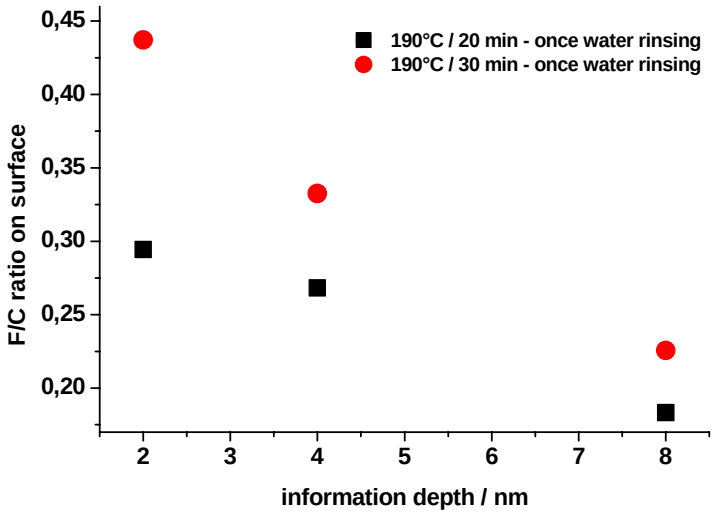
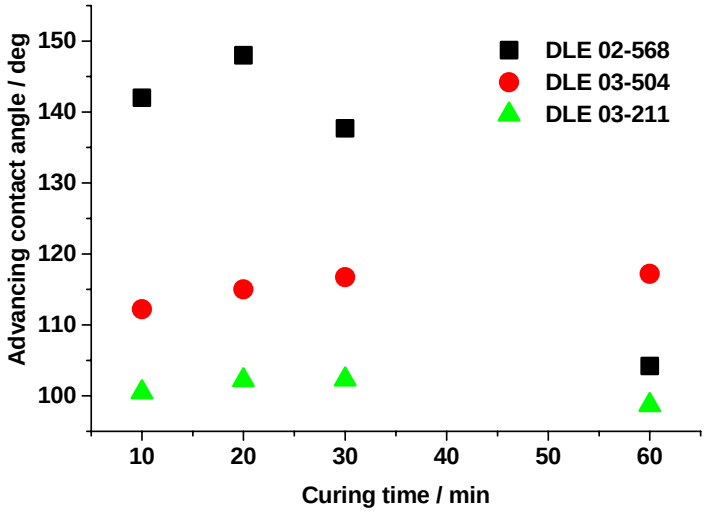


Abb. 7.3k Einfluss der Harzstruktur und Hybridhärter auf Oberflächenhydrophobie vernetzter Schmelzeschichten - Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser von den Hybridvernetzungssystemen **DLE 02-568 / B 11608 / BF 1320**, **DLE 03-504 / B 11608 / BF 1320** und **DLE 03-211 / B 11608 / BF 1320**; Vernetzung unter Nicht-Vakuumbedingungen und Einsatz von 0.1 wt% DBTL.



Nach diesen sehr ermutigenden Ergebnissen zur Erzielung von sehr hydrophoben Schmelzeschichten mit reaktiven Modellbasisgemischen unter Verwendung der Vernetzungsvariante 2, die sowohl nach mehrmaliger Wasserspülung als auch bei thermischer Nachbehandlung bestehen bleiben, wurde dann der Einfluss von einem Hybridhärtersystem auf die Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten unter Verwendung der Vernetzungsvariante 2 untersucht. Das Hybridhärtersystem setzte sich aus dem nicht-fluoriertem Härter **BF 1320** und dem Perfluoralkylgruppen-haltigen Härter **B 11608** (NCO:NCO-Verhältnis war 1:1 für beide Härter) zusammen. In **Abb. 7.3k** sind die Ergebnisse zum Einfluss der Harzstruktur und des Hydridhärters auf die Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten (**DLE 02-568/B 11608/BF 1320**, **DLE 03-504/B 11608/BF 1320** und **DLE 03-211/B 11608/BF 1320**; 3.4 – 3.5 wt% F) vorgestellt.

Tab. 7.3h. Einfluss der Härterzusammensetzung auf Oberflächenhydrophobie vernetzter Schmelzeschichten - Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser von den Hybridvernetzungssystemen **DLE 02-568 / B 11608 / BF 1320** und **DLE 03-211 / B 11608 / BF 1320** und deren Vergleich nach einmaligem Spülen der Schichten mit Wasser.

	DLE 02-568 mit B 11608 / BF 1320		**DLE 03-211 mit B 11608 / BF 1320**	
	OH : NCO 1 : 1		**OH : NCO 1 : 1**	
	before water rinsing	**after water rinsing**	**before water rinsing**	**after water rinsing**
°C / min	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °
180 / 10	142.0	149.0	100.5	96.8
180 / 20	148.0	145.0	102.2	99.1
180 / 30	137.7	120.9	102.3	99.2
F content	3.5		3.4	

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Harzstruktur einen bedeutenden Einfluss auf die Erzeugung der Oberflächenhydrophobie von Schmelzeschichten besitzt. D.h., wenn ein aromatisches Harz vorliegt, dann ist die Oberflächenhydrophobie der Schmelzeschichten tendenziell niedriger. Dagegen ist kein negativer Einfluss des Hybridhärters erkennbar. Die Fortschreitwinkel der Schmelzeschichten auf der Basis der Vernetzungssysteme **DLE 02-568/B 11608/BF 1320** und DLE 03-211/**B 11608/BF 1320** wurden vor und nach einer Wasserspülung der Oberflächen verglichen (**Tab. 7.3h**). Es ist zu erkennen, dass die hohen

Fortschreitwinkel für die Schmelzeschichten mit dem aliphatischen Harz **DLE 02-568** und die niedrigeren Fortschreitwinkel für die Schmelzeschichten mit dem aromatischen Harz **DLE 03-211** bestehen bleiben.

Tab. 7.3i. Vergleich der Oberflächenhydrophobie nach Vernetzung und mehrmaligem Spülen der Schichten mit Wasser - Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser der Schichten mit dem Hybridvernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608/BF 1320**

Condition	**no vacuum**	**after additional water rinsing of the same probe**				
		once	**twice**	**3 times**	**4 times**	**5 times**
°C / min	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °	θ_A / °
180 / 10	142.0	149.0	123.0	118.0	118.2	118.0
180 / 20	148.0	145.0	135.0	134.0	132.8	132.0
180 / 30	137.7	120.9	120.9	118.0.0	115.0	115.0
F content			3.4			

Darauf hin wurde dann die Oberflächenhydrophobie der Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608/BF 1320** nach mehrmaliger Wasserspülung der Oberfläche untersucht (**Tab. 7.3i**). Insgesamt nimmt die Oberflächenhydrophobie etwas ab, aber die ermittelten Fortschreitwinkel sind noch sehr hoch im Vergleich zu den Schichten mit dem amorphen Harz **DLE 03-211** aus **Tab. 7.3h**. Auch die zusätzliche thermische Behandlung der Schichten nach 5xmaliger Wasserspülung der Oberflächen bei 180°C für 15 min ergab keine Auswirkung auf die schon ermittelten Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser der untersuchten Schmelzeschichten mit dem Hybridvernetzungssystem **DLE 02-568 / B 11608 / BF 1320**.

Weitere Oberflächencharakterisierungen der Schmelzeschichten mit dem Hybridvernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608/BF 1329** erfolgten zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie und –rauheiten mittels AFM (**Abb. 7.3k** und **7.3m**), um Erklärungen für die hohen Fortschreitwinkel auch nach mehrmaliger Wasserspülung der Schmelzeschichten zu erhalten. Hierzu wurden die Schichten nach 1xmaliger Wasserspülung ausgewählt (**Tab. 7.3i**). Analog zu den untersuchten Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** (**Abb. 7.3g**) bildeten sich auch hier unterschiedlich große Erhebungen an der Oberfläche der Schichten nach unterschiedlichen Vernetzungszeiten aus (Höhenbilder nach 10, 20 und 30 min Vernetzungszeit in **Abb. 7.3l**). Die Phasenbilder der

Abb. 7.3l AFM-Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie der Schmelzeschichten nach 10, 20 und 30 min Vernetzungzeit bei 180°C nach 1xmaliger Wasserspülung – Höhen- (links) und Phasenbild (rechts) der Schichten mit Hybrid-Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608/BF 1329** aus **Tab. 7.3i**.

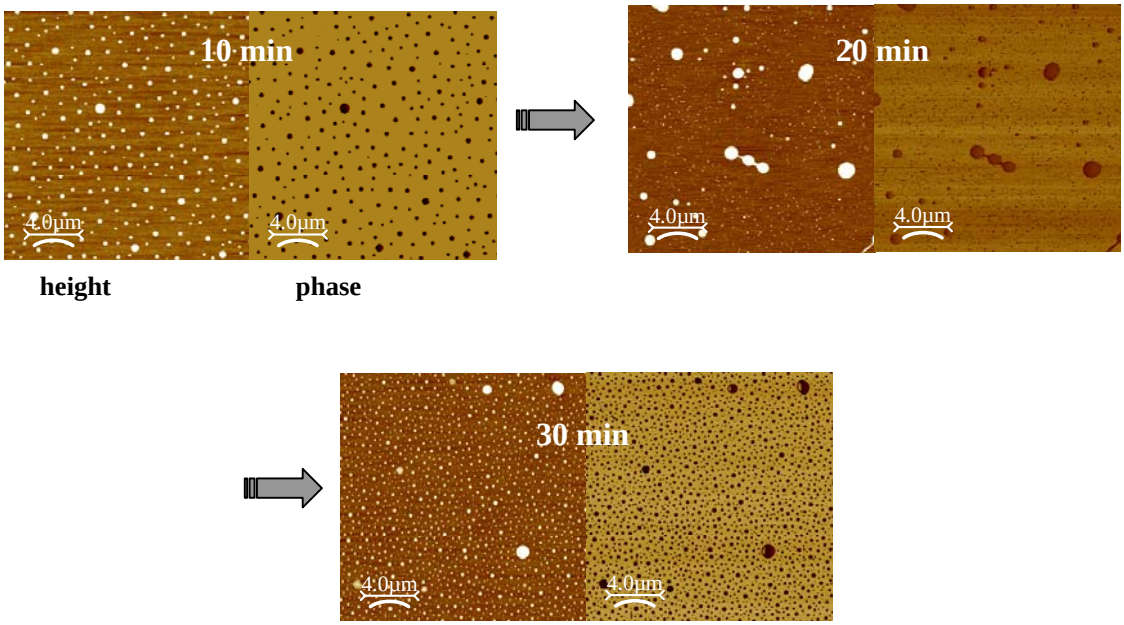


Abb. 7.3m Oberflächenrauheit R_{ms} via AFM-Untersuchungen (20x20 µm^2) der Schmelzeschichten mit Hybrid-Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608/BF 1320** nach 10, 20, 30 und 60 min Vernetzungszeit nach 1xmaliger Wasserspülung aus **Tab. 7.3i** und **Abb. 7.3l**.

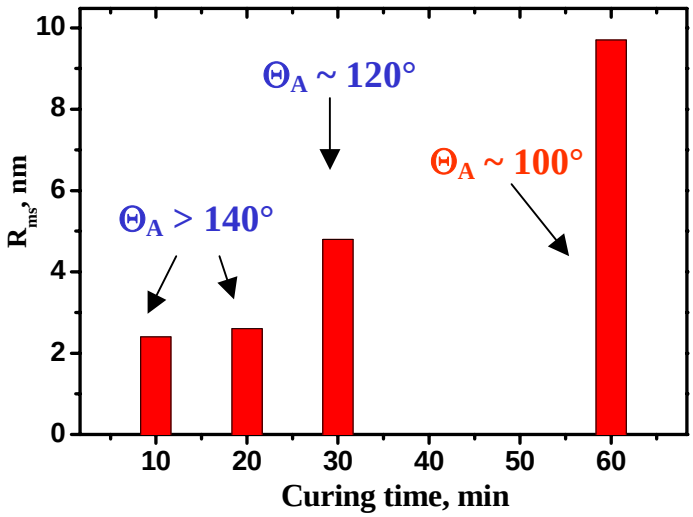
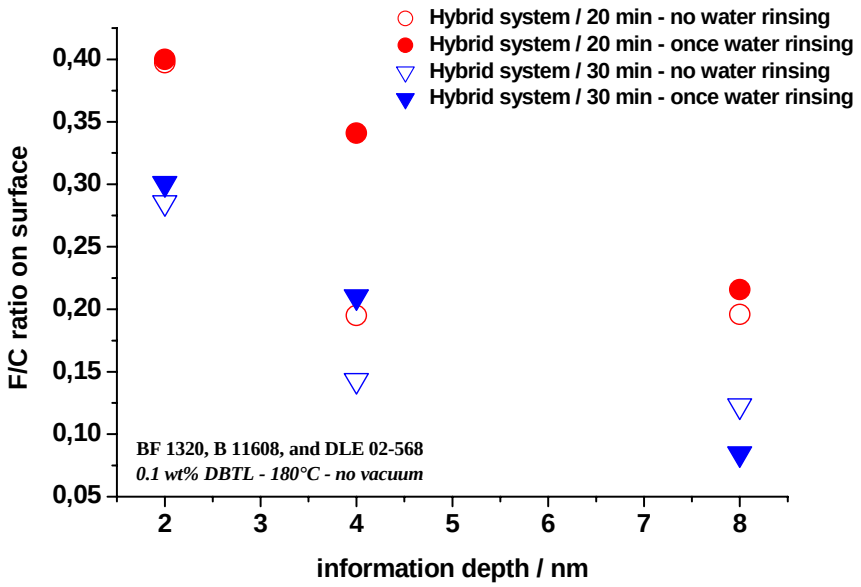


Abb. 7.3n Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses an der nahen Oberfläche von Schmelzeschichten mit dem Hybrid-Harz-Härtersystem **DLE 02-568/B 11608/BF 1320** nach 20 und 30 min Vernetzungszeit mit und ohne Wasserspülung der Schichten aus **Tab. 7.3i**.



untersuchten Schichten zeigen auch Hart-Weich-Bereiche, wobei die Weich-Bereiche die bevorzugte Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der Oberfläche darstellen (dunkle Bereiche im Phasenbild in **Abb. 7.3l**, vorherige Seite). Im Vergleich zu den Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** (**Abb. 7.3h**) konnten annähernd die gleichen Oberflächenrauheitswerte R_{ms} ermittelten werden, die die gleiche Korrelation zwischen den R_{ms}-Werten und den dazugehörigen Fortschreitwinkeln aufweisen (**Abb. 7.3m**, vorherige Seite). Hierzu wurden Winkel-abhängige XPS-Untersuchungen zur Bestimmung des F/C-Verhältnisses an der nahen Oberfläche der Schmelzeschichten vor und nach 1xmaliger Wasserspülung durchgeführt (**Abb. 7.3n**). Die XPS-Untersuchungen bestätigten die Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche, wobei die Oberfläche nach 30 min Vernetzungszeit einen geringeren Anteil für das F/C-Verhältnis besitzt. Das steht nicht im Widerspruch zu den untersuchten Schichten nach 20 min Vernetzungszeit, weil bei den Schichten nach 30 min eine rauere Oberfläche vorhanden ist und somit ein größerer Volumenanteil der Oberfläche mittels XPS untersucht wurde.

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen war die Oberflächencharakterisierung von vernetzten Schmelzeschichten mit amorphen und aromatischen Harzen, die entweder hohe als

auch niedrige OH-Zahlen und Funktionalitäten aufweisen (Harze **DLE 03-602**, **DLE 03-511**, **DLE 04-617**, **DLE 05-154** und **DLE 05-155** aus **Tab. 7.3b**).

Tab. 7.3j. Einfluss der OH-Zahl (OHZ) und Funktionalität bei Vernetzungsvariante 2 unter Verwendung des R_f-Härters **B 11921** und der Harze **DLE 05-154** und **DLE 05-155**.[1]

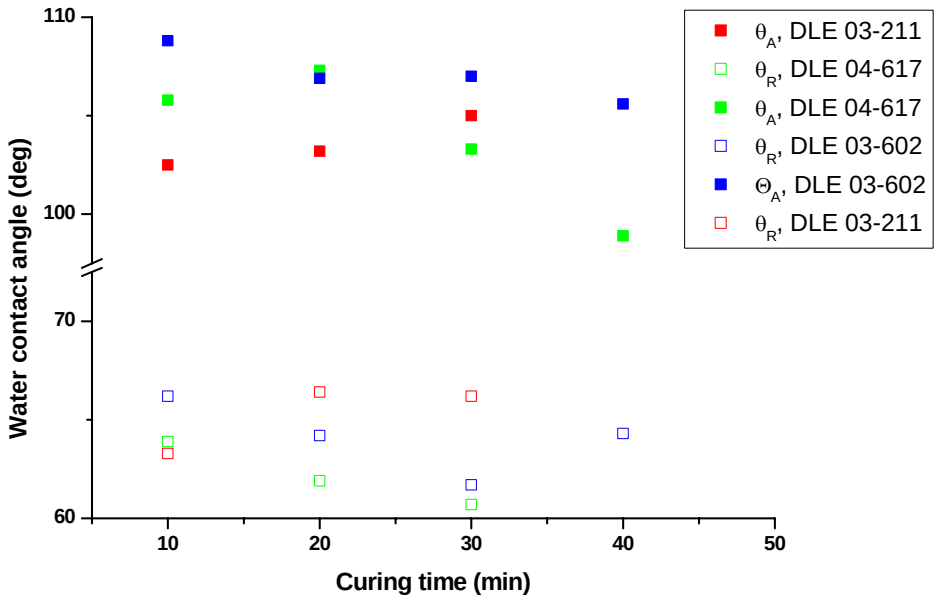
	DLE 05-155 *OHZ 129 and functionality 4*		**DLE 05-154** *OHZ 96 and functionality 3.5*	
Resin : Hardener	*67.1 : 32.9 wt% / OH : NCO 1 : 1*		*73.4 : 26.6 wt% / OH : NCO 1 : 1*	
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
180 / 10	106.1	70.5	103.0	65.9
180 / 20	106.5	75.5	103.1	74.1
180 / 30	103.4	70.2	105.0	73.8
180 / 40	101.8	69.4	101.6	68.5
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
190 / 10	107.2	71.8	104.5	71.9
190 / 20	104.5	68.2	105.9	72.3
190 / 30	102.2	71.7	103.7	70.4
190 / 40	99.4	72.8	100.6	68.5

[1]20 wt % polymer solution for solution-casting layers; curing carried out without catalyst and vacuum

Diese Harze wurden mit den Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern **B 11608** und **B 11921** in Schmelzeschichten mit und ohne Katalysator vernetzt. Es wurden Fortschreitwinkel der vernetzten Schichten im Bereich von 97 – 110° für das Lösungsmittel Wasser ermittelt. In **Tab. 7.3j** werden beispielweise die Ergebnisse zur Oberflächenhydrophobie der Schmelzeschichten mit den Vernetzungssystemen **DLE 05-154/B 11921** und **DLE 05-155/B 11921** vorgestellt. Insgesamt ist zu erkennen, dass im selben Bereich die erhaltenen Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser nach 30 min Vernetzungszeit liegen. Dieser Sachverhalt ist auch beim Vergleich von aromatischen Harzen mit hoher OH-Zahl und unterschiedlicher Funktionalität von 2.5 bis 5.8 anzutreffen (**Abb. 7.3o**, nächste Seite). Obwohl die Harze unterschiedliche OH-Zahlen und Funktionalitäten besitzen, werden annähernd gleiche Oberflächenhydrophobien für vernetzte Schmelzeschichten nach 30 min Vernetzungszeit erhalten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass für die Entwicklung von Pulverlackbasissystemen ein spezielles Harz entwickelt und optimiert werden muss, das eher

den Anforderungen eines Harzes für Pulverlacke entsprechen sollte und somit eher die Kenndaten von **DLE 05-154** und **DLE 05-155** besitzen sollte.

Abb. 7.3o Zusammenfassung der Wasserkontaktwinkelmessungen an vernetzten Schmelzefilmen von Härter **B 11608** mit Harz **DLE 03-211** (Fkt 5.8), **DLE 03-602** (Fkt 4.9) und **DLE 04-617** (Fkt 2.5) in Abhängigkeit verschiedener Funktionalitäten (Fkt) beim eingesetzten Harz unter isothermen Vernetzungsbedingungen bei 190°C.



Zur besseren Interpretation und Erklärung der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur Erzielung (sehr) hydrophober Modellschichten auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen unter Verwendung der Vernetzungsvariante 2 wurden IR- und ATR-IR-spektroskopische Untersuchungen im Bulk und an den Schmelzeschichten durchgeführt, um weitere Aussagen zum vollständigen Abreagieren der Uretdiongruppen in den Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern mit den OH-funktionalisierten Harzen nach 20 und 30 min Vernetzungszeit zu erhalten. Weiterhin sollten Hinweise erhalten werden, um die Ursache für ein zum Teil starkes Absinken der Oberflächenhydrophobie von 20 min nach 30 min Vernetzungszeit zu erklären. Dieser Sachverhalt ist insbesondere bei den aliphatischen Vernetzungssystemen anzutreffen.

Bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Bulkreaktion von verschiedenen reaktiven Modellbasisgemischen (**DLE 03-211/B 11608**, **DLE 03-211/B 10636**, **DLE 02-568/B 11608** etc.) wurden nahezu vollständige Reaktionen der OH-Gruppen am Uretdionring unter Nicht-

Vakuumbedingungen beobachtet. **Abb. 7.3p** und **7.3q** zeigen exemplarisch die Abnahme der Uretdiongruppe ab 170°C für das Vernetzungssystem **DLE 03-211/B 11608**.

Abb. 7.3p IR-Spektren von Vernetzungsreaktion mit Vernetzungssystem aromatisches **DLE 03-211** mit Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härter **B 11608** im Bulk als KBr-Pressling (0.5 wt% DBTL Katalysator und kein Vakuum) – Dynamischer Verlauf von Raumtemperatur bis 210°C (10°C-Schritten).

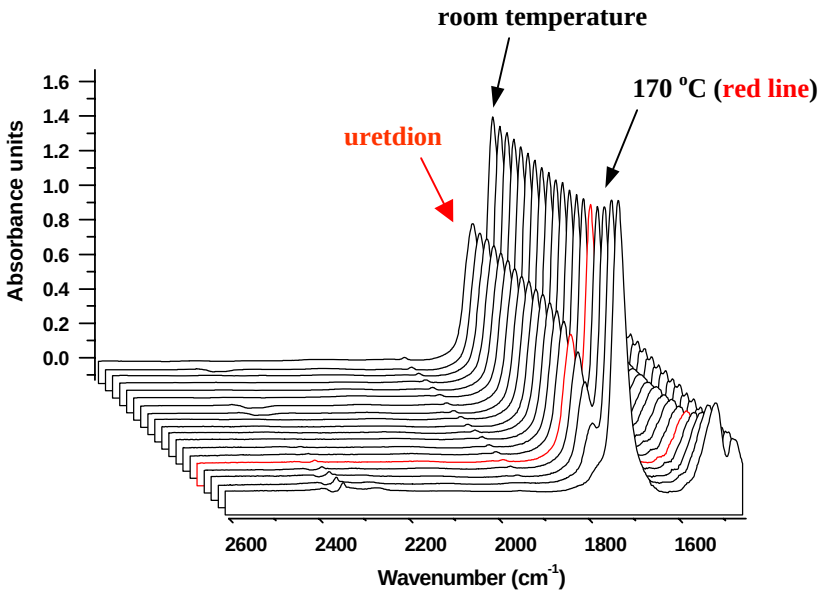


Abb. 7.3q IR-Spektren aus **Abb. 7.3p** Abnahme der Uretdionbande ab 170°C erkennbar (Insertionsreaktion der OH-Gruppen am Uretdionring in Gegenwart von Perfluoralkylendgruppen nachweisbar).

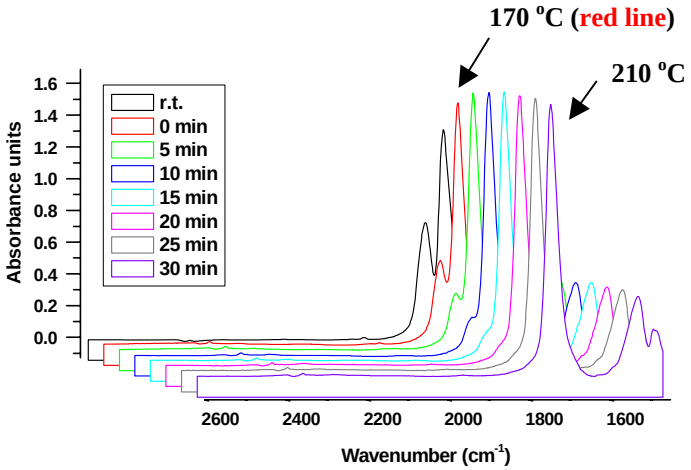


Abb. 7.3r ATR-IR-Spektren einer Schmelzeschicht mit dem Vernetzungssystem aromatisches Harz **DLE 03-211**/nicht-fluorierter Härter **BF 1320** (kein Katalysator und kein Vakuum) – Abnahme der Uretdionbande bei 180°C nach 10, 20, 30 und 40 min.

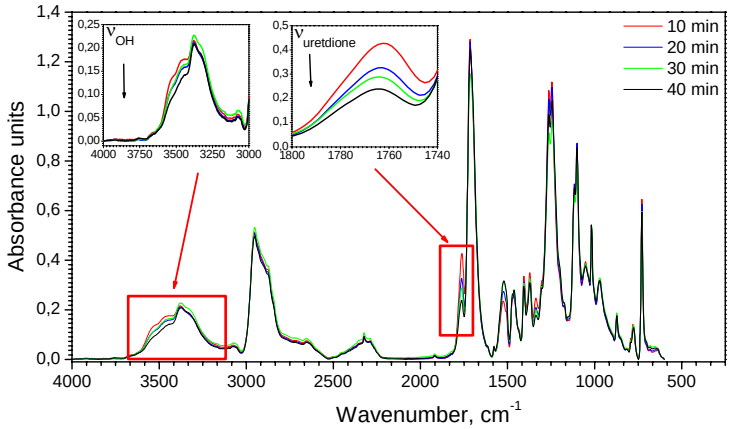
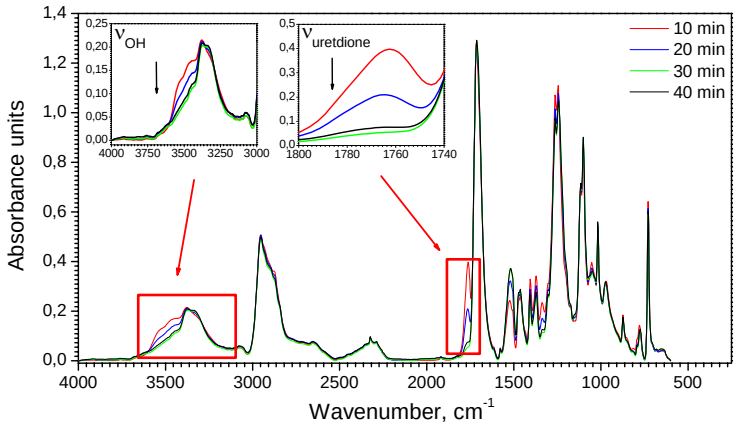


Abb. 7.3s ATR-IR-Spektren einer Schmelzeschicht mit dem Vernetzungssystem aromatisches Harz **DLE 03-211**/nicht-fluorierter Härter **BF 1320** (kein Katalysator und kein Vakuum) – Abnahme der Uretdionbande bei 190°C nach 10, 20, 30 und 40 min.



Erste ATR-IR-Untersuchungen wurden an einer Schmelzeschicht mit einem Vernetzungssystem ohne Perfluoralkylendgruppen durchgeführt. Hier wurde das thermische Vernetzungsverhalten bei 180 und 190°C nach 10, 20, 30 und 40 min Vernetzungszeit ohne den Einsatz des DBTL-Katalysators untersucht. DBTL katalysiert ohnehin nur die Umsetzung der freien NCO-Gruppen mit vorliegenden OH-Gruppen in der Schmelzeschicht, die durch den thermischen Zerfall der Uretdiongruppe entstehen. Erst bei 190°C Vernetzungstemperatur ist eine fast vollständige Abnahme der Uretdiongruppe nach 30 und 40 Minuten

Vernetzungszeit erkennbar. Nach den ATR-IR-Untersuchungen an den Schmelzeschichten wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die Oberflächen der nicht-fluorierten Schmelzeschichten sind im Vergleich zu den vorher gezeigten Ergebnissen der Perfluoralkylgruppen-haltigen Schmelzeschichten hydrophil (**Abb. 7.3t**).

Abb. 7.3t Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser vom nicht-fluorierten Vernetzungssystem **DLE 03-211**/**BF 1320** (Fortschreitwinkel = ADV und Rückzugswinkel = REC) - Vernetzung der Schichten erfolgte bei 180 und 190°C unter Normalbedingungen und ohne Katalysator.

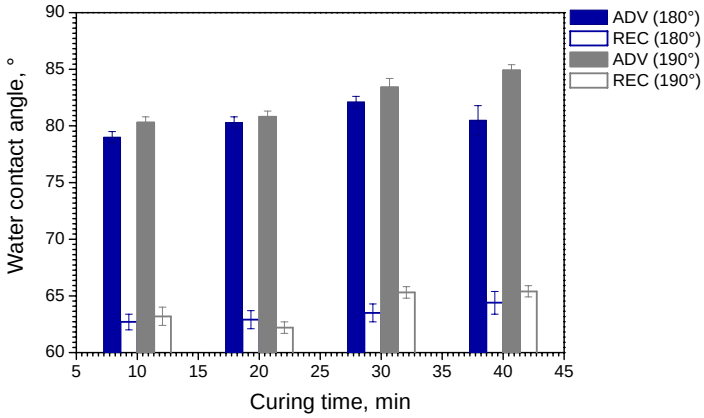


Abb. 7.3u ATR-IR-Spektren von Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem aromatisches Harz **DLE 03-211**/Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter **B 11608** (kein Katalysator und kein Vakuum) – Abnahme der Uretdionbande bei 180°C nach 10, 20, 30 und 40 min.

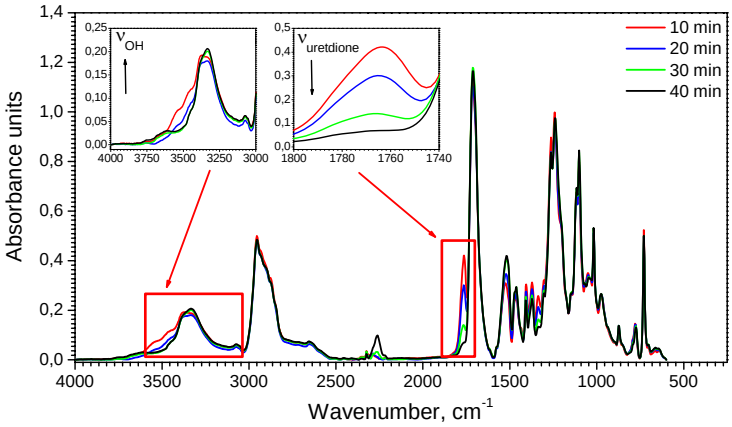


Abb. 7.3v ATR-IR-Spektren von Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem aromatisches Harz **DLE 03-211**/Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter **B 11608** (kein Katalysator und kein Vakuum) – Abnahme der Uretdionbande bei 190°C nach 10, 20, 30 und 40 min.

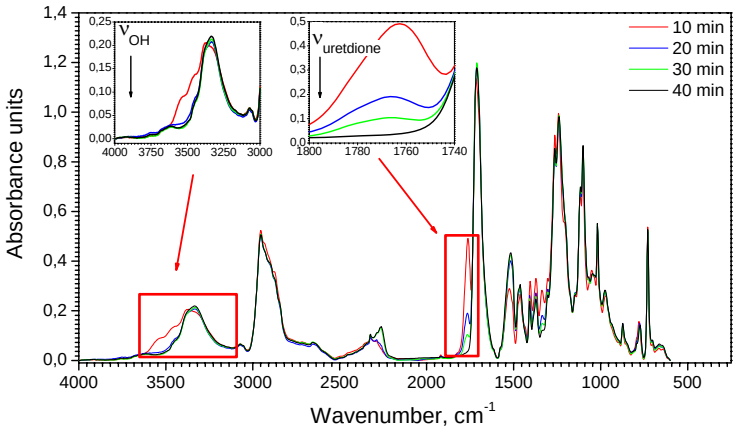
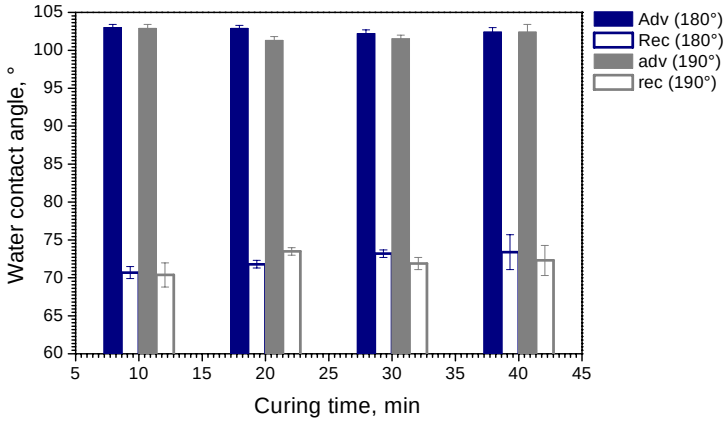


Abb. 7.3w Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser vom Vernetzungssystem **DLE 03-211/B 11608** (Fortschreitwinkel = ADV und Rückzugswinkel = REC) - Vernetzung der Schichten erfolgte bei 180 und 190°C unter Normalbedingungen und ohne Katalysator.



In den **Abb. 7.3u** und **7.3v** werden die ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen an den Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 03-211/B 11608** für die Insertionsreaktion der OH-Gruppen am Uretdionring vorgestellt. Auch hier ist zu erkennen, dass das Abreagieren der Uretdiongruppe bei höherer Vernetzungstemperatur etwas schneller abläuft. Aber bei beiden Vernetzungstemperaturen beobachtet man nach 30 min Vernetzungszeit kleinere Anteile an nicht-abreagierten Uretdiongruppen. Die vernetzten

Schichten, hergestellt ohne Zuhilfenahme des DBTL-Katalysators, besitzen annähernd gleiche Oberflächenhydrophobien (**Abb. 7.3w**) wie die hydrophoben Schichten, die in Gegenwart des DBTL-Katalysators hergestellt worden sind (**Tab. 7.3e** auf Seite 78).

Abb. 7.3x ATR-IR-Spektren von Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem aromatisches Harz **DLE 03-211**/Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter **B 11608**/nicht-fluorierter Härter **BF 1320** (kein Katalysator und kein Vakuum; NCO:NCO-Verhältnis ist 1:1 zwischen den beiden Härtern) – Abnahme der Uretdionbande bei 180°C nach 10, 20, 30 und 40 min.

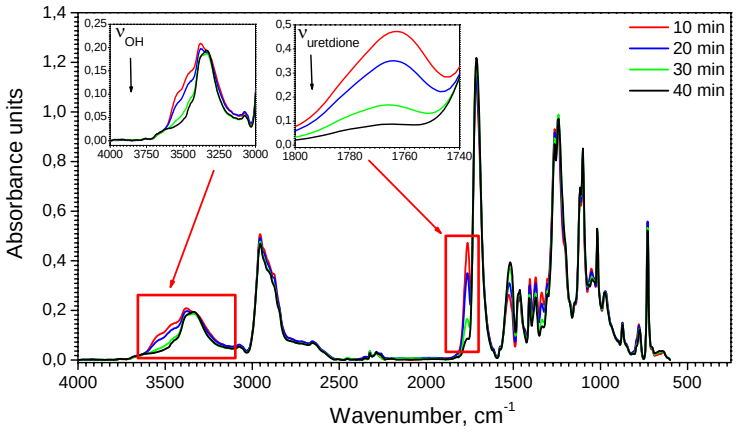
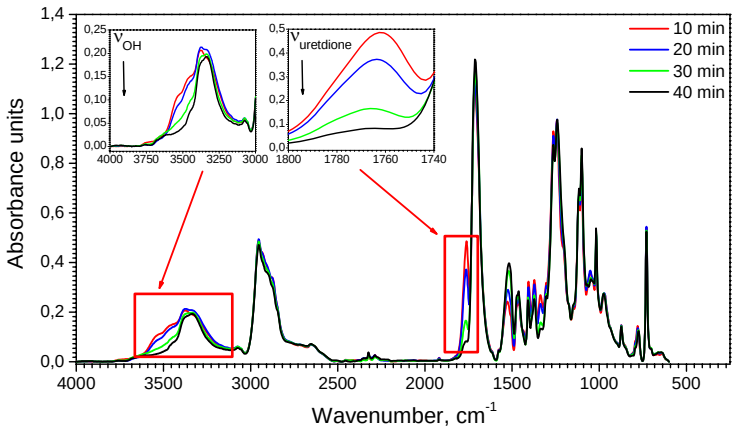
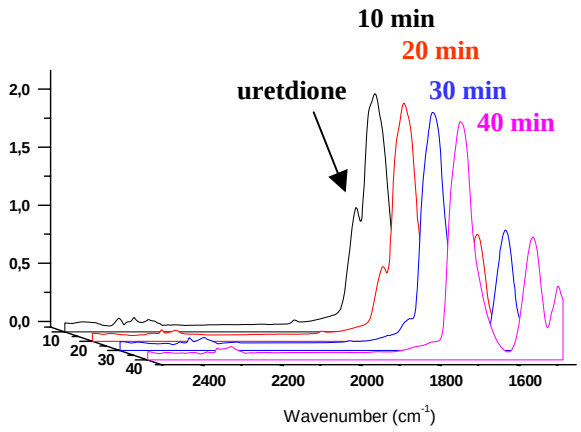


Abb. 7.3y ATR-IR-Spektren von Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem aromatisches Harz **DLE 03-211**/Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter **B 11608**/nicht-fluorierter Härter **BF 1320** (kein Katalysator und kein Vakuum; NCO:NCO-Verhältnis ist 1:1 zwischen den beiden Härtern) – Abnahme der Uretdionbande bei 190°C nach 10, 20, 30 und 40 min.



Bei dem Hybridvernetzungssystem (**DLE 03-211/B 11608/BF 1320**) kann sowohl nach 40 min Vernetzungszeit bei 180°C Vernetzungstemperatur (**Abb. 7.3x**) als auch nach 40 min Vernetzungszeit bei 190°C (**Abb. 7.3y)** ein nahezu vollständiges Abreagieren der Uretdiongruppe beobachtet werden. Gegenstand weiterer ATR-IR-spektroskopischer Untersuchungen waren die sehr hydrophoben Schmelzeschichten mit dem Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 11608** (vorgestellt in **Tab. 7.3g**) gewesen (**Abb. 7.3z**). Auch hier ist das gleiche thermische Vernetzungsverhalten wie bei den zuvor dargestellten Ergebnissen der ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen an Schmelzeschichten zu beobachten, dass erst nach 40 min eine vollständige Vernetzung gegeben ist.

Abb. 7.3z ATR-IR-Spektren von Schmelzeschichten mit Vernetzungssystem aliphatisches Harz **DLE 02-568**/Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter **B 11608** (0.1 wt% DBTL als Katalysator und kein Vakuum) – Abnahme der Uretdionbande unter isothermischer Bedingung bei 190°C nach 10, 20, 30 und 40 min.



Abschließend kann zu den ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen folgendes fest gehalten werden, dass nach dieser Untersuchungsreihe die zuvor vorgestellten Ergebnisse in **Kapitel 7.3** etwas neu bewertet werden müssen. Zum einen basieren die sehr hydrophoben Oberflächeneigenschaften der Schmelzeschichten auf zum Teil nicht vollständig umgesetzten Uretdiongruppen in der Schmelzeschicht und an der nahen Oberfläche. Erst nach 30 min Vernetzungszeit kann dann von einer annähernd guten Vernetzung gesprochen werden. Somit ist es erklärbar, dass die sehr hydrophoben Oberfläche, meistens nach 20 min Vernetzungszeit erhalten, mit zunehmender Vernetzungszeit wieder zerstört werden (siehe **Abb. 7.3g** und **7.3h** - D.h., die Ausbildung von höheren Erscheinungen auf einer glatten homogenen Oberfläche

einer Schmelzeschicht). Weitere Untersuchungen müssen noch angeschlossen werden, um den Anteil an abreagierten Uretdiongruppen nach einer thermischen Nachbehandlung für hergestellte Modellschichten nach 20 min Vernetzungszeit, nachzuweisen, die dann trotzdem sehr hohe Oberflächenhydrophobien aufweisen sollten. Auf diese Weise kann dann ein Einfrieren gut organisierter Perfluoralkylendgruppen an der nahen Oberfläche von Schmelzeschichten erzielt werden, die eine nano-strukturierte Oberfläche nach einer kurzen Vernetzungszeit aufweisen.

Tab. 7.3k. Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an den vernetzten Schmelzefilmen mit Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 1195**, **DLE 03-504/B 1195**, **DLE 03-211/B 1195** - Vernetzungsvariante 2 mit Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern.[1]

	DLE 02-568		**DLE 03-504**		**DLE 03-211**	
	OHZ 228		**OHZ 209**		**OHZ 217 and**	
	functionality 4.47		**functionality 3.35**		**functionality 5.8**	
	4.52 wt% F		***4.34 wt% F***		***4.42 wt% F***	
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
180 / 10	124.7	45.0	100.1	58.5	103.4	53.9
180 / 20	113.2	0	103.7	59.0	96.4	59.5
180 / 30	98.6	55.3	99.4	56.9	95.4	60.5
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
190 / 10	131.3	0	96.4	60.0	103.6	56.1
190 / 20	135.1	0	101.5	54.3	98.3	60.9
190 / 30	96.4	56.8	91.6	55.3	97.0	59.0

[1]20 wt % polymer solution for solution-casting layers; curing carried out with 0.1 wt% DBTL as catalyst and without vacuum

Neben der sehr großen Untersuchungsreihe zur Ausbildung von (sehr) hydrophoben Modellschichten unter Verwendung der Harz-Härter-Vernetzungssysteme nicht-fluoriertes Harz/Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern wurden ebenso Harz-Härter-Vernetzungssysteme mit Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härter untersucht, um evtl. einen Vergleich zur Erzeugung von Oberflächenhydrophobien auf der Basis von Vernetzungssystemen mit Perfluoralkylendgruppen- und Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern herbeizuführen. Aufbauend auf den bisherigen Resultaten mit den Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern wurden die nicht-fluorierten Harze **DLE 02-568**,

DLE 03-504 und **DLE 03-211** mit den Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härter **B 1195** und **B 1023** vernetzt.

Tab. 7.3l. Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an den vernetzten Schmelzefilmen mit Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 1023** und **DLE 03-211/B 1023** - Vernetzungsvariante 2 mit Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern.[1]

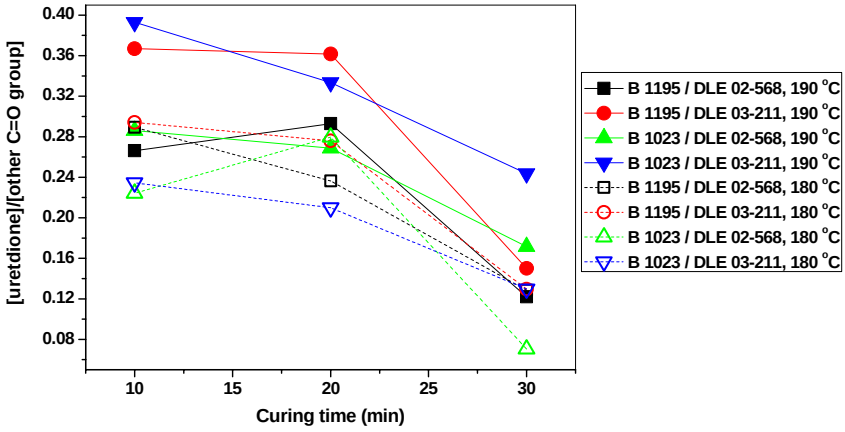
	DLE 02-568		**DLE 03-211**	
	OHZ 228 and functionality 4.47		**OHZ 217 and functionality 5.8**	
	11.57 wt% F		**11.34 wt% F**	
Resin : Hardener	***OH : NCO 1 : 1***		***OH : NCO 1 : 1***	
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
180 / 10	111.5	49.6	97.7	59.8
180 / 20	101.5	35.7	104.1	62.7
180 / 30	115.1	51.8	108.0	58.6
°C / min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
190 / 10	99.7	47.4	96.4	60.7
190 / 20	103.2	42.6	95.6	65.2
190 / 30	103.9	54.2	98.1	64.2

[1]20 wt % polymer solution for solution-casting layers; curing carried out without catalyst and vacuum

In **Tab. 7.3k** und **Tab. 7.3l** und **Abb. 7.3aa** sind die Ergebnisse zu den Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an den hergestellten Schmelzeschichten bei 180 und 190°C Vernetzungstemperatur und die ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen zum Nachweis der vollständigen Umsetzung der Uretdiongruppen mit OH-Gruppen vorgestellt. Aus **Tab. 7.3k** ist deutlich zu entnehmen, dass nach 30 min Vernetzungszeit Fortschreitwinkel im Bereich zwischen 92 und 100° ermittelt wurden. Dagegen wurden bei einem höheren Fluoranteil im Vernetzungssystem mit Härter **B 1023** höhere Fortschreiwinkel nach 30 min Vernetzungszeit erhalten (**Tab. 7.3l**). Auch hier ist zu erkennen, dass die Vernetzung bei höheren Temperaturen zu niedrigeren Fortschreitwinkeln führt. Die ATR-IR-spektroskopischen Untersuchungen an den Schmelzeschichten ergaben, dass auch nach 30 min Vernetzungszeit noch geringe Anteile an nicht-abreagierten Uretdiongruppen anzutreffen sind (**Abb. 7.3aa**). Somit ist es auch erklärbar, warum die anfangs ermittelten hohen Fortschreitwinkel bei dem

Vernetzungssystem **DLE 02-568/B 1195** nach 30 min Vernetzungszeit nicht mehr auftreten. Aus diesen Untersuchungen kann folgendes Fazit gezogen werden, dass zum einen Einflüsse des Fluorgehalts, aber auch der Perfluoralkylseitengruppe eine Rolle spielen. Zum anderen kann ebenso kein richtiger Einfluss des Harzes in Zusammenhang mit der Vernetzungstemperatur auf die Oberflächenhydrophobie der Modellschichten gezogen werden.

Abb. 7.3aa ATR-IR Spektren von Schmelzeschichten mit Vernetzungssysteme **DLE 02-568/B 1195 DLE 03-11/B 1195 DLE 02-568/B 1023** und **DLE 03-211/B** – Darstellung des Verhältnisses zwischen Uretdiongruppe und anderen Carbonylgruppen nach 10, 20 und 30 Minuten bei 180 und 190°C Vernetzungstemperatur

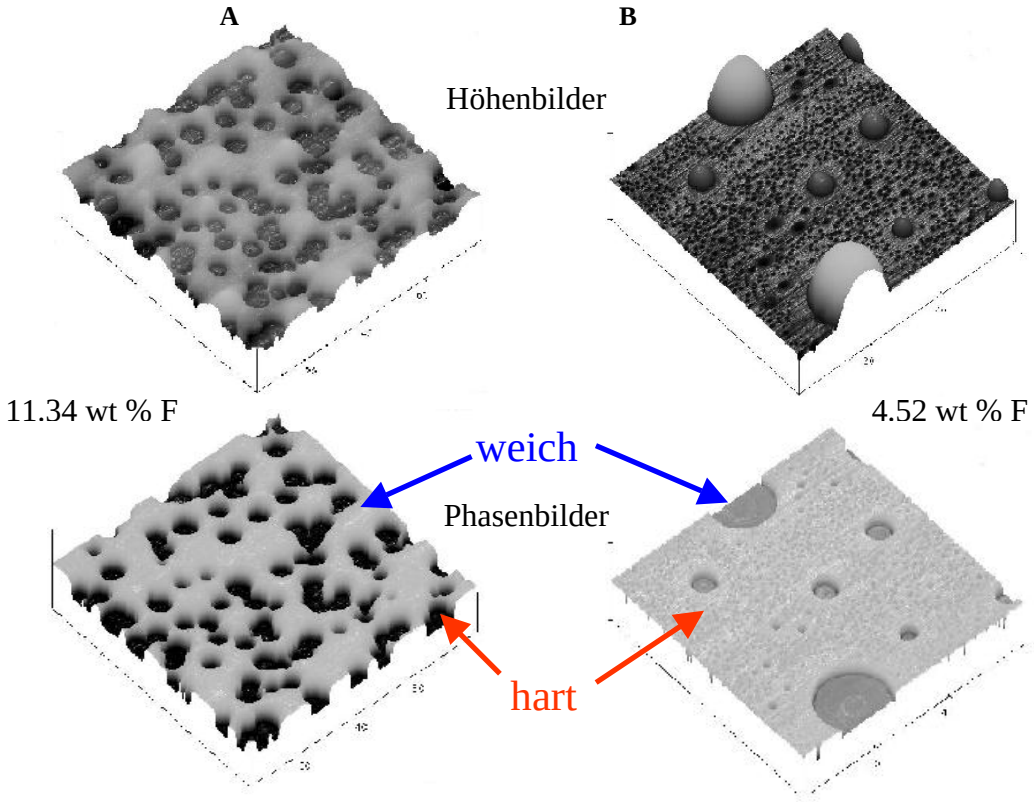


An den erzeugten Schichten wurden nachfolgend AFM-Untersuchungen durchgeführt (**Abb. 7.3bb**, nächste Seite). Im Vergleich zu den zur Oberflächenmorphologie vernetzter Schmelzeschichten mit Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern zeigen die untersuchten Oberflächen der Schmelzeschichten mit Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern abweichende Ergebnisse hinsichtlich ihrer Oberflächenmorphologie:

- Vernetzungssystem **A** mit höherem Fluoranteil besitzt im Gegensatz zum Vernetzungssystem **B** mit niedrigem Fluoranteil eine sehr weiche Oberfläche.
- Vernetzungssystem **A** weist ebenso einen harten Untergrund auf, der aber nicht die Si-Waferoberfläche sein kann. Die untersuchten Schmelzeschichten besitzen eine mehrere µm-dicke Schichthöhe.

- Vernetzungssystem **B** verhält sich analog zu den untersuchten Vernetzungssystemen mit Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern, die eine sehr homogene, vernetzte Oberfläche mit kleineren bzw. größeren Erhebungen aufweisen.

Abb. 7.3cc. AFM-Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie der Schmelzeschichten nach 20 min Vernetzungszeit bei 190°C Vernetzungstemperatur (Tab. 7.3k und 7.3l) – Höhen- und Phasenbilder der Oberflächen vom Vernetzungssystem **DLE 03-211/B 1023** (**A**) und **DLE 02-568/B 1195** (**B**).



Wie zu ersehen ist, kann aus diesen Untersuchungsergebnissen noch kein abschließendes Urteil zur Erzeugung von sehr hydrophoben Modellschichten unter Verwendung der Vernetzungsvariante 2 mit Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern gezogen werden, insbesondere inwieweit welcher Einflussfaktor von entscheidender Bedeutung ist. Weitere Untersuchungen müssten noch auf diesem speziellen Gebiet zur Vernetzungsvariante 2 erfolgen.

Für die Vernetzungsvariante 2, bestehend aus nicht-fluoriertem Harz und Perfluoralkylgruppen-haltigem Härter, kann als vorläufiges Fazit fest gehalten, dass diese Vernetzungsvariante einige positive Ansätze zur Erzeugung von sehr hydrophoben

Schmelzeschichten ($\Theta_A \geq 120°$) bis 20 min Vernetzungszeit auf der Basis von nicht vollständig umgesetzten Uretdiongruppen bietet, wobei hier der Einsatz des aliphatischen Harzes **DLE 02-568** nötig war. Ebenso ist hervorzuheben, dass mit den amorphen aromatischen Harzen hydrophobe Oberflächen mit Fortschreitwinkeln zwischen 100 – 110° für das Lösungsmittel Wasser erzielbar sind, die auch nach 30 min Vernetzungszeit ermittelt werden. Somit ist das prinzipielle Herangehen zur Erzeugung von (sehr) hydrophoben Schichten unter Verwendung der Vernetzungsvariante 2 bei gleichzeitiger Vernetzung der Harze und ihre Modifizierung mit Perfluoralkylgruppen über die Härterkomponente realisierbar. Weiterhin ist anzumerken, dass der Einsatz von Perfluoralkylseitengruppen-haltigen Härtern für die Vernetzungsvariante 2 nur bedingt geeignet ist, weil hier noch einige größere Anstrengungen unternommen werden müssen, damit die gewünschten Resultate wie bei den Perfluoralkylendgruppen-haltigen Härtern erreicht werden. Insgesamt gesehen wurden sehr glatte und homogene Schmelzeschichten mit (sehr) hydrophoben Oberflächeneigenschaften auf der Basis von reaktiven Modellbasisgemischen erhalten, bei denen nach erfolgreicher (Teil-)Vernetzung eine bevorzugte Anreicherung der gekoppelten Perfluoralkyendgruppen im Harz an der nahen Oberfläche gegeben ist.

8 Orientierende Untersuchungen zur Übertragung der Modellvernetzungsreaktionen in nicht-additivierte Pulverlacke

Aus den vorgestellten Ergebnissen zur Oberflächenspannung unvernetzter Polyester/Harze in Schmelze in **Kapitel 6** und zur Vernetzungsvariante 1 (ab Seite 58) in **Kapitel 7** konnten dann die ersten nicht-additiviertern Pulverlacke unter Zusammenarbeit mit Synthopol, Degussa AG und Akzo Nobel hergestellt, auf Blechen in Zusammenarbeit mit HTW Dresden und Akzo Nobel elektrostatisch appliziert und Oberflächencharakterisierungen der nicht-additivierten Pulverlackschichten untersucht werden. Hierzu wurde das intensiv untersuchte Harz **DLE 02-433** (Seiten 41-46 in **Kapitel 6** und Seiten 63-68 in **Kapitel 7.2**) für die Herstellung der ersten nicht-additivierten Pulverlacke verwendet.

Tab. 8a. Vergleich der Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an ersten Pulverlackschichten mit gekoppelten 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol und Perfluoralkylmonomer **3**[1] sowie der Vergleich mit Tiger-Produkten, die keine Perfluoralkylmonomere enthalten.

Produkt	wt% an Perfluoralkyl monomer	θ_A / °	θ_R / °	Hinweis
Tiger Produkt	-	92.2	59.8	Antigraffitilack
Tiger Produkt	-	83.5	50.7	Acrylklarlack
PLP I + II	-	84.5	44.8	DRS 01-839[2]
PLP III	1	85.2	49.0	DRS 01-901[1]
PLP IV	1	86.4	51.9	DRS 01-898[1]
PLP V	1.5	89.2	51.3	DLE 01-103[1]

[1] Vernetzungsvariante 1 mit Perfluoralkylendgruppen-haltigem Harz auf der Basis von Perfluoralkylmonomeren mit DMT, NPG und TMP; Harze bei Synthopol hergestellt; PLP III + IV mit 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol; PLP V mit **3**. [2] Harze bei Synthopol hergestellt.

Voraussetzung für eine Überführung des Harzes **DLE 02-433** in einen nicht-additivierten Pulverlack waren erste orientierende Untersuchungen zur Herstellung von nicht-additivierten Pulverlacken auf der Basis von Harzen mit niedrigen Massenanteilen an gekoppeltem 1H,1H,2H,2H-Perfluordecanol und N-(3-Methoxycarbonyl)prop-1-yl)perfluoroktansäureamid **3**. Hierbei wurden grundsätzliche Fragestellungen zur Herstellung und Applikation von fluorierten Pulverlacken bearbeitet, um insbesondere Fehler bei den beschichtungs-technischen Fragestellungen zur Applikation von fluorierten Pulverlacken an Metallsubstraten zu vermeiden (siehe Abschlussbericht der ZAFT e.V. an der HTW Dresden „Entwicklung von

umweltgerechten Pulverlack-Top-Coats mit wasser- und schmutzabweisender Oberfläche - Teilvorhaben 2: Pulverlacksysteme“). Als Vergleichssystem wurde ein Antigraffitilack der Firma Tiger mit ausgewiesenen hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften verwendet und untersucht. Aus **Tab. 8a** (vorherige Seite) sind die erhaltenen Ergebnisse zu den Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser der applizierten Vergleichspulverlacke der Firma Tiger und der nicht-additivierten Pulverlackbasismischungen, bestehend aus Harz, Härter BF 1320 (Degussa AG), 1 wt% Verlaufsmittel Resiflow PV88 (Worlée Chemie) und 0.5 wt% DBTL als Katalysator), zu entnehmen, die folgende Rückschlüsse zu lassen: Das Produkt mit ausgewiesenen hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften der Firma Tiger – Antigraffitilack – besitzt gemittelte Fortschreitwinkel in der Größenordnung von 92°. Dagegen zeigen die ersten Pulverlackschichten der nicht-additivierten Pulverlackbasismischungen (PLP V) mit ca. 1.5 Masseprozent an einkondensierten Perfluoralkylmonomere gemittelte Fortschreitwinkel im Bereich von 89°. Die Pulverlackschichten der Pulverharze (PLP I + II) ohne einkondensierte Perfluoralkylmonomere besitzen gemittelte Fortschreitwinkel im Bereich von 84°. Als vorläufiges Zwischenfazit zu diesen Ergebnissen kann festgehalten werden, dass es keine Probleme beim Applizieren der fluorierten Pulverlacke auf den Metallsubstraten gab und dass der Masseanteil an einkondensiertem Perfluoralkylmonomer **3** erhöht werden muss, um hydrophobere Oberflächeneigenschaften zu erhalten, die den Vorstellungen/Zielstellungen (**Abb. 3d** auf Seite 13) zur Realisierung des Konzeptes eher entsprechen.

Tab. 8b. Vergleich der Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an vernetzten Schmelzeschichten mit Vernetzungssystem **DLE 02-433/BF 1320** für Modellschichten (**Tab. 7.2g**, Seite 64) und Pulverlackschichten - Vernetzungsvariante 1 mit Perfluoralkylendgruppen-haltigem Harz auf der Basis von **3** mit DMT, NPG und TMP.[1]

	Modellschicht *180°C*		**Pulverlackschicht** 180°C		**Pulverlackschicht** 190°C	
min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
10	107.5	72.1	94.8	72.1	94.9	71.1
20	108.8	70.2	94.5	70.2	94.9	70.7
30	108.8	70.2	94.9	70.2	94.9	71.0

[1] Harz-Härter-Verhältnis ist 90 wt% :10 wt% (1 mol OH : 0.81 mol NCO); Verwendung von 0.5 wt% DBTL und kein Verlaufsmittel.

Aus diesen Voruntersuchungen zur Applikation von Pulverlackbasisgemischen und den erhaltenen Ergebnisse zu den Oberflächeneigenschaften des Harzes **DLE 02-433** konnte dann eine gezieltere Herstellung eines nicht-additivierten Pulverlackes verwirklicht werden, wobei dieses Mal auf den Zusatz eines Verlaufsmittels verzichtet wurde. In **Tab. 8b** sind die Resultate der Fortschreit- und Rückzugswinkel für das Lösungsmittel Wasser an den Modell- und Pulverlackschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 1 vorgestellt. Im Gegensatz zu den hohen Fortschreitwinkeln an den Modellschichten, die im Vakuum hergestellt worden sind, besitzen die Pulverlackschicht des nicht-additivierten Pulverlackbasissystem **DLE 02-433/BF 1320** Fortschreitwinkel im Bereich von 94°. Der große Unterschied zwischen den Modell- und Pulverlackschichten ist u.a. darauf zurückzuführen, dass die Schichten unterschiedlich hergestellt wurden und dass zum anderen der Einfluss des Katalysatorgehaltes sich evtl. durch Anreicherung an der Oberfläche bemerkbar macht. Diese ersten Pulverlackschichten, hergestellt auf Basis der Vernetzungsvariante 1, waren sehr homogen und wiesen Oberflächenrauheiten auf, die im Bereich von Pulverlackschichten lagen.

Tab. 8c. Vergleich der Kontaktwinkelmessungen für das Lösungsmittel Wasser an vernetzten Schmelzeschichten mit Vernetzungssystem **DLE 03-421/BF 1320** für Pulverlackschichten - Vernetzungsvariante 1 mit Perfluoralkylendgruppen-haltigem Harz auf der Basis von **3** mit DMT, NPG und TMP.[1]

	180°C		190°C		200°C	
min	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °	θ_A / °	θ_R / °
5	-	-	-	-	102.0	71.1
10	101.2	69.0	102.7	69.7	102.2	69.3
15	-	-	-	-	101.4	69.6
20	101.2	69.3	102.7	69.7	101.3	69.6
30	101.4	69.1	102.5	70.0	-	-

[1] Harz-Härter-Verhältnis ist 83.3 wt% :16.7 wt% (1 mol OH : 1 mol NCO); keine Verwendung des DBTL-Katalysators und kein Einsatz eines Verlaufsmittels.

Durch diese ermutigende Erfolge wurde ein weiteres Harz, **DLE 03421**, analog zum Harz **DLE 02-433** hergestellt und in ein entsprechendes Pulverlackbasissystem ohne Katalysator und Verlaufsmittel überführt. Die thermische Vernetzung der aufgetragenen Pulverlackbasissysteme auf Metallsubstraten ergab sehr homogene Schichten und Fortschreitwinkel für das Lösungsmittel Wasser im Bereich von 101 – 103° (**Tab. 8c**). Weitere Eigenschaften zum Pulverlackbasissystem und zur Pulverlackschicht sind aus dem Abschlussbericht „Entwicklung von umweltgerechten Pulverlack-Top-Coats mit wasser- und

schmutzabweisender Oberfläche - Teilvorhaben 2: Pulverlacksysteme“ von ZAFT e.V. an der HTW Dresden zu entnehmen. Somit ist ein Vergleich der unterschiedlich hergestellten Pulverlackschichten aus Tab. 8b und 8c möglich, weil beide Harze den gleichen Fluorgehalt und Monomerzusammensetzungen und in etwa die gleichen Molmassen aufweisen. Dadurch sind die hohen Fortschreitwinkel für die Pulverlackschicht mit Harz **DLE 03-421** besser erklärbar, weil jetzt kein Einfluss des Katalysators und Verlaufsmittels auf die Oberflächeneigenschaften an der Pulverlackschicht mit dem vernetzten Harz **DLE 03-421** zu erkennen ist. Diese wichtigen Schlussfolgerungen sollten dann für weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet berücksichtigt werden.

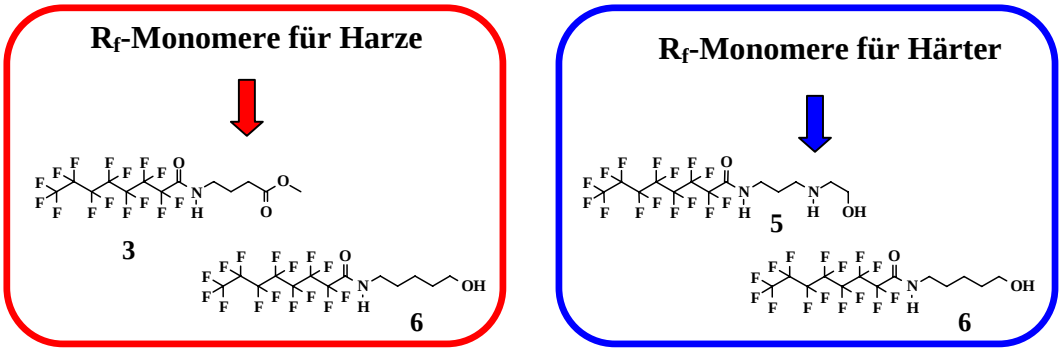
Dagegen konnten keine Pulverlackbasismischungen auf der Basis der Vernetzungsvariante 2 realisiert werden, da erst zum Schluss der Projektlaufzeit Harze synthetisiert wurden, die den Anforderungen von Pulverharzen (z.B. T_g) entsprechen. Die erhaltenen Ergebnisse zur Oberflächenhydrophobie vernetzter Modellschichten (siehe Seite 91, Vernetzungen erfolgten analog zu den Pulverlackschichten) entsprachen denen der Pulverlackschichten mit Harz **DLE 03-421**. Es kann also davon ausgegangen werden, dass ähnliche Fortschreitwinkel für Pulverlackschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 2 erzielt werden sollten.

Mit diesem Arbeitspunkt wurden erste Erfahrungen bezüglich der komplexen Materie der Realisierung und Charakterisierungen von Pulverlackschichten, aufbauend auf der erfolgreichen Überführung einer Modellschicht in eine Pulverlackschicht, gesammelt. Somit konnten mit dem Pulverlackbasissystem **DLE 03-4321/BF 1320** auf der Basis der Vernetzungsvariante 1 (Perfluoralkylgruppen-haltiges Harz/nicht-fluorierter Härter) zum ersten Mal erfolgreich beschichtungs-technische Fragestellungen zur Pulverlackbeschichtung untersucht und der prinzipielle Nachweis für die Realisierbarkeit des Arbeitskonzeptes zur Herstellung hydrophober Pulverlackschichten mit gekoppelten Perfluoralkylmonomer **3** erbracht werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

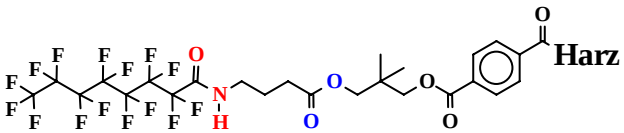
Strategisches Ziel der Arbeiten in diesem Projekt war die Entwicklung von Pulverlacken, die als Top-Coat über permanent (ultra-)hydrophobe und oleophobe Oberflächeneigenschaften verfügen. Die (ulta-)hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften sollten über die chemische Kopplung von modifizierten Perfluoralkansäurederivaten in der Lackschicht realisiert werden. Motivation für dieses BMBF-Projekt war es, einen Beitrag zum Forschungsschwerpunkt des BMBF „Integrierter Umweltschutz in der Kunststoff- und Kautschukindustrie“ des Förderprogramms „Forschung für die Umwelt“ zu leisten. Hierzu sollten durch gezielte Steuerung von (ultra-)hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften, Filmbildung und Vernetzungsreaktionen sowie der Nutzung von Möglichkeiten zur Senkung der Einbrenntemperatur solcher Pulverlacksysteme völlig neue Applikationsrichtungen eröffnet werden. Darüber hinaus sollte eine Erweiterung der Anwendung von Pulverlacken als Dekorüberzüge im Außenbereich einen Beitrag zur Ablösung von Flüssiglacken ergeben und damit zur Senkung der Umweltbelastungen beitragen, indem Lösemittel eingespart und die Emission von organischen Verbindungen gesenkt wird, sowie einen bedeutenden Beitrag zur Energieeinsparung durch Einsatz katalysierter Vernetzungsreaktionen unter 150°C ermöglichen. Durch diese Gesamtkonzeption sollten die Arbeiten zur Erweiterung der Anwendung solcher Lacksysteme einen Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Wirtschaft leisten. Aus dem strategischen Ziel der Arbeiten und der zugrundeliegenden Motivation des BMBF-Projekts wurden folgende wichtige Ergebnisse während der Projektlaufzeit erzielt:

- Es konnten reaktive und thermostabile mono- und difunktionalisierte Perfluoroktansäureamide **3**, **5**, und **6** (vorgestellt in **Abb. 3a** und in **Kapitel 4**) für die Harz- und Härtersynthesen erhalten werden.

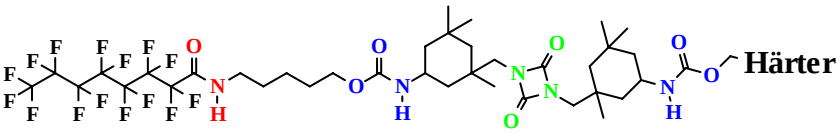


Der Erhalt reaktiver, aber auch thermostabiler Perfluoroktansäureamide war die entscheidende Vorbedingung, damit überhaupt die anderen Forschungsschwerpunkte im Rahmen des BMBF-Projekts bearbeitet werden konnten.

- Mit Hilfe der R_f-Monomere **3** und **6** wurden lineare und verzweigte Perfluoralkylendgruppen-haltige Polyester/Harze mit unterschiedlichen Fluorgehalten für die Arbeitsschwerpunkte „Bruttokinetische Untersuchungen Perfluoralkylgruppen-haltiger Vernetzungsreaktionen“, „Oberflächenspannungsmessungen an unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligoestern/Polyestern/Harzen in der Schmelze“, „Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 1“ und „Orientierende Untersuchungen zur Übertragung der Modellvernetzungsreaktionen in nicht-additivierte Pulverlacke“ hergestellt. Insbesondere unten gezeigte Teilstruktur des gekoppelten R_f-monomers **3** spielte eine tragende Rolle zur Realisierung des Konzeptes (ultra-)hydrophober Modellschichten und Pulverlackschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 1.

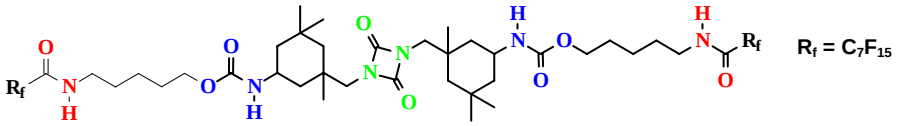


- Mit Hilfe der R_f-Monomere **5** und **6** wurden lineare Perfluoralkylendgruppen- und -seitengruppen-haltige Polyuretdionhärter mit unterschiedlichen Fluorgehalten für die Arbeitsschwerpunkte „Untersuchungen zur Reaktivität und Thermostabilität Perfluoralkylgruppenhaltiger Vernetzungsreaktionen“ und „Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 2“ synthetisiert. Insbesondere unten gezeigte Teilstruktur des gekoppelten R_f-monomers **6** in den Perfluoralkylendgruppen-haltigen Polyuretdionhärtersystemen trug entscheidend zur Realisierung des Konzeptes (ultra-) hydrophober Modellschichten auf Basis der Vernetzungsvariante 2 bei.



- Die Untersuchungen zur Reaktivität und Thermostabilität Perfluoralkylgruppen-haltiger Vernetzungsreaktionen ergaben folgende wichtige Aussagen, die die Untersuchungen zur Oberflächencharakterisierung (un-)vernetzter Modellschichten unterstützten: Durch die Synthesen von Perfluoralkylgruppen-substituierten IPDI-Uretdion-Modellverbindungnen **B 612** und **B 649** konnten eindeutige Aussagen zur Thermostabilität von IPDI-Uretdion-Modellverbindungen während der Insertionsreaktionen von OH-Gruppen am Uretdionring in Gegenwart von Perfluoralkylsubstituenten erhalten werden. Es wurde gefunden, dass die Teilstruktur in **B 649** auch in höhermolekularen Polyuretdionhärtern die nötige Thermostabilität für die Anwendung der Vernetzungsvariante 2 aufweist.

B 649



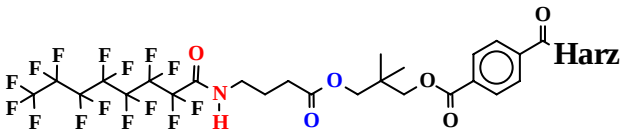
Die Ergebnisse zu den bruttokinetischen Untersuchungen Perfluoralkylgruppen-haltiger Vernetzungsreaktionen (Vernetzungsvariante 1 = Perfluoralkylgruppen-haltiges Harz + nicht-fluorierter Härter; Vernetzungsvariante 2 = nicht-fluoriertes Harz und Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter) mittels DSC zeigten, dass zum einen die $Zn(acac)_2$-katalysierten Vernetzungsreaktionen unabhängig von der untersuchten Vernetzungsvariante nicht den gewünschten Zweistufenmechanismus mit separierter Teilreaktion, sondern meistens überlagerte Teilreaktionen ergaben. Bei diesen Vernetzungsreaktionen lagen die ermittelten Temperaturen für $Peak_{max1}$ deutlich oberhalb von 150°C, wenn Harze mit zu hohen OH-Zahlen eingesetzt wurden. Dagegen konnten Temperaturen für $Peak_{max1}$ von Harzen mit niedriger OH-Zahl in $Zn(acac)_2$-katalysierten Vernetzungsreaktionen zwischen 150 und 160°C ermittelt werden. Für die DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen lagen die ermittelten Temperaturen für $Peak_{max1}$ im Bereich von nicht-fluorierten Vernetzungssystemen bzw. etwas oberhalb vom Temperaturbereich der nicht-fluorierten Vernetzungssysteme. Für die DBTL-katalysierten Vernetzungsreaktionen wurde ein Temperaturbereich zwischen 150 und 195°C für das $Peak_{max1}$ in Abhängigkeit von den eingesetzten Harzen detektiert. Darüber hinaus konnten allgemeine Schlussfolgerungen aus den bruttokinetischen Untersuchungen insbesondere für die Vernetzungsvariante 2 abgeleitet werden. Zum einen ist der Fluorgehalt ein entscheidender Faktor, ob die Vernetzung in einer Schicht vollständig abläuft oder

nicht. Diese Tatsache wird aber auch vom OH-Gehalt des Harzes während der Vernetzungsreaktion stark beeinflusst. Somit spielen der Fluorgehalt und der OH-Gehalt des Harzes eine entscheidende Rolle zur Ausbildung gut vernetzter Modellschichten. Dagegen deutet sich schon aus den bruttokinetischen Untersuchungen zu den Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen an, dass der Erhalt gut vernetzter Modellschichten bei Vernetzungstemperaturen unterhalb von 150°C noch nicht gegeben ist.

- Mit dem Arbeitsschwerpunkt „Oberflächenspannungsmessungen an unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligoestern und Polyestern in der Schmelze“ konnten eindeutige Hinweise zum temperatur-abhängigen Verhalten von Perfluoralkylgruppen-haltigen Systemen an der Phasengrenze Polymerschmelze-Luft erhalten werden. Hier zeigte sich, dass mit zunehmender Temperatur eine Erniedrigung der Oberflächenspannung γ_{lv}, also eine erhöhte Anreicherung der Perfluoralkylsubstituenten an der Phasengrenze Polymerschmelze-Luft, erreicht wurde. Hier sind deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen Oberflächenspannungswerten für die Oberflächenspannung bei 150 und 180°C zu erkennen. Daraus resultierte, dass die Anreicherung der Perfluoralkylsubstituenten an der Oberfläche von vernetzten Schichten eher bei 180°C als bei 150°C erreichbar ist. Die Oberflächenspannungswerte γ_{lv} für untersuchte Oligo-/Polyester mit höchstem Fluorgehalt liegen im Bereich von 19-22 Nm/m bei 180°C. Diese Oberflächenspannungswerte sind mit Werten von gemessenen Additiven für Pulverlacke vergleichbar. Generell kann fest gehalten werden, dass die Oberflächenspannung von unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Systemen in der Schmelze durch den Fluorgehalt, aber nicht durch die molekulare Struktur und Molmasse der Oligo-/Polyester und die Struktur der chemisch gekoppelten R_f-monomere bestimmt wird.
  Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Oberflächenspannung vom Harz **DLE 02-433** in Gegenwart des Verlaufsadditivs Resiflow PV88. Hier deutete sich ein Konkurrenzverhalten des Verlaufsadditivs an, dass das Verlaufsadditiv im Vergleich zu dem reinem Harz **DLE 02-433** eine niedrige Oberflächenspannung in der Schmelze vom Harz **DLE 02-433** herbeiführt. D.h., dass das Verlaufsadditiv schneller an der Oberfläche angereichert wird als das OH-funktionalisierte und Perfluoralkylgruppen-haltige Harz **DLE 02-433**. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass bei der Entwicklung

von fluorierten Pulverlacken auf der Basis von chemisch gekoppelten Perfluoralkylmonomeren der Einsatz von Verlaufsadditiven auf das jeweilige fluorierte Pulverlacksystem genauesten abgestimmt werden muss, um eine Verminderung zur Anreicherung von Perfluoralkylgruppen an der nahen Oberfläche in einer Pulverlackschicht zu umgehen.

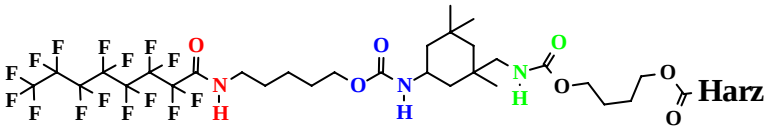
- Die Oberflächencharakterisierung vernetzter Modellschichten auf der Basis der Vernetzungsvarianten 1 und 2 sollte die Möglichkeit zur Überführung eines Modellsystems in ein nicht-additiviertes Pulverlackbasissystem mit hydrophoben Oberflächeneigenschaften beinhalten. Hierzu wurden (nicht-)katalysierte Vernetzungsreaktionen unter Vakuumbedingungen und Normaldruckbedingungen durchgeführt. Mit Hilfe der Vernetzungsvariante 1 [Perfluoralkylgruppen-haltiges Harz/nicht-fluorierter Härter (kommerzielles **BF 1320** von der Degussa AG)] wurden zwei verschiedene **Lösungsansätze A** (Vernetzungssysteme mit annähernd gleicher Funktionalität des Harzes und gleichem Fluorgehalt, aber unterschiedliche Molmassen der eingesetzten Harze) und **B** (Vernetzungssysteme mit annähernd gleicher Funktionalität des Harzes, aber unterschiedlichen Fluorgehalten) verfolgt. Es konnten homogene, glatte und hydrophobe Modellschichten mit Fortschreitwinkeln ≤ 109° für das Lösungsmittel Wasser unter Vakuumbedingungen erhalten werden. Die höchste Oberflächenhydrophobie ergab sich mit dem Harz **DLE 02-433**, das im Vergleich zu anderen Vernetzungssystemen die höchste Molmasse und einen Fluoranteil von 5 wt% im Vernetzungssystem aufwies. Dagegen besaßen alle anderen Vernetzungssysteme niedrigere Molmassen und zum Teil höhere Massenanteile an Fluor bei der Untersuchung der **Lösungsansätze A** und **B**. Aus den zuvor genannten Resultaten zu den bruttokinetischen Untersuchungen $Zn(acac)_2$-katalysierter Perfluoralkylgruppen-haltiger Vernetzungsreaktionen und den Oberflächenspannungsmessungen an unvernetzten Perfluoralkylgruppen-haltigen Oligoestern und Polyestern in der Schmelze bestätigten die Oberflächencharakterisierungen von Zn-katalysierten Vernetzungsreaktionen bei 150°C Vernetzungstemperaturen eine nicht-bevorzugte Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der Oberfläche von Modellschichten. Bei allen verzweigten Harzstrukturen lag das chemisch gekoppelte R_f-Monomer **3** als Perfluoralkylendgruppe in den amorphen, verzweigten Harzen (**3** mit DMT, TMP und NPG) vor.



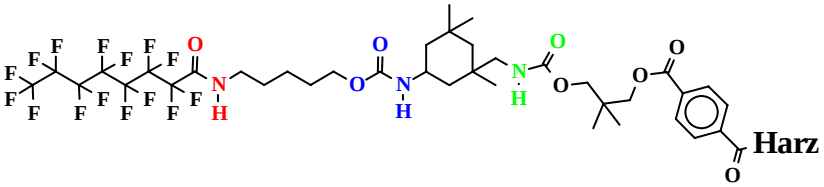
Mit dem gekoppelten R_f-monomer **3** als Perfluoralkylendgruppe im Harz wurde das Selbstorganisationsprinzip der Perfluoralkylgruppe an der nahen Oberfläche von den Schmelzeschichten mittels Winkel-abhängiger XPS-Untersuchungen nachgewiesen. Der Grad der Oberflächenhydrophobie der Modellschichten auf der Basis der Vernetzungsvariante 1 wird durch den Fluorgehalt und die Kenndaten für das Harz beeinflusst.

Mit Hilfe der Vernetzungsvariante 2 (nicht-fluoriertes Harz/Perfluoralkylgruppen-haltiger Härter) wurde der Einfluss der Harze (molekulare Struktur, OH-Zahl und Molmasse) und der Einfluss des Fluorgehaltes in den Polyuretdionhärtern auf die Erzeugung (sehr) hydrophober Modellschichten untersucht. Der Einsatz des aliphatischen Harzes **DLE 02-568** ergab sehr hydrophobe Modellschichten mit Fortschreitwinkeln < 150° für das Lösungsmittel Wasser bis 20 min Vernetzungszeit bei 190°C unter Normaldruckbedingungen. Vernetzte Hybridsysteme, bestehend aus aliphatischem Harz **DLE 02-568** und dem Härtersystem **BF 1320**/**B 11608**, zeigten die gleiche Oberflächenhydrophobie nach 10, 20 und 30 min Vernetzungszeit bei 180°C wie das Vernetzungssystem **DLE 02-568**/**B 11608** bei 190°C. Die hohe Oberflächenhydrophobie bei beiden Vernetzungssystemen basierte auf der Erzeugung nano-strukturierter Oberflächen mit nachweisbarer Anreicherung der Perfluoralkylendgruppen an der Oberfläche und nur teilvernetzter Oberflächenbereiche in der Modellschicht. Auch nach 5xmaliger Wasserspülung und Trocknung der Modellschichten wurden sehr hohe Fortschreitwinkel für die nano-strukturierten Oberflächen ermittelt. Selbst eine thermische Nachbehandlung der Schichten für 15 min bei 180°C konnte die hohe Oberflächenhydrophobie nicht zerstören. Dagegen wurde nach 30 min Vernetzungszeit eine nahezu vollständige Vernetzung der Modellschichten mit Fortschreitwinkeln im Bereich von 100° erhalten. Dagegen besaßen die Hybridsysteme nach 30 min Vernetzungszeit bei 180°C Fortschreitwinkel $\Theta_A \geq 115°$. Diese ermutigenden Resultate beruhten auf einer gleichzeitigen Vernetzung des Harzes und einer Fluorierung des OH-terminierten Harzes, wobei folgende Teilstruktur des gekoppelten Perfluoralkylmonomers am

aliphatischen Harz **DLE 02-568** u.a. an der Oberfläche der (sehr) hydrophoben Schicht vorlag:



Nicht so hohe Oberflächenhydrophobien (Θ_A = 100 – 110° für das Lösungsmittel Wasser) für vernetzte Modellschichten konnten beim Einsatz aromatischer und aliphatisch-aromatischer Harze, ausgestattet mit niedrigen und hohen OH-Zahlen, erzielt werden. Auch hier kommt deutlich zum Tragen, dass amorphe Materialien eingesetzt wurden, die folgende Teilstrukturen für das chemisch gekoppelten Perfluoralkylmonomer **6** an der nahen Oberfläche der Modellschichten nach einer nahezu vollständigen Vernetzung aufweisen:



Mit diesen Modellschichten konnten nach 30 min Vernetzungszeit Fortschreitwinkel im Bereich von 100 – 105° für das Lösungsmittel Wasser erhalten werden. Für die Entwicklung von nicht-additivierten Pulverlacken auf Basis der Vernetzungsvariante 2 ist es notwendig, den Einsatz von aromatischen und aliphatisch-aromatischen Harzen mit OH-Zahlen im Bereich von 80 bis 120 zu testen. Hierzu wurden in den letzten 2 Monaten der Laufzeit des Projektes erste Untersuchungen zur Vernetzungsvariante 2 in Modellschichten gestartet. Dazu wurden die Harze (**DLE 05-154** und **DLE 05-155**) mit niedrigen OH-Zahlen verwendet, die eher den Anforderungen eines Harzes für Pulverlacke entsprechen. Insgesamt gesehen wurden mit den Vernetzungsvarianten 1 und 2 vergleichbare Oberflächenhydrophobien auf der Basis dieser amorphen Harze mit und ohne gekoppelten Perfluoralkylmonomeren vor der Vernetzungsreaktion realisiert.

- Auf Basis der Ergebnisse zur Oberflächencharakterisierung der Modellschichten an Hand der Vernetzungsvariante 1 mit dem Harz **DLE 02-433** und der Ergebnisse zur

Oberflächenspannung von unvernetzten Polyestern in Gegenwart eines Verlaufsadditivs wurden erste Versuche zur Herstellung von hydrophoben, nicht-additivierten Pulverlackbasisschichten erfolgreich realisiert. Die erhaltenen Fortschreitwinkel Θ_A ~ 101/103° für das Lösungsmittel Wasser lagen geringfügig unter den Werten von den Modellschichten, die jedoch unter Vakuumbedingungen hergestellt wurden.

Insgesamt gesehen wurden im Rahmen des BMBF-Projektes zwei wichtige Schwerpunkte zur erfolgreichen Umsetzung des Konzeptes zur Realisierung von Pulverlacken mit (ultra-) hydrophoben und oleophoben Oberflächeneigenschaften bearbeitet: Einerseits wurde ausgehend von der Entwicklung von thermostabilen R_f-monomeren die Entwicklung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Harzen und Härtern vorangetrieben und andererseits wurden Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den (sehr) hydrophoben Modellschichten in erste hydrophobe Pulverlackbasisschichten auf der Basis von chemisch gekoppelten Perfluoralkylmonomeren in der Lackschicht überführt.

Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen kann die Realisierung von sehr hydrophoben Pulverlackschichten mit Fortschreitwinkeln $\Theta_A \geq 120°$ in zukünftigen Projekten bzw. Industriekooperationen bearbeitet werden. Dazu sind insbesondere noch weitere Entwicklungen an Harz- und Härterkomponenten erforderlich, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften für sehr hydrophobe Pulverlackschichten zu realisieren.

10 Veröffentlichungen

Aufgrund der erzielten Ergebnisse zur Herstellung von Perfluoralkylgruppen-haltigen Harzen/Härtern während der ersten Projektphase wurden Schutzpatente neuartiger Zwischenprodukte mit Perfluoralkylgruppen-haltigen End- und Seitengruppen mit Synthopol bzw. mit der Degussa AG als DE Patente eingereicht:

DE 103 32 198.5, Synthopol Chemie, AT: 15. 07. 2003
F. Lehmann, D. Appelhans, D. Lehmann, M. Gedan-Smolka
Harze mit chemisch gekoppelten Perfluoralkansäureamid(en) und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 103 32 196.9, Synthopol Chemie, AT: 15. 07. 2003
F. Lehmann, D. Appelhans, D. Lehmann, M. Gedan-Smolka
Fluoralkansäureamid-Gruppen enthaltende Harze, deren Verwendung und Herstellung

DE 103 32 152.7, Degussa AG, AT: 15. 07. 2003
A. Wenning, J.-V. Weiss, D. Appelhans, D. Lehmann, M. Gedan-Smolka
(Poly-)Uretdione mit chemisch gekoppelten Perfluoralkylverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung

Darüber hinaus wurden erste allgemeine Resultate zum Erhalt (sehr)hydrophober Schichten publiziert:

Appelhans, D.; Gedan-Smolka, M.; Lehmann, D.: “Powder Coatings - Get to (very) hydrophobic surfaces”
European Coating Journal **2004**, *4*, 24-31.

Das IPF hat vor Beginn des Projektstarts ein Grundpatent zur Sicherung der grundsätzlichen Konzeption zur Erreichung von (ultra-)hydrophoben Beschichtungen mit wasser- und schmutzabweisenden Oberflächeneigenschaften beim Deutschen Patentamt eingereicht:

DE 101 20 989.4-43, IPF Dresden, AT: 25. 04. 2001
D. Lehmann, D. Appelhans, M. Gedan-Smolka

Hydrophobe permanente Beschichtungen auf Substraten und Verfahren zu ihrer Herstellung dazu: PCT-Anmeldung, EP-Anmeldung, US-Anmeldung

Darüber hinaus wurden Grundlagenuntersuchungen mit Maleimid-Copolymeren mit fluorierten Seitenketten vorangetrieben, um zusätzliche Informationen von gekoppelten Perfluoroktansäureamide als gut geordnete Seitenketten an der Oberfläche von Schichten und in der Volumenphase zu erhalten:

Appelhans, D.; Wang, Z.; Zschoche, St.; Zhuang, R.-C.; Häußler, L.; Friedel, P.; Simon, F.; Jehnichen, D.; Grundke, K.; Eichhorn, K.-J.; Komber, H.; Voit, B.: "Bulk and Surface Properties of Maleimide Copolymers: Effect of Fluorinated Side Chains"
Macromolecules **2005**, *38*, 1655-1664.

Tsuwi, J.; Appelhans, D.; Zschoche, S.; Zhuang, R.-C.; Friedel, P.; Häußler, L.; Voit, B.; Kremer, F.: "Molecular dynamics in fluorinated side-chain MI copolymers as studied by Broadband Dielectric Spectroscopy"
Colloid and Polymer Science **2005**, *283*, 1321-1333.

11 Verzeichnis der Abkürzungen

perfluoralkylgruppenhaltige Substituenten	R_f
Fortschreitwinkel	θ_A
Rückzugswinkel	θ_R
Atomic Force Microscopy	AFM
X-ray Photoelectron Spectroscopy	XPS
Härter von Degussa AG	BF 1320
Dimere Verbindung vom Isophorondiisocyanat	IPDI-Uretdion
Zinkacetylacetonat	$Zn(acac)_2$
Dibutylzinndilaurat	DBTL
Masseprozent	wt%
Glasübergangstemperatur	T_g
Schmelzpunkt	T_m
Dynamic Scanning Calorimetry	DSC
1,8-Oktandiol	1,8-OD
Polyethylenglykol	PEG_{1500}
Äquivalent	eq
Dimethylterephthalat	DMT
Neopentylglykol	NPG
Trimethanolpropan	TMP