

Grenzflächenchemische Untersuchung zur Haftung von In-Mold-Coating auf Polyurethan-Schaum

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

vorgelegt von

Karin Reuter

geborene Engeler

M.Sc.

geboren in Greven

Erstgutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Elmar Moritzer

Es ist Zeit "Danke!" zu sagen...

Dieses kleine, schnell gesagte Wort hat für mich eine umso größere Bedeutung.

Ich möchte es an Prof. Dr. Wolfgang Bremser richten.

Alles Warten wurde stets mit guten Diskussionen, ganz neuen Weltanschauungen und wirklich hervorragender Unterstützung belohnt. Gekoppelt wurde es mit herrlichen BASF-Anekdoten und dem ein oder anderen aufbauendem Wort.

Jörg Lenz danke ich für sein unkonventionelles Denken.

Durch seine Idee, meine Stelle als Chemieingenieurin mit einer Doktorarbeit zu kombinieren, machte er es mir überhaupt erst möglich, dieses Unterfangen zu starten.

Dass dies im Alltag funktionierte, dafür muss ich meinem Chef, Simon Winzen danken. Er brachte mir so viel Vertrauen entgegen, dass ich ausreichend Freiräume zur Anfertigung dieser Arbeit finden konnte. Fast wichtiger waren aber sein stets offenes Ohr und die vielen guten Ratschläge. Ich habe so Vieles gelernt.

Sicherlich die meiste Arbeit mit mir hatte Dr. Katharina Fechtner.

Es ist schwer in Worte zu fassen, wie sehr ich ihr für ihre Mühe, Hingabe und Zeit danke. Sie gab mit jederzeit das Gefühl, nicht allein zu sein. Unsere gemeinsamen Diskussionen und Gespräche waren unsagbar wichtig für mich.

Einen sehr großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte das Analytikteam der BASF Coatings GmbH in Münster. Dr. Döring, Dr. Hawat, Dr. Brenda und Dr. Bombrowski standen mir mit ihrer Expertise und ihren Teams immer hilfsbereit zur Seite.

Ein großer Dank gilt meinem Team. Neben tatkräftiger Unterstützung bei Versuchen, haben sie mich immer wieder aufgebaut und zum Lachen gebracht.

Danken möchte ich außerdem meinen Eltern. Sie haben immer an mich geglaubt. Ich bin so froh, ihre Tochter zu sein.

Meinem Mann, Markus kommt ein ganz besonderer Dank zu.

Er hat mich immer in allem unterstützt und alle Launen (Jubel und Verzweiflung) tapfer ertragen. Ohne ihn hätte ich das nicht geschafft.

Danke...

What lies behind us and what lies
ahead of us are tiny matters compared to what lies within us.

Henry David Thoreau

für Wille....

Symbolverzeichnis

| | |
|-----------|---------------------------|
| \dot{n} | Stoffmengenstrom |
| A | Fläche |
| D | Diffusionskoeffizienz |
| E | Aktivierungsenergie |
| E' | Elastizitätsmodul |
| F | Kraft |
| G' | Speichermodul |
| G'' | Verlustmodul |
| k | Geschwindigkeitskonstante |
| k_0 | Stofffaktor |
| l | Länge |
| R | ideale Gaskonstante |
| T | Temperatur |
| T_g | Glasübergangstemperatur |
| W_A | Adhäsionsarbeit |
| γ | Oberflächenspannung |
| θ | Kontaktwinkel |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------|---|
| ATR | Attenuated Total Reflection |
| BA | Butylacrylat |
| C | Kohlenstoffatom |
| C1 | Lackformulierung 1 |
| C2 | Lackformulierung 2 |
| CO ₂ | Kohlenstoffdioxid |
| DMA | Dynamisch Mechanische Analyse |
| DMTA | Dynamisch Mechanisch Thermische Analyse |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| GC | Gaschromatographie |
| GS1 | Grenzschicht 1 |
| GS2 | Grenzschicht 1 |
| H | Wasserstoffatom |
| H ₁₂ MDI | hydriertes Diphenylmethandiisocyanat |
| HEMA | Hydroxyethylmethacrylat |
| HDI | Hexamethylendiisocyanat |
| HPMA | Hydroxypropylmethacrylat |
| IMC | In-Mold-Coating |
| IPDI | Isophorondiisocyanat |
| IR | Infrarot |
| MDI | Diphenylmethandiisocyanat |

| | |
|----------|--|
| MMA | Methylmethacrylat |
| NCO | Isocyanat- |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| OH | Hydroxy- |
| PAC | Polyacrylat |
| PAD | Polyacrylatdispersion |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PES | Polyester |
| Poly-THF | Polytetrahydrofuran |
| PU | Polyurethan |
| PUD | Polyurethandispersion |
| TDI | Toluylendiisocyanat |
| TM | Trennmittel |
| ToF SIMS | Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry |
| TPU | thermoplastisches Polyurethan |

Abstract

In times, where process efficiency becomes more and more important, the use of in-mold-coatings in the production of polyurethane parts is of great interest. The adhesion of coatings to the foamed parts plays a central role. In this thesis a general strategy can be found with that it is possible to solve adhesion problems using a combination of surface analytical methods and process engineering tests. The connection surface analysis with experiments related to reaction kinetics and compatibility allowed a systematic investigation of the adhesion relevant parameters and therefore a focused optimization of in-mold coatings.

To proof this, the impact of the surface tension and the surface-active substances in an adhering and a non-adhering coating was investigated. Furthermore, the single raw material and the raw material combinations were tested. It was not possible to find any relation between the raw materials and the observed adhesion results.

Using gas chromatography, adhesion defects were characterized and further evaluated using an appropriate analytical method. Rheological and dynamic mechanical measurements confirmed that reactivity is significant. The cross-linking reaction of a coating must start before the coating contacts the foam.

Additionally, the coating must be compatible with the polyol component. Mixing trials in combination with IR-spectrometry showed that this compatibility leads to a migration of the foam through the coating. This migration results in a hybrid system; the coating and the polyol are no longer separable.

The use of this procedure, that includes the combination of surface analysis methods with chemical process engineering, led to the identification of the reasons for adhesion. In identifying the reasons for the adhesive properties of the observed coatings, general recommendation can be given for future developments. First, it is important to adjust the reactivity of the coating, so the cure onset temperature is lower than the mold temperature. Also, raw materials should be chosen carefully and checked for compatibility with the polyol component of the foam.

Kurzfassung

Im Hinblick stets notwendiger Produktionseffizienzsteigerung ist die Verwendung von In-Mold-Coatings bei der Herstellung von Formteilen aus Polyurethan von großem Interesse. Die Haftung des Lackes spielt dabei eine zentrale Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass durch Kombination von oberflächenanalytischen Methoden mit verfahrenstechnischen Untersuchungen eine allgemein gültige Strategie zur Lösung von Haftungsproblemen gefunden werden kann. Die Verknüpfung von Oberflächenanalytik mit Experimenten zur Reaktionskinetik und Kompatibilität ermöglicht eine systematische Erforschung der haftungsbeeinflussenden Parameter und eine zielgerichtete Optimierung von In-Mold-Coatings.

Zu diesem Zweck wurde der Einfluss der Oberflächenenergie und der oberflächenaktiven Substanzen eines haftenden und eines nichthaftenden Lackes untersucht. Es wurde außerdem der Einfluss jedes Lackrohstoffes und jeder Rohstoffkombination auf die Haftung getestet.

Mittels Gaschromatographie war es möglich, das Fehlerbild in Form von Blasen zwischen Lack und Schaum besser zu charakterisieren, um dann die entscheidenden analytische Methoden auszuwählen. Rheologische und dynamisch mechanische Messungen bestätigten die Annahme, dass die Reaktivität des Lacksystems entscheidenden Einfluss auf die Haftung hat. Die Vernetzung des Lackes muss vor dem Zusammentreffen von Lack und Schaum beginnen, um ausreichende Haftung zu erreichen.

Als weitere Haftungsvoraussetzung muss die Kompatibilität des Lackes mit der Polyolkomponente des Schaums gegeben sein. Mischversuche in Kombination mit IR-Spektroskopie zeigten, dass diese Kompatibilität eine Voraussetzung für die Migration des Schaumes durch den Lack ist. Dadurch bildet sich ein untrennbares Hybridsystem.

Die Anwendung dieser Systematik, die die Kombination von Methoden aus der Oberflächenanalytik und der chemischen Verfahrenstechnik vorsieht, führte zur Klärung der Ursachen für die Haftung bzw. Nichthaftung der betrachteten Lacksysteme. Dadurch war es möglich, eine grundsätzliche Empfehlung für zukünftige Entwicklungsaktivitäten zu geben. Einerseits muss darauf geachtet werden, dass die Katalyse des Lackes so eingestellt wird, dass die Onset-Temperatur unterhalb der Formtemperatur liegt, um so den Vernetzungsstart des Lackes vor dem Zusammentreffen mit dem Schaum zu gewährleisten. Andererseits müssen die Rohstoffe so ausgewählt werden, dass eine Kompatibilität mit der Polyolkomponente gegeben ist.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------|
| Symbolverzeichnis | IV |
| Abkürzungsverzeichnis..... | V |
| Abstract..... | VIII |
| Kurzfassung | IX |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 Polyurethan Schaumstoffe | 4 |
| 2.1.1 Flexible Integralschaumstoffe | 7 |
| 2.1.2 Fertigung von PU-Formteilen | 8 |
| 2.1.3 Trennmittel | 11 |
| 2.2 Beschichtungsstoffe | 13 |
| 2.2.1 Bindemittel und ihre Vernetzung..... | 14 |
| 2.3 Das In-Mold-Coating-Verfahren..... | 20 |
| 2.3.1 In-Mold-Coating nach der Formgebung..... | 20 |
| 2.3.2 In-Mold Coating vor der Formgebung..... | 21 |
| 2.4 Adhäsion und Haftung..... | 22 |
| 2.4.1 Benetzung..... | 22 |
| 2.4.2 Oberflächenspannung..... | 24 |
| 2.4.3 Adhäsionsmechanismen | 26 |
| 2.4.4 Kohäsion | 28 |
| 2.5 Analytische Grundlagen | 28 |
| 2.5.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)..... | 28 |
| 2.5.2 Infrarotspektroskopie..... | 29 |
| 2.5.3 ToF SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)..... | 30 |
| 2.5.4 Trocknungsversuche..... | 31 |
| 2.5.5 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)..... | 32 |
| 2.5.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC) | 34 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3. | Motivation und Aufgabenstellung..... | 36 |
| 4. | Material und Methoden..... | 38 |
| 4.1 | Die Lacksysteme..... | 38 |
| 4.2 | Das Schaumsystem | 39 |
| 4.3 | Herstellung der Prüfkörper | 40 |
| 4.4 | Untersuchungen mittels Time-of-Flight-Secondary-Ion-Spectrometry (ToF SIMS).. | 42 |
| 4.5 | Analytische Untersuchung der Blasen zwischen Lack und Schaum | 43 |
| 4.6 | Untersuchung des Trocknungsverhaltens und der Reaktionskinetik..... | 43 |
| 4.7 | Untersuchung der Grenzschichtzusammensetzung..... | 44 |
| 4.8 | Untersuchung der Kompatibilität von Lack und Schaum..... | 45 |
| 5. | Ergebnisse und Diskussion | 48 |
| 5.1 | Definition der Grenzschichten | 49 |
| 5.2 | Einfluss der Oberflächenenergie | 50 |
| 5.3 | Einfluss der oberflächenaktiven Komponenten..... | 52 |
| 5.3.1 | Vergleich der Diffusionsvorgänge bei C1 und C2 | 53 |
| 5.3.2 | Variation der Diffusionsparameter | 58 |
| 5.3.3 | Einfluss der Silikone aus dem Schaumstabilisator..... | 64 |
| 5.4 | Einfluss der eingesetzten Rohstoffe | 65 |
| 5.4.1 | Bindemittel und Härter..... | 67 |
| 5.4.2 | Trennmittel | 70 |
| 5.4.3 | Katalysator | 72 |
| 5.4.4 | Untersuchung der Interaktion von Rohstoffen | 74 |
| 5.5 | Einfluss der Bildung von Kohlenstoffdioxid | 76 |
| 5.6 | Einfluss der Reaktivitäten | 80 |
| 5.6.1 | Reaktivitäten der Lacke..... | 80 |
| 5.6.2 | Reaktivitäten des Schaumsystems..... | 88 |
| 5.7 | Einfluss von Konkurrenzreaktionen | 89 |
| 5.8 | Einfluss der Kompatibilität | 92 |

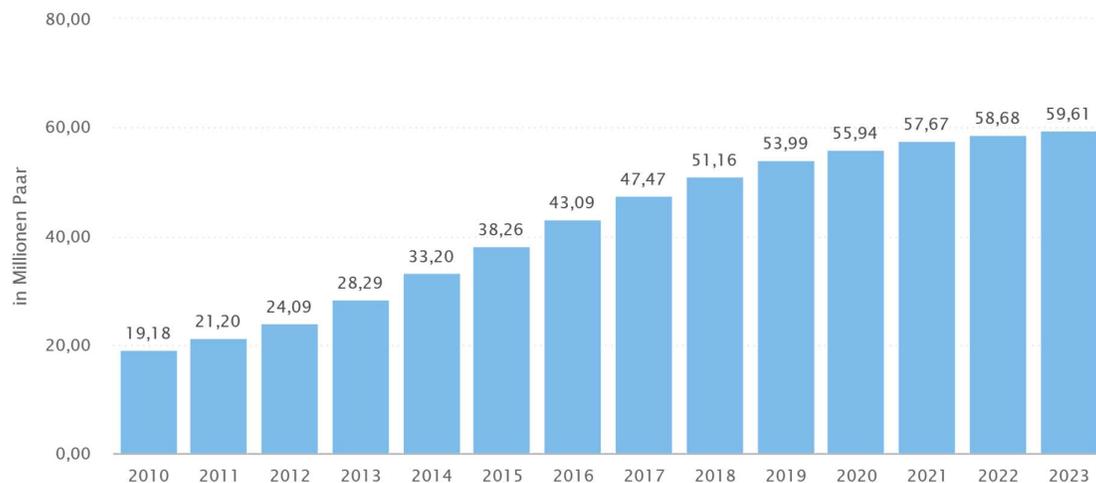
| | |
|---|-------|
| 6. Zusammenfassung und Fazit | 102 |
| 7. Ausblick..... | 106 |
| 8. Abbildungsverzeichnis..... | 110 |
| 9. Literaturverzeichnis | 114 |
| 10. Anhang | i |
| 10.1 Chemische Zusammensetzung der Lacke C1 und C2..... | i |
| 10.2 Spektren der ToF SIMS Messungen | i |
| 10.3 Probennahme GC | xii |
| 10.4 Messaufbau T- Profil | xii |
| 10.5 Graphen DMA | xiii |
| 10.6 Graphen DSC..... | xviii |
| 10.7 IR- Spektren..... | xx |

1. Einleitung

Ob als Montageschaum beim Hausbau, in der Matratze in unserem Bett oder als Sohle unseres Lieblingssportschuhs - Produkte auf Basis von Polyurethanschäumen sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Diese Vielfalt ist möglich, da die Eigenschaften durch die Auswahl geeigneter Rohstoffe breit variiert und dadurch genau auf die Anforderungen der jeweiligen Anwendung zugeschnitten werden können. [1], [2]

Dass diese Produkteigenschaften immer wieder verbessert und angepasst werden müssen, lässt sich am Beispiel der Schuhindustrie besonders gut nachvollziehen. Bestanden die ersten Schuhe vor Tausenden von Jahren noch aus zusammengebundenem Gras, wurden später Felllappen verwendet. Schnell spielte neben dem Schutz des Fußes auch die dekorative Funktion eine immer wichtigere Rolle. So sind Pumps und Oxford-Herrenschuhe bereits seit dem 15. Jahrhundert bekannt. Heute zeichnet sich die Schuhindustrie nicht nur durch die verschiedensten Formen und Materialien, sondern auch durch starken Wettbewerb in einem hart umkämpften Markt aus. [3]

Die Weiterentwicklung von Schuhwerk ist eng mit der Entwicklung des Menschen verbunden. Trends spiegeln sich in den angebotenen Modellen wider. Das wachsende Bewusstsein für gesunde Bewegung und Sport zeigt sich in einem deutlichen Anstieg des Absatzes von Sportschuhen in Deutschland in den letzten 10 Jahren (siehe Abbildung 1-1).



Quelle: Statista, September 2019

Abbildung 1-1: Absatz von Sportschuhen in Deutschland [4]

Der Fortschritt zeigt sich auch in der Wahl der verwendeten Materialien. Wo früher hauptsächlich Leder zum Einsatz kam, bieten heute synthetische Rohstoffe schier unbegrenzte Möglichkeiten. Die mechanischen Eigenschaften einer Sohle lassen sich durch die Verwendung von

Polyurethanschäume perfekt auf die Anwendung (Running, Basketball, etc.) abstimmen und gleichzeitig lässt sich das Gewicht der Schuhe deutlich reduzieren. Zu diesem Zweck wurden allein im Jahr 2017 mehr als 654.000 t Polyurethan allein für die Produktion von Schuhen und Sohlen hergestellt. [5]

Um in dem hartumkämpften Markt zu bestehen, steht neben der Optimierung von Produkteigenschaften auch die Effizienzsteigerung und Automatisierung von Produktionsverfahren im Fokus der Entwicklungsaktivitäten der Schuhhersteller. Bei Effizienzsteigerung geht es nicht einzig um das Ziel der Kostensenkung, sondern auch um das Ziel der Maximierung der Produktionsleistung. Wie Abbildung 1-1 verdeutlicht, nimmt der Bedarf an Sportschuhen rasant zu. Die Kapazitäten müssen an diesen zusätzlichen Bedarf angepasst werden, und somit bringt jede Prozessoptimierung ebenfalls die Möglichkeit der Erhöhung der Produktionsleistung. Die Automatisierung hat insbesondere das Ziel, die Produktion aus Asien in die anderen Regionen (nahe dem Konsumenten) bringen zu können und dabei wirtschaftlich zu sein. Hierbei geht es insbesondere um die zeitgerechte und flexiblere Erfüllung der regionalen Bedarfe.

Dabei ist die Reduzierung von Produktionsschritten, indem man Teilschritte vereint oder nachgelagerte Arbeiten eliminiert, ein entscheidender Faktor. Ist es beispielsweise möglich, die nachträgliche Lackierung einer Schuhsohle durch ein In-Mold-Coating (IMC) direkt während der Herstellung zu ersetzen ohne Einfluss auf die Prozesszeiten zu nehmen, führt dies zu einer Effizienzsteigerung und der Möglichkeit der Erhöhung der produzierten Stückzahl, um den wachsenden Bedarf zu bedienen. [6]

Aus diesem Grund wurde von der BASF Coatings GmbH ein einzigartiges In-Mold-Coating entwickelt. Dies kann zum einen in den automatisierten Fertigungsprozess integriert werden, ohne dass es dabei zu Taktzeitverzögerungen und einer damit einhergehenden geringeren Produktionsausbeute kommt. Zum anderen ermöglicht es die Einsparung mehrerer Prozessschritte. Da es ein internes Trennmittel enthält, ist eine Verwendung der üblichen externen Trennmittel überflüssig. Aufwändige Reinigungs- und Beschichtungsschritte im Anschluss an die Herstellung der Schuhe sind damit nicht mehr notwendig. Zusätzlich bietet es dekorative Funktionen, sowie diverse Schutzeigenschaften.

Es wurde bereits gezeigt, dass grundsätzlich eine Haftung des Beschichtungsstoffes zum Polyurethanschäum bei gleichzeitiger Enthftung zur Form möglich ist. Entscheidend für die Produktentwicklung ist die Erarbeitung einer prozessstabilen, robusten Formulierung, die auf unterschiedlichsten Schäumen haftet. In diesem Zusammenhang wurden zwei Lacksysteme

identifiziert, die prinzipiell eine Enthftung von Aluminiumoberflächen (z.B. Molds) ermöglichen. Beide sind chemisch zwar ähnlich, weisen aber vollständig unterschiedliche Haftungseigenschaften auf.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse legen nahe, dass bestimmte Haftungsmechanismen stattfinden. Dabei ist noch ungeklärt, um welche es sich handelt und warum sie bei lediglich einem der beiden Lacksysteme erfolgen. Es ist offen, welche Voraussetzung vorliegen müssen, damit ein In-Mold-Coating auf einem Polyurethanschaum haftet.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Polyurethan Schaumstoffe

Die zahlreichen Materialarten auf Basis von Polyurethan (PU) sind in Abbildung 2-1 zusammengestellt. Die Schaumstoffe stellen dabei eine Untergruppe mit einer außergewöhnlich großen Anzahl an Objekten dar. Ein Beispiel dafür sind die flexiblen Integralschaumstoffe, die hauptsächlich in der Schuhsohlenfertigung Anwendung finden.

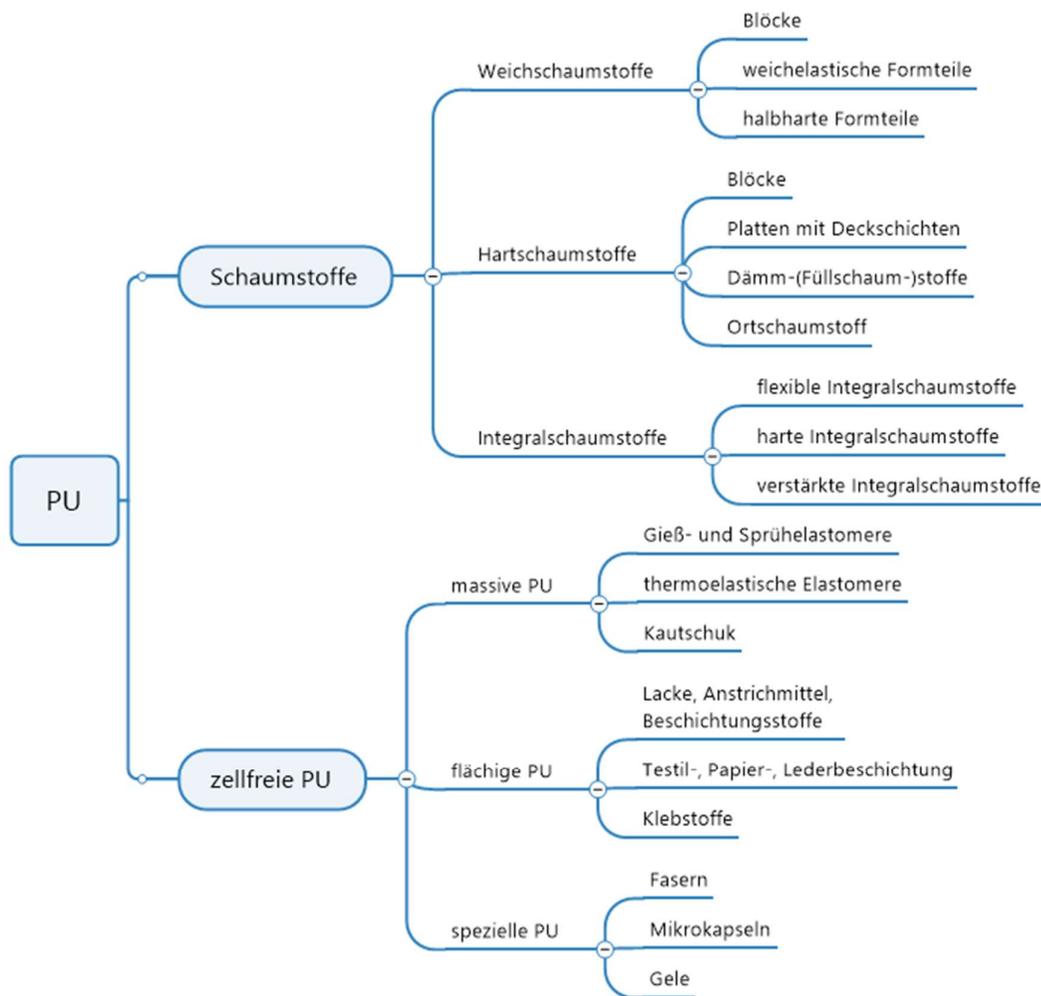


Abbildung 2-1: Zustandsformen von Polyurethanen [7]

Die Gemeinsamkeit zwischen allen diesen Materialien ist ihre chemische Natur in Form der Urethangruppe (siehe Abbildung 2-2).

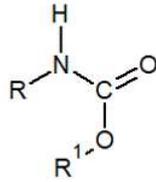


Abbildung 2-2: die Urethangruppe [8]

Sie wird durch die exotherme Additionsreaktion eines Alkohols mit einem Isocyanat gebildet. Handelt es sich dabei um die Reaktion mehrfachfunktioneller Edukte, zum Beispiel die Addition eines Diols mit einem Diisocyanat, ist eine mehrmalige Addition möglich und das Produkt ein Polyurethan. Abbildung 2-3 veranschaulicht beispielhaft die ablaufende Reaktion.

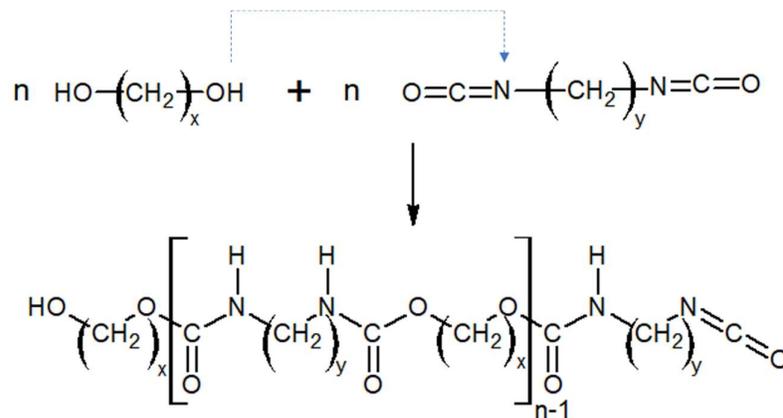


Abbildung 2-3: Reaktionsgleichung für die Bildung von PUR [8]

Die Hydroxylgruppe des Alkohols greift nucleophil das teilpositiv geladene Kohlenstoffatom des Isocyanats an. Es kommt zu Umlagerungen der Elektronen, wodurch das Stickstoffatom der Isocyanatgruppe vorübergehend negativ geladen ist. Dies wird durch die Addition des Wasserstoffatoms aus der Hydroxylgruppe ausgeglichen. [8]–[10]

Bei der Herstellung von Polyurethanschäumen werden als hydroxyfunktionelle Komponenten ester- oder etherbasierte Polyole eingesetzt. Diese reagieren dann mit Toluoldiisocyanaten oder Diphenylmethandiisocyanaten. Durch die Verwendung von Treibmitteln innerhalb der Polyolformulierung lassen sich Schäume erzeugen. Dabei gibt es sowohl physikalische Treibmittel, zum Beispiel Pentan als auch chemische Treibmittel, zum Beispiel Wasser. Letzteres reagiert mit einem Teil des Isocyanats und bildet dabei Kohlenstoffdioxid. Die nachfolgende Reaktionsgleichung beschreibt die Reaktion von 2 Diisocyanaten mit Wasser. Dabei entsteht bisubstituierter Harnstoff und Kohlenstoffdioxid (siehe Abbildung 2-4). [7], [8], [10], [11]

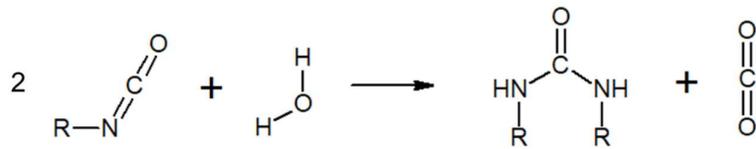


Abbildung 2-4: Reaktion von Isocyanat mit Wasser

Das entstandene Kohlenstoffdioxid führt zur Volumenvergrößerung des Schaumgemisches. Es erzeugt die typischen Poren oder Zellen. Diese können je nach Schaumart sehr unterschiedlich ausgebildet sein.

In Nebenreaktionen kann der Harnstoff mit weiteren Isocyanatgruppen weiterreagieren. Das entstehende Produkt enthält eine Biuretgruppe. Durch diese Reaktion wird der Vernetzungsgrad des Systems noch erhöht. Abbildung 2-5 zeigt das Reaktionsschema.

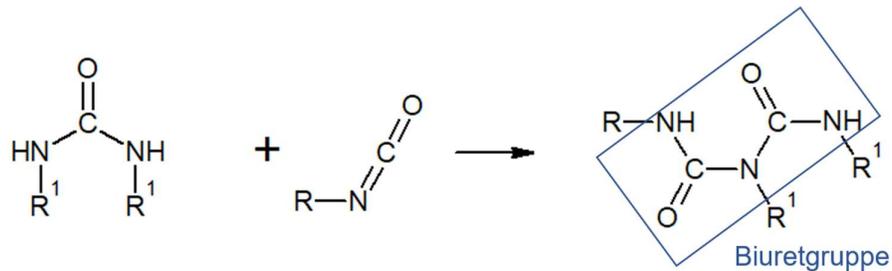


Abbildung 2-5: Schema der Bildung einer Biuretgruppe [8]

Eine weitere Nebenreaktion der Isocyanate ist die Reaktion mit dem Polyurethan. Diese reversible Vernetzungsreaktion führt zur Bildung einer Allophanatgruppe (siehe Abbildung 2-6).

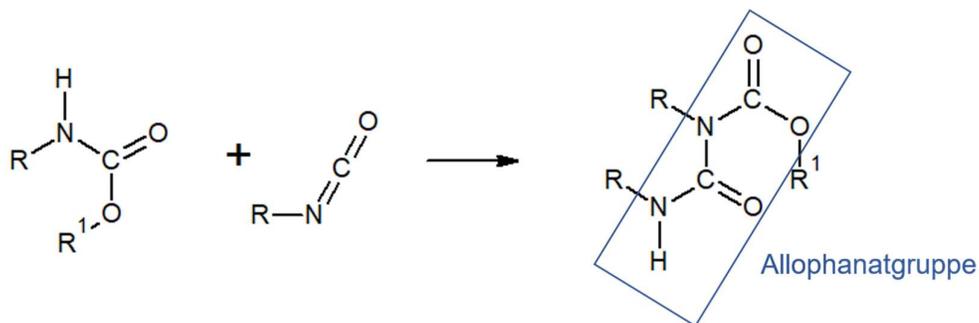


Abbildung 2-6: Schema der Bildung einer Allophanatgruppe [8]

Außerdem ist eine Reaktion von Isocyanaten miteinander möglich. Das entstehende Produkt ist ein Polyisocyanurat. Die bekannteste Form des Isocyanurates ist das Trimerisat, da es technische Anwendungen findet. Dabei reagieren drei Isocyanate miteinander zu einem Isocyanuratrium (siehe Abbildung 2-7).

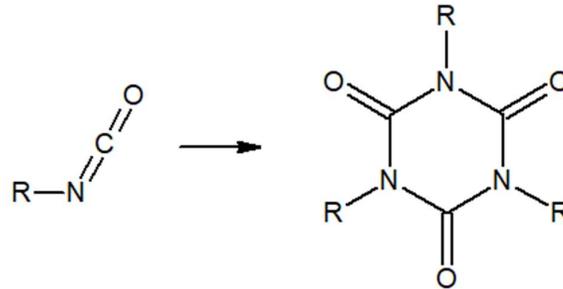


Abbildung 2-7: Schema der Bildung einer Isocyanuratgruppe [8]

Voraussetzungen für das Ablaufen dieser Nebenreaktionen ist ein Überschuss an Isocyanaten und Temperaturen oberhalb von 80 °C. Da die Polyurethanbildungsreaktion exotherm abläuft, liegen im Schaumkern Temperaturen von ca. 100-120 °C und an der Schaumoberfläche von ca. 85 °C vor. Dies reicht aus, damit diese Nebenreaktionen stattfinden. Die sich bildenden Nebenprodukte führen zu einer Veränderung des Netzwerkes. Dadurch ergeben sich zusätzliche Hartsegmente, die im Bereich der Hartschäume gewünscht sind.

Für die Herstellung von flexiblen Integralschaumstoffen sind diese Nebenreaktionen nachteilig. Die Integralschaumstoffe werden unter anderem als Schuhsohlen eingesetzt. Grundlegende Voraussetzung für diese Anwendung ist eine hohe Flexibilität. Um möglichst weiche und flexible Produkte zu erhalten, ist deswegen auf die exakte Einstellung des Mischungsverhältnisses zwischen der Polyol- und der Isocyanatkomponente zu achten.

2.1.1 Flexible Integralschaumstoffe

Integralschaumstoffe zeichnen sich durch ihren zelligen Kern aus, der graduell in eine nahezu porenfreie Schicht übergeht. Die Dichte dieses Schaumstoffes steigt somit von innen nach außen an (siehe Abbildung 2-8). [8], [12]

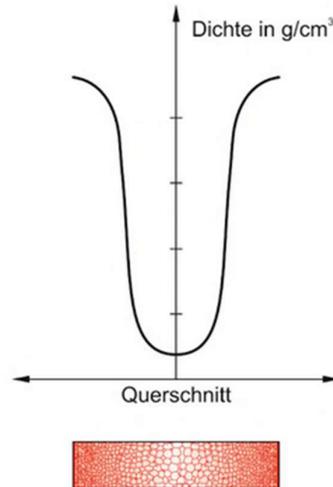


Abbildung 2-8: Querschnittsbezogene Dichteverteilung eines Integralschaumstoffes [8]

Ursächlich für diesen Dichtegradienten ist die Wärmeverteilung während der Polyadditionsreaktion. Liegt ein physikalisches Treibmittel vor, bewirkt die Exothermie der Reaktion das Verdampfen dieses Treibmittels, sodass Poren entstehen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches ist in seinem Inneren am höchsten, sodass dort die größten Poren erzeugt werden. Nach außen hin nimmt die Temperatur ab, da am Rand kontinuierlich Wärme abtransportiert wird. Die Energie reicht dort nicht für das Verdampfen des Treibmittels aus und es entstehen keine oder nur sehr kleine Poren. Es bildet sich eine sogenannte Integralhaut, die sich durch ihre Kompaktheit auszeichnet und den Schaum nach außen hin abgrenzt. Liegt ein chemisches Treibmittel, wie zum Beispiel Wasser vor, führt die Bildung von Kohlenstoffdioxid oder anderen Gasen zur Erzeugung der Poren. Aufgrund des Wärmegradienten ist die Kohlenstoffbildungsreaktion im Zentrum des Schaumgemisches schneller als am Rand. Auch hier entstehen am Rand kleinere oder gar keine Poren.

Integralschäume werden je nach Härte in Hartintegral- und Weichintegralschaumstoffe unterteilt. Letztere eignen sich durch ihre Flexibilität unter anderem für verschiedene Teile im Automobilinterieurbereich, Polster und Schuhsohlen [8], [11]–[14].

2.1.2 Fertigung von PU-Formteilen

Für die Fertigung von Formteilen aus Polyurethan müssen zunächst die flüssigen, aufgeschmolzenen oder gelösten Komponenten schnell und homogen gemischt werden. Die Qualität dieser Mischung beeinflusst die Eigenschaften des Produktes entscheidend. Es kann auf zwei verschiedene Verfahrensweisen erfolgen.

Beim sogenannten Präpolymerverfahren wird der Polyolkomponente ein Überschuss an Isocyanat zugegeben. Das entstehende Voraddukt wird im Mischkopf der Gießanlage mit einem Kettenverlängerer gemischt. Es handelt sich somit um einen zweistufigen Prozess.

Reagiert die Polyolkomponente in einem Schritt mit der Isocyanatkomponente, spricht man vom „one-shot-process“. Dabei werden die A- und die B-Komponenten getrennt voneinander auf ihre jeweiligen Verarbeitungstemperaturen gebracht. Über entsprechende Schläuche werden sie anschließend zu einem Mischkopf gefördert. Dort treffen beide Komponenten aufeinander, werden gemischt und in eine temperierte Form gegeben. Diese Form kann auf drei verschiedene Arten gefüllt werden. Handelt es sich um eine geöffnete Form wird der Schaum entweder hinein gesprüht oder hineingegossen. Beim sogenannten „Open Pouring“ oder „Casting“ Prozess wird das Reaktionsgemisch von oben in die offene Form gefüllt, die dann noch vor dem Steigen des Schaumes geschlossen und erst nach abgeschlossener Reaktion wieder geöffnet wird. Ein weiteres Verfahren ist das sogenannte „Injection-Molding“- . Dabei ist die Form bereits von Anfang an geschlossen und der Schaum wird durch einen Injektionskanal in die Form gespritzt. Die Öffnung erfolgt analog zum „Casting“-Verfahrens. [8], [15]–[18]

Bei der großtechnischen Herstellung von Polyurethanschäumen kommen kontinuierliche oder diskontinuierliche Anlagen zum Einsatz. Das kontinuierliche Prinzip findet hauptsächlich bei der Fertigung von Schaumstoffblöcken Verwendung und zeichnet sich durch einen kontinuierlichen Schaumaustrag aus. Die hergestellten Blöcke werden anschließend auf die gewünschte Produktgeometrie zugeschnitten. Das diskontinuierliche Verfahren findet bevorzugt bei der Produktion von Klein(st)teilen Anwendung. Die zu füllenden Formen werden auf Förderbändern oder mittels Rundtischen an dem Mischkopf vorbeigeführt und nacheinander gefüllt. Die Förderung der Formen kann kontinuierlich oder getaktet erfolgen. Abbildung 2-9 zeigt schematisch die Produktion mittels Rundtisch [8], [15]

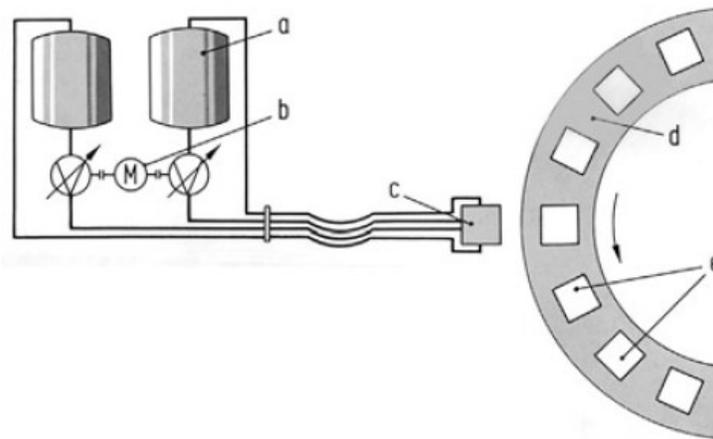


Abbildung 2-9: Schema des Rundtischverfahrens (a: Vorratsbehälter; b: Dosiereinrichtung; c: Mischkopf; d: Rundtisch; e: Formen) [15]

In der Schuhfertigung kommen beide Varianten zur Anwendung. Zur Steigerung der Produktionskapazität soll ein möglichst hoher Automatisierungsgrad erreicht werden. Bei der Herstellung von PU-Mittel- oder Außensohlen wird dafür beispielweise ein Rundtischverfahren eingesetzt. [19], [20]

Namengebend für dieses Verfahren ist die Nutzung eines Rundtisches während der Fertigung. Bei einem Rundtisch handelt es sich um eine kreisförmige Anlage mit Durchmessern von 6-10 m. Der Kern des Rundtisches ist statisch und enthält Versorgungsleitungen (zum Beispiel Druckluft und Strom). Der Kranz der Anlage ist mobil und kann, wie bei einem Karussell, in beide Richtungen gedreht werden. Durch die Verwendung von Schleifkupplungen an der Schnittstelle zwischen Anlagenkern und äußerem Kranz wird die Versorgung des rotierenden Teils sichergestellt. Zweck dieser Rotation ist die Förderung der dort montierten Stationen an die jeweiligen Prozessschritte. Dabei dreht sich der Rundtisch getaktet alle 9 - 12 Sekunden um eine Station weiter. Eine Station besteht aus einem Leisten, auf dem ein Oberschuh aufgezogen ist und einer Sohlenform aus einer Aluminium- oder Stahllegierung. Es können bis zu 64 Stationen in einem Rundtisch verbaut werden. Einen typischen Rundtisch aus der Schuhfertigung zeigt Abbildung 2-10.



Abbildung 2-10: Beispiel einer Rundtischanlage der Firma DESMA [21]

Der Prozess beginnt mit dem sogenannte Eintrennen der Form. Dies erfolgt durch einen Roboter, der ein externes Trennmittel in die Form sprüht. Dieser Prozessschritt ist wesentlich, um ein anschließendes Entformen zu ermöglichen. Damit das Trennmittel Zeit zum Ablüften hat, fährt der Rundtisch 3 - 5 Stationen weiter. Dies ist notwendig, da flüssige Rückstände zu Oberflächenstörungen oder unterschiedlichen Glanzgraden des Produktes führen können. Handelt es sich um die Fertigung einer Mittelsohle, kann während dieser Zeit eine TPU-Außensohle in die Form eingelegt werden. Um eine ausreichende Haftung zum PU-Schaum zu garantieren, wird die Oberfläche der Außensohle in der Regel mit Hitze behandelt. Dann verschließt der Leisten mit dem Oberschuh die Form von oben. Sobald dies geschehen ist, wird der Schaum automatisiert eingespritzt („Injection Molding“). Die Form bleibt ca. 4 - 6 Minuten geschlossen, damit der Schaum vollständig reagieren kann. Währenddessen fährt der Rundtisch getaktet weiter, sodass weitere Formen gefüllt werden können. Nach der sogenannten Entformzeit öffnet sich die Mold automatisch und der Leisten fährt nach oben. Dadurch wird die Sohle entformt und der Schuh kann entnommen werden. Der Fertigungsprozess ist an dieser Stelle jedoch noch nicht abgeschlossen. Es folgen weitere Nachbehandlungsschritte, wie z.B. das Entgraten, das Polieren und auch das Lackieren. Gerade das Lackieren stellt eine Herausforderung dar, da das zum Entformen eingesetzte Trennmittel die Haftung des Lacks erschwert und vorher entfernt werden muss. [6], [21]–[24]

2.1.3 Trennmittel

Polyurethane weisen eine hervorragende Haftung zu verschiedenen Werkstoffen auf, so auch zu den Aluminiumlegierungen der Molds. Daher ist die Verwendung von Trennmitteln bei der Herstellung von Polyurethanschaumformteilen zwingend erforderlich.

Trennmittel werden als Prozesshilfsmittel bezeichnet, weil sie für den reibungslosen Ablauf des Prozesses notwendig sind. Dabei sollen sie die Produkteigenschaften nicht negativ beeinflussen. Ihre grundlegende Aufgabe ist es, die fehlerfreie Entformung von Formteilen zu gewährleisten. Sie werden anhand ihrer Chemie in wachs- oder silikonhaltige Trennmittel unterteilt. Eine andere Differenzierungsmöglichkeit basiert auf dem Einsatzort. So kann beispielsweise zwischen semipermanenten und intrinsischen Trennmitteln unterschieden werden. Außerdem können sie sowohl in Wasser als auch in Alkoholen gelöst vorliegen. [25]–[28]

(Semi-)permanente Trennmittel sind beispielsweise dauerhafte fluorhaltige Beschichtungen der Mold. Sie sparen zwar den Prozessschritt der regelmäßigen Applikation eines Trennmittels, sind in ihrer Wirksamkeit aber zeitlich begrenzt. Aus diesem Grund nutzen die meisten Hersteller externe Trennmittel, die in die Form gesprüht werden. [29]–[31]

Eine andere Möglichkeit ist die Integration eines Trennmittels in die Schaumformulierung. Dazu werden häufig Stearate oder Laurate verwendet. Zwar zeigen diese grundsätzlich eine Trennwirkung, jedoch ist die Entformung nicht so einfach wie bei der Nutzung eines externen Trennmittels. Zudem muss eine recht hohe Menge an Trennmittel eingebracht werden, welches sich im gesamten Schaum verteilt und auch die Produkteigenschaften beeinflussen kann. [7], [29], [32]

Die Auswahl des geeigneten Trennmittels sollte sehr sorgfältig erfolgen, denn sie hat einen großen Einfluss auf die Qualität der erzeugten Produkte. Das Trennmittel muss defektfreie Oberflächen nach der Entformung ermöglichen. Weitere Anforderungen können die Möglichkeit einer anschließenden Lackierbarkeit oder Weiterverklebbarkeit ohne zusätzlichen Reinigungsaufwand sein. Anwenderseitig sind ggf. ein gleichmäßiger Glanzgrad, eine anschließende Polierbarkeit oder die Möglichkeit mehrfach hintereinander ohne erneute Aufbringung des Trennmittels zu entformen von Interesse. Die Art der Applikation externer Trennmittel (z.B. Sprühen, Handauftrag), das Formenmaterial, die Formtemperatur und ihre Geometrie, sowie das Formgebungsverfahren (Injection Molding, Casting, etc.) können bei der Wahl ausschlaggebend sein.

Ganz allgemein sind Silikone und Silikonöle eine der am häufigsten eingesetzten Stoffgruppen für den Einsatz als externe Trennmittel. Silikone bestehen aus einer alternierenden Kette von Silizium- und Sauerstoffatomen. An den Siliziumatomen können, wie in Abbildung 2-11 gezeigt, wiederum organische Reste, wie beispielsweise Methylgruppen gebunden sein. Es handelt sich dann um Polydimethylsiloxane. [8], [33]–[35]

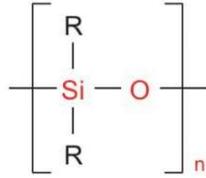


Abbildung 2-11: Strukturformel der Silikone (R = Methyl, Ethyl,...) [8]

Vor allem trimethylsilylterminierten Silikonöle sind chemisch sehr stabil. Ihre Viskosität ist zudem kaum temperaturabhängig. Sie weisen aufgrund der geringen Oberflächenenergie eine hervorragende Trennwirkung auf. Diese Kombination von Eigenschaften macht sie für die Anwendung als sprühbares externes Trennmittel sehr attraktiv. [10], [33], [36]–[39]

Silikonöle führen, wie fast alle externen Trennmittel, zum Aufbau von Schichten in der Form, die regelmäßig entfernt werden müssen, um Qualitätsverluste zu vermeiden. Ein weiterer wesentlicher Nachteil ist die Notwendigkeit der Reinigung der Formteile. Vor einer Weiterverarbeitung müssen Trennmittelreste aufwendig entfernt werden. Oftmals ist dies nur unter Verwendung von Lösemitteln oder dem Einsatz aggressiver Chemikalien möglich. Dies kommt insbesondere bei einer nachgelagerten Lackierung der Formteile zum Tragen. Silikonrückstände können zu Benetzungs- und Haftungsstörungen einer applizierten Beschichtung führen. Ein Qualitätsverlust des Endproduktes geht damit einher. [10], [25], [26], [40]

2.2 Beschichtungsstoffe

Überall dort, wo Produkte geschützt oder veredelt werden sollen, kommen Beschichtungsstoffe zum Einsatz. Sie verhindern das Rosten eines Autos, die Korrosion von Brückenstahlträgern oder den Zerfall der Holzgartenbank. Dieser Schutz kann mit dekorativen Eigenschaften kombiniert werden. Neben einer Vielzahl an Farbtönen und Effekten (z.B. Metallic-Effekt) lassen sich hochglänzende oder samtmatte Oberflächen erzeugen. Hinzukommen viele weitere Funktionalitäten wie Schmutzabweisung, Leitfähigkeit oder Flammschutz.

Beschichtungsstoffe werden anhand der Norm DIN EN ISO 4618:2015-01 definiert. Sie gibt an, dass es sich dabei sowohl um Pulver als auch um Pasten oder Flüssigkeiten handeln kann. [41].

Lacke werden zu den Beschichtungsstoffen gezählt und können in fünf Untergruppen kategorisiert werden. Zum einen ist es möglich, sie anhand ihrer Eigenschaften (Effektlack, Lasur, etc.) zu unterteilen. Zum anderen ist eine Differenzierung aufgrund des Anwendungsbereiches

(Automobillack, Bodenbeschichtungsstoff, etc.) oder der Schicht innerhalb eines Beschichtungssystems (Grundierung, Decklack, etc.) möglich. Andere Einteilungen ergeben sich aufgrund der Verarbeitung (Einbrennlack, oxidativ härtender Lack, etc.) oder anhand der verwendeten Hauptbindemittel (Acrylatdispersion, Polyesterbeschichtungsstoff, etc.). Zudem ist eine Unterteilung in wasserverdünnbare und lösemittelhaltige Beschichtungsstoffe möglich [41], [42].

Unabhängig von diesen Kategorien bestehen alle Lacke aus denselben grundlegenden Bestandteilen. Sie enthalten Filmbildner (auch Bindemittel genannt), Pigmente und Füllstoffe, Lösemittel (organische und/oder Wasser) und Additive. Welche Komponenten in welchem Lacksystem eingesetzt werden, ist in Abbildung 2-12 veranschaulicht. [42]–[44]

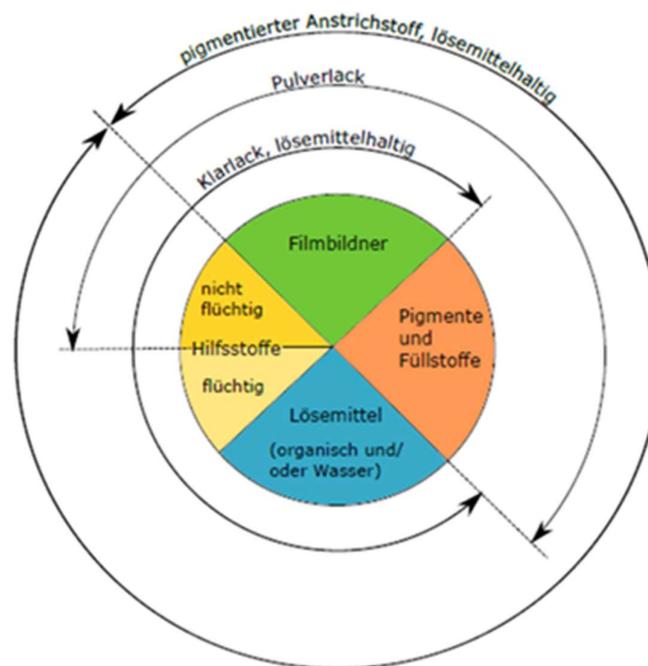


Abbildung 2-12: typische Zusammensetzung von Beschichtungsstoffen [42]

2.2.1 Bindemittel und ihre Vernetzung

Bindemittel machen den Hauptbestandteil eines Beschichtungsstoffes aus. Zumeist handelt es sich dabei um Kombinationen verschiedener Polymere. Diese werden anhand ihrer Eigenschaften und aufgrund der Funktion, die sie ausüben sollen, ausgewählt. Da die Aufgaben der Beschichtungsstoffe immer komplexer werden, kommen hauptsächlich synthetische Polymere zum Einsatz, die sich gezielt auf die gewünschten Eigenschaften hin synthetisieren lassen.

2.2.1.1 Polyacrylate

Bindemittel, deren Polymere aus Acryl- bzw. Methacrylsäureestern gebildet werden, nennt man Polyacrylate oder Acrylatharze. Sie werden mittels radikalischer Polymerisationsreaktion hergestellt. [43]–[46]

Bei einer radikalischen Polymerisationsreaktion handelt es sich um eine Kettenreaktion. Sie wird am Beispiel von Ethen in Abbildung 2-13 und Abbildung 2-14 dargestellt. Bei allen Kettenreaktionen gibt es zunächst eine Startreaktion (Initiierung), dann eine Kettenfortpflanzung (Propagierung) und schließlich eine Abbruchreaktion (Terminierung). Eine typische Startreaktion ist der Zerfall eines Peroxides in ein Radikal. Dieses kann dann die Doppelbindung des Ethenmoleküls angreifen, wodurch sich ein neues Radikal bildet.

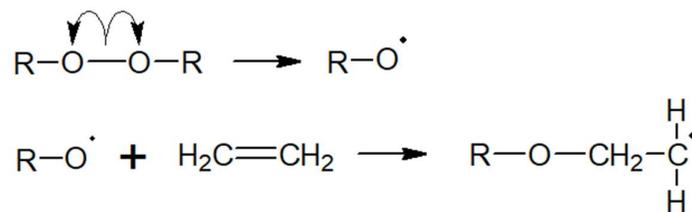


Abbildung 2-13: Initiierung [47]

Dieses neu gebildete Radikal greift die Doppelbindungen weitere Ethenmoleküle an.

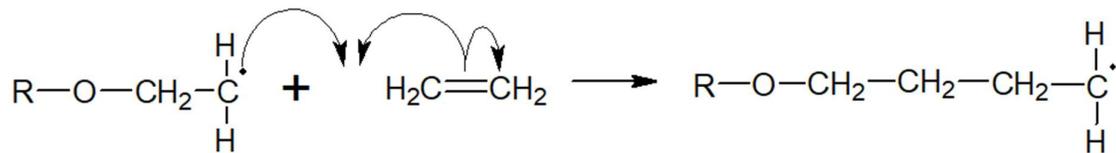


Abbildung 2-14: Propagierung [47]

Dadurch wächst die Kette rapide an. Die Reaktion stoppt erst, wenn ein Kettenabbruch erfolgt. Dies geschieht, sobald zwei Radikale aufeinandertreffen. Je nachdem, welche Monomere verwendet werden, bilden sich lineare oder verzweigte Polyacrylate. [47]–[49]

Man unterscheidet zwischen der Lösungspolymerisation in einer organischen Lösung und einer Emulsionspolymerisation, bei der wässrige Dispersionen gebildet werden. Für Lacksysteme auf Basis von organischen Lösungsmitteln kommen Bindemittel, die über eine Lösungspolymerisation hergestellt werden, zum Einsatz.

Polyacrylate sind in der Regel sehr hart und spröde. Sie sind zudem hoch transparent, bei gleichzeitig hervorragender Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit. Aus diesem Grund finden Polyacrylatharze Anwendung in hochwertigen Beschichtungen für z.B. die Automobilserienlackierung, die Beschichtung von Flugzeugen, aber auch zum Schutz von Waschmaschinen oder anderer sogenannter „Weißer Ware“. [10], [43], [45]

Um ein Lacksystem besonders haltbar und widerstandsfähig zu machen, ist es sinnvoll die Polymerketten der Bindemittel miteinander zu vernetzen. Dazu werden zum Beispiel hydroxyl-funktionalisierte (OH-funktionalisierte) Polyacrylate verwendet, die auch als Polyacryl-Polyole bezeichnet werden. Treffen diese OH-Gruppen im reaktiven Lackgemisch auf freie Isocyanate, bilden sich in einer Additionsreaktion Urethangruppen. Diese Reaktion startet bereits bei Raumtemperatur, sodass die Komponenten bis kurz vor dem Einsatz separat gelagert werden müssen. [44], [46], [49]

2.2.1.2 Polyester

Enthält die Polymerkette eines Lackbindemittels in regelmäßigen Abständen Estergruppen, so spricht man von einem Polyester. Befindet sich zudem mindestens eine Doppelbindung im Polymer, handelt es sich um einen ungesättigten Polyester. Fehlen diese, dann spricht man von einem gesättigten Polyester.

Polyester werden durch Polykondensation von mindestens bifunktionellen Alkoholen mit mindestens bifunktionellen Carbonsäuren hergestellt. Handelt es sich ausschließlich um bifunktionelle Edukte, entstehen lineare Polyester. Liegen bei mindestens einer Komponente mehr als 2 funktionelle Gruppen vor, bilden sich verzweigte Polyester. [43], [44], [49], [50]

Betrachtet man die ablaufende Reaktion an einem einfachen Beispiel etwas genauer, zeigt sich, dass es sich um eine Additions-Eliminierungs-Reaktion handelt. Die Säurekatalyse ermöglicht den nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms aus dem Alkohol auf das elektrophile Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe. Der erste Reaktionsschritt ist somit die Protonierung der Carboxylgruppe (siehe Abbildung 2-15).

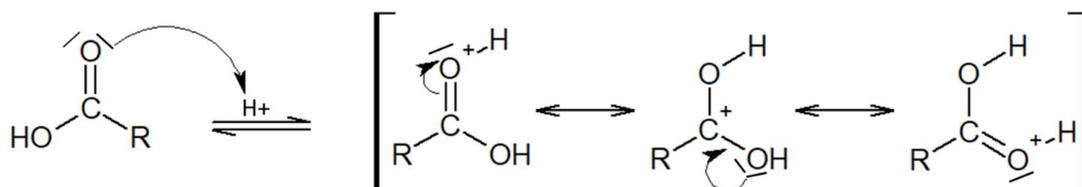


Abbildung 2-15: Protonierung der Carboxylgruppe [47]

Das entstandene Dihydroxycarbenium-Ion kann nun nucleophil angegriffen werden (hier: von Methanol). Es bildet sich dabei unter Abspaltung eines Protons ein tetraedrisches Zwischenprodukt, das aufgrund der Bindung von drei Sauerstoffatomen an das Kohlenstoffatom sterisch instabil ist (siehe Abbildung 2-16).

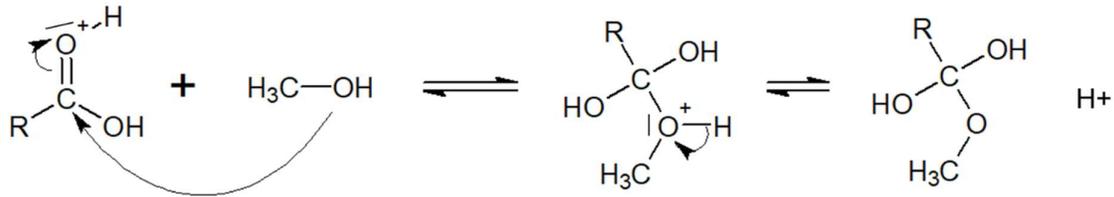


Abbildung 2-16: nucleophiler Angriff des Methanols [47]

Im letzten Schritt führt die Protonierung des Sauerstoffatoms zur Abspaltung von Wasser (siehe Abbildung 2-17).

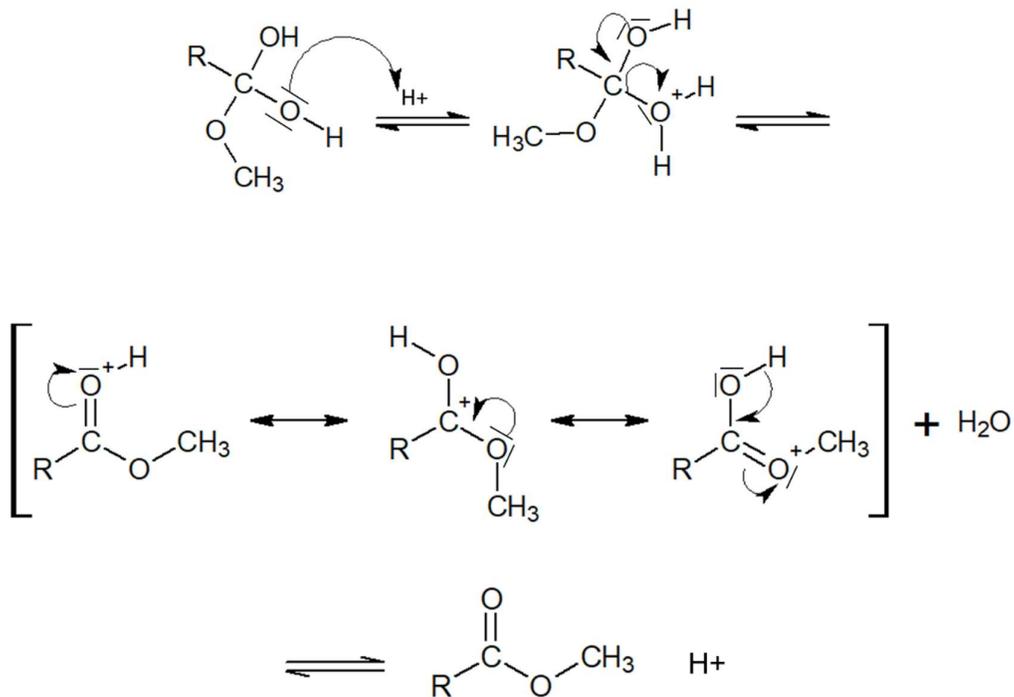


Abbildung 2-17: Wasserabspaltung [47]

Die Veresterungsreaktion ist reversibel und unterliegt dem Gleichgewichtsgesetz nach Le Chatelier. Ein Ablauf der Reaktion in diese Richtung kann durch die Entfernung des Wassers oder die Zugabe von Alkohol im Überschuss bevorzugt werden. [47], [50]

Typische Monomere bei der Erzeugung von Polyestern als Lackbindemittel sind beispielsweise Adipinsäure, Isophthalsäure, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan. Daraus hergestellte hydroxyfunktionelle Polyester finden Anwendung in Zwei-Komponenten-Lacken. Dort reagieren sie mit dem Isocyanat aus der Härterkomponente wie bereits bei der Herstellung von Polyurethanen in Kapitel 2.1 beschrieben. Diese Lacke sind tendenziell etwas weicher als die Polyacrylatlacke. Die eher schlechte Witterungsbeständigkeit von Polyestern kann durch den Einsatz von Pigmenten im Lacksystem verbessert werden. Aus diesem Grund eignen sie sich für die Beschichtung von Kunststoffen oder Holz. [43], [44]

2.2.1.3 Isocyanate

Isocyanate sind Moleküle, die eine Isocyanatgruppe (NCO-Gruppe) enthalten. In dieser Form kommen sie als Härter bei Zwei-Komponenten-Lacken zum Einsatz. Mit einem Blockierungsmittel versehen, können sie auch in einkomponentigen Einbrennlacken verwendet werden.

Die in der Lackchemie am häufigsten eingesetzten Diisocyanate sind Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und hydriertes MDI (H_{12} MDI). Sie werden in Abbildung 2-18 dargestellt. [43]–[45], [49], [51], [52]

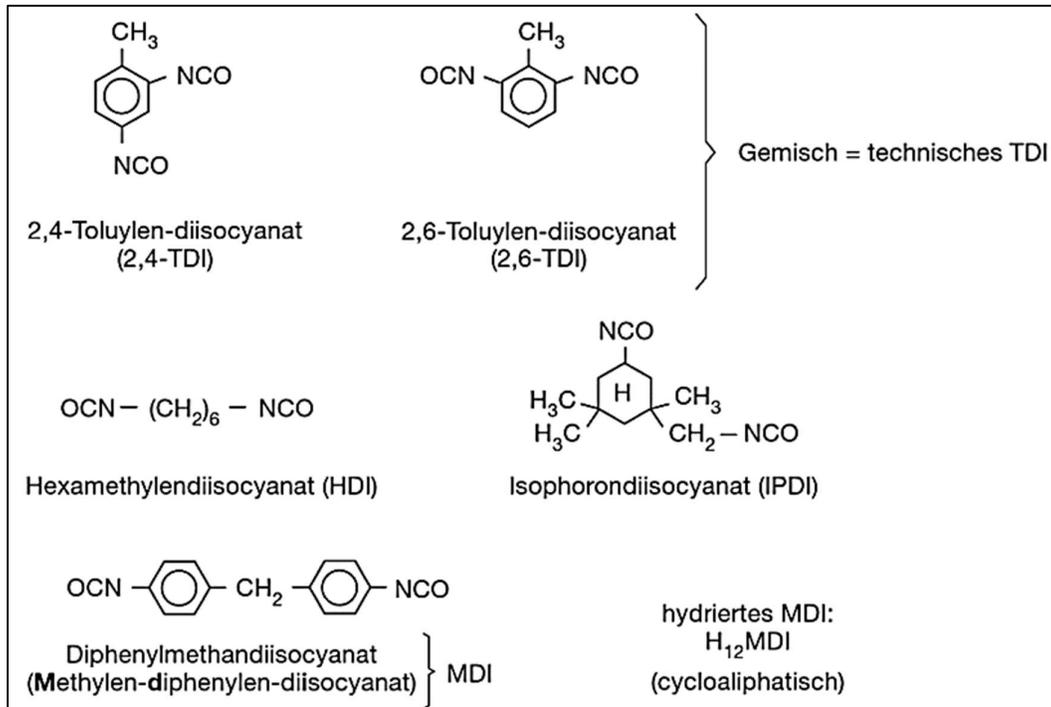


Abbildung 2-18: typische Diisocyanate [43]

Aufgrund ihrer hohen Toxizität kommen diese Monomere häufig nicht in ihrer klassischen Form zum Einsatz, sondern als Polyisocyanate, wie zum Beispiel als Isocyanurat oder Biuret (siehe Abbildung 2-19).

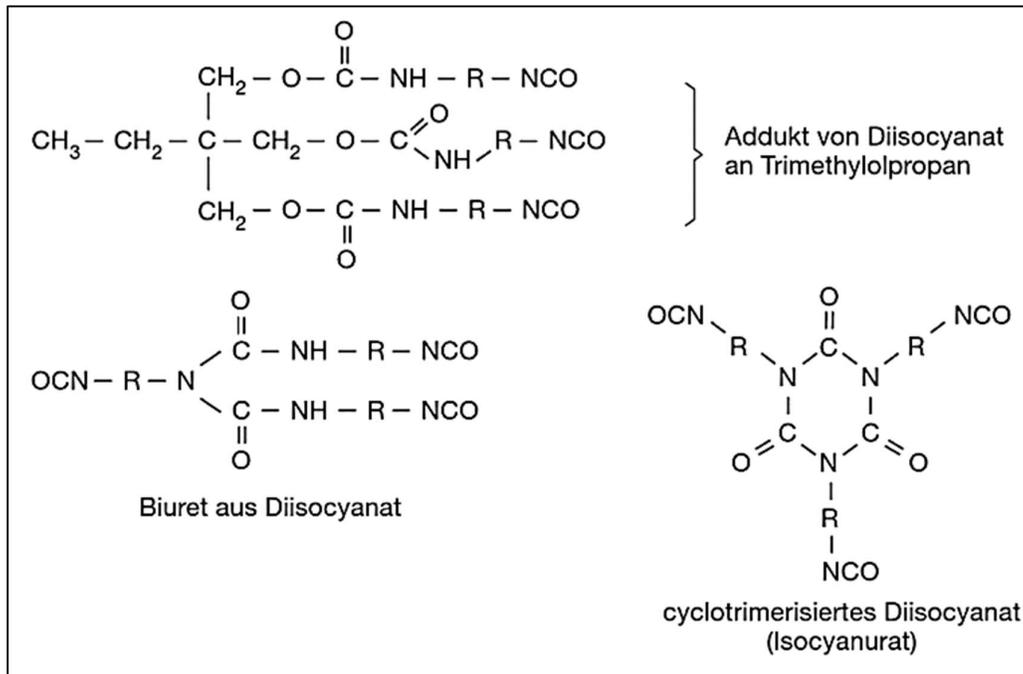


Abbildung 2-19: Polyisocyanate [43]

Sobald diese mit den hydroxyfunktionellen Stammlacken gemischt werden, startet die Vernetzungsreaktion. Diese Reaktion lässt sich durch Zugabe von Katalysatoren oder Temperaturerhöhung beschleunigen. Allerdings zeigen die verschiedenen Diisocyanate auch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Grundsätzlich reagieren cyclische Isocyanate schneller als aliphatische und diese schneller als cycloaliphatische. Die Zeit, in der ein gemischter Zwei-Komponenten-Lack verarbeitet werden kann, wird Topfzeit genannt. [44], [45], [49], [52]

Das richtige Mischungsverhältnis von Stammlack und Härter ist ein wichtiger Parameter. Wird zu wenig Härter genutzt, liegt ein Mangel an Isocyanat-Gruppen im Verhältnis zu den vorliegenden Hydroxylgruppen vor. Man spricht dann von einer „Untervernetzung“. Dies führt zu weichen und flexiblen, aber auch weniger witterungs- oder chemikalienbeständigen Beschichtungen. Wird im Gegenteil ein Lack übervernetzt, reagiert das überschüssige Isocyanat mit beispielsweise der Luftfeuchtigkeit. Es entsteht eine spröde Beschichtung, die durch den höheren Isocyanatanteil auch teurer ist. Um also das passende Verhältnis einzustellen, betrachtet man die jeweiligen sogenannten Äquivalentmassen. Diese berechnen sich wie folgt:

$$OH - \text{Äquivalentmasse} = \frac{17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\text{prozentualer OH-Gehal}} * 100$$

Glg. 1

$$NCO - \text{Äquivalentmasse} = \frac{42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\text{prozentualer NCO-Gehalt}} * 100 \quad \text{Glg. 2}$$

Die Hersteller der Bindemittel geben die prozentualen Gehälter der funktionellen Gruppen in den technischen Datenblättern an. Bei den hydroxyfunktionellen Bindemitteln erfolgt die oft unter Verwendung der sogenannten OH-Zahl. Diese lässt sich über den Faktor 0,0303 in den OH-Gehalt umrechnen. Für eine 1:1-Vernetzung geht man davon aus, dass beide Äquivalentmassen gleichgesetzt werden. [42]–[44]

2.3 Das In-Mold-Coating-Verfahren

Eine Sonderform der Applikation von Lacken ist das sogenannte In-Mold-Coating (IMC) Verfahren. Es findet hauptsächlich Anwendung im Bereich der Kunststofffertigung, wie zum Beispiel der Herstellung von Lenkrädern aus Polyurethanschäumen. Wie der Name sagt, handelt es sich bei diesem Verfahren um die Beschichtung von Bauteilen, die im Molding-Verfahren hergestellt werden. Dabei kann es sich um Spritzguss-, Schäum-, oder andere formgebende Prozesse handeln. Der Lack wird dazu in die Form appliziert, so dass am Ende des Prozesses ein beschichtetes Bauteil aus der Mold entnommen werden kann. [8], [42]

Es gibt verschiedene Arten von In-Mold-Coating-Verfahren. Sie unterscheiden sich durch den Zeitpunkt, wann der Lack in die Form gebracht wird. Dies kann entweder nach der Formgebung des Bauteiles erfolgen oder davor.

2.3.1 In-Mold-Coating nach der Formgebung

Eine Version des In-Mold-Coatings ist die Beschichtung eines Bauteils nach dem eigentlichen formgebenden Prozess. Dabei wird das Spritzgussbauteil zunächst wie gewohnt geformt. Nachdem das Material des Bauteiles ausreichend fest geworden ist, wird die Form für einen kleinen Spalt geöffnet. In diesen Spalt wird das In-Mold-Coating injiziert. Der Abstand zwischen der Formoberfläche und dem Bauteil gibt somit die Schichtdicke der Beschichtung vor. Es handelt sich um ein sogenanntes oversprayfreies Applikationsverfahren, bei dem kein überschüssiges Material z.B. durch den Sprühnebel verloren geht. [53]–[56]

Sehr häufig findet diese Methode Anwendung bei der Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen. Dabei werden zunächst die Fasergelege hergestellt und diese anschließend in derselben, abgekühlten Mold, oder in einer weiteren Form beschichtet. Handelt es sich um eine an-

dere Form, kann die Applikation des In-Mold-Coatings über Sprüh-, Pinsel-, oder Gießverfahren erfolgen. Das In-Mold-Coating wird dann an das Gelege gepresst, indem die Form fest geschlossen wird. [53], [57]–[59]

2.3.2 In-Mold Coating vor der Formgebung

Grundsätzlich startet dieser Fertigungsprozess mit der geöffneten und temperierten Form. Sie wird gereinigt und anschließend eingetrennt. Nach einer definierten Ablüftzeit erfolgt die Applikation des In-Mold-Coatings auf die Innenseiten der Form. Dies kann durch Sprühen, Pinseln, Gießen oder anderen Auftragsmethoden erfolgen. Das In-Mold-Coating lüftet ebenfalls ab. Nun kann das Befüllen der Form mit dem Schaumgemisch erfolgen. Ein Beispiel für diesen Prozess ist die Herstellung von Lenkrädern. Dabei wird zunächst ein Stahlkern eingelegt, der dem Lenkrad mehr Festigkeit geben soll. Anschließend wird die Form geschlossen und der Schaum durch Injektionskanäle injiziert. Nach der notwendigen Reaktionszeit des Schaumgemisches wird das beschichtete Bauteil entformt. [60]–[65]

Handelt es sich statt eines Lenkrades zum Beispiel um eine Instrumententafel für das Cockpit eines Autos, bleibt die Form geöffnet und der Schaum wird in die offene Form eingetragen. Dies kann als Gießverfahren oder mittels Sprühens erfolgen. Andere Anwendungsbeispiele finden sich bei der Herstellung von Brillengläsern oder Möbelstücken und verdeutlichen die Vielseitigkeit dieses Verfahrens. [66]–[70]

Abbildung 2-20 veranschaulicht den In-Mold-Coating-Prozess schematisch.



Abbildung 2-20: In-Mold-Coating Prozess 2 [70]

Anders als beim IMC-Verfahren nach dem Formgebungsprozess ist das zu fertigende Bauteil während des gesamten Herstellungsschrittes in Kontakt mit der Beschichtung, sodass die Erzeugung hervorragender Hafteigenschaften möglich ist. [63]

Durch das Applizieren des In-Mold-Coatings und der notwendigen Ablüftzeit wird der Herstellungsprozess der Bauteile aufwändiger und komplexer. Allerdings erfordert eine nachgelagerte Beschichtung am Ende des Herstellungsverfahrens viele zusätzliche manuelle Prozessschritte wie das Reinigen oder Maskieren von Bauteilen. [6], [71]

Aus diesen Gründen ist die Verwendung eines In-Mold-Coatings mit intrinsischer Trennfunktion besonders attraktiv. Es vereint zwei Prozessschritte zu einem (siehe Abbildung 2-21), indem der Lack die Eigenschaften sowohl des Trennmittels als auch der Beschichtung übernimmt.

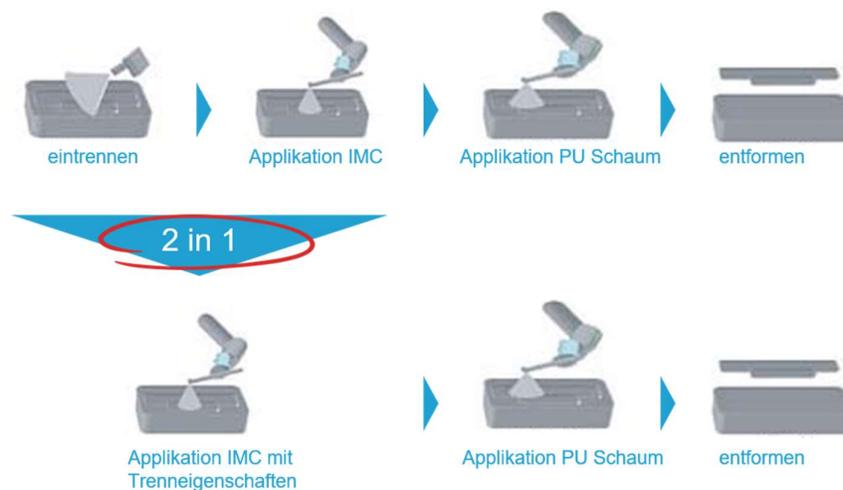


Abbildung 2-21: Vergleich IMC und IMC mit Trenneigenschaften

Eine wesentliche Voraussetzung für den Erfolg dieses Verfahrens ist eine hervorragende Haftung des Lackes auf dem Schaum bei gleichzeitiger Nichthaftung zur Moldoberfläche. Ein Verständnis der haftungsrelevanten Zusammenhänge und Vorgänge an den Grenzschichten ist somit unerlässlich.

2.4 Adhäsion und Haftung

Um ein besseres Verständnis für Haftungsmechanismen zu gewinnen, muss die Grenzschicht zwischen einem Beschichtungsstoff und dem Substrat betrachtet werden. Haftung selbst kann nicht gemessen werden. Sie wird indirekt über die Haftkraft bestimmt.

2.4.1 Benetzung

Grundsätzlich ist ausreichende Benetzung eine Voraussetzung dafür, dass überhaupt Haftung zustande kommen kann. [72], [73]

Ganz allgemein beschreibt die Benetzung die Veränderung einer Substrat/Luft-Grenzfläche in eine Substrat/Flüssigkeit-Grenzfläche [72]. Eine wesentliche Rolle spielen dabei Oberflächen- und Grenzflächenspannungen. [73]

Flüssigkeitsmoleküle sind innerhalb einer Flüssigkeit von denselben Molekülen umgeben. Anziehende Wechselwirkungen sind somit in sämtliche Raumrichtungen gleich und heben sich auf. Anders sieht das bei Flüssigkeitsmolekülen an der Oberfläche einer Flüssigkeit aus. Da hier das Flüssigkeitsmolekül nicht mehr von allen Seiten mit gleichartigen Nachbarmolekülen umgeben ist, können sich die anziehenden Wechselwirkungen nicht mehr aufheben. Es entsteht eine ins Flüssigkeitsinnere gerichtete Kraft. Diese ist ursächlich für die Erzeugung einer möglichst kleinen Flüssigkeitsoberfläche [52], [72], [74], [75]. Abbildung 2-22 veranschaulicht diese Wechselwirkungen schematisch.

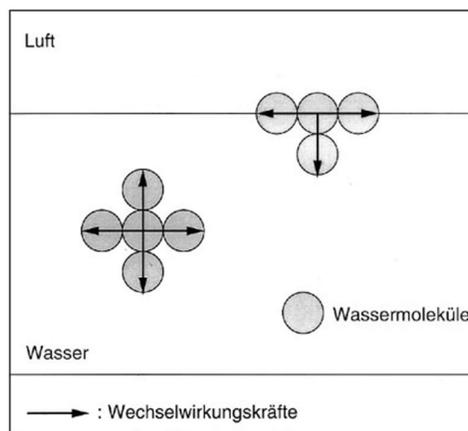


Abbildung 2-22: Wechselwirkungskräfte in Flüssigkeiten [72]

Die Grenzflächenspannung (γ) beschreibt die Kraft, die an 1 m einer gedachten Grenzfläche anliegt. Liegt als eine Phase an dieser Grenzfläche Luft vor, bezeichnet man die Kraft als Oberflächenspannung. Im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung wird oftmals von Oberflächenenergie gesprochen. Dabei wird die Arbeit oder Energie gemeint, die benötigt wird, um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern. Damit dies geschieht, müssen die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen überwunden werden, sodass sie an die Oberfläche wandern können. Das bedeutet wiederum, dass bei einer hohen Oberflächenenergie die intermolekularen Anziehungskräfte und damit auch die Kohäsion höher sind. Oberflächenenergie und Oberflächenspannung gehen letztlich ineinander über, da die Betrachtung einer Energie pro Fläche und die Betrachtung einer Kraft pro Länge über die Längendimension gekoppelt ist. [72], [76].

Den Einfluss der Oberflächenenergie auf die Benetzung einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit zeigt Abbildung 2-23 vereinfacht. Dabei wird deutlich, dass der Kontaktwinkel θ , auch als Randwinkel bezeichnet, die Güte der Benetzung angibt [72], [74], [77].

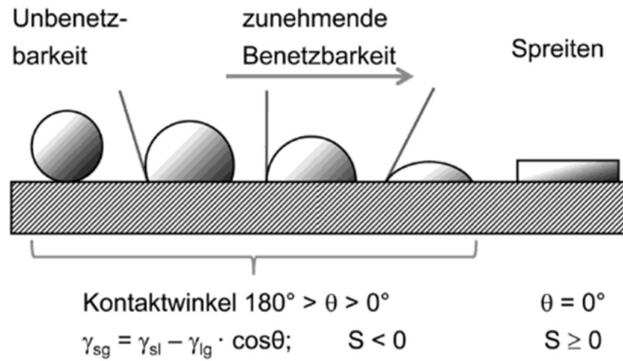


Abbildung 2-23: Benetzbarkeit eines festen Substrates mit einer Flüssigkeit [75]

Die oben gezeigten Zusammenhänge können mit der Young'schen Gleichung beschrieben werden.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos(\theta) \quad \text{Glg. 3}$$

Da für eine vollständige Benetzung der Randwinkel θ gegen null geht, bedeutet das für den Term $\cos(\theta) = \cos(0) = 1$. Daraus ergibt sich $\gamma_l = \gamma_s - \gamma_{sl}$. Für eine Spreitung muss somit die Oberflächenspannung der Flüssigkeit geringer sein, als die Oberflächenspannung des zu benetzenden Festkörpers [72]. Eine andere Betrachtungsweise unter Einbeziehung der Adhäsionsarbeit W_A nach Dupré kommt zum selben Ergebnis [74].

$$W_A = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_l \quad \text{Glg. 4}$$

Kombiniert man $\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos(\theta)$ mit Glg. 4, sieht man, dass die Adhäsionsarbeit mit sinkendem Randwinkel steigt und somit die Haftung größer wird.

$$W_A = \gamma_l(1 + \cos(\theta)) \quad \text{Glg. 5}$$

In der Praxis sind Randwinkelmessungen häufig nur äußerst begrenzt für Haftungsvoraussagen ausreichend. Aus diesem Grund muss die Benetzungstheorie um eine genauere Betrachtung der Oberflächenspannung ergänzt werden [73], [74].

2.4.2 Oberflächenspannung

Laut Fowkes setzt sich die Oberflächenspannung aus einem polaren γ^p und einem unpolaren dispersen γ^d Teil zusammen.

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad \text{bzw.} \quad \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Glg. 6}$$

Dabei wird angenommen, dass der polare Anteil im Wesentlichen für die Haftung verantwortlich ist, weil nur dort Wechselwirkungen zwischen den Phasen auftreten können. Hinzuzunehmen sind jedoch die Auswirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen. Somit muss die Oberflächenspannung sogar in drei Werte unterteilt werden: polar, dispers und der Wasserstoffbrückenbindungsanteil.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit kommt die sogenannte Ringmethode zum Einsatz. Sie basiert auf der Norm DIN EN 14210 DE. [86]

Dabei wird die Kraft F gemessen, die zur Vergrößerung der Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit notwendig ist. Die Vergrößerung der Oberfläche erfolgt mit Hilfe eines Ringes, der die Flüssigkeit in die anliegende Grenzschicht zieht (Länge l). Durch Umrechnung unter Anwendung der folgenden Näherungsgleichung erhält man die Oberflächenspannung.

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad \text{Glg. 7 [86]}$$

Die Bestimmung der Oberflächenenergie eines Feststoffes erfolgt indirekt über die Messung der Randwinkel von jeweils min. 6 Flüssigkeitstropfen auf dessen Oberfläche. Dazu werden Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Polaritäten verwendet. [75], [87]

Diverse Experimente, durchgeführt von Wu, Dyckerhoff usw., führen zu der Theorie, dass eine gute Haftung dann hervorgerufen wird, wenn der polare Anteil der Oberflächenspannung des Klebstoffes oder des Lackes dem polaren Anteil der Oberflächenspannung des Substrates entspricht. Das Verhältnis zueinander sollte nahe dem Wert 1 sein. Genauso gut müssen sich für eine gute Haftung aber auch die Gesamtoberflächenspannungen ähneln. [74], [78], [79]

In der Praxis werden diese Annahmen lediglich bedingt unterstützt. Gründe hierfür sind unter anderem die Nichtmessbarkeit der Adhäsion. Es kann nur die von der Prüfmethode abhängige Haftfestigkeit bestimmt werden, deren Aussagekraft noch immer ungeklärt ist. Auch eine Messung der Grenzflächenspannungen ist unmöglich.

Weiterhin zeigen sich bei der Ermittlung und der Übertragung von Benetzungsergebnissen Schwierigkeiten. Die Benetzung hängt von der Temperatur ab, sodass z.B. beim Konvektivtrocknen einer Lackierung andere Werte zu erwarten sind, als bei einer vorherigen Prüfung auf Substratbenetzung. [73], [74]

Neben diesen Problematiken werden die Möglichkeiten der Diffusion, der Bildung von Haupt- und Nebervalenzbindungen, elektrischen Doppelschichten oder der mikromechanischen Verklammerung als Adhäsionsursachen nicht einbezogen. Somit bleiben die derzeitigen theoretischen Ansätze bislang unbefriedigend [74].

2.4.3 Adhäsionsmechanismen

Im Folgenden sollen die verschiedenen möglichen Ursachen für Adhäsion beschrieben werden. Dabei sei zunächst zwischen der spezifischen Adhäsion, die auf Grenzflächenwechselwirkung basiert, und der mechanischen Adhäsion (z.B. durch Verklammerungen) unterschieden. Grundsätzlich lassen sich die Adhäsionsmechanismen in fünf Gruppen unterteilen:

- Hauptvalenzbindungen
- Nebervalenzbindungen
- Mechanische Verklammerung
- Diffusionsvorgänge
- Elektrische Doppelschichten

Hauptvalenzbindungen

Hauptvalenzbindungen erzeugen aufgrund ihrer hohen Bindungsenergien hohe Haftfestigkeiten. Bei Bindungsenergien in der Größenordnung von 600 kJ/mol bis mehreren 1000 kJ/mol spricht man von Ionenbindungen. Diese treten z.B. bei der Ausbildung von Metallsalzen auf. Bindungen mit Energien im Bereich von 60 – 700 kJ/mol nennt man kovalenten Bindungen. Sie entstehen bei der Reaktion von funktionellen Gruppen miteinander.

Nebervalenzbindungen

Die häufigste Ursache für spezifische Adhäsion sind die wesentlich schwächeren Nebervalenzbindungen. Zu ihnen zählen van-der-Waals Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Dispersionskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen. Voraussetzung für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist das Vorhandensein von permanenten Dipolen durch polare Gruppen sowohl auf der Substratoberfläche als auch im Beschichtungsstoff. Liegt aufgrund von Ladungsverschiebungen in unpolaren Molekülen ein induzierter Dipol vor, so spricht man von den anziehenden Dispersionskräften. Diese sind zudem wesentlich für die Kohäsion verantwortlich. Um Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden zu können, müssen entsprechende funktionelle Gruppen vorliegen. Beispiele hierfür sind Hydroxy- oder Carboxygruppen. Sie bewirken dann relativ starke Bindungen, die jedoch leicht durch Wassereinwirkung getrennt werden können.

Diffusionsvorgänge

Bei der Beschichtung von Kunststoffsubstraten kommen gegenseitige Diffusionsvorgänge zum Tragen. An der Grenzfläche zwischen Substrat und Lack bildet sich eine 1 - 100 nm dicke Interdiffusionsschicht bestehend aus Polymersegmenten, Polymerketten und weiteren Bestandteilen der jeweiligen Systeme. Dieser Vorgang findet bevorzugt bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperaturen der Polymere statt. Beim Beschichten von Kunststoffen mit lösemittelhaltigen Stoffen, kommt es zudem zu einem Anlösen der Substratoberfläche. Das wiederum erleichtert die Diffusionsvorgänge. Optimal für eine gute Haftung sind ähnliche Löslichkeitseigenschaften von Lack und Substrat.

Mechanische Verklammerung

Das Prinzip der mechanischen Verklammerung lässt sich beim Aufrauen von Oberflächen als Vorbehandlung zur Beschichtung oder Verklebung beobachten. Der Beschichtungsstoff kann in die Vertiefungen und Poren eindringen, sie füllen und dort aushärten. Allerdings wird beim Aufrauen zudem eine Vergrößerung der Oberfläche erzielt, wodurch wiederum mehr Interaktion auf molekularer Ebene möglich wird. Außerdem haben auch Reinigungs- und Aktivierungsprozesse hier einen besonderen Einfluss.

Diese Theorie lässt sich nicht auf das In-Mold-Coating-Verfahren anwenden. Hier treten zwei nicht ausreagierte, zum Teil noch flüssige Systeme in Kontakt. Eine mechanische Bearbeitung einer der Oberflächen ist somit nicht möglich.

Elektrische Doppelschichten

Die Ausbildung elektrischer Doppelschichten trägt ebenfalls zu einem geringen Teil zur Adhäsion bei. Treten ein Metall und ein Kunststoff oder zwei sehr unterschiedliche Polymere in Kontakt, können Elektronen zwischen den beiden Substanzen übertragen werden. Ursächlich hierfür sind unterschiedliche Elektronenaustrittsenergien. Die elektronische Doppelschicht führt dann zu einer elektrostatischen Anziehung.

Da es sich bei den hier betrachteten Systemen um prinzipiell ähnliche Werkstoffe handelt, ist die Ausbildung dieser elektrostatischen Anziehung sehr gering und kann vernachlässigt werden. [72]–[74], [80]–[82]

2.4.4 Kohäsion

Die Kohäsion beschreibt die Eigenfestigkeit oder auch den Zusammenhalt von Stoffen. Genauer betrachtet, ist sie die Adhäsion zwischen gleichartigen Teilchen und beschreibt die Wechselwirkungen von Anziehungskräften in ein und derselben Phase. Die Güte einer Haftung hängt neben der Adhäsion auch von der relativen Stärke der Kohäsion ab. Ist Letztere deutlich höher, kommt es zu einem Adhäsionsbruch. Im umgekehrten Fall spricht man von einem Kohäsionsbruch. Dies ist in der Regel eher erwünscht. Oftmals werden Kohäsionsbrüche als Adhäsionsbrüche angenommen, da das Bruchbild in Grenzflächennähe ist und somit visuell kaum oder nicht bewertbar. Letztlich liegen meist beide Bruchbilder vor [72], [73], [82].

2.5 Analytische Grundlagen

Um die komplexen Wechselwirkungen von Schäumen und Beschichtungsmitteln zu verstehen, stehen verschiedene analytische Methoden zur Verfügung. Sie reichen von der chemischen Charakterisierung bis zur Bestimmung physikalischen Eigenschaften.

2.5.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR ist die Abkürzung der englischen Bezeichnung „nuclear magnetic resonance“ für diese Art der Spektroskopie. Sie zählt zu den wichtigsten Methoden in der Strukturaufklärung der Organik. Basierend auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne, können Informationen über das strukturelle Umfeld des Atoms gewonnen werden.

Viele Atomkerne, wie zum Beispiel der Wasserstoffatomkern ^1H , weisen einen Kernspin auf. Das bedeutet, dass sie sich um ihre eigene Achse drehen. Da der Kern positiv geladen ist, kommt es aufgrund dieser Rotation zur Ausbildung eines Magnetfeldes. Legt man nun ein äußeres Magnetfeld im Bereich der Radiowellen an, führt dies zu einer Orientierung des Protons. Dabei kann es die energieärmere Orientierung parallel zum angelegten Magnetfeld einnehmen, oder die energiereichere entgegengesetzt dazu. Dieses Verhalten ist Voraussetzung dafür, dass eine Spektroskopie durchgeführt werden kann. Dabei geht die Probe vom energieärmeren Zustand in den energiereicheren über, indem der Energiequant mit der entsprechenden Frequenz zugeführt und von der Probe aufgenommen wird. Man bezeichnet dies als Resonanz. Wird die Energie wieder abgegeben und der energieärmere Zustand eingenommen, spricht man von Relaxation. Wichtig dabei ist, dass die Resonanzfrequenz und die Magnetfeldstärke proportional zueinander sind. Neben Wasserstoff haben auch andere Atomkerne einen Kernspin. Voraussetzung dafür ist eine ungerade Anzahl an Protonen (z.B. ^1H) oder Neutronen (z.B. ^{13}C).

Die Lage eines NMR-Signals wird relativ zu einem internen Standard angegeben. Dabei handelt es sich um Tetramethylsilan. Sie wird als chemische Verschiebung bezeichnet und ist charakteristisch für die strukturelle Umgebung des Atomkerns. Der Grund dafür liegt in der Abschirmung oder Entschirmung des magnetischen Feldes. Befinden sich beispielsweise elektronenziehende Gruppen oder elektronennegative Atome in der Nachbarschaft, kommt es zu einer Entschirmung. Diese ist abstandsabhängig. Auf diese Weise werden Informationen über die umgebenden Atome und Moleküle gewonnen.

Um ein NMR-Spektrum zu gewinnen, muss eine Probe zunächst gelöst werden. Das verwendete Lösungsmittel darf nicht im NMR-Bereich anregbar sein. Aus diesem Grund kommen meist deuterierte Lösungsmittel zum Einsatz. Anschließend wird die gelöste Probe in ein NMR-Röhrchen gegeben. Dieses wird während der Messung stetig durch einen Luftstrom gedreht, sodass die Probe überall mit Radiofrequenz bestrahlt wird. Die stattfindende Signaländerung wird dann detektiert und mittels Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt. [33], [47], [83], [84]

2.5.2 Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe der Infrarot(IR)-Spektroskopie ist es möglich, neben Strukturauflösungen auch Substanz- Identifikationen vorzunehmen. Dabei wird die Absorption von elektromagnetischen Wellen im Infrarot- Bereich detektiert, die zu charakteristischen Molekülschwingungen führt. Als Infrarotbereich bezeichnet man die Wellenlängen von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} .

Grundlegende Voraussetzung, damit es zu einer Schwingung kommen kann, ist die Möglichkeit eines Moleküls zur Dipolmomentänderung. Ist dies nicht gegeben, bezeichnet man das Molekül als IR-inaktiv. Allerdings können auch gewisse Schwingungsarten eines an sich IR-aktiven Moleküls nicht detektierbar sein. Liegt wie im Beispiel von CO_2 ein Symmetriezentrum vor, sind symmetrische Schwingungen IR-inaktiv. Die asymmetrischen Schwingungen wiederum lassen sich anregen.

Grundsätzlich gilt, dass je größer die Masse eines Atoms oder Moleküls ist, desto langsamer sind die Schwingungen. Starke Bindungen wiederum führen zu schnelleren Schwingungen. Die daraus resultierende Lage der Absorptionsbanden ist charakteristisch für die Art der Bindung und die Masse der entsprechenden Bindungspartner.

Es gibt verschiedene Arten, wie ein Molekül schwingen kann. Man unterscheidet zwischen den asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen, den sogenannten Valenzschwin-

gungen und den asymmetrischen und symmetrischen Beugeschwingungen, die Deformationschwingungen genannt werden. Letztere lassen sich in Spreizschwingung, Pendelschwingung, Torsionsschwingung und Kippschwingung unterteilen.

Um ein IR-Spektrum zu erhalten, wird ein Spektrometer eingesetzt. Dies besteht aus einem elektromagnetischen Frequenzgenerator, der Pulse von IR-Strahlung auf eine Probe abgibt. Die austretenden Messstrahlen werden detektiert und mittels Fourier-Transformation in ein Absorptions-Spektrum umgerechnet. Handelt es sich um Substanzproben, wird die sogenannte ATR-IR-Spektroskopie (ATR = Attenuated Total Reflection), also die abgeschwächte Totalreflexions-IR-Spektroskopie verwendet. Bei dieser Methode wird an der Kontaktstelle eines runden Reflexionskristalls mit dem Substrat ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Eindringtiefe des Kristalls beträgt dabei weniger als 1 μm bis wenige μm bei einem Kontaktstellendurchmesser von ca. 200 μm . [47], [84], [85]

2.5.3 ToF SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)

Die Flugzeitsekundärionenspektrometrie, kurz ToF SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) ermöglicht die chemische Charakterisierung von Oberflächen. Mit diesem Verfahren ist man in der Lage, die obersten 1-3 Monolagen auf ihre chemische Zusammensetzung zu analysieren. Dabei liegt die Nachweisgrenze im ppm- Bereich. [88], [89]

Das Prinzip dieser Messung basiert auf den unterschiedlichen Flugzeiten von Sekundärionen mit unterschiedlicher Masse. Die Sekundärionen werden aus der zu analysierenden Oberfläche emittiert, indem diese mit Primärionen beschossen wird (siehe Abbildung 2-24). Ein Massenspektrometer detektiert dann sowohl Elemente als auch Moleküle. Die einzige Voraussetzung für die Proben ist, dass sie vakuumkompatibel sein müssen. Aufgrund der hohen Sensibilität dieser Methode ist eine Kontamination der Proben zwingend zu vermeiden. [88]–[91]

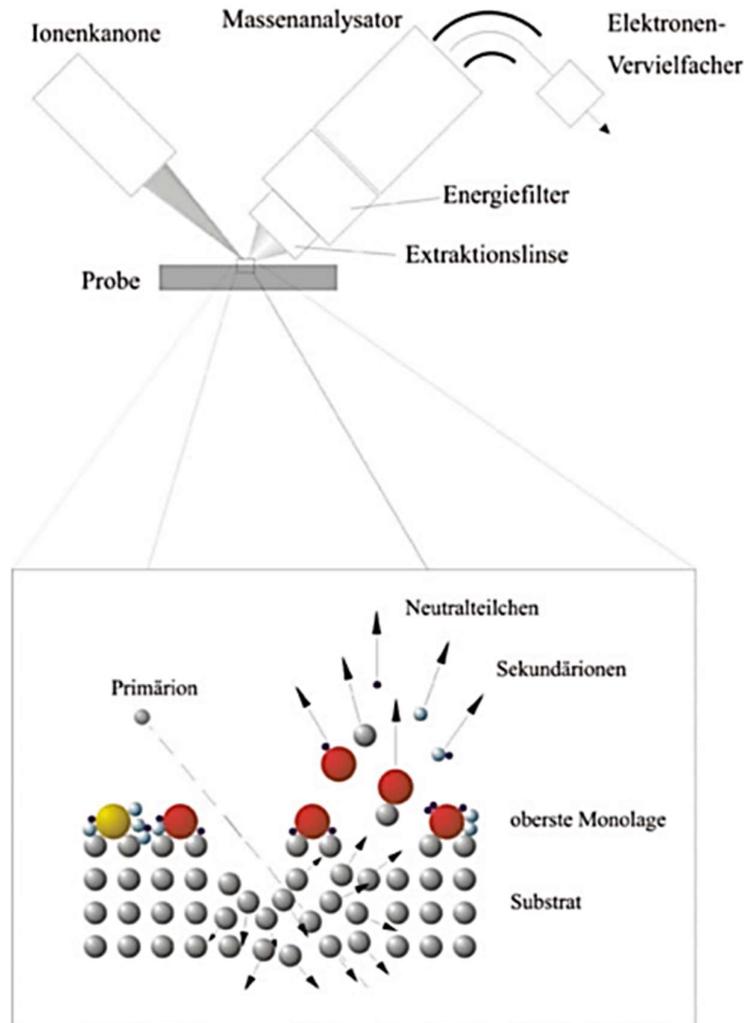


Abbildung 2-24: Schema ToF SIMS [90]

2.5.4 Trocknungsversuche

Der Trocknungsversuch wird als Zeitversuch in Oszillation durchgeführt. Die Messungen können bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 90 °C ablaufen.

Durch die Messdatenaufnahme in Oszillation erhält man den Speichermodul G' (Feststoffcharakter einer Probe) und den Verlustmodul G'' (Flüssigkeitscharakter einer Probe). Darüber ist es möglich, eine Aussage über das Verhältnis zwischen viskosen und elastischen Anteilen der Probe zu treffen. Zumeist überwiegt zu Beginn einer Messung der Verlustmodul G'' zunächst. Die Probe fließt also viskos. Steigt der Speichermodul G' derart an, dass es zu einem Schnittpunkt der beiden Moduln während der Messzeit kommt, so handelt es sich dabei um den Sol-Gel-Übergang. Danach weist die Probe dann überwiegend Feststoffcharakter auf. [29], [90]

Abbildung 2-25 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Messung von Speicher- und Verlustmodul von zwei Proben im Vergleich. Auf der Ordinate sind die Moduln aufgetragen und auf der Abszisse die Zeit.

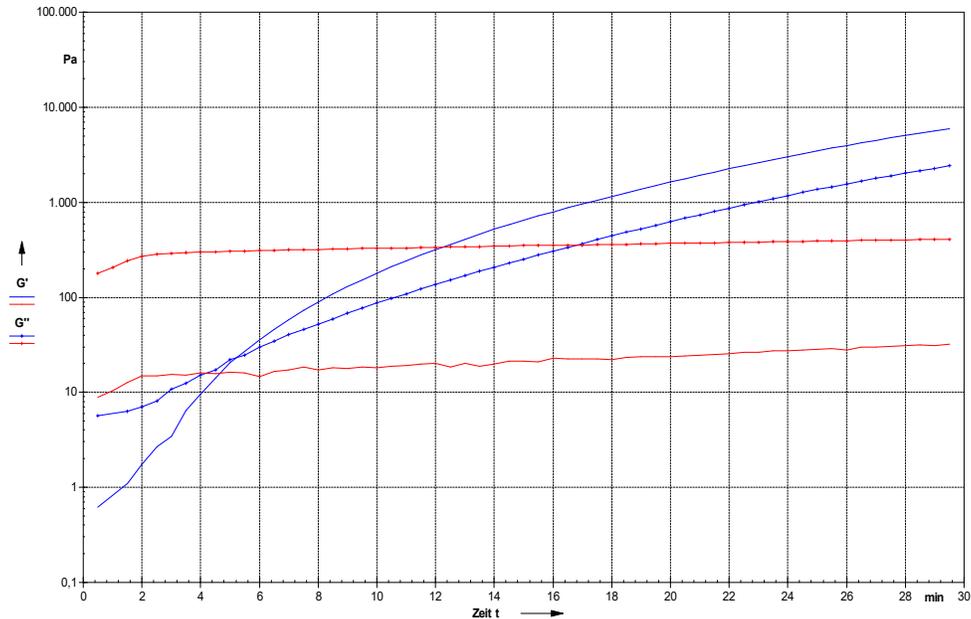


Abbildung 2-25: Beispielgraph für einen Trocknungsversuch [29]

Die Probe der blauen Kurven zeigt eine deutliche Antrocknung, sowie einen Sol-Gel-Übergang. Schon nach ca. 5 Minuten liegt G' über G'' und der Feststoffcharakter überwiegt. Die Probe der roten Grafikklinien wird durch Antrocknung nahezu nicht beeinflusst.

2.5.5 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Mit Hilfe der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA), auch als Dynamisch Mechanisch Thermischen Analyse (DMTA) bezeichnet, ist es möglich, thermische und mechanische Eigenschaften von Proben quantitativ zu bestimmen. Sie werden als Funktion der Temperatur, der Zeit und der Frequenz ermittelt. Dabei handelt es sich um Kenngrößen, wie zum Beispiel der Elastizitätsmodul, der Schubmodul oder die Glasübergangstemperatur.

Die Bestimmung dieser Werte erfolgt, indem ein Prüfkörper einer sinusförmigen oszillierenden Kraft ausgesetzt wird. Die resultierenden sinusförmigen Schwingungen verschieben sich durch die Deformation des Prüfkörpers. Abbildung 2-26 veranschaulicht das Messprinzip schematisch.

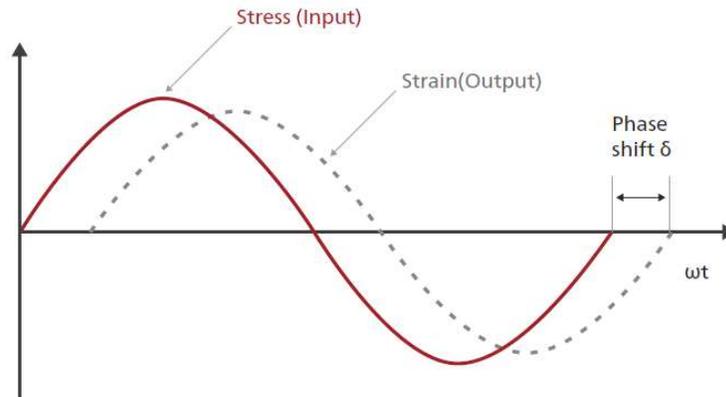


Abbildung 2-26: Messprinzip der DMA [92]

Diese Verschiebung, als auch die eingebrachte Kraft wird für die Dauer der Messung abhängig zu Zeit oder Temperatur aufgenommen. Anschließend können daraus Aussagen zum Verformungsverhalten getätigt werden. Dies wird oftmals in elastisch (reversibel), plastisch (irreversibel) oder viskoelastisch (zum Teil irreversibel) unterteilt.

Zur Bestimmung des Vernetzungsbeginns, der sogenannten Onset- Temperatur, werden Speicher- und Verlustmoduln ermittelt. Diese Werte sind nicht absolut, da sie von vielen Faktoren während der Messung abhängig sind. Sobald die Vernetzung des Lacks einsetzt, ändern sich diese Werte jedoch sehr stark. Die Temperatur, bei der diese Veränderung einsetzt, ist die Onset-Temperatur. [7], [9], [75], [93]

Die nachfolgende Abbildung 2-27 zeigt beispielhaft wie ein Graph basierend auf solchen Messergebnissen aussehen kann.

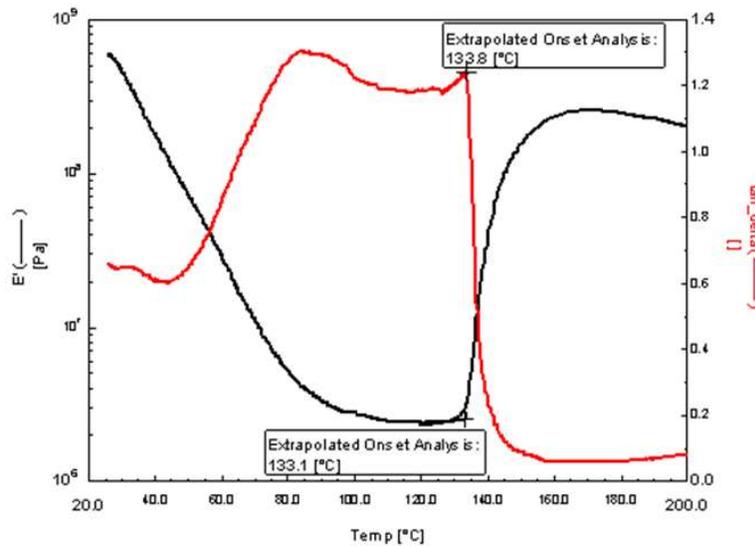


Abbildung 2-27: Beispielgraph für die Bestimmung der Onset- Temperatur [29]

Auf der Ordinate sind der Speichermodul und der Verlustfaktor aufgetragen. Letzterer gibt Aussage über das Verhältnis von Speicher- und Verlustmodul. Auf der Abszisse ist die Temperatur skaliert. Auf diese Weise ist die Änderung der Werte, die aufgrund des Vernetzungsbeginns von statten geht, sehr gut erkennbar.

2.5.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermöglicht die Untersuchung von Vorgängen in einer Probe, die mit einer Änderung der Wärmekapazität oder des Wärmehaushalts verbunden sind. Dies erfolgt, indem der Unterschied der Wärmeströme zwischen einer Probe und einer Referenz gemessen wird. Beide Proben unterliegen dabei demselben Temperaturprogramm. Abbildung 2-28 zeigt schematisch den Aufbau einer DSC. [7], [9], [42], [75], [93]

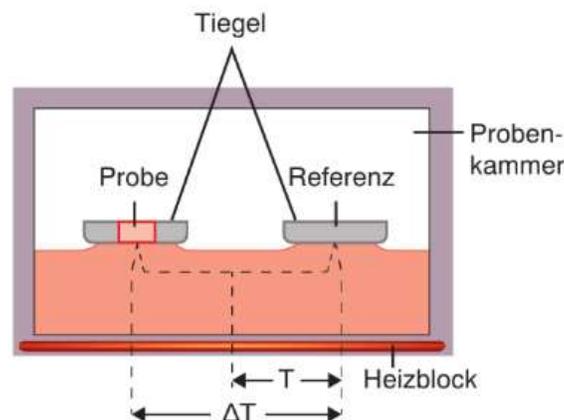


Abbildung 2-28: Schema des Aufbaus einer DSC [7]

Es ist so möglich, sowohl endo- als auch exotherme Vorgänge innerhalb der Probe zu detektieren. Sie werden als negative oder positive Signale dargestellt und können ihre Ursache in zum Beispiel einer Kristallisation, einem Schmelzen oder Verdampfen oder einem Glasübergang haben. Durch Abbildung 2-29 soll dies verdeutlicht werden. [7], [9], [42]

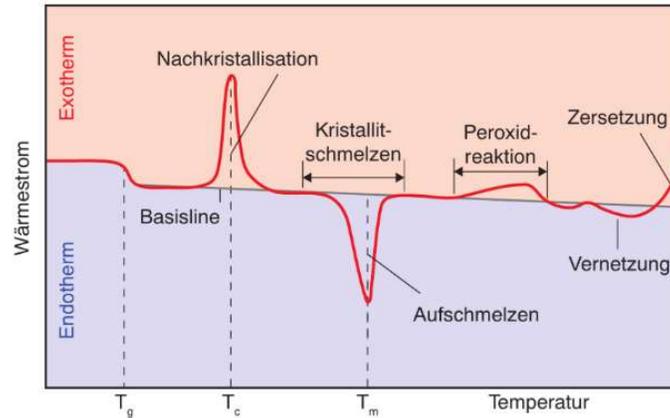


Abbildung 2-29: Beispiel eines typischen DSC-Verlaufs [7]

Bei der Glasübergangstemperatur (T_g) handelt es sich um den Temperaturbereich, bei dem eine Verhaltensänderung der Probe von statten geht. Oberhalb dieser Temperatur werden aufgrund einer gesteigerten Beweglichkeit der Moleküle die intermolekularen Wechselwirkungen geringer. Dadurch werden sie zähelastischer und können auf äußere Einflüsse mit Deformation, Neuorientierung, etc. reagieren. Unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt das Gegenteil vor. Die Moleküle sind sozusagen eingefroren. Das führt dazu, dass die intermolekularen Wechselwirkungen sehr stark sind und die Probe sprödes und hartes Verhalten aufweist. [7], [8], [94]

3. Motivation und Aufgabenstellung

Hersteller von PU-Formteilen befinden sich in einem starken Wettbewerb. Um auf dem Markt zu bestehen, versuchen sie die Effizienz ihrer Herstellungsprozesse stetig zu steigern. Dabei darf die Qualität der Produkte nicht abnehmen.

Für die Produktion von Schuhsohlen kommen deswegen neben hochentwickelten PU-Schäumen vollautomatisierte Fertigungsverfahren zum Einsatz. Durch die Verwendung einer Beschichtung wird die Wertigkeit der Produkte zusätzlich wesentlich erhöht. Voraussetzung dafür ist das Vorliegen einer hervorragenden Haftung des Lackes auf dem Schaum. Diese Haftung muss den hohen Belastungen einer Laufschuhmittelschuh über den gesamten Lebenszyklus des Schuhs standhalten.

Die Entwicklung solcher Lacksysteme erfordert also ein gutes Verständnis der relevanten Haftungsvorgänge. Diese sind jedoch weitgehend unbekannt und die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Haftung noch nicht identifiziert. Es ist unklar, welchen Stellenwert Prozessparameter oder Rezeptbestandteile einnehmen. Hinzukommt eine besondere Komplexität des Systems, die sich durch die vorliegende Instationarität ergibt. Sowohl der Polyurethanschäum als Substrat als auch das In-Mold-Coating haben ihre Reaktionen zum Zeitpunkt der Haftungserzeugung noch nicht abgeschlossen. Die Entwicklung von funktionierenden und marktfähigen In-Mold-Coating-Produkten kann nur dann zielgerichtet und in angemessener Zeit gelingen, wenn genau diese Einflussfaktoren und Haftungsvorgänge bekannt sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine allgemeingültige Systematik zu entwickeln, anhand derer die Kenntnisse über die Haftungsvorgänge im In-Mold-Coating-Prozess für Polyurethanschäume gewonnen werden können. Durch Kombination von Ansätzen aus der Oberflächenanalytik, Betrachtungen der chemischen Reaktionstechnik und Kompatibilitätsuntersuchungen sollen dabei die Einflussfaktoren für Haftung identifiziert werden. Die Erarbeitung dieser Systematik erfolgt am Beispiel von 2 Lacksystemen, die sich zwar chemisch ähneln, jedoch völlig unterschiedliche Haftungseigenschaften zum Schaum aufweisen.

Neben einem geeigneten Testsystem müssen praktikable Prüfmethode ausgewählt werden, anhand derer Haftungstests durchgeführt werden können. Aufgrund der hohen Flexibilität des Schaumsubstrates sind die in der Lacktechnik typischen Prüfmethode, wie zum Beispiel der sogenannte Gitterschnitt, nicht anwendbar. Außerdem muss trotz der hohen Instationarität der Komponenten eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden.

Sowohl in der Klebstoff- als auch in der Beschichtungsstoffindustrie wird die Oberflächenenergie häufig als Bewertungskriterium für die Haftung herangezogen. Es wird davon ausgegangen, dass die polaren und dispersen Anteile von Lack und Substrat aufeinander abgestimmt werden müssen. Aus diesem Grund soll herausgefunden werden, ob diese Theorie auf den In-Mold-Coating-Prozess angewendet werden kann. Zu diesem Zweck sollen oberflächenanalytische Methoden, wie die Bestimmung der Oberflächenenergie oder ToF SIMS Untersuchungen mit Experimenten zur Thermodynamik kombiniert werden. Die Diffusionsvorgänge der in den Lackrezepturen und im Schaum enthaltenden oberflächenaktiven Substanzen sollen mit den Haftungsergebnissen in Relation gesetzt werden, um eine mögliche Abhängigkeit herauszuarbeiten.

Des Weiteren sollen neben den Haftungseigenschaften der einzelnen Rohstoffe auch die Wechselwirkungen untereinander geprüft werden. Letzteres soll durch Komplettierungs- und Kreuzversuche der beiden Lackrezepturen erfolgen.

Sowohl beim Schaumsubstrat als auch beim Lack handelt es sich um reaktive Systeme, die möglicherweise aufeinander abgestimmt werden müssen, um eine Haftung zu begünstigen. Aus diesem Grund soll der Einfluss der Schaumreaktion und der Reaktionskinetik der Lacksysteme und das potenzielle Vorliegen von Konkurrenzreaktionen betrachtet werden. Zu diesem Zweck sollen mechanische und kalorimetrische Analysen, z.B. DMA und DSC eingesetzt und durch Methoden der instrumentellen Analytik, z.B. Gaschromatographie und IR-Spektroskopie ergänzt werden. Auf diese Weise soll der Stellenwert der Ausbildung von Valenzbindungen bei der Erzeugung von Haftung im In-Mold-Coating-Verfahren überprüft werden.

Um außerdem die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie zu untersuchen, sollen Kompatibilitätsexperimente mit IR-spektroskopischen Analysen der Zusammensetzung der Grenzschichten kombiniert werden.

Die Überprüfung all dieser Haftungstheorien am Beispiel der hier vorliegenden Systeme hat das Ziel, eine übergeordnete Methodik zu erarbeiten, mit der auf systematische Weise die haftungsrelevanten Parameter möglichst effizient identifiziert werden können. So soll es möglich werden, nicht nur die stattfindenden Haftungsvorgänge zu erklären, sondern auch unterschiedene Erkenntnisse für die Entwicklung neuer Produkte zu liefern. Die Auswahl der Rohstoffe könnte dann direkt im Hinblick auf die ablaufenden Haftungsmechanismen erfolgen, wodurch Zeit und Material eingespart wird. Des Weiteren lassen sich basierend auf diesem Wissen qualitativ hochwertigere Produkte entwickeln.

4. Material und Methoden

4.1 Die Lacksysteme

Bei den Lacksystemen handelt es sich um bewusst einfach formulierte Versuchssysteme in Anlehnung an kommerzielle Produkte.

C1 ist ein Lacksystem basierend auf styrolhaltigem Polyacrylat, -methacrylat und wenig Polyester auf Basis von Isophthalsäure. Es wurde mit einem trimerisierten Hexamethylen-diisocyanat vernetzt, welches teilweise mit 6-Hydroxycapronsäure umgesetzt ist.

Bei C2 handelt es sich um ein Polymethacrylat, -acrylat, das mit einem trimerisierten Hexamethylen-diisocyanat und wenig Polyether vernetzt.

Tabelle 1 zeigt die verwendeten Rohstoffe mit den jeweiligen Einsatzmengen.

Tabelle 1: Rohstoffe und Einsatzmengen

| Rohstoff | Anteil in C1 [g] | Anteil in C2 [g] |
|---------------|------------------------|------------------------|
| Polyacrylat 1 | 74,0 | 0,0 |
| Polyacrylat 2 | 0,0 | 29,5 |
| Polyester 1 | 4,7 | 0,0 |
| Polyester 2 | 0,0 | 0,7 |
| Trennmittel 1 | 4,6 | 4,5 |
| Trennmittel 2 | 1,8 | 0,0 |
| Trennmittel 3 | 0,0 | 4,5 |
| Katalysator | 1,4 | 0,0 |
| Härter 1 | 8,2 | 0,0 |
| Härter 2 | 1,6 | 10,7 |

Sämtliche Rohstoffe sind kommerziell erhältliche Produkte, die hauptsächlich im Bereich der Automobilserienlackierung genutzt werden. Beim Polyacrylat 1 (PAC 1) handelt es sich um ein BASF-internes Zwischenprodukt. Es weist einen Festkörper von ca. 58 % auf und ist in Butylacetat (Reinheitsgrad von 98-100 %) gelöst. Die OH-Zahl beträgt 80-85 mg KOH/gN.V.

Das Polyacrylat 2 (PAC 2) ist ein Produkt der Worlee-Gruppe. Es ist zu 50 % in Butylacetat (Reinheitsgrad von 98-100 %) gelöst und weist einen Hydroxylgehalt von 2 % auf.

Beide Polyester sind Produkte der Covestro AG. Polyester 1 (PES 1) ist zu 80 % in Butylacetat gelöst. Der Hydroxylgehalt beträgt $3,5 \pm 0,3$ %. Es kann bis zu 0,1 % Wasser im Produkt ent-

halten sein. Polyester 2 (PES 2) ist wiederum ein 100%-System und somit nicht in einem Lösemittel gelöst. Der Hydroxylgehalt beträgt $1,3 \pm 0,09$ % und es kann bis zu 0,1 % Wasser enthalten sein.

Trennmittel 1 (TM 1) und Trennmittel 2 (TM2) sind zwei verschiedene ethoxylierte/propoxylierte Fettsäuren. Beim Trennmittel 3 (TM3) hingegen handelt es sich um ein ethermodifiziertes Polydimethylsiloxan.

Der Katalysator (Kat.) besteht aus Bismutcarboxylat mit einem Metallgehalt von ca. 23 %.

Beider Härter sind ebenfalls Produkte der Covestro AG. Härter 1 (H 1) weist einen Isocyanatgehalt von $11,0 \pm 0,5$ % aus. Der Anteil an monomerem Hexamethylendiisocyanat (HDI) beträgt maximal 0,25 %- Das Produkt hat eine Dichte von $1,12 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine Viskosität von $5500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Härter 2 (H 2) enthält $23,5 \pm 0,5$ % Isocyanatgruppen bei einem maximalen Anteil von 0,25 % monomerem HDI. Die Dichte beträgt $1,15 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und die Viskosität $730 \pm 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Eine ausführliche Beschreibung der chemischen Zusammensetzung ist im Anhang zu finden (10.1).

4.2 Das Schaumsystem

Das Schaumsystem besteht aus eine A- und einer B-Komponente. Es handelt sich um ein kommerzialisiertes Integralschaumsystem der BASF Polyurethanes GmbH für die Schuhindustrie.

Die A-Komponente besteht aus Polytetrahydrofuran, Aminkatalysatoren, Wasser als Treibmittel und Polydimethylsiloxanen als Stabilisator. Sie ist sehr hochviskos und muss aus diesem Grund vor der Verarbeitung auf $45 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert werden.

Die B-Komponente besteht aus einem Präpolymer basierend auf 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und wird Isocyanat-Komponente genannt. Sie muss für die Verarbeitung auf ca. $35 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert werden.

Beide Komponenten werden dann in einem Mischungsverhältnis von 100:49 gemischt.

4.3 Herstellung der Prüfkörper

Bei den hergestellten Prüfkörpern handelt es sich um Platten in der Größe von (200x200x10) mm.

Nachfolgend wird der Prozess der Herstellung dieser Prüfkörper dargestellt (siehe Abbildung 4-1).

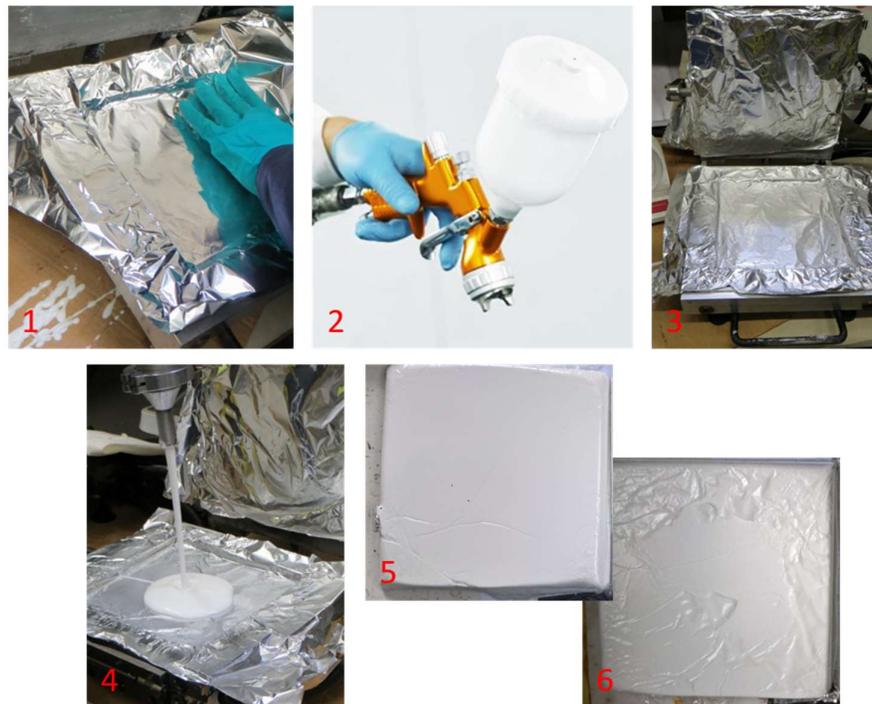


Abbildung 4-1: Herstellungsprozess von Prüfkörpern

Die Formen wurden auf 55-60 °C temperiert und gereinigt. Anschließend wurden sie mit Aluminiumfolie ausgelegt (1). Auf die Unterseite der Form, die die Kavität ausmacht, wurde die zu untersuchende Lackprobe gesprüht (2). Dies erfolgte unter Verwendung einer Lackierpistole des Typs SATAjet 4000 B mit einer 0,8er Düse bei ca. 2 bar Luftdruck. Anschließend lüftet der Lack 3 min ab (3), bevor das Schaumgemisch auf die Lackoberfläche gegossen (4) und die Form geschlossen wird. Zur Befüllung wurde die Technikumsanlage F20 der BASF Polyurethanes GmbH genutzt. Nach einer Entformzeit von 4 min werden sie wieder geöffnet und die Schaumplatte, auf der der Lack haftet (5) oder nicht haftet (6) kann entnommen werden. Die Aluminiumfolie dient zum einen dem sicheren Transport des Prüfkörpers, zum anderen können im Fall von Nicht-Haftung sowohl der Schaum als auch der Lack untersucht werden.

Für die Untersuchung des Einflusses der Rohstoffe auf die Haftung wurden von folgenden Proben Prüfkörper hergestellt und geprüft.

Tabelle 2 zeigt die Rezepte zur Untersuchung der Trennmittel.

Tabelle 2: Trennmittelinfluss

| Rohstoff | Anteile [g] | | | | | | | | |
|----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | C1 | V 4.3.1.1 | V 4.3.1.2 | V 4.3.1.3 | V 4.3.1.4 | V 4.3.1.5 | V 4.3.1.6 | V 4.3.1.7 | V 4.3.1.8 |
| PAC 1 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 0,0 | 74,0 |
| PAC 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 29,5 | 0,0 |
| PES 1 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 0,0 | 4,7 |
| PES 2 | 0,0 | 0,7 | 0,0 | 0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,7 | 0,0 |
| TM 1 | 4,6 | 6,4 | 0 | 0 | 0 | 9,2 | 13,8 | 4,6 | 4,5 |
| TM 2 | 1,8 | 0 | 6,4 | 0 | 0 | 3,6 | 5,4 | 1,8 | 0,0 |
| TM 3 | 0,0 | 0,0 | 0 | 6,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,5 |
| Kat. | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 0,0 | 1,4 |
| H 1 | 8,2 | 0,0 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 0,0 | 8,2 |
| H 2 | 1,6 | 10,7 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 10,7 | 1,6 |

Die Tabelle 3 und Tabelle 4 zeigt die Rezepte zur Untersuchung der Bindemittel und Härter.

Tabelle 3: Bindemittelinfluss I

| Rohstoff | Anteile [g] | | | | | | | |
|----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | V 4.3.2.1 | V 4.3.2.2 | V 4.3.2.3 | V 4.3.2.4 | V 4.3.2.5 | V 4.3.2.6 | V 4.3.2.7 | V 4.3.2.8 |
| PAC 1 | 85,44 | | | | 85,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| PAC 2 | | 61,94 | | | 0,0 | 61,9 | 0,0 | 0,0 |
| PES 1 | | | 35,39 | | 0,0 | 0,0 | 35,4 | 0,0 |
| PES 2 | | | | 95,29 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 95,3 |
| TM 1 | | | | | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 |
| TM 2 | | | | | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Kat. | | | | | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| H 1 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| H 2 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |

Tabelle 4: Bindemittelinfluss II

| Rohstoff | Anteile [g] | | | |
|----------|-------------|------------|------------|------------|
| | V 4.3.2.9 | V 4.3.2.10 | V 4.3.2.11 | V 4.3.2.12 |
| PAC 1 | 73,97 | 0,0 | 73,97 | 0,0 |
| PAC 2 | 0,0 | 30,70 | 11,60 | 0,0 |
| PES 1 | 0,0 | 4,75 | 0,0 | 4,75 |
| PES 2 | 11,60 | 0,0 | 0,0 | 30,75 |
| TM 1 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 |
| TM 2 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Kat. | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| H 1 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| H 2 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |

Tabelle 5 zeigt die Rezepte zur Untersuchung der Härter

Tabelle 5: Härtereinfluss

| Rohstoff | Anteile [g] | | | | | | | |
|----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | V 4.3.2.13 | V 4.3.2.14 | V 4.3.2.15 | V 4.3.2.16 | V 4.3.2.17 | V 4.3.2.18 | V 4.3.2.19 | V 4.3.2.20 |
| PAC 1 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 74,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| PAC 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 29,5 | 29,5 | 29,5 |
| PES 1 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| PES 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| TM 1 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| TM 2 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| TM 3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| Kat. | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| H 1 | 11,7 | 0,0 | 13,6 | 19,5 | 25,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| H 2 | 0,0 | 5,5 | 2,7 | 3,9 | 5,1 | 4,4 | 6,3 | 8,2 |

Tabelle 6 zeigt die Rezepte zur Untersuchung des Katalysators.

Tabelle 6: Katalysatoreinfluss

| Rohstoff | Anteile [g] | | |
|-----------|-------------|-----------|-----------|
| | V 4.3.4.1 | V 4.3.4.2 | V 4.3.4.3 |
| PAC 1 | 74,0 | 0,0 | 0,0 |
| PAC 2 | 0,0 | 29,5 | 29,5 |
| PES 1 | 4,7 | 0,0 | 0,0 |
| PES 2 | 0,0 | 0,7 | 0,7 |
| TM 1 | 4,6 | 4,5 | 4,5 |
| TM 2 | 1,8 | 0,0 | 0,0 |
| TM 3 | 0,0 | 4,5 | 4,5 |
| Kat. | 0,0 | 1,4 | 0,0 |
| Amin-Kat. | 0,0 | 0,0 | 1,4 |
| H 1 | 8,2 | 0,0 | 0,0 |
| H 2 | 1,6 | 10,7 | 10,7 |

4.4 Untersuchungen mittels Time-of-Flight-Secondary-Ion-Spectrometry (ToF SIMS)

Die Untersuchung des Einflusses der oberflächenaktiven Komponenten erfolgte mittels Time-of-Flight-Secondary-Ion-Spectrometry (ToF SIMS). Von den flüssigen Proben wurden wenige Mikroliter auf saubere Aluminiumfolie aufgebracht, im Hochvakuum bei Raumtemperatur von flüchtigen Bestandteilen befreit und gemessen. Bei den festen Proben wurde mit dem Skalpell

ein Teilstück von ca. (3x2) cm ausgeschnitten und untersucht. Es wurden von sämtlichen Proben Spektren der positiven und negativen Sekundärionen von je zwei unabhängig gewählten Positionen aufgenommen, verglichen und ausgewertet.

Die nachfolgende Tabelle 7 zeigt die untersuchte Versuchsmatrix.

Tabelle 7: ToF SIMS: Versuchsmatrix

| | Als Rohstoff | Grenzschicht 1 | Grenzschicht 2 |
|----------------------|--------------|---|---|
| Schaumstabilisator | Flüssigprobe | | |
| Externes Trennmittel | Flüssigprobe | | |
| Internes Trennmittel | Flüssigprobe | | |
| C1 | | Auf Aluminiumblech: Raumtemperatur; 140 °C; 50 µm; 200 µm | Auf Aluminiumblech: Raumtemperatur; 140 °C; 50 µm; 200 µm |
| | | Auf Schaum | |
| C2 | | Auf Aluminiumblech | Auf Aluminiumblech |
| | | Auf Schaum | Auf Schaum |

4.5 Analytische Untersuchung der Blasen zwischen Lack und Schaum

Für die Analyse der Zusammensetzung der Gasblasen zwischen dem Lack C2 und Schaum wurde eine Gaschromatographie (GC) durchgeführt. Die Probennahme erfolgte mittels Spritze. Diese wurde durch die Alufolie und den Lackfilm gestochen und anschließend das Gas eingesaugt. Durch ein anschließendes Ablösen der Folie und des Lackes wurde der korrekte Sitz der Nadel kontrolliert (siehe 10.3).

Es wurden 10 µl Gasgemisch in die GC-Säule des Typs Rxi-1ms (ID: 0,25 mm/0,5 µm/Length 30 m) der Firma Restek Corporation injiziert. Als mobile Phase wurde Helium mit einem Volumenstrom von 1 ml/min verwendet. Während der Messung wurde für 2 min eine Temperatur von 40 °C gehalten, dann 20 °C/min aufgeheizt und anschließend für 2 min eine Temperatur von 250 °C gehalten. Als Analytik-System wurde Shimadzu GC2020/GC-MSQP2020NX eingesetzt.

4.6 Untersuchung des Trocknungsverhaltens und der Reaktionskinetik

Die Bestimmung der Abdunstkinetik von C1 und C2 erfolgte gravimetrisch. Zunächst wurden Aluminiumbleche mit einer Größe von ca. (10x20) cm gewogen und im Laborofen auf ca. 60 °C vorgeheizt. Anschließend wurden jeweils 3 Bleche mit den Lacken C1 und C2 beschichtet und

in den 55 °C warmen Ofen zurückgelegt. Es wurden Messungen der Masse der Bleche direkt nach der Applikation, nach weiteren 3 min, 15 min und 25 min durchgeführt.

Das Trocknungsverhalten von C1 und C2 wurde zusätzlich rheologisch untersucht. Diese Trocknungsversuche sind in einem Rheometer des Types MCR501 der Firma Anton Paar durchgeführt worden. Als Messgeometrie kam eine Ringgeometrie zum Einsatz, die nur auf der Oberfläche aufsetzt und so auch nur dort eine Trocknung detektiert. Vorgegeben wurde eine konstante Oszillation von 1 Hz. Das Aufheizen erfolgte mit einer Heizrate von 10 °C/min. Sobald die Zieltemperatur von 55 °C oder 90 °C erreicht wurde, wurde diese isotherm bis zu einer Gesamtversuchsdauer von 30 min gehalten.

Für die Bestimmung des Vernetzungsbeginns, der sogenannten Onset-Temperatur wurde die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) genutzt. Dazu wurde ein Glasfasernetz in das Messgerät eingespannt. Auf dieses Glasfasernetz wurde die zu untersuchende Lackprobe aufgetragen. Anschließend wurde die Temperatur kontinuierlich um jeweils 2 °C/min von 25 °C bis 200 °C erhöht, während die Speicher- und Verlustmoduln ermittelt werden. Die eingestellte Frequenz betrug 1 Hz bei einer Amplitude von 0,01 mm.

Mit Hilfe der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) wurden die Glasübergangstemperaturen bestimmt. Zu diesem Zweck wurde ein DSC-Gerät des Typs Q2000 von der Firma TA Instruments eingesetzt. Es wurden jeweils Proben von ca. 5 mg vermessen. Die Messbedingungen waren dabei die folgenden:

- Temperatur: (-) 90 °C bis maximal 100 °C gewählt.
- Modulation: 1 °C, 60 s, 3 °C / min
- Spülgas: Stickstoff 5.0 mit 50 ml /min

4.7 Untersuchung der Grenzschichtzusammensetzung

Zur Analyse der Grenzschichtzusammensetzung wurden Infrarot-Spektroskopien durchgeführt. Es wurde die ATR-IR-Spektroskopie (ATR = Attenuated Total Reflection), also die abgeschwächte Totalreflexions-IR-Spektroskopie verwendet. Als Kristall kam ein Germaniumkristall zum Einsatz.

Tabelle 8 zeigt die durchgeführten Messungen.

Tabelle 8: IR-Messungen der Grenzschichten

| Probe | Grenzschicht 1 | Grenzschicht 2 |
|--------------------------------|---|--|
| C1 auf Standard-schaum | C1, Poly-THF, PU-Schaum | |
| C1 auf Schaum mit extra Wasser | C1, Poly-THF, PU-Schaum | PU- Schaum, wenig C1 |
| C2 auf Standard-schaum | C2, kein Poly-THF | PU- Schaum, T-HDI, wenig C2 mit angereicherterem Härter |
| C2 auf Schaum mit extra Wasser | C2, weniger Härter als „C2 auf PU“, kein Poly-THF | PU- Schaum, mehr C2 mit stark angereicherterem Härter |
| C2 + Kat. auf Standardschaum | C2, kein Poly-THF | Wie „C2 auf PU“, aber weniger T-HDI, MDI, reduzierter Anteil an Poly-THF |

4.8 Untersuchung der Kompatibilität von Lack und Schaum

Für die Mischbarkeitsversuche wurde zunächst die Polyolkomponente im Laborofen bei 40 °C für mehrere Stunden (über Nacht) vollständig aufgeschmolzen. Sobald das komplette Polyol flüssig geworden ist, wurden die zu untersuchenden Proben mit einer Paste („Tagesleuchttrot“ gemischt. Anschließend wurden sie im gleichen Verhältnis mit der Polyolkomponente vermischt. Zum Rühren wurde ein Laborrührer mit Propelleraggregat genutzt. Es wurden jeweils 10 min gerührt. Die Beurteilung der Mischbarkeit erfolgte direkt nach dem Rühren und nach einer Ruhephase von mindestens 4 Stunden.

Folgende Versuche wurden durchgeführt (siehe Tabelle 9 bis Tabelle 11).

Tabelle 9: Mischbarkeiten C2

| Rohstoff | Anteile in % | | | | | | | | |
|--------------|--------------|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | C1 | C2 | V 4.8.2.1 | V 4.8.2.2 | V 4.8.2.3 | V 4.8.2.4 | V 4.8.2.5 | V 4.8.2.6 | V 4.8.2.7 |
| Stammlack C1 | 45 | | | | | | | | |
| Stammlack C2 | | 45 | | | | | | | |
| PAc 2 | | | 45 | | | | 43,91 | 38,15 | 33,74 |
| PES 2 | | | | 45 | | | 1,09 | 0,95 | 0,84 |
| TM 1 | | | | | 45 | | | 5,9 | 5,21 |
| TM 3 | | | | | | 45 | | | 5,21 |
| Polyol | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

Tabelle 10: Mischbarkeiten C1

| Rohstoff | Anteile in % | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | V 4.8.2.8 | V 4.8.2.9 | V 4.8.2.10 | V 4.8.2.11 | V 4.8.2.12 | V 4.8.2.13 |
| PAc 1 | 45 | | | 42,28 | 39,97 | 39,11 |
| PES 1 | | 45 | | 2,72 | 2,57 | 2,51 |
| TM 1 | | | | | 2,46 | 2,41 |
| TM 2 | | | 45 | | | 0,97 |
| Polyol | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

Tabelle 11: Mischbarkeiten Kreuzversuche

| Rohstoff | Anteile in % | | |
|-----------|--------------|------------|------------|
| | V 4.8.2.14 | V 4.8.2.15 | V 4.8.2.16 |
| PAc 1 | 37,06 | | 37,97 |
| PAc 2 | | 34,02 | |
| PES 1 | | 0,58 | 2,41 |
| PES 2 | 0,6 | | |
| TM 1 | 3,67 | 5,2 | 2,31 |
| TM 2 | 3,67 | 5,2 | 2,31 |
| Polyol | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 |

5. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Untersuchung von Haftungsmechanismen von komplexen Mehrkomponentensystemen mit verschiedenen Variablen muss zunächst ein geeignetes Testsystem definieren werden, damit sich die Ergebnisse später auch für andere Bereiche nutzen lassen. Zu untersuchende Faktoren sind dabei die Oberflächenenergie, die genutzten Rohstoffe, sowie die vorliegenden Reaktivitäten und Kompatibilitäten.

Als Startpunkt dienen die unterschiedlichen Haftungsergebnisse der Lacksysteme C1 und C2. C1 basiert hauptsächlich auf styrolhaltigem Poly(meth)acrylatin Kombination mit einem Polyester auf Basis von Isophthalsäure. Es wurde mit einem trimerisierten Hexamethylendiisocyanat vernetzt, welches bereits teilweise mit 6-Hydroxicaprinsäure umgesetzt ist. C2 wiederum besteht aus einem Poly(meth)acrylat, das mit einem trimerisierten Hexamethylendiisocyanat und geringen Anteilen eines Polyethers vernetzt wird.

Im In-Mold-Coating-Verfahren zeigte C1 eine hervorragende Haftung zu einem polyetherbasierten Schuhschaumsystem. Bei Verwendung von C2 wiederum zeigten sich großflächige Ablösungen der Lackschicht vom Schaum. Abbildung 5-1 veranschaulicht die Ergebnisse, indem sie Prüfkörper von C1 und C2 auf dem Schaum zeigt.



Abbildung 5-1: Vergleich der Haftung von C1 und C2 auf einem polyetherbasierten Schuhschaum

Aufgrund der grundsätzlichen chemischen Ähnlichkeit der Lacke waren diese deutlichen Haftungsunterschiede nicht zu erwarten. Für eine systematische Untersuchung dieses Phänomens muss wegen der hohen Komplexität des Mehrkomponentensystems im ersten Schritt die Anzahl der Variablen reduziert werden. Daher wurde zunächst ein geeignetes Testschaumsystem definiert.

Bei der Wahl des Schaumsystems wurden verschiedene Aspekte betrachtet. Zum einen sollte es eine Schaumformulierung sein, die auch über längere Versuchsreihen hinweg stabil bleibt

und die gleichen Eigenschaften zeigt. Auch eine gute Verfügbarkeit der Rohstoffe sollte gegeben sein. Zum anderen sollte es ein System sein, das einer realen industriellen Anwendung möglichst nah kommt. Aus diesem Grund wurde ein Integralweichschaum gewählt, der bereits erfolgreich in der Schuhindustrie eingesetzt wird. Auf diese Weise können die Erkenntnisse dieser Arbeit für spätere Entwicklungen von Lacksystemen für die Schuhindustrie genutzt werden.

Des Weiteren musste ein geeigneter Versuchsaufbau gefunden werden, der den realen Prozess möglichst gut widerspiegelt. Aus diesem Grund wurde zunächst der Schaumherstellungsprozess betrachtet. Dabei wurde die Herstellung von Schaum im Labor mit der Herstellung auf einer Technikumsanlage verglichen. Für die Herstellung des sogenannten Laborschaumes wird auf eine definierte Menge der Isocyanatkomponente die entsprechende Menge Polyolkomponente eingewogen. Die Mischung wird anschließend direkt mit hoher Drehzahl unter Verwendung eines Propellerrührers gerührt und dann in die Form gegossen. Die Herstellung dieser Prüfkörper zeigte keine ausreichende Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Haftungsergebnisse. Insbesondere bei der Verwendung des Lackes C1 wurden sowohl haftende als auch nicht haftende Prüfkörper hergestellt. Ursächlich hierfür ist die deutlich geringere Mischungsenergie, die ein Laborrührer im Vergleich zu einer Produktionsanlage in das System einbringt. Darüber hinaus führt die manuelle Schaumherstellung zu kleineren zeitlichen Abweichungen zwischen den Prozessschritten, sodass eine gleichbleibende Mischungsqualität nicht sichergestellt werden kann. Deswegen wurde im für die Herstellung sämtlicher Prüfkörper die sogenannte F20-Anlage aus dem Technikum der BASF Polyurethanes GmbH in Lemförde genutzt. Sie zeigt vergleichbare Mischenergien zu den Prozessen in der Industrie. Die Mischung der beiden Schaumkomponenten erfolgt bei jedem Prüfkörper direkt vor der Befüllung der Form in immer gleicher Qualität. Eine Reproduzierbarkeit ist damit gewährleistet.

Als Prüfform wurde eine Plattenform von (200 x 200 x 10) mm gewählt. Diese bietet im Gegensatz zur Nutzung von Sohlen als Prüfkörper die Möglichkeit, verhältnismäßig große Flächen auf ihre Haftung zu untersuchen. Des Weiteren lassen sich andere Tests (z.B. Flexibilitätstests, Abrasionstests usw.) oder Messungen (z.B. Oberflächenenergie, Oberflächenzusammensetzung usw.) damit einfacher durchführen.

5.1 Definition der Grenzschichten

In Rahmen dieser Arbeit wird von unterschiedlichen Grenzschichten gesprochen. Zum besseren Verständnis wurde dafür eine eigene Nomenklatur entwickelt. Die Grenzschicht zwischen In-Mold-Coating und Form wird Grenzschicht 1 (GS1) genannt, die Grenzschicht zwischen In-

Mold-Coating und Schaum heißt Grenzschicht 2 (GS2) und die Grenzschicht zwischen Schaum und Trennmittel ist die Grenzschicht 3 (GS3). Abbildung 5-2 veranschaulicht den Aufbau und die Definitionen.

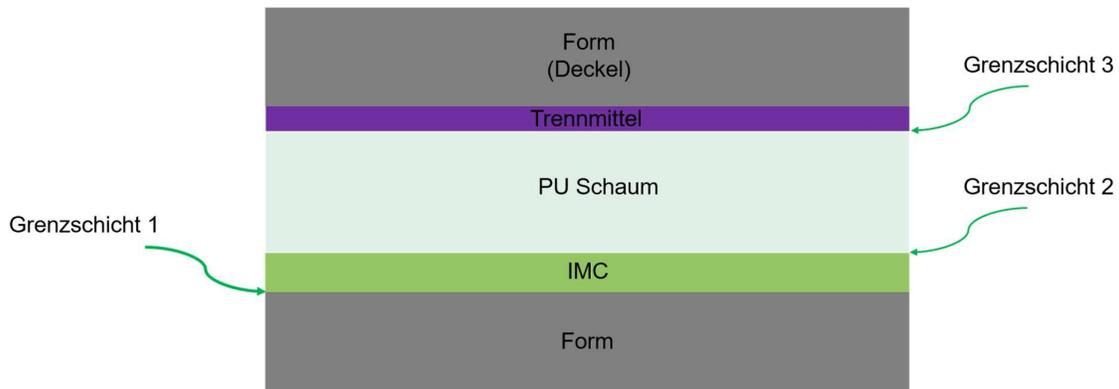


Abbildung 5-2: Definition der Grenzschichten

5.2 Einfluss der Oberflächenenergie

Damit ein Lack auf einem Substrat haften kann, muss grundsätzlich eine Benetzung gegeben sein. Benetzung erfolgt, sobald der Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer Oberfläche gegen null geht. Dies ist möglich, wenn sich insbesondere der polare Anteil der Oberflächenenergie, aber auch die Gesamtoberflächenenergie des Lackes und des Substrates ähneln (siehe 2.4.1).

Diese Theorie soll am Beispiel der hier betrachteten Lacksysteme untersucht werden. Die Lacke zeigen sehr unterschiedliche Haftungseigenschaften: C1 haftet im Gegensatz zu C2 auf dem Schaum. Das lässt vermuten, dass sehr unterschiedliche Oberflächenenergien der Systeme vorliegen, die zu einer Haftung oder einem Haftungsversagen führen. Es wird erwartet, dass C1 eine ähnliche Oberflächenenergie aufweist wie der Schaum, während die Oberflächenenergie von C2 davon deutlich abweicht.

Im Falle eines In-Mold-Coatings (IMC) benetzt nicht der Lack das Substrat, sondern das Substrat in Form eines Schaumgemisches den Lack. Da die Form aufgrund der hohen Reaktivität des Schaumsystems direkt nach dem Befüllen geschlossen werden muss, ist eine visuelle Auswertung der Benetzung schwierig. Aus diesem Grund sind Messungen der Oberflächenenergien durchgeführt worden. Es wurden beide Lacksysteme und der Schaum betrachtet. Nachfolgende Tabelle 12 fasst die Ergebnisse der Messung der Oberflächenenergie der Flüssigproben zusammen. Es erfolgte eine Doppelbestimmung.

Tabelle 12: Messung der Oberflächenenergie

| Probe | $\gamma \pm 0,2$ | $\gamma \pm 0,2$ |
|------------------|------------------|------------------|
| | mN/m | mN/m |
| C1 | 22,5 | 23,6 |
| C2 | 29,2 | 26,8 |
| Polyolkomponente | 23,8 | 23,7 |
| NCO-Komponente | 36,0 | 35,9 |

Die Ergebnisse der Messungen zeigen für C2 eine leicht höhere Oberflächenenergie als bei C1. Die Oberflächenenergien der Polyolkomponente und des Lackes C1 ähneln sich. Die Isocyanatkomponente weist wiederum eine deutlich höhere Oberflächenenergie auf. Eine Messung der Flüssigkeitsprobe des kompletten Schaumgemisches ist aufgrund der sehr schnell ablaufenden Reaktion, die mit einer starken Volumenvergrößerung einhergeht, nicht möglich gewesen. Wahrscheinlich hätte die Mischung durch die zusätzliche Isocyanatkomponente eine höhere Oberflächenenergie als die einzelne Polyolkomponente. Diese könnte unter Umständen dem Wert von C2 ähneln, was auf eine bessere Haftung von C2 auf dem Schaum hindeuten würde. Um diese Annahme genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich die Oberflächenenergien der ausgehärteten Systeme gemessen. Auf diese Weise war es möglich, zumindest näherungsweise die Oberflächenenergie der kompletten Schaummischung zu bestimmen. Dabei darf allerdings der Herstellungsprozess der Schaumplatte nicht außer Acht gelassen werden. In diesem Fall wurde eine Trennfolie zur Entformung des Prüfkörpers verwendet. Reste dieser Folie können an der Oberfläche der Schaumplatte verbleiben. Da die Trennwirkung der Folie auf einer sehr niedrigen Oberflächenenergie beruht, kann es also zu einer Reduzierung der Messwerte auf der Schaumoberfläche kommen. Die Ergebnisse dürfen also nicht absolut betrachtet und müssen mit Vorsicht behandelt werden. Die nachfolgende Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 13: Messung der Oberflächenenergie

| Probe | Oberflächenenergie Messung 1 | | | Oberflächenenergie Messung 2 | | |
|--------------|------------------------------|----------------|--------|------------------------------|----------------|--------|
| | mN/m | | | mN/m | | |
| | Disperser Anteil | Polarer Anteil | Gesamt | Disperser Anteil | Polarer Anteil | Gesamt |
| C1 | 23,3 | 3,4 | 26,7 | 31,3 | 3,9 | 35,2 |
| C2 | 19,8 | 0,4 | 20,1 | 29,5 | 6,1 | 35,6 |
| Schaumplatte | 28,7 | 1,9 | 30,5 | - | - | - |

Auf den ersten Blick zeigt die Schaumplatte eine etwas höhere Oberflächenenergie als die einzelne Polyolkomponente. Diese Ergebnisse stammen allerdings von unterschiedlichen Messmethoden und sind daher nur bedingt vergleichbar.

Auffällig ist die Umkehrung der Energielevel bei der Messung von C1 und C2. Die Messung der Flüssigkeitsproben ergab anders als hier eine geringfügig höhere Oberflächenenergie von C1 als C2. Aufgrund der bei C2 festgestellten hohen Standardabweichung von 1,6 mN/m bis 2,9 mN/m wurden sechs weitere Messungen eines weiteren Prüfkörpers von C1 und C2 durchgeführt. Diese führten zu völlig anderen Ergebnissen. Die Gesamtoberflächenenergie der beiden Lacke ist nahezu gleich, allerdings mit ca. 10 mN/m wesentlich höher. Des Weiteren unterscheiden sich die polaren Anteile der Proben. Bei der ersten Messung weist C1 einen höheren polaren Anteil der Oberflächenenergie auf. Bei der Wiederholung ist der polare Anteil von C2 höher als von C1.

Diese Schwankungen und die hohen Standardabweichungen machen eine Interpretation der Ergebnisse schwierig. Die Diffusion der in der Rezeptur enthaltenen Trennmittel führt auch im ausgehärteten System zu einer unterschiedlich ausgeprägten Anreicherung an die Oberfläche. Diese Instationarität erzeugt die beschriebenen Unregelmäßigkeiten.

Des Weiteren entspricht die Bestimmung der Oberflächenenergie der flüssigen Lacke als auch der vernetzten Feststoffproben nicht dem real vorliegenden System. Dabei handelt es sich um getrocknete, unvollständig vernetzte Lackfilme in einer Mold. Eine Bestimmung der Oberflächenenergie ist hier nicht reproduzierbar, da die Testflüssigkeiten in den noch nicht vollständig vernetzten Lack eindringen und nicht auf der Oberfläche verbleiben. Eine Bestimmung des Kontaktwinkels war daher nicht möglich.

Aus keiner der Messungen konnte ein signifikanter Zusammenhang zur Haftung hergestellt werden. Die genutzten Methoden waren für die Testsysteme ungeeignet und haben somit keine Relevanz für die Klärung der Haftungsvorgänge. Zur Klärung des Einflusses der Diffusionsvorgänge der enthaltenen Trennmittel, ist eine Untersuchung dieser Stofftransportvorgänge notwendig.

5.3 Einfluss der oberflächenaktiven Komponenten

Niederenergetische Substanzen reichern sich in Richtung der Grenzschicht mit der geringeren Oberflächenenergie an. Das führt zu deren Anreicherung an dieser Grenzschicht. Es ist somit zu erwarten, dass die hier verwendeten Trennmittel in Form von Siloxanen, Fettsäureestern

und Fettalkoholen sich an der Grenzschicht 2 anlagern und so zu einem Haftungsversagen führen. Um zu untersuchen, ob sich die Migrationsvorgänge der Trennmittel in den Lacksystemen C1 und C2 unterscheiden, wurde eine Methode gewählt, die Aufschluss über die Zusammensetzung der Beschichtungen direkt an der Oberfläche gibt: die Flugzeitsekundärenspektrometrie. Durch Kombination dieser Methode mit verfahrenstechnischen Experimenten zur Thermodynamik soll am Beispiel der hier betrachteten Systeme die tatsächliche Relevanz der Oberflächenenergie im Hinblick auf Haftung festgestellt werden.

5.3.1 Vergleich der Diffusionsvorgänge bei C1 und C2

Zunächst wurde geprüft, ob sich die Silikone, die sich in Form eines Stabilisators auch im Schaum befinden, spektroskopisch von den Silikonen in den Lacksystemen und vom externen Trennmittel unterscheiden lassen. Beim Schaumstabilisator handelt es sich um ein Silikonöl auf Basis von Polydimethylsiloxan mit Trimethylsilylendgruppen, das mit Polyethylenglykol modifiziert ist. Das interne Trennmittel besteht aus einer Mischung aus ethermodifizierten Polydimethylsiloxanen, deren Ethermodifikation direkt durch Anbindung von Hydroxylgruppen an das Siloxangerüst erfolgte und ethoxylierten Fettalkoholen und Fettsäuren. Das externe Trennmittel ist ein Polydimethylsiloxan mit Trimethylsilylendgruppen.

Zu diesem Zweck wurden Spektren der Flüssigproben vom Schaumstabilisator, vom internen Trennmittel und vom externen Trennmittel aufgenommen. Abbildung 5-3 veranschaulicht die Signalstärke über der jeweiligen molaren Masse.

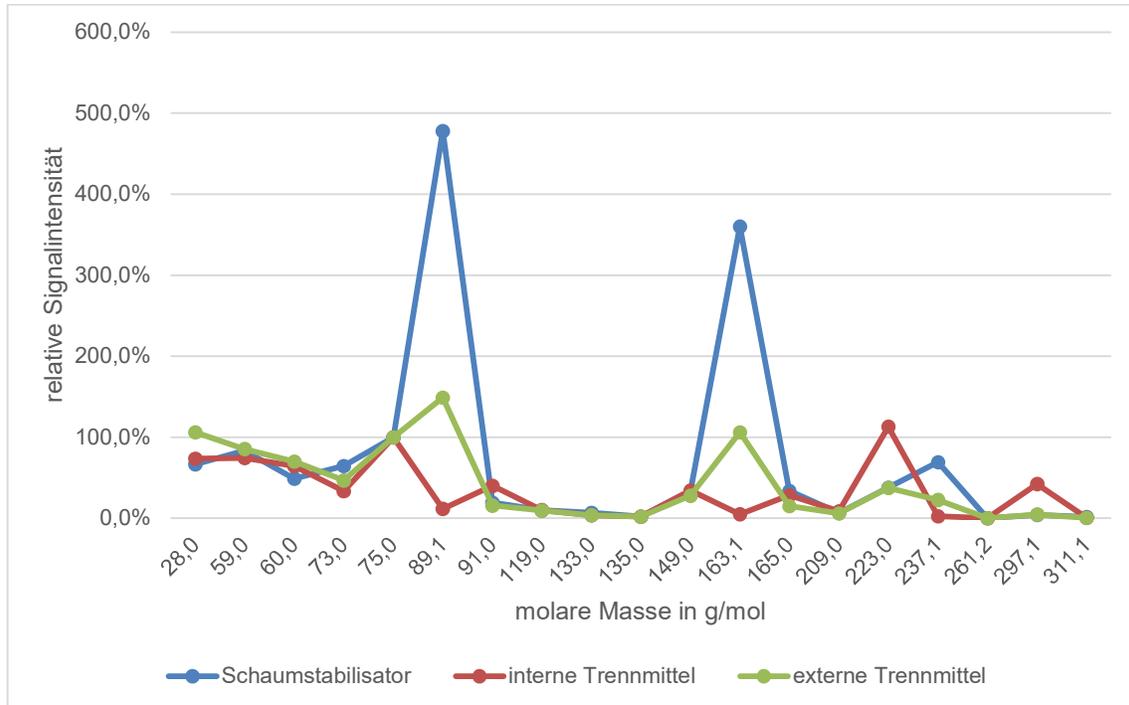


Abbildung 5-3: Silikonmuster Stabilisator und Trennmittel

Das Signal bei einer Molmasse von 28,0 g/mol = 100% diene als interne Referenz, zu der die restlichen Signale ins Verhältnis gesetzt wurden. Besonders auffällig sind die großen Unterschiede der Signale bei den molaren Massen 89,1 g/mol; 163,1 g/mol und 237,1 g/mol zwischen Schaumstabilisator und externem Trennmittel. Sie resultieren vermutlich aus unterschiedlichen Kettenlängen der beiden Produkte bei ansonsten ähnlicher Grundstruktur. Das Signalmuster des internen Trennmittelpakets weicht davon deutlich ab. Dies wird insbesondere bei den Signalen der molaren Masse 89,1 g/mol; 163,1 g/mol; 223,0 g/mol und 297,1 g/mol sichtbar. Ursächlich dafür könnte eine stark von den beiden anderen Produkten abweichende Kettenstruktur oder das Vorhandensein anderer Endgruppen sein.

Die drei Substanzen lassen sich mittels ToF SIMS gut unterscheiden. Damit ist eine generelle Eignung dieser Methode gegeben.

Des Weiteren galt es zu klären, ob die Lacke C1 und C2 ebenfalls spektroskopisch unterschieden werden können. Zu diesem Zweck wurden zwei Aluminiumbleche jeweils mit C1 oder C2 beschichtet und deren Oberflächen (Grenzschicht 2 ohne Schaum) analysiert. Die ermittelten Silikonmuster wurden in Abbildung 5-4 übereinandergelegt und verglichen. Messung A ist die Analyse an einem Punkt. Messung B ist die Messung desselben Prüfkörpers an einer anderen Stelle.

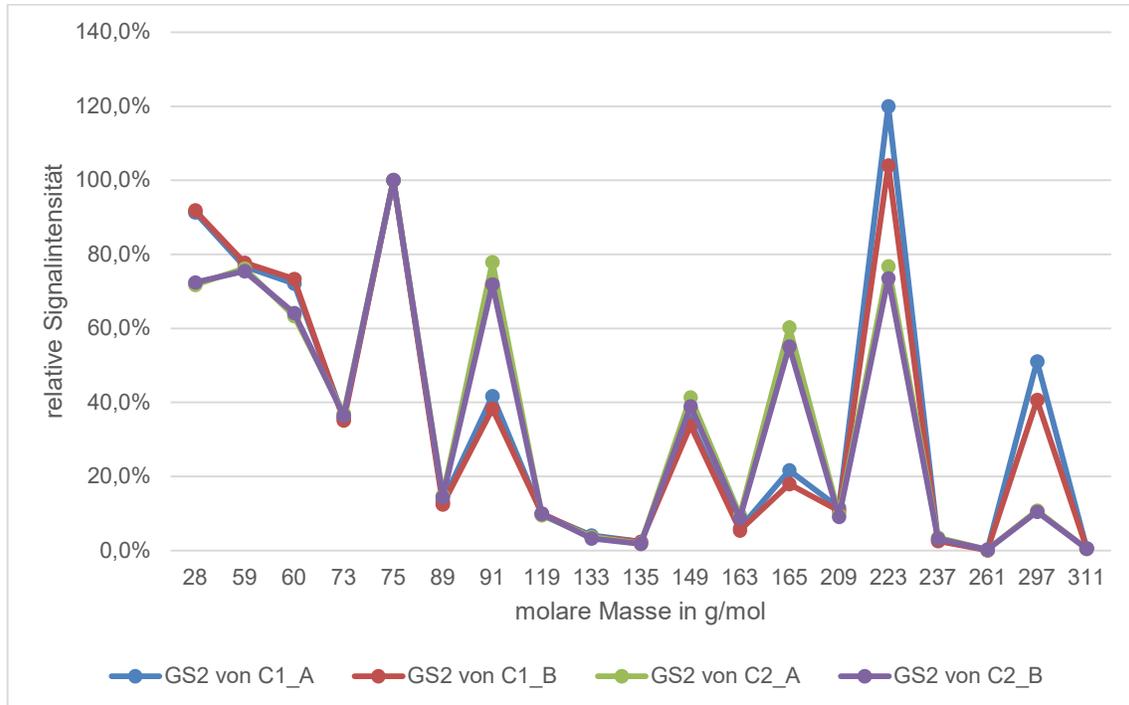


Abbildung 5-4: Silikonmuster der Grenzschicht 2 (ohne Schaum) von C1 und C2

Insbesondere in den Signalen der Molmasse 91,0 g/mol; 165,0 g/mol; 223,0 g/mol und 297,1 g/mol lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Lacksystemen erkennen. Damit ist die spektroskopische Unterscheidung der Systeme grundsätzlich möglich.

Vergleicht man nun am Beispiel von C1 die Oberflächenszusammensetzung des Lackes an der Grenzschicht 2 mit der Zusammensetzung des Trennmittelpakets, zeigt sich, dass hauptsächlich das Trennmittel an der Oberfläche zu finden ist (siehe Abbildung 5-5).

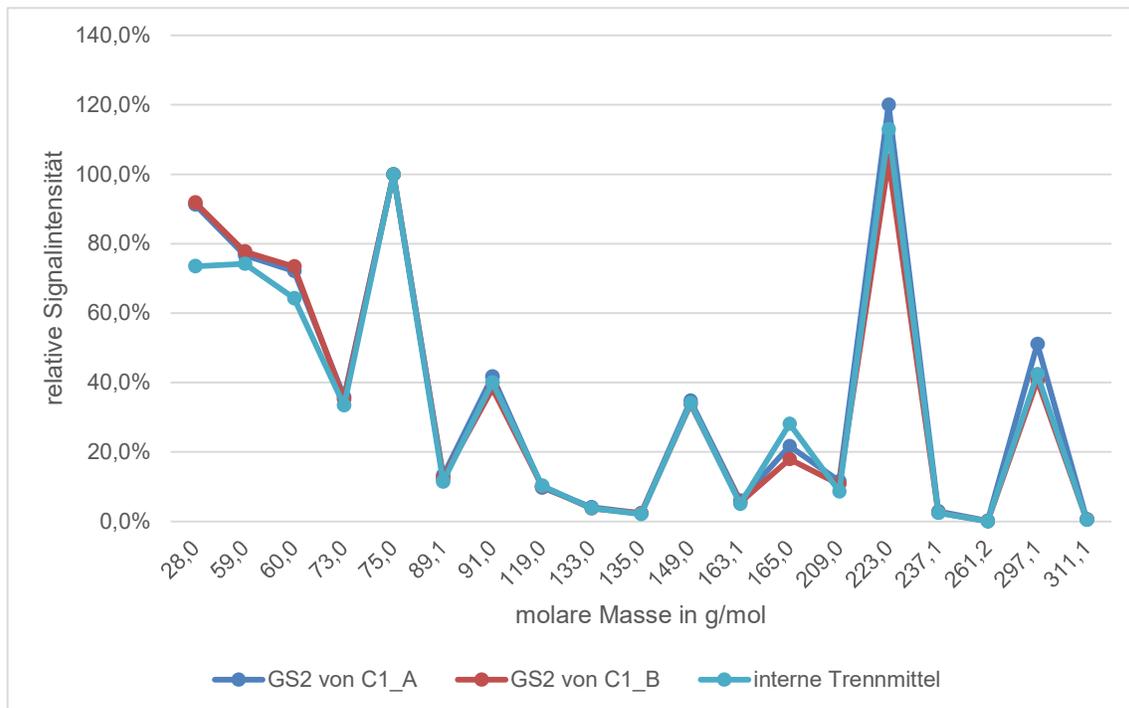


Abbildung 5-5: Silikonmuster der Grenzschicht 2 von C1 im Vergleich mit dem int. Trennmittel

Die Trennmittel diffundieren an die Oberfläche. Um diese These zu bestätigen, wurden zudem die Grenzschicht 1 (GS1) und Grenzschicht 2 (GS2) miteinander verglichen (siehe Abbildung 5-6). Die Zusammensetzung von C1 an der GS1 unterscheidet sich kaum von der Zusammensetzung an GS2. Tendenziell finden sich jedoch etwas mehr kurzketzige Silikone an der Oberfläche GS2.

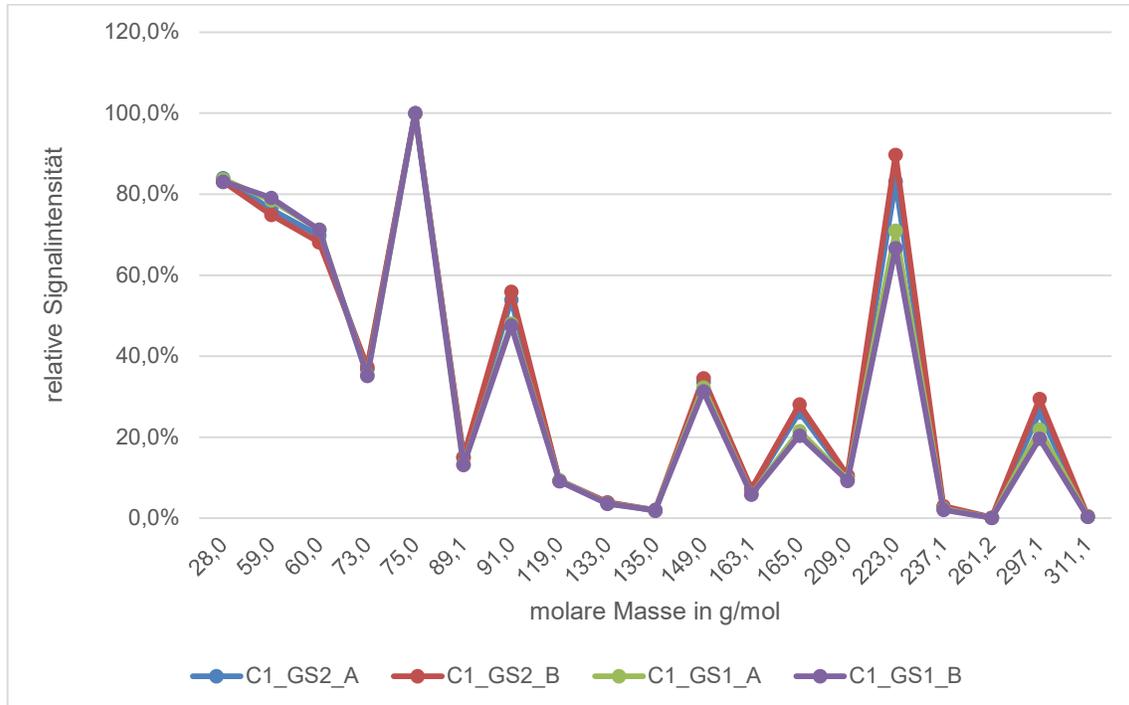


Abbildung 5-6: Silikonmuster von C1 auf Grenzschicht 1 und Grenzschicht 2

Beim Zielprozess handelt es sich jedoch nicht um die Lackierung von Metalltafeln, sondern um die In-Mold-Beschichtung von PU-Schaumplatten. Für eine prozessnähere Untersuchung wurden zusätzlich die Spektren der Lackoberflächen von C1 und C2 auf Schaum aufgenommen und analysiert (siehe Abbildung 5-7).

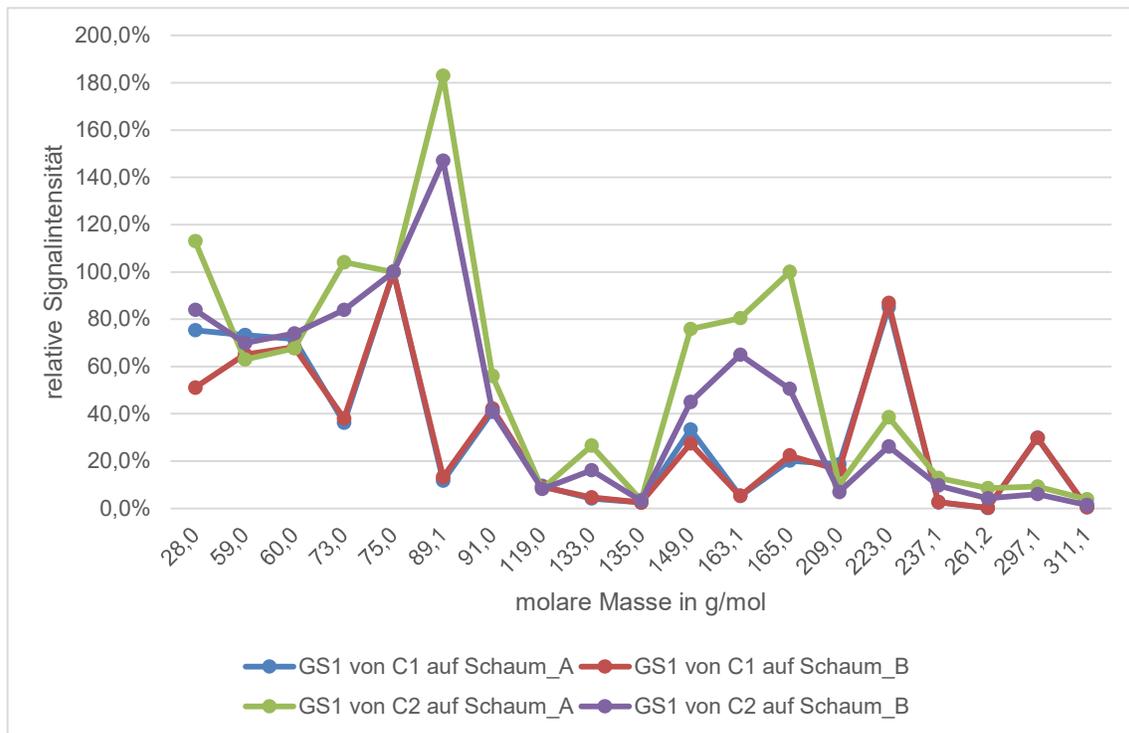


Abbildung 5-7: Silikonmuster der Grenzschicht 1 von C1 und C2 auf Schaum

Dabei zeigt sich bei C1 eine hohe Reproduzierbarkeit der Messwerte. Hingegen bei C2 sind deutliche Unterschiede zwischen den Einzelmessungen erkennbar, die auf Inhomogenitäten hindeuten.

Dieses Phänomen war nur bei der nichthaftenden Formulierung C2 zu beobachten. Um zu untersuchen, ob die unterschiedlichen Stofftransportvorgänge der vorliegenden oberflächenaktiven Substanzen einen Einfluss auf die Haftung haben, wurde in den folgenden Ansätzen versucht, verfahrenstechnisch die Diffusionsvorgänge innerhalb der Systeme zu beeinflussen.

5.3.2 Variation der Diffusionsparameter

Um die relevanten Versuchsparameter zu identifizieren, wurde näherungsweise eine Betrachtung des Ersten Fick'schen Gesetzes vorgenommen, welches quantitativ die Diffusionsvorgänge beschreibt. Da die beobachteten Vorgänge bereits hinreichend mit dem Ersten Gesetz beschrieben werden können, war eine Berücksichtigung des Zweiten und Dritten Fick'schen Gesetzes nicht erforderlich.

$$\dot{n}_{Diff} = -AD \frac{dc}{dx} \quad \text{Glg. 8}$$

Dabei ist \dot{n}_{Diff} der Stoffmengenstrom, der durch die Fläche A transportiert wird. Er ist proportional zum Diffusionskoeffizienten D und dem Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$. Der Diffusionskoeffizient wiederum beinhaltet die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse. Sie kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Glg. 9}$$

D_0 ist die sogenannte Diffusionskonstante. Sie ist temperaturunabhängig. Erst durch Einbeziehung des Exponentialterms, in dem die Aktivierungsenergie E in Relation zum Produkt aus der idealen Gaskonstante und der Temperatur (RT) gesetzt wird, ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. [94]–[97]

Die dargestellten Zusammenhänge nach Fick und Arrhenius zeigen, dass die Faktoren Fläche, Temperatur und Wegstrecke die Diffusionsvorgänge beeinflussen. Aus diesem Grund wurden ebenjene Parameter in Versuchen am Beispiel von C1 variiert.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die für die Diffusionsvorgänge relevante Fläche die Oberfläche der Flüssigkeit an der Grenzfläche zur Luft (GS2). Variiert wurde sie durch die Anwendung unterschiedlicher Auftragungsmethoden des Lackes auf einen Untergrund. Dabei wurde die Applikation mit einem Kastenraker mit der Sprühapplikation mit einer Lackierpistole verglichen. Da die Ablüftphase des Lackes in der geöffneten Form simuliert werden sollte, wurden Aluminiumtafeln beschichtet.

Die Auswertung der Positivspektren zeigte bei der gespritzten Probe intensivere Silikonsignale als bei der gerakelten. Das lässt sich über die Vergrößerung der Oberfläche A durch die Erzeugung von Tropfen beim Sprühen erklären. Dies wiederum bewirkt eine Zunahme des diffundierenden Stoffstroms \dot{n}_{Diff} (siehe $\dot{n}_{Diff} = -AD \frac{dc}{dx}$ Glg. 8).

Durch die Vergrößerung der Lackoberfläche während der Zerstäubung, nimmt die Diffusion der oberflächenaktiven Komponenten innerhalb der Tropfen in Richtung der Grenzschicht zur Luft zu. Außerdem kommt es zu einer stärkeren Verdunstung von Lösemitteln. Beides führt trotz anschließender Koaleszenz der Tropfen auf der Substratoberfläche zu einer Anreicherung der Silikone an die Grenzschichten.

Die beiden weiteren Faktoren, die laut Fick die Diffusionsvorgänge beschreiben, sind die Temperatur und die Wegstrecke. Für die Untersuchung der Temperatur wurde der Lack C1 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 140 °C getrocknet. Der Einfluss der Wegstrecke wurde durch die Variation der Nassschichtdicke (50 µm und 200 µm) betrachtet. Somit handelt es sich um

ein Versuchssystem, das aus vier Variablen besteht. Die Ergebnisse werden aus den beiden Blickwinkeln Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit ausgewertet.

Es wurden jeweils Doppelbestimmungen der Messungen auf der Grenzschicht 1 (GS1) und der Grenzschicht 2 (GS2) durchgeführt.

Abbildung 5-8 vergleicht die Silikonmuster von 140 °C und Raumtemperatur (RT) bei einer Nassschichtdicke von 50 µm. Zu diesem Zweck wurden die relativen Signalintensitäten über den Molmassen aufgetragen. Es zeigen sich nahezu keine Unterschiede zwischen der Zusammensetzung der Oberfläche von Grenzschicht 1 (GS1) und Grenzschicht 2 (GS2). Dies ist daran erkennbar, dass die rote auf der blauen Kurve liegt und die violette auf der grünen Kurve. Da die grüne und violette Kurve oberhalb der blauen und roten liegt, lässt sich festhalten, dass grundsätzlich bei Raumtemperatur mehr oberflächenaktive Substanzen an den jeweiligen Grenzschichten finden.

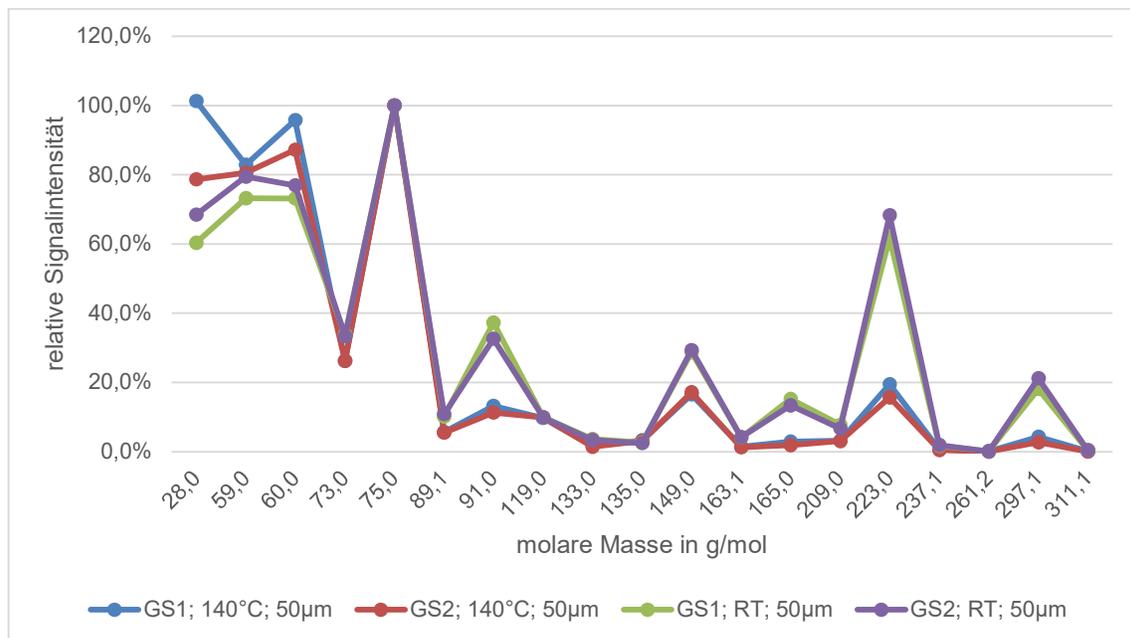


Abbildung 5-8: Silikonmuster bei 50 µm

Die gleiche Betrachtung wurde bei einer Nassschichtdicke von 200 µm durchgeführt. Abbildung 5-9 zeigt bei 140 °C sehr ähnliche Zusammenhänge. Die Unterschiede zwischen GS1 (blau) und GS2 (rot) sind relativ gering. Bei Raumtemperatur wiederum scheinen mehr oberflächenaktive Substanzen an die Grenzschicht 2 (violette Kurve) zu wandern. Hier wird ein größerer Gradient zwischen den Grenzschichten sichtbar.

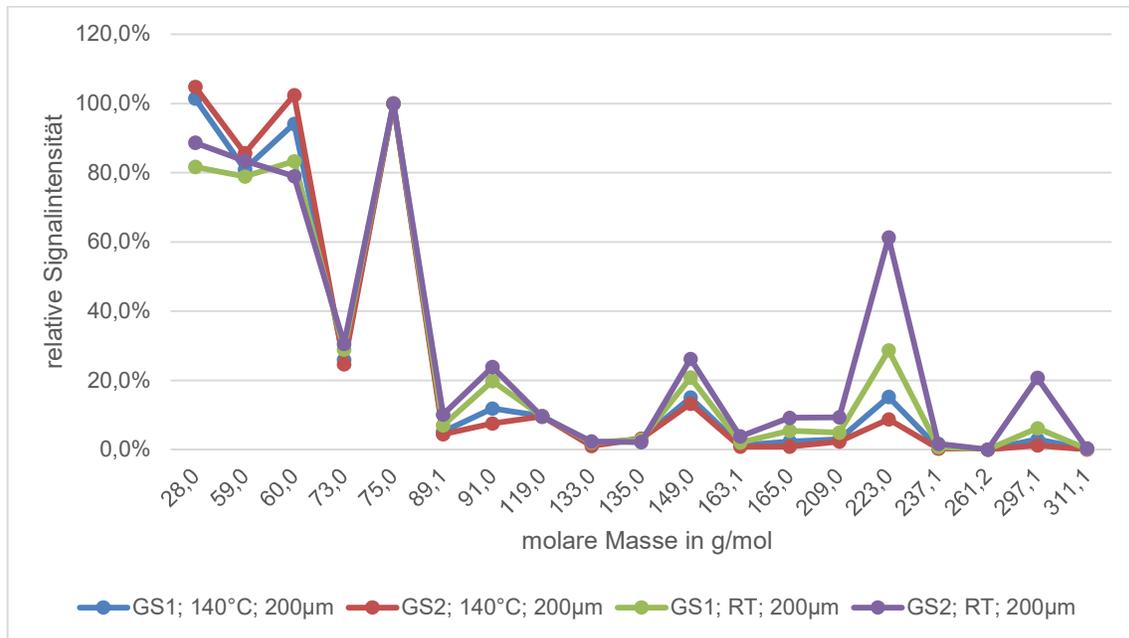


Abbildung 5-9: Silikonmuster bei 200 µm

Laut Fick führt die Erhöhung der Temperatur zu einer Zunahme der Diffusionsvorgänge. Der Unterschied zwischen der roten und blauen Kurve, also zwischen den Grenzschichten GS1 und GS2 bei 140°C, müsste also deutlicher auftreten als bei Raumtemperatur (grüne und violette Kurve). Allerdings zeigen die Spektren unabhängig von der Schichtdicke eine gegensätzliche Tendenz. Ursächlich hierfür ist vermutlich die Vernetzungsreaktion der Lacksysteme. Die hohe Temperatur von 140 °C führt zu einer schnelleren Vernetzung und damit eher geringeren Beweglichkeit der Substanzen.

Die Betrachtung der Wegstrecke erfolgte bei konstanter Temperatur (140 °C und Raumtemperatur), aber variiert Schichtdicke (50 bzw. von 200 µm Nassschichtdicke).

Abbildung 5-10 zeigt die Silikonmuster dieser Proben bei 140 °C. Die Zusammensetzungen an den jeweiligen Grenzschichten unterscheiden kaum. Die Kurven liegen deutlich übereinander.

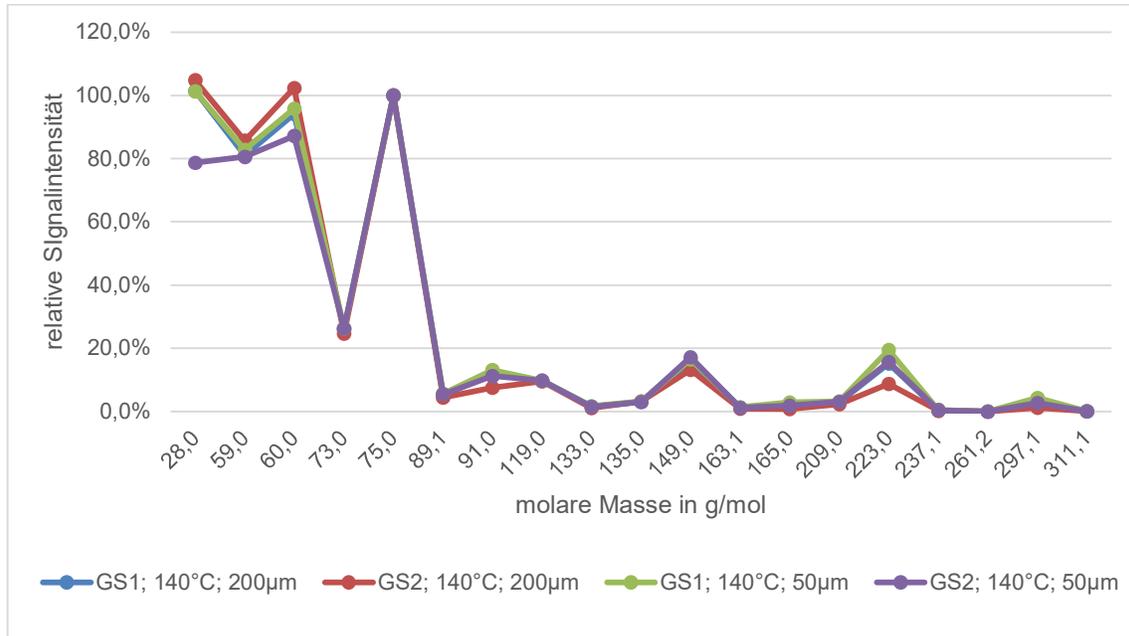


Abbildung 5-10: Silikonmuster bei 140 °C

Die Unterschiede zwischen den Grenzschichten sind bei einer Schichtdicke von 200 µm wesentlich größer sind als bei einer Schichtdicke von 50 µm (siehe Abbildung 5-11). Die rote Kurve weicht von der blauen Kurve zu höheren Signalintensitäten ab, während die grüne und violette Kurve nur geringe Unterschiede zeigen. Außerdem sind bei einer Schichtdicke von 50 µm mehr oberflächenaktive Substanzen an den jeweiligen Grenzschichten zu finden. Die grüne und violette Kurve liegt deutlich oberhalb der blauen und roten Kurve.

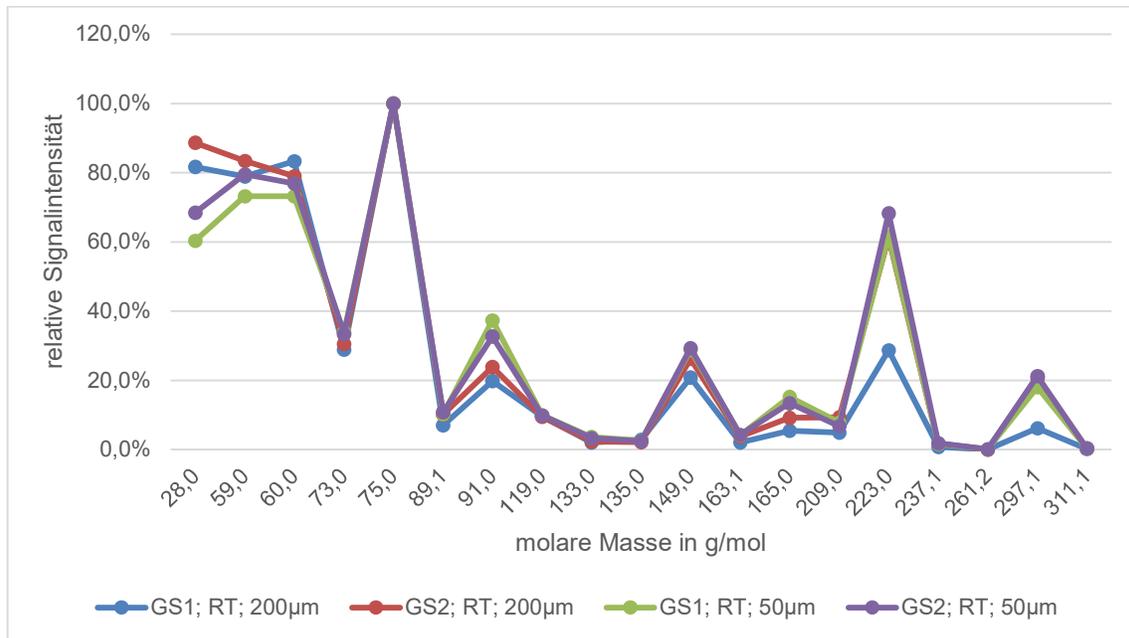


Abbildung 5-11: Silikonmuster bei RT

Eine Differenzierung der Ergebnisse bei 140 °C ist kaum möglich. Bei Raumtemperatur sind die Unterschiede zwischen den Zusammensetzungen der Grenzschichten bei einer Nassschichtdicke von 200 µm (blaue und rote Kurve) deutlich größer als bei einer Schichtdicke von 50 µm (grüne und violette Kurve). In Anlehnung an das Erste Fick'sche Gesetz würde die Vergrößerung der Wegstrecke zu geringeren Diffusionsströmen führen. In diesem Fall ist allerdings bei einer Nassschichtdicke von 200 µm viermal mehr Lösemittel vorliegend als bei 50 µm. Es muss also entsprechend mehr Lösemittel verdunsten und so kann die Diffusion länger stattfinden. Durch die zeitliche Ausdehnung des Diffusionsprozesses können tendenziell mehr oberflächenaktive Substanzen an die Grenzschicht 2 wandern (rote Kurve).

Zusätzlich zu diesen ToF SIMS-Untersuchungen wurden Haftungstests durchgeführt. Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob die festgestellten Unterschiede im Diffusionsverhalten zu unterschiedlichen Haftungsergebnissen führen. Es wurde erwartet, dass die Prüfkörper, die eine Zunahme der Silikone an der Grenzschicht GS2 zeigten, eine schlechtere Haftung aufweisen. Die Prüfung erfolgte mit Hilfe des Kreuzschnittes. Andere Haftprüfungen wie Gitterschnitt oder Peeltest waren entweder aufgrund des sehr weichen Substrates oder einer schlechten Reproduzierbarkeit nicht nutzbar. Die Prüfkörper zeigten jedoch keinerlei Unterschiede hinsichtlich ihrer Haftung.

ToF SIMS als Methode ist grundsätzlich in der Lage ist, die Diffusionsvorgänge durch Analyse der jeweiligen Grenzflächenzusammensetzung zu bestimmen. Allerdings ist die Methode sehr

sensibel. Aufgrund der hohen Konzentrationen an Trennmitteln lassen sich im gesamten System Silikone detektieren. Unterschiede in der Zusammensetzung fallen kaum auf, weil grundsätzlich immer Silikone in hoher Konzentration gefunden werden. Damit ist die Aussagekraft dieser Ergebnisse bzw. dieser Methode sehr begrenzt und lässt keine Rückschlüsse auf Haftungseigenschaften zu. Außerdem liegt der Verdacht nahe, dass die Systeme in Bezug auf Haftung gegenüber den Silikonen unempfindlich sind.

5.3.3 Einfluss der Silikone aus dem Schaumstabilisator

Für eine vollständige Betrachtung des Einflusses der oberflächenaktiven Komponenten müssen die Silikone, die im Schaum in Form von Stabilisatoren enthalten sind, ebenfalls untersucht werden. Dabei handelt es sich um ein Silikonöl auf Basis Polydimethylsiloxan mit Trimethylsilylendgruppen, modifiziert mit Polyethylenglykol.

Die Schaumrezeptur sieht einen Anteil von 0,15 Gewichts-% dieses Rohstoffes vor. In einer Konzentrationsreihe wurde zusätzlich Anteile von 0,0 %; 0,5 % und 1,0 % eingestellt. Dabei wurde der Rest der Rezeptur konstant gehalten. Das gleiche galt auch für das Mischungsverhältnis von Polyol- und Isocyanatkomponente. Dadurch ergaben sich teilweise stark zusammengefallene Schaumsysteme. **Abbildung 5-12 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt links das standardmäßige Mischungsverhältnis von 100:44,5 (Polyolkomponente zu Isocyanatkomponente). Rechts daneben sieht man, wie der Schaum nach der Optimierung des Mischungsverhältnisses aussieht (der Überstand oberhalb des Bechers wurde hier abgetrennt und danebengelegt). Durch eine Abstimmung der Isocyanatmenge auf die Polyolmenge kann ein stabiles Schaumsystem erhalten werden. Auf diese Weise soll ausgeschlossen werden, dass der Schrumpf des Prüfkörpers bei einem nicht optimalen Mischungsverhältnis von Polyolkomponente zu Isocyanatkomponente ursächlich für ein Haftungsversagen ist.



Abbildung 5-12: Vergleich des Mischungsverhältnisses 100:44,5 (Polyolkomponente : Isocyanatkomponente) mit dem optimalen Verhältnis (hier 100:49)

Von diesen drei Schaumvarianten (0,0 Gewichts-%; 0,5 Gewichts-% und 1,0 Gewichts-% Stabilisatormenge) wurde die Haftung von C1 bei realem und idealem Mischungsverhältnis mit Hilfe des Kreuzschnittes getestet. Das erwartete Haftungsversagen bei deutlicher Zunahme der Stabilisatormenge konnte nicht beobachtet werden. Die betrachteten Schaumsysteme scheinen im Hinblick auf die Haftung gegenüber oberflächenaktiven Substanzen unempfindlich zu sein, weil bereits Silikone im Lack vorhanden sind. Weder das Eliminieren von Silikonen noch die Erhöhung der Silikonkonzentration an einer Grenzschicht führten zu unterschiedlichen Haftungsergebnissen.

Die Variation der Diffusionsparameter diente ebenso wie die Untersuchung des Einflusses der Schaumstabilisatoren der Identifikation von oberflächenenergetischen Einflussgrößen auf die Haftung. Da bei den Versuchen mit C1 keine Einflussgrößen gefunden werden konnten, wurde auf eine zusätzliche Betrachtung von C2 verzichtet. In der C2-Formulierung sind ebenfalls Trennmittel enthalten, sodass dieselben Bedingungen hinsichtlich der Sensibilität der Methode ToF SIMS gelten würden. Aus dem gleichen Grund sind ebenfalls keine anderen Ergebnisse bezogen auf die Variation der Schaumstabilisatormenge zu erwarten.

Anhand der durchgeführten Versuche war es nicht möglich, die Relevanz der Oberflächenenergien für die Haftung im In-Mold-Coating-Prozess herauszuarbeiten. Zum einen waren die tatsächlichen Oberflächenenergien mit Hilfe des Tensiometers nicht messbar. Zum anderen war die Methode ToF SIMS viel zu sensibel, um Differenzierungen hinsichtlich der Oberflächenzusammensetzung zu machen.

Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Wahl der eingesetzten Rohstoffe einen größeren Einfluss auf die Haftung hat als die Abstimmung der Oberflächenenergien der Systeme. Die Rohstoffe sind hauptverantwortlich für die Ausbildung von Valenzbindungen zwischen den Lack- und Schaumsystemen. Um also zu überprüfen, ob der Aufbau dieser Bindungen im Wesentlichen ursächlich für die Haftung eines In-Mold-Coatings ist, ist eine Betrachtung aller im Gesamtsystem eingesetzten Rohstoffe erforderlich.

5.4 Einfluss der eingesetzten Rohstoffe

Zunächst galt es, die genutzten Rohstoffe zu charakterisieren. Bei diesen handelt es sich zwar um bereits kommerziell erhältliche Produkte, aber selbst Verunreinigungen in geringen Mengen können das System beeinflussen. Mittels ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-

GC/MS konnten die in der nachfolgenden Tabelle 14 dargestellten Informationen über die eingesetzten Rohstoffe der beiden Lackformulierungen gewonnen werden. Zudem gibt sie Aufschluss über die jeweiligen Einsatzmengen. Da die Formulierungen von Lösemitteln „bereinigt“ wurden, um lediglich die aktiven Bestandteile zu betrachten, handelt es sich nicht um vollständige Rezepturen.

Tabelle 14: Chemische Charakterisierung der Rohstoffe

| Rohstoff | Anteil in C1 [g] | Anteil in C2 [g] | |
|-----------------------|------------------|------------------|---|
| Polyacrylat 1 (PAc 1) | 74,0 | 0,0 | Polyacrylat auf Basis MMA, viel Styrol, n-BA und HPMA |
| Polyacrylat 2 (PAc 2) | 0,0 | 29,5 | Polyacrylat auf Basis MMA, n-BMA und HEMA |
| Polyester 1 (PES 1) | 4,7 | 0,0 | Polyester auf Basis Iso- und o-Phthalsäure, Adipinsäure, Trimethylolpropan und 1,6-Hexandiol |
| Polyester 2 (PES 2) | 0,0 | 0,7 | Polyester auf Basis Adipinsäure und Diethylenglykol |
| Trennmittel 1 (TM 1) | 4,6 | 4,5 | Ethoxylierte/propoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren (Palmitin-, Linol- und Erucasäure) |
| Trennmittel 2 (TM 2) | 1,8 | 0,0 | Ethermodifiziertes Polydimethylsiloxan |
| Trennmittel 3 (TM 3) | 0,0 | 4,5 | Ethoxylierte/propoxylierte Fettsäuren (viel Laurin, Myristin-, Palmitin-, viel Öl-, Stearin-, Ricinol- und Linolsäure) |
| Katalysator (Kat.) | 1,4 | 0,0 | Bismutcarboxylat |
| Härter 1 (H 1) | 8,2 | 0,0 | Über Isocyanurat trimerisiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, teilweise umgesetzt mit 6-Hydroxycapronsäure bzw. Polyhydroxycapronsäure |
| Härter 2 (H 2) | 1,6 | 10,7 | Über Isocyanurat trimerisiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, deutliche Anteile Iminooxadiazindion |

Die chemische Analyse machte deutlich, dass sich die Rohstoffe der Lacksysteme in einigen Bereichen unterscheiden. Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Lack- und Schaumkomponenten sind zu erwarten. Es könnten unterschiedliche Reaktionen ablaufen, was einen deutlichen Einfluss auf die Haftung hätte. Die nachfolgenden Versuche sollen die Rohstoffe identifizieren, die die Haftungs Vorgänge maßgeblich beeinflussen.

Für eine systematische Vorgehensweise wurde die verwendeten Rohstoffe in Rohstoffgruppen unterteilt. Es handelte sich dabei um Harze, Trennmittel und Katalysatoren.

Zum einen wurden die Komponenten einzeln betrachtet. Dies war insbesondere bei den Bindemitteln und Härtern möglich. Die Untersuchung der Additive wiederum erfolgte innerhalb der

Lacksysteme. Zum anderen wurden in Kreuz- und Komplettierungsversuchen zusätzlich die Wechselwirkungen der Rohstoffe miteinander berücksichtigt. Die Prüfung der Haftung erfolgte erneut visuell unter Zuhilfenahme eines Querschnittes.

5.4.1 Bindemittel und Härter

Bindemittel und Härter sind die Hauptbestandteile der Lacksysteme und haben damit einen großen Einfluss auf deren Eigenschaften. Im Hinblick auf Haftungseigenschaften sind sie hauptverantwortlich für die Ausbildung von Haupt- und Nebervalenzbindungen. Deren Relevanz auf die Haftung soll am Beispiel der hier eingesetzten Polyacrylate, Polyester und Isocyanate herausgearbeitet werden. Auch wenn beide Lacksysteme je ein Polyacrylat, einen Polyester und mindestens ein Isocyanat enthalten, finden sich deutliche Unterschiede in deren chemischer Zusammensetzung.

Vergleicht man die Polyacrylate, so zeigt sich, dass dieser Rohstoff bei C1 Styrol enthält, bei C2 nicht. Auch liegen unterschiedliche Funktionalitäten vor. Das Polyacrylat 1 enthält bezogen auf den Festkörper ca. 1,45 Gewichtsprozent Hydroxyfunktionalität und das Polyacrylat 2 sogar ca. 2 %.

Der in C2 eingesetzte Polyester 2 basiert auf wesentlich lineareren Bausteinen als der in C1 genutzte Polyester 1. Letzterer bietet mit 3,5 % jedoch mehr als 2,5fach so viele OH-Gruppen an wie der Polyester 2 mit lediglich 1,3 % Hydroxyfunktionalität.

Hinsichtlich der Isocyanate fallen weitere Unterschiede auf. Lediglich C1 beinhaltet eine Mischung aus Isocyanat 1 und Isocyanat 2. Bei Isocyanat 1 handelt es sich um ein mit 6-Hydroxycapronsäure umgesetztes trimerisiertes HDI. Beim Isocyanat 2 liegen wiederum deutliche Anteile an Iminooxadiazindion vor. Besonders auffällig sind außerdem die unterschiedlichen Anteile an funktionellen NCO-Gruppen. Isocyanat 1 weist einen NCO-Gehalt von 11 Gewichts-% bezogen auf den Festkörper auf. Das Isocyanat 2 beinhaltet sogar 23,5 Gewichts-% NCO-Gruppen.

Die oben beschriebenen Unterschiede zwischen den eingesetzten Rohstoffen führen zu deutlich anderen Polaritäten, Linearitäten und Funktionalitäten der Lacke C1 und C2. Es können also unterschiedlichen Valenzbindungen eingegangen werden, die die gegensätzlichen Haftungsergebnisse erklären.

Begonnen wurde mit einer Einzelbetrachtung der eingesetzten Bindemittel. Bei diesen erfolgt die Filmbildung nicht über physikalische Trocknung, sondern durch eine Vernetzungsreaktion.

Damit es also bei der Prüfung der Bindemittel zur Ausbildung einer Beschichtung kommt, wurden sie jeweils mit der aus C1 bekannten Mischung von Isocyanat 1 und Isocyanat 2 vernetzt (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Als Vergleichsbasis wurde der Vernetzungsgrad von C1 (ca. 42 %) gewählt.

Alle Bindemittel hafteten auf dem Schaum. Dies zeigte sich insbesondere deswegen, als dass aufgrund der fehlenden Trennmittel keinerlei Entfernung der Aluminiumfolie möglich war. Es kam weder an der Grenzschicht 1 noch an der Grenzschicht 2 zu einem Haftungsversagen.

In einem weiteren Schritt wurde jedes einzelne Bindemittel innerhalb der C1-Formulierung getestet (siehe Tabelle 15 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Auf diese Weise sollten mögliche Wechselwirkungen der Bindemittel mit den anderen Rezeptbestandteilen, wie Additiven und Katalysator berücksichtigt werden. Erneut diente der Vernetzungsgrad von ca. 42 % als Vergleichsbasis. Die Haftung blieb unverändert gut.

Tabelle 15: Einfluss der Bindemittel in C1

| Rohstoff | Anteile [g] | | | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | V 4.3.2.5 | V 4.3.2.6 | V 4.3.2.7 | V 4.3.2.8 |
| Polyacrylat 1 | 85,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Polyacrylat 2 | 0,0 | 61,9 | 0,0 | 0,0 |
| Polyester 1 | 0,0 | 0,0 | 35,4 | 0,0 |
| Polyester 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 95,3 |
| Trennmittel 1 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 |
| Trennmittel 2 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Katalysator | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Härter 1 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| Härter 2 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |

Die beiden Rezepturen von C1 und C2 enthalten jeweils Bindemittelmischungen. Diese Kombinationen können sich gegenseitig beeinflussen. Aus diesem Grund wurden Kreuzversuche durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde auf Basis von C1 und bei gleichem Vernetzungsgrad das Polyacrylat 1 mit dem Polyester 2 und das Polyacrylat 2 mit dem Polyester 1 kombiniert. Zusätzlich wurden Versuche mit Mischungen jeweils der Polyacrylate und der Polyester durchgeführt (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Kreuzversuche der Bindemittel

| Rohstoff | Anteile [g] | | | |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | V 4.3.2.9 | V 4.3.2.10 | V 4.3.2.11 | V 4.3.2.12 |
| Polyacrylat 1 | 73,97 | 0,0 | 73,97 | 0,0 |
| Polyacrylat 2 | 0,0 | 30,70 | 11,60 | 0,0 |
| Polyester 1 | 0,0 | 4,75 | 0,0 | 4,75 |
| Polyester 2 | 11,60 | 0,0 | 0,0 | 30,75 |
| Trennmittel 1 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 |
| Trennmittel 2 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Katalysator | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Härter 1 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| Härter 2 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |

Sämtliche Versuche, die ein Polyacrylat enthielten, hafteten sehr gut am Schaum. Einzig die Kombination der beiden Polyester führte zu einem abweichenden Ergebnis. Hier zeigte sich ein Kohäsionsbruch, da sowohl Lack an der Aluminiumfolie als auch am Schaum zu finden war. Zudem war anders als bei den anderen Proben ein starker Lösemittelgeruch wahrnehmbar.

Betrachtet man die Rezeptur, sieht man, dass für das Erhalten eines Vernetzungsgrades von 42 % relativ viel Polyester 2 im Vergleich zu Polyester 1 verwendet werden musste. Dieser weist tendenziell mehr lineare Bausteine auf. Es bilden sich also vermutlich hauptsächlich lineare Polymerstränge aus, die nebeneinander liegen. Diese Stränge können unter Beanspruchung (z.B. Zug bei der Entformung eines Prüfkörpers) aneinander entlang gleiten und zu dem beobachteten Kohäsionsbruch führen. Vermutlich sind zusätzlich dazu die Lösemittel nicht vollständig verdampft, was ebenfalls die Neigung zu einem Kohäsionsbruch fördert. Nichtsdestotrotz handelt es sich bei den hier gemachten Beobachtungen nicht um das von C2 bekannte Fehlerbild.

Für eine vollständige Betrachtung des Einflusses der Synthetikharze wurden die Härter ebenfalls untersucht. Dies erfolgte am Beispiel der Formulierung von C1. Zunächst wurde bei einem konstanten Vernetzungsgrad von ca. 42 % jeder Härter einzeln getestet (V 4.3.2.13 und V 4.3.2.14). Anschließend wurde die Menge der Härtermischung aus C1 variiert. Auf diese Weise ergaben sich unterschiedliche rechnerische Vernetzungsgrade. Es wurde der Vernetzungsgrad von 42 % (Standard bei C1) mit Vernetzungsgraden von 70 %, 100 % und 130 % verglichen (V 4.3.2.15 bis V 4.3.2.17).

Die Prüfung der Härter ergab keinen Hinweis auf einen Haftungseinfluss. Weder die Art des Härterers noch der Vernetzungsgrad führten bei C1 zu einem Haftungsversagen. Um festzustel-

len, ob die gleiche Beobachtung für die Nichthaftung von C2 gilt, wurden hier ebenfalls Vernetzungsgrade von 42 %; 70 %; 100 % und 130 % getestet (V 4.3.2.18 bis V 4.3.2.21). Sie wurden mit dem ansonsten sehr hohen Vernetzungsgrad der C2 Standardformulierung von 170 % verglichen. Die Versuche konnten bestätigen, dass die Menge des Härters bei den hier betrachteten Systemen keine Haftungsrelevanz hat. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt exemplarisch die Ergebnisse von C1 und C2 bei den Vernetzungsgraden 70 % und 130 %. Der Lack C1 haftet komplett auf der Schaumoberfläche. Bei C2 wiederum bilden sich unabhängig vom Vernetzungsgrad großflächige Ablösungen. Die Lackoberfläche sieht wellig aus.

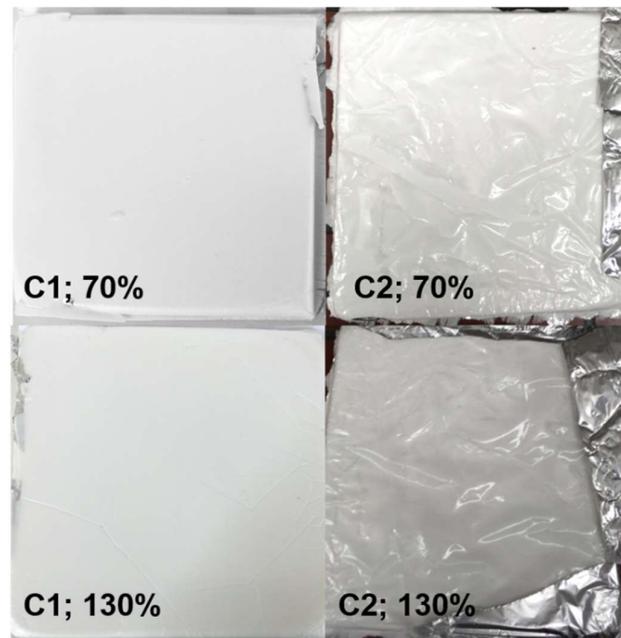


Abbildung 5-13: Vergleich der Vernetzungsgrade bei C1 und C2

Anhand der beschriebenen Versuche zum Einfluss der Harze ist es nicht möglich, die Relevanz der Ausbildung von Haupt- und Nebervalenzbindungen für die Haftung von In-Mold-Coatings auf Schaum zu identifizieren. Überraschenderweise scheint der Einfluss der Harze zunächst von untergeordneter Rolle zu sein. Aus diesem Grund wurde eine Untersuchung der Trennmittel vorgenommen. Diese nehmen nach den Bindemitteln und Härtern den nächstgrößten Anteil in der Lackrezeptur ein. Es soll herausgearbeitet werden, inwieweit sie die Wechselwirkungen zwischen In-Mold-Coatings und Schaum beeinflussen.

5.4.2 Trennmittel

Die hier verwendeten Trennmittel unterscheiden sich in ihrem chemischen Charakter. Auffällig dabei ist, dass nur in C1 ein Polydimethylsiloxan (PDMS) vorliegt. Allerdings unterscheiden

sich auch die zum Einsatz kommenden Fettalkohole und Fettsäuren aus den Trennmitteln TM1 und TM3. Lediglich TM1 ist in beiden Lacksystemen zu finden.

Um zu prüfen, ob die Art des Trennmittels von Relevanz ist, wurde am Beispiel von C1 die Trennmittelmischung wie folgt ausgetauscht (siehe Tabelle 17: Trennmittleinfluss in C1 Der Anteil an Trennmitteln betrug jeweils 6,65 Gewichts-% innerhalb der Lackformulierung.

Tabelle 17: Trennmittleinfluss in C1

| Rohstoff | Anteile [g] | | | |
|----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | Standard | V 4.3.1.1 | V 4.3.1.2 | V 4.3.1.3 |
| TM1 | 4,6 | 6,4 | 0,0 | 0,0 |
| TM2 | 1,8 | 0,0 | 6,4 | 0,0 |
| TM2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 6,4 |

Die Herstellung der Prüfkörper zeigte, dass sich die Trenneigenschaften der Trennmittel unterscheiden. Trennmittel 1 und Trennmittel 2 zeigten sehr gute Entformeigenschaften. Bei der Entnahme der Prüfplatte, die mit dem Trennmittel 3 hergestellt wurde, musste wesentlich mehr Kraft aufgewendet werden. Am besten entformte die Standardprobe C1. Unterschiede im Hinblick auf die Haftung ließen sich nicht erkennen. Es kann also ausgeschlossen werden, dass das Vorhandensein des Trennmittel 3, das lediglich in C2 verwendet wird, ursächlich für das Haftungsversagen ist.

Um eine Abhängigkeit von der Konzentration der Trennmittel auszuschließen, wurde die Menge der Trennmittelmischung in C1 variiert. Es wurden Haftungstests von C1 ohne Trennmittelmischung (V 4.3.1.4), mit der doppelten (V 4.3.1.5) und der dreifachen Menge (V 4.3.1.6) verglichen. Das erwartete Haftungsversagen bei einer Übersättigung des Systems mit Trennmittel konnte nicht bestätigt werden. Alle drei Proben hafteten gleich gut auf dem Schaum.

Abschließend wurden in einem Kreuzversuch etwaige Wechselwirkungen der übrigen Lackrohstoffe mit dem Trennmittel untersucht. Dies erfolgte, indem die Trennmittelmischung von C1 mit der Trennmittelmischung aus C2 substituiert wurde. Dasselbe erfolgte mit C2. Da bereits bekannt war, dass dabei die Konzentration der Trennmittel außer Acht gelassen werden konnte, erfolgte dies wie in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Kreuzversuch Trennmittel

| Rohstoff | Anteile [g] | | | |
|---------------|-------------|-------------|------------|------------|
| | Standard C1 | Standard C2 | V 4.3.1.7 | V 4.3.1.8 |
| Polyacrylat 1 | 74,0 | 0,0 | 0,0 | 74,0 |
| Polyacrylat 2 | 0,0 | 29,5 | 29,5 | 0,0 |
| Polyester 1 | 4,7 | 0,0 | 0,0 | 4,7 |
| Polyester 2 | 0,0 | 0,7 | 0,7 | 0,0 |
| Trennmittel 1 | 4,6 | 4,5 | 4,6 | 4,5 |
| Trennmittel 2 | 1,8 | 0,0 | 1,8 | 0,0 |
| Trennmittel 3 | 0,0 | 4,5 | 0,0 | 4,5 |
| Katalysator | 1,4 | 0,0 | 0,0 | 1,4 |
| Härter 1 | 8,2 | 0,0 | 0,0 | 8,2 |
| Härter 2 | 1,6 | 10,7 | 10,7 | 1,6 |

Die Beurteilung der Haftung ergab bei C1 wie gewohnt sehr gute und bei C2 sehr schlechte Ergebnisse. Die Substitution der Trennmittelmischungen bei C1 und C2 hat daher keinen Einfluss auf diese Eigenschaft.

Anhand dieser Versuche ließen sich zum einen die Beobachtungen aus Kapitel 5.3 bestätigen. Für den Haftungsaufbau einer selbsttrennenden In-Mold-Coating Lösung spielen die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Trennmittel keinerlei Rolle. Aufgrund der insgesamt vorliegenden großen Menge an oberflächenaktiven Komponenten sind die Systeme unsensibel gegenüber zusätzlichen Silikonen oder Fettsäuren bzw. Fettalkoholen. Das gleiche gilt für die silikonhaltigen Schaumstabilisatoren. Zum anderen war es nicht möglich, einen Bezug zur Haftungstheorie, die besagt, dass die Ausbildung möglicher Valenzbindungen für Haftung verantwortlich ist, zu finden. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen mit Fokus auf den Katalysator weitergeführt.

5.4.3 Katalysator

Um die Relevanz des Katalysators für die Ausbildung von haftungserzeugenden Valenzbindungen zwischen Lack und Schaum zu untersuchen, wurde in einem ersten Schritt die C1 Formulierung ohne Katalysator getestet. Zwar zeigten sich ein paar Fehlstellen, grundsätzlich war die Haftung aber nach wie vor gut. Der Katalysator selbst ist nicht zwingend erforderlich, um eine Haftung im gewählten Versuchsaufbau zu erzeugen.

Um zu untersuchen, ob der Katalysator innerhalb der C2-Formulierung eine ebenso untergeordnete Rolle im Hinblick auf das Haftungsverhalten hat, wurde er in die C2-Formulierung gegeben (V 4.3.4.2). Bei dem Katalysator handelt es sich um Bismutcarboxylat mit einem Anteil von ca. 23 Gewichts-% Bismut. Das Ergebnis war, dass die Haftung des Lackes zum Schaum deutlich gesteigert wurde. Allerdings zeigten sich weiterhin tendenziell mehr Blasen als bei der

Prüfung mit C1 (siehe Abbildung 5-14). Mehrmalige Wiederholung dieses Versuchs brachte kaum reproduzierbare Ergebnisse.



Abbildung 5-14: Katalysator in C2

Um auszuschließen, dass die Art des Katalysators eine Rolle spielt, wurde die Haftung von C2 mit einem nicht-metallischen Katalysator verglichen. Es wurde auf einen Aminkatalysator zurückgegriffen. Die Wahl fiel auf Diethylamin. Die Verwendung dieses Aminkatalysators führte nicht zu einer Verbesserung der Haftung (siehe Abbildung 5-15 von V 4.3.4.2). Die Ergebnisse waren tendenziell sogar schlechter als mit dem Bismutkatalysator.



Abbildung 5-15: Aminkatalysator in C2

Bismutcarboxylat als solches hat keinen direkten Einfluss auf die Haftung, allerdings indirekt durch die katalytische Wirkung. Die Katalyse mit Hilfe des Amins reichte nicht aus, sodass es zu den beobachteten Unterschieden kam. Für die Ausbildung einer Haftung zum Schaum ist also eine Vernetzungsreaktion im Lack notwendig. Diese Erkenntnis überrascht, da man im Hinblick auf die Valenzbindungstheorie davon ausgehen könnte, dass möglichst wenige funktionelle Gruppen aus dem Lack abreagiert sein sollten, damit diese Gruppen noch mit dem Schaum reagieren können.

Weiterhin bleibt auffällig, dass C2 anders als C1 grundsätzlich zu einer Blasenbildung an der Grenzschicht 2 neigt.

5.4.4 Untersuchung der Interaktion von Rohstoffen

Für eine vollständige Betrachtung der Rohstoffe sollte durch Komplettierungsversuche herausgefunden werden, ob sich die Haftungsergebnisse am Beispiel von C1 und C2 von einzelnen Komponenten abhängig sind. Zu diesem Zweck wurden Haftungsprüfungen nach jeder Zugabe einer weiteren Position der jeweiligen Rezeptur durchgeführt. Dabei war der Startpunkt bei C1 das Polyacrylat 1 mit der Härtermischung aus C1 und bei C2 das Polyacrylat, 2 mit dem Härter. Als Vergleichsbasis wurde ein Vernetzungsgrad von 42 % gewählt.

Die Komplettierung von C1 zeigte zu keinem Zeitpunkt von der Gesamtformulierung abweichende Ergebnisse. Bei C2 war dies nicht so eindeutig, denn grundsätzlich scheint eine Haftung des Lackes unter Verwendung des Polyesters 2 möglich. Allerdings zeigte bereits die Kombination des Polyacrylates mit dem Polyester Mängel in Form von Kohäsionsversagen. Diese äußern sich bei der Gesamtformulierung dann in einem Adhäsionsversagen.

Um einen Eindruck zu bekommen, wie stabil die Haftung von C1 und die Nichthaftung von C2 ist, wurden Mischversuche durchgeführt. Dabei sollte beobachtet werden, ob Interaktionen zwischen den Lacken zu einer Änderung der Beobachtungen führen. Abbildung 5-16 zeigt anschaulich die geprüften Mischungen. Sie setzt die Anteile von C1 und C2 ins Verhältnis zueinander.

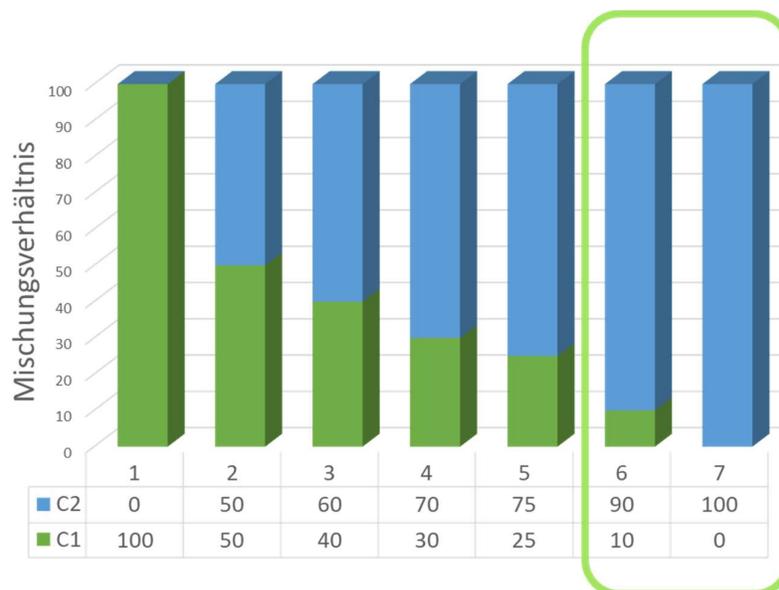


Abbildung 5-16: Mischversuche von C1 mit C2

Es wurde mit der Prüfung von C1 begonnen und dann ein Anteil von C2 beigemischt. Dieser wurde von 50 % sukzessive bis 90 % und abschließen 100 % erhöht. Ab einem Anteil von

90 % von C2 haftete die Mischung nicht mehr. Für eine Weiterentwicklung wäre somit C1 im Hinblick auf die Robustheit die vielversprechendere Formulierung.

Es konnte festgestellt werden, dass sich die Rohstoffe der beiden Lacke chemisch unterscheiden. Diese Unterschiede in den Formulierungen ließen sich jedoch nicht in den Haftungsergebnissen von C1 und C2 beim In-Mold-Coating Prozess wiederfinden.

Die Prüfung der Bindemittel und Härter als auch die Betrachtung der Interaktionen der Rohstoffe bewies die hohe Prozessstabilität der beiden Lacksysteme. Es konnten keine Zusammenhänge eines einzelnen Rohstoffes oder einer definierten Rohstoffkombination hinsichtlich ihrer Haftungsneigung gefunden werden. Insbesondere bei C1 handelt es sich um eine sehr robuste Formulierung, die vielen Rohstoff- und Prozessschwankungen gegenüber stabil gute Ergebnisse zeigt. Aus diesem Grund wurde auf Basis dieser Formulierung die Entwicklung eines kommerziellen Produktes vorangetrieben.

Des Weiteren konnte die hohe Relevanz des Katalysators für die Haftung gezeigt werden. Durch weitere Versuche, die sich in Kapitel 5.6 anschließen, soll bestätigt werden, dass die katalysierte Ausbildung des Netzwerkes für die Erzeugung von Haftung verantwortlich ist.

Grundsätzlich ist die Prüfmethode, die zu diesen Ergebnissen führte, kritisch zu betrachten. Zwar ist die Nutzung des Querschnittes und die anschließende visuelle Beurteilung der Schnittstelle Stand der Technik, allerdings ist eine Differenzierung zwischen unterschiedlich starker Haftung kaum möglich. Es handelt sich dabei um ein qualitatives Bewertungssystem, das keine quantitativen Ergebnisse liefert. Für die hier stattfindenden Grundsatzuntersuchungen ist es ausreichend.

Wendet man die Valenzbindungstheorie auf diese Ergebnisse an, lässt sich noch kein eindeutiger Zusammenhang erkennen. Sie scheint für die Erzeugung der Haftung eines In-Mold-Coatings eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Beobachtungen bei der Untersuchung des Katalysators weisen allerdings auf einen signifikanten Einfluss der Reaktionskinetik hin. Das würde die Notwendigkeit der Erzeugung von Bindungen zwischen Lack und Schaum für eine Haftung belegen.

Anhand der gewählten Prüfmethode lassen sich nicht alle Haftungsergebnisse erklären. Aus diesem Grund muss das Fehlerbild von C2 genauer betrachtet werden. Es handelte sich dabei um eine deutliche Ablösung der Lackschicht von der Schaumoberfläche. Große Bereiche der Beschichtung lagen lediglich auf dem Schaum auf. Direkt nach dem Entformen der Platten ließ

sich beobachten, dass sich bei C2 an der Grenzschicht 2 Blasen bildeten, die nach Abkühlen der Platte wieder zusammenfielen. Vermutlich handelt es sich bei den Blasen nicht um mit Lösemitteldämpfen gefüllte Auswölbungen der Lackschicht, sondern um Ansammlungen von Kohlenstoffdioxid, der während des Schäumprozesses gebildet wird. In dem Fall hätte die Polyurethanbildungsreaktion und damit die Möglichkeit, Haupt- oder Nebervalenzbindungen zwischen Lack und Schaum einzugehen, einen Einfluss auf die Haftung.

5.5 Einfluss der Bildung von Kohlenstoffdioxid

Wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben, entsteht bei der Reaktion von Isocyanaten mit dem Wasser aus der Polyolkomponente des Schaumes Kohlenstoffdioxid. Dies ist verantwortlich für die Bildung der Poren und das damit verbundene Ansteigen des Schaumes. Aus diesem Grund wird das Wasser innerhalb einer Schaumrezeptur auch als Treibmittel bezeichnet. Für die Produktion von fehlerfreien Polyurethanbauteilen muss das Kohlenstoffdioxid in geeigneter Weise abgeführt werden. Dies erfolgt mittels Entlüftungskanälen, die an entsprechend unauffälligen Stellen in die Form gefräst wurden. Sind diese Entlüftungskanäle verstopft, kommt es meist zu einem Fehlerbild, das „Double Skin“ genannt wird. Dabei handelt es sich um eine Ablösung der Integralhaut des Schaumes. Es wird sozusagen eine zweite Haut gebildet.

Bei den betrachteten Proben von C2 scheint dieses Phänomen auch aufgetreten zu sein. Es galt also zu klären, ob die Bildung von Kohlenstoffdioxid bzw. die schlechte Entlüftung der Form zur Ausbildung einer physikalischen Barrierschicht führt, die die Erzeugung von Valenzbindungen zwischen Lack und Schaum unmöglich macht und so für die Haftungsprobleme verantwortlich ist.

Für eine genauere Betrachtung des Fehlerbildes wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Es wurden die Querschnitte der Prüfkörper von C1 und C2 untersucht. **Abbildung 5-17 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Abbildung 5-18 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigen die gewonnenen Bilder. Um den Präparationsfehler möglichst gering zu halten, wurden von C2 Cryo-Schnitte gemacht. Bei C1 war dies nicht notwendig, da der Lack von vornherein spröder und so besser zu schneiden war.

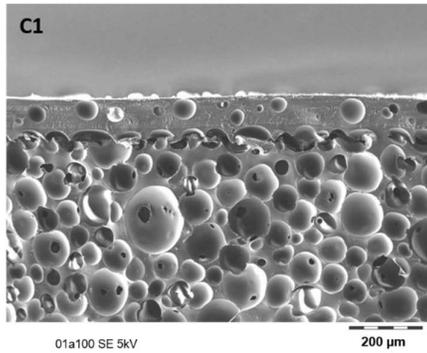


Abbildung 5-17: SEM Aufnahme Querschnitt C1

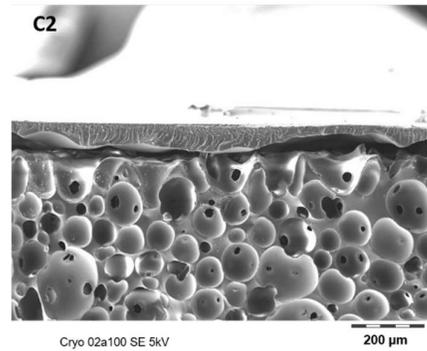
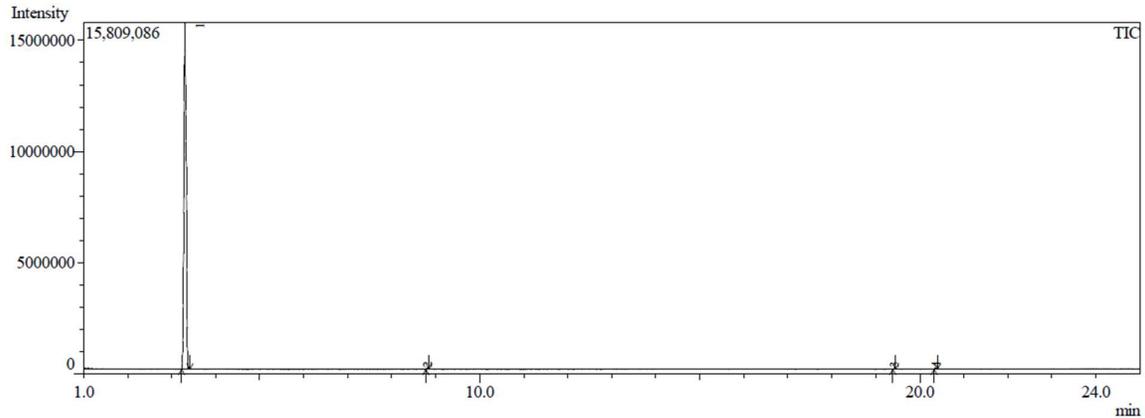


Abbildung 5-18: SEM Aufnahme Querschnitt C2

Es lässt sich sehr eindeutig zwischen Lack und Schaum unterscheiden. Der Bereich der Aufnahme, auf dem viele Blasen zu sehen sind, zeigt den Polyurethanschaum. Bei den Blasen handelt es sich um die Poren des Schaumes. Darüber ist eine Schicht, die kompakter zu sein scheint. Dabei handelt es sich um die jeweiligen Lacke. Deutlich wird allerdings auch, dass C1 eine kontinuierliche Verbindung zum PU-Schaum hat, wohingegen der C2 größere Lücken an der Grenzschicht 2 aufweist. Die Schaumstruktur an dieser Grenzschicht wirkt zudem nicht abgeschlossen und ist offenporig. Das lässt darauf schließen, dass ein Gas an dieser Grenzschicht einen Druck auf den Schaum ausübt, der ein Ausbilden von perfekten Poren und einer Integralhaut unmöglich macht. Es bildet dann eine Art physikalische Barriere-Schicht zu der nachfolgenden Beschichtung.

Um zu klären, ob sich die oben beschriebene Lücke aufgrund von Raumbeanspruchungen des entstehenden Kohlenstoffdioxids bildet, wurden Proben des sich nach der Entformung bildenden Hohlraumes entnommen. Dies erfolgte mit Hilfe einer Spritze. Die Nadel wurde durch die Aluminiumfolie in die Blase gestochen und die Spritze mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Dabei wurde sehr sorgfältig darauf geachtet, exakt an der Grenzschicht 2 zu sein, also die Folie mit dem Lack zu durchstoßen, den Schaum allerdings nicht zu verletzen. Anschließend wurde die so genommene Probe gaschromatographisch vermessen. Abbildung 5-19 zeigt das Ergebnis der Analyse. Sie zeigt die Intensität der gemessenen Peaks über der Zeit.



Peak Report TIC

| Peak# | R. Time | Area | Area% | Height | Height% | CAS# | Name |
|-------|---------|----------|--------|----------|---------|-----------|--|
| 1 | 3.303 | 55427814 | 99.53 | 15526301 | 99.18 | 144-62-7 | CO ₂ -Anreicherung / Luftgemisch |
| 2 | 8.812 | 128145 | 0.23 | 61996 | 0.40 | 123-86-4 | Acetic acid, butyl ester |
| 3 | 19.416 | 47633 | 0.09 | 27439 | 0.18 | 0-0-0 | 3-methyl-N-phenyl-1-(2-phenylethyl)piperidin-4-amine |
| 4 | 20.364 | 87223 | 0.16 | 39099 | 0.25 | 2778-42-9 | Benzene, 1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)- |
| | | 55690815 | 100.00 | 15654835 | 100.00 | | |

Abbildung 5-19: Ergebnis der Gaschromatographie

Die Messung war sehr eindeutig. Mit über 99 % bestehen die Blasen nahezu ausschließlich aus Kohlenstoffdioxid. Als einzige Quelle für dieses Gas kommt der Schaum infrage. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass verbliebende Lösemittel aus der Lackformulierung zu einer Haftungsstörung führen. Dann müsste das Phänomen allerdings auch bei C1 auftreten, was jedoch nicht der Fall war.

Um allerdings festzustellen, ob grundsätzlich diese Zusammenhänge auch für C1 gelten, wurde die Kohlenstoffdioxidbildung bei der Schaumreaktion explizit verstärkt. Zu diesem Zweck wurde der Wasseranteil der Polyolkomponente des Schaumes von 0,81 % auf 1,31 % erhöht. Das führte zu einer Blasenbildung bei C1. Abbildung 5-20 stellt die Prüfkörper von C1 auf dem Standardschaum und C1 auf einem Schaum mit erhöhter Treibkraft nebeneinander.



Abbildung 5-20: Vgl. C1 auf Standardschaum und Schaum mit extra Wasser

C2 reagiert wesentlich empfindlicher auf die Zugabe von zusätzlichem Treibmittel als C1. Das Auftreten der Blasen beim Standardschaum steigert sich bei Wasserzugabe deutlich und führt zur Ausbildung einer einzigen großen Blase statt vieler kleinerer (Abbildung 5-21)



Abbildung 5-21: Vgl. C2 auf Standardschaum und Schaum mit extra Wasser

Insgesamt konnte anhand dieser Versuche herausgearbeitet werden, wie wichtig die Berücksichtigung der Kohlenstoffdioxidbildung beim Schaumprozess ist. Liegt besonders viel Treibmittel in Form von Wasser vor, bildet sich viel Kohlenstoffdioxid und es kommt zu einer Ablösung der Integralhaut, oder beim In-Mold-Coating zur Ablösung des Lackes und keiner Ausbildung einer Integralhaut. Die Ausbildung von Valenzbindungen zwischen Lack und Schaum wird so durch die Kohlenstoffdioxidschicht verhindert.

Versuche mit einem weiteren Schaumsystem, das rezepturbedingt einen besonders hohen Forminnendruck aufgrund der Kohlenstoffdioxidbildung hat, bestätigten diese Aussage. Bei diesem Schaumsystem handelte es sich nicht um ein Produkt für die Schuh-, sondern für die Automobilindustrie. Zwar läuft prinzipiell die gleiche Bildungsreaktion ab, allerdings beinhaltet die A-Komponente dieses Schaumes neben dem Polyol bereits blockiertes Isocyanat. Durch Zugabe von Kettenverlängerern und Treibmitteln in der B-Komponente kommt es zur Schaumbildungsreaktion. Bei der Prüfung dieses Polyurethanschaumes zeigten sich vermehrt kleinere Blasen zwischen Lackfilm und Schaum. Durch Optimierung der Entlüftung konnte dieser Problematik entgegengewirkt werden. Dies konnte z.B. durch eine Verbreiterung der Lüftungskanäle oder eine absichtlich erzeugte Undichtigkeit der Form erreicht werden.

Die Kombination von Rasterelektronenmikroskopie mit Gaschromatographie und mechanischer Haftungsprüfung nimmt einen sehr hohen Stellenwert bei der Klärung von Haftungs Vorgängen ein.

Einzig durch die Kombination dieser Methoden war es möglich, das Fehlerbild zu identifizieren, bewusst zu erzeugen und so Rückschlüsse auf die Haftungstheorie zu ziehen. Somit konnte festgestellt werden, dass ein Entweichen des Kohlenstoffdioxidgases notwendig ist, damit In-

Mold-Coating und Schaum in Kontakt treten und sich Valenzbindungen ausbilden können, die letztlich zur Haftung führen. Die anhand der Beispielsysteme erhaltenen Ergebnisse bestätigen also zunächst die Valenzbindungstheorie.

Es ist allerdings noch nicht geklärt, warum C2 Entlüftungsschwierigkeiten aufweist, während diese bei C1 scheinbar in ausreichendem Maße vonstatten zu gehen scheinen. Wie erwartet ist der Haftungsmechanismus weitaus komplexer und lässt sich nicht durch einen einzigen Parameter beschreiben.

Es galt somit zu klären, welcher Faktor den Unterschied zwischen C1 und C2 ausmacht. In diesem Zusammenhang blieb das unterschiedliche Trocknungs- bzw. Reaktionsverhalten der Lacke am auffälligsten. Die Reaktivität spielt eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung möglicher Valenzbindungen zwischen Lack und Schaum. Dies wurde im nächsten Schritt näher untersucht.

5.6 Einfluss der Reaktivitäten

Beim In-Mold-Coating für Polyurethanschäume liegen zwei reaktive Systeme vor. Zum einen unterliegt der Lack einer Vernetzungsreaktion. Zum anderen reagiert das Substrat in Form des Schaumsystems. Beide Systeme bilden basierend auf einer NCO-OH-Additionsreaktion ihr Netzwerk aus. Hinzukommt die physikalische Trocknung der Lacke, während der die Lösemittel verdampfen. Nachfolgend sollen sowohl die Reaktivitäten der Lacksysteme als auch des Polyurethanschaumes untersucht werden, um so herauszufinden, inwieweit die Ausbildung von Valenzbindungen zwischen den Systemen davon beeinflusst wird.

5.6.1 Reaktivitäten der Lacke

Die Reaktivität des Lacksystems scheint einer der Schlüsselfaktoren für die Haftung auf dem Schaum sein. Um dies zu verstehen, muss untersucht werden, welche Prozesse in C1 und C2 ablaufen, während sie in der offenen Form vorliegen.

Zu diesem Zweck wurde die Abdunstkinetik der Lacke C1 und C2 untersucht. Die erfolgte, indem die Gewichtabnahme der Lackschichten über der Zeit bei 55 °C bestimmt wurde. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Abbildung 5-22 zeigt die Mittelwerte der Massen von C1 und C2 über der Zeit.

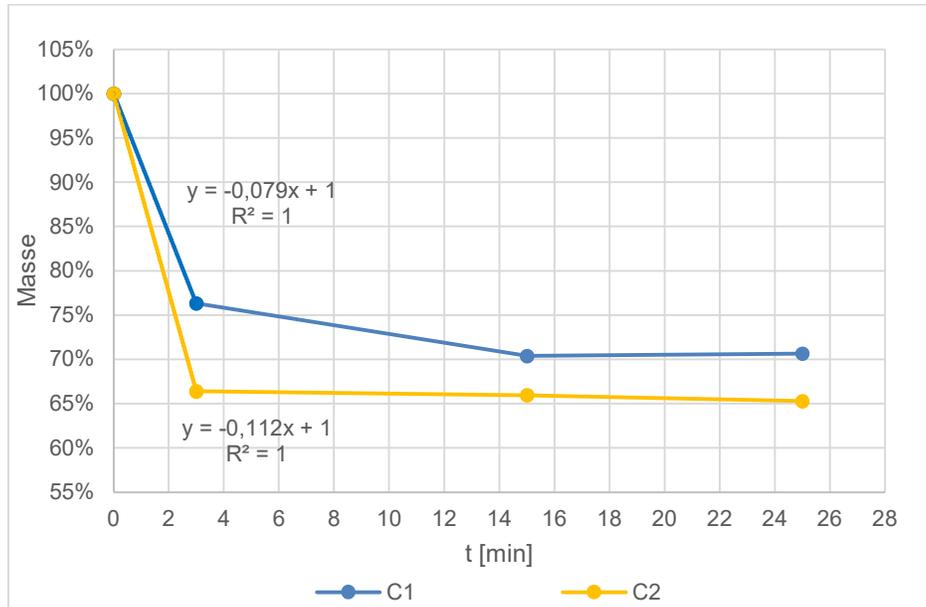


Abbildung 5-22: Abdunstkinetik von C1 und C2

C2 trocknet schneller als C1. Bei beiden Lacksystemen ist der Großteil des Lösemittels bereits nach drei Minuten verdampft.

Es handelt sich hierbei allerdings um eine relativ grobe Methode, die viele systematische Fehler beinhaltet. Zum einen wird die Aluminiumplatte, die als Substrat dient, nicht durchgängig geheizt. Zum anderen sind kleinere Zeitintervalle für die Messungen kaum möglich, da die Platte hierfür jedes Mal aus dem Ofen genommen und auf die Analysenwaage gelegt werden muss.

Für eine genauere Betrachtung der Trocknungsvorgänge wurden aus diesem Grund rheologische Messungen durchgeführt. Dabei wurden der Speicher- und der Verlustmodul der Lacksysteme über die Zeit bei 55 °C bestimmt. Die nachfolgende Abbildung 5-23 zeigt die gewonnenen Ergebnisse. Auf der linken Ordinate werden dabei Speicher- und Verlustmodul (G' und G'') angegeben und auf der rechten die Temperatur (T). Die Abszisse enthält die Informationen über die Zeit (t).

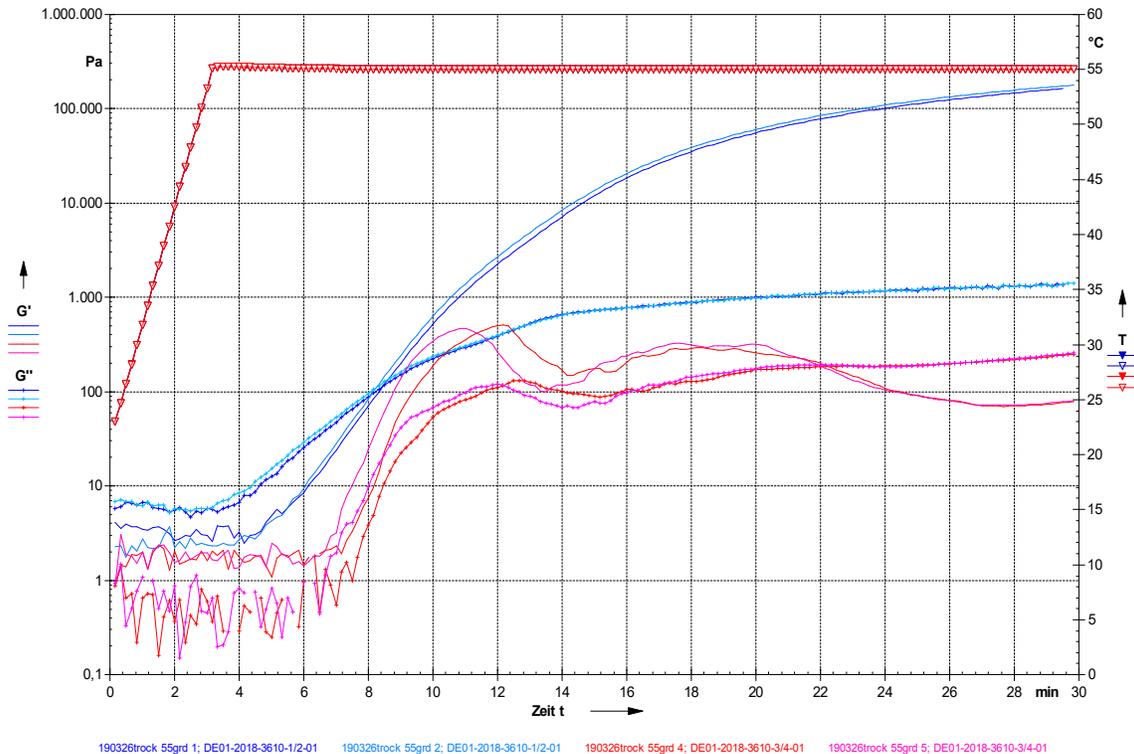


Abbildung 5-23: Trocknungsversuche bei 55 °C

Die roten Dreiecke veranschaulichen das Aufheizen. Nach ca. 3 min ist das Messsystem isotherm bei 55 °C. Die beiden blauen Graphen zeigen die Ergebnisse für die Messungen von C1 und die beiden rot/pinken Graphen die Ergebnisse für C2. Dabei steht jeweils der glatte Graph für den Speichermodul und der zusätzlich gestrichelte Graph für den Verlustmodul.

Für C1 zeigte sich, dass zusätzlich zur physikalischen Trocknung eine Vernetzungsreaktion abläuft. Nach ca. 5 min bei 55 °C findet ein Sol-Gel-Übergang statt. Dies ist erkennbar durch den Schnittpunkt der beiden blauen Graphen. Der Speichermodul (glatte blaue Kurven) liegt dann über dem Verlustmodul (zusätzlich gestrichelte blaue Kurven). Das bedeutet, dass der Feststoffcharakter der Probe überwiegt. Bei C2 lässt sich zwar ebenfalls eine Trocknung und einen Anstieg der Module erkennen (rot/pinke Graphen), allerdings keine Vernetzung. Die zusätzlich gestrichelten rot/pinken Kurven für C2, die den Verlustmodul darstellen, liegen von vornherein über den glatten Kurven für den Speichermodul. Sie fallen zum Ende hin sogar darunter. Insgesamt ergibt die Messung kein eindeutiges Bild.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist temperaturabhängig. Dies beschreibt Arrhenius, indem er die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion wie folgt definiert:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Glg. 10

Dabei sagt er, dass die Geschwindigkeitskonstante k das Produkt des Stoßfaktors k_0 und des Exponentialterms der Aktivierungsenergie E und der reziproken Gaskonstante R und Temperatur T ist. [95]

Aus diesem Grund wurden zum Vergleich Messungen bei 90 °C durchgeführt. Diese Temperatur wurde gewählt, da es sich dabei um die maximale Temperatur der Aluminiumformen handelt. Wie zuvor wurden dabei die Temperatur und die Speicher- und Verlustmodule über der Zeit bestimmt und in Abbildung 5-24 graphisch dargestellt.

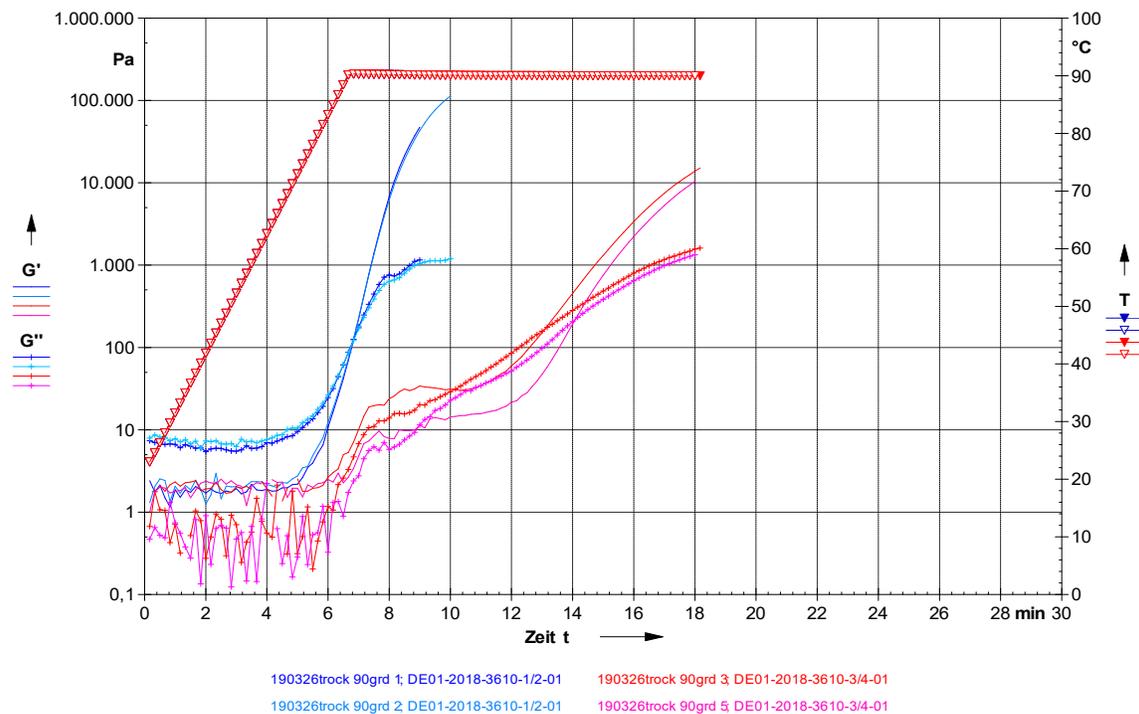


Abbildung 5-24: Trocknungsversuch bei 90 °C

Erneut handelt es sich bei den roten Dreiecken um die Darstellung der Temperatur. Wenig überraschend dauert die Aufheizphase für das Erreichen der 90 °C-Isothermen länger als bei der 55 °C-Isothermen. Die blauen Graphen stellen wie bereits bekannt die Ergebnisse der Messung von C1 dar und die rot/pinken Graphen die Ergebnisse der Messung von C2. Die Speicher- und Verlustmodule von C1 steigen wesentlich steiler an als bei 55 °C. Ein Sol-Gel-Übergang des Lacksystems ist ab einer Temperatur von ca. 52 °C erkennbar. Bei C2 zeigen sich zunächst die bereits bekannten uneindeutigen Zusammenhänge zwischen den Modulen. Nachdem allerdings die 90 °C erreicht worden sind, deutet sich ein ähnliches Verhalten wie bei C1 an. Nach 5 min bis 7 min bei dieser Temperatur überwiegt nun auch bei C2 der Feststoffcharakter. Zwischen den beiden Messungen von C2 liegen allerdings erhebliche Unterschiede vor. Diese Formulierung unterliegt somit scheinbar größeren Schwankungen als C1.

Im Rahmen der Betrachtungen der thermischen Vorgänge der Lacksysteme sind für eine weitergehende Charakterisierung der Lacke DSC-Messungen durchgeführt worden. Mit ihrer Hilfe war es möglich, die Glasübergangstemperatur zu bestimmen.

Zunächst wurden die Lacke ohne den Einfluss des Schaumes untersucht. Dafür wurden freie Filme der Lacksysteme hergestellt. Für C1 ergab sich eine Glasübergangstemperatur von ca. 13 °C. Der Glasübergang von C2 konnte bei einer Temperatur von ca. 21 °C festgestellt werden.

Um den Einfluss des Schaums zu berücksichtigen, wurden zusätzlich DSC-Messungen der Lacke auf den Polyurethanprüfkörpern durchgeführt. Diese wurden auf bekannte Weise hergestellt. Da die Glasübergangstemperatur des Lackes gemessen werden sollte, musste die Beschichtung vom Schaum abgetragen werden. Bei C2 war dies selbstverständlich aufgrund der Nichteftung leicht möglich. Bei C1 hingegen gelang dies lediglich durch Abkratzen von der Schaumoberfläche. Da die Art der Probennahme möglicherweise Einfluss auf das Ergebnis hat, wurde von C2 ebenfalls eine Probe auf diese Weise gewonnen.

Folgende Glasübergangstemperaturen konnten ermittelt werden (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Glasübergangstemperaturen

| Probe | T _g [°C] |
|---------------------------|---------------------|
| C1 als freier Film | 13 |
| C1, abgekratzt vom Schaum | 14 |
| C2 als freier Film | 21 |
| C2, abgenommen vom Schaum | 51 |
| C2, abgekratzt vom Schaum | 44 |

Der Glasübergang von C2 steigt auffällig deutlich um ca. 30 °C an, sobald der Schaum zu dem System dazukommt. Dies ist unabhängig von der Art der Probennahme und bei C1 nicht zu beobachten.

Eine Erklärung könnte die Bildung von Harnstoffgruppen sein, die eine relativ hohe T_g aufweisen. Harnstoff bildet sich beispielsweise bei der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid. Da C1 entsprechend katalysiert ist, reagieren die Bindemittel und Härter des Lackes in gewünschter Weise miteinander. Bei C2 ist dies nicht der Fall. Es könnte hier also vermehrt zu Konkurrenzreaktionen kommen, bei denen Harnstoff entsteht.

Dies lässt auf unterschiedliche Aktivierungsenergien schließen, die für den Start der jeweiligen Vernetzungsreaktionen notwendig sind. Messungen der Onset-Temperatur bestätigten diese

Annahme. Die Onset-Temperatur von C1 liegt bei 53 °C, während C2 erst bei 80 °C zu vernetzen beginnt. Die Vernetzungsreaktion in C2 startet also noch nicht, wenn der Schaum in die Form gefüllt wird. Betrachtungen des zeitlichen Verlaufs der NCO-Banden in den IR-Spektren beider Lacksysteme beweisen diese Annahme zusätzlich. Sie zeigen, dass bei C1 bei 55 °C nach 1 min 17 % NCO umgesetzt werden. Nach 8 min sind es bereits 50 %. Für C2 lässt sich keinerlei Umsatz bei 55 °C detektieren. Abbildung 5-25 veranschaulicht die Ergebnisse, indem sie den relativen Umsatz über der Zeit darstellt.

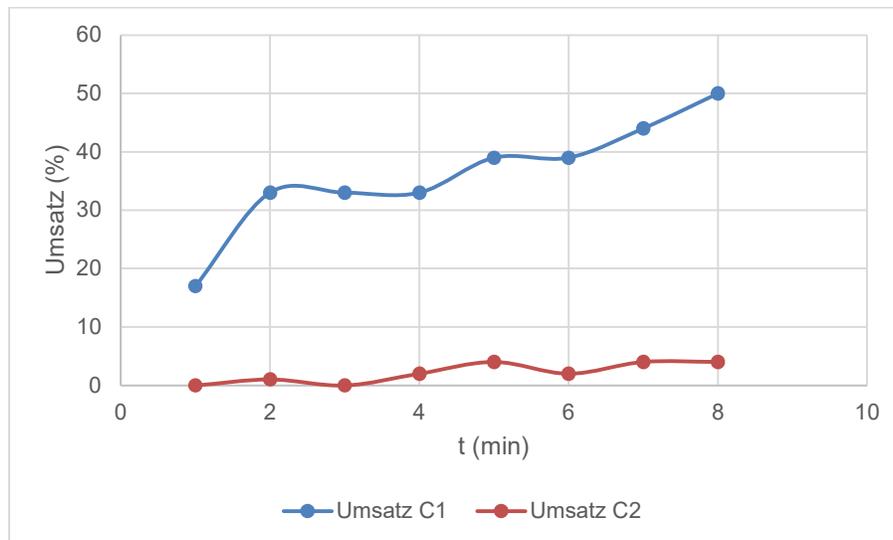


Abbildung 5-25: Monitoring der Umsatzreaktionen

Schafft man allerdings Bedingungen, bei denen beiden Lacksystemen eine Vernetzungsreaktion möglich ist (Trocknung im Ofen bei 100 °C für 30 min), zeigten sie mit einem Gelanteil von 86,3 % für C1 und 89,7 % für C2 ähnlich ausgeprägte Netzwerke.

Um Korrelationen von Onset-Temperatur und Haftung deutlicher herauszuarbeiten, wurde C1 ohne Katalysator und C2 mit Katalysator getestet. Der Vernetzungsstart vom unkatalysierten C1-System liegt erst bei einer Temperatur von 73 °C. Dies hat einen Einfluss auf das Haftungsergebnis. Zwar zeigte sich hier kein Adhäsionsbruch, allerdings ließ sich ein Kohäsionsbruch erkennen. Das würde für eine physikalische Trocknung an den Grenzschichten des Lackes sprechen. Die Temperatur der Form ist lediglich 55-60 °C warm, allerdings muss die Exothermie des Schaumes zu einer Erhöhung der Temperatur an der Grenzschicht führen. Um dies zu untersuchen, wurden Temperaturprofile des Schaumes an dessen Oberfläche und in der Mitte während des Formprozesses aufgenommen. Abbildung 5-26 zeigt die erhaltenen Temperaturwerte über der Zeit.

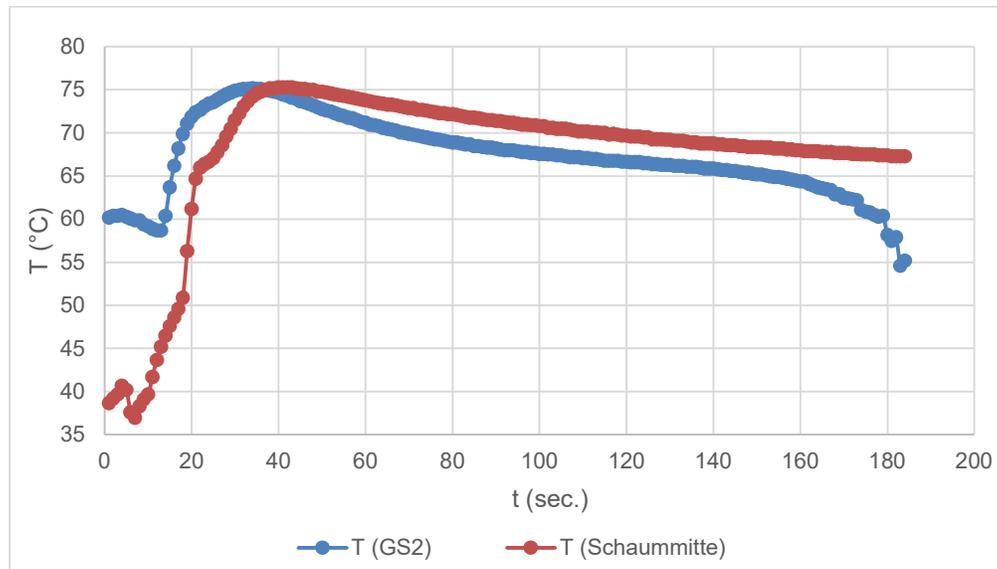


Abbildung 5-26: Temperaturprofil während des Formprozesses

Zu Beginn hatte die Form eine Temperatur von ca. 60 °C. Hierbei handelt es sich um die Temperatur an der Grenzschicht 2. Durch das Öffnen der Form sank die Temperatur um wenige Grad Celsius ab. Nach Zugabe des Schaumgemisches stieg dann die Formtemperatur rapide bis zu einem maximalen Wert von ca. 75 °C an. Anschließend nahm die Temperatur über den gesamten Zeitraum der Entformung (hier 3 min) bis 60 °C ab. Die Temperatur des Schaumgemisches lag anfangs bei 37-40 °C. Durch die Polyurethanreaktion stieg sie in weniger als 30 sec. auf einen Wert von ca. 76 °C an. Sie überstieg damit die Temperatur an der Grenzschicht 2 leicht und blieb auch bis kurz vor der Entformung ca. 3-4 °C wärmer. Zum Zeitpunkt der Entformung betrug die Innentemperatur des Schaumes ca. 67 °C.

Die Messungen zeigten, dass die maximale Oberflächentemperatur des Schaumes an der Grenzschicht 2 ca. 75 °C betrug. Zwar liegt die Temperatur damit immer noch unterhalb der Onset-Temperatur von C2, sodass eine Vernetzungsreaktion dieses Lackes nicht starten kann. Allerdings scheint die Exothermie des Schaumes zumindest ausreichend Energie für eine Trocknung des Lackes an der Grenzschicht 2 zu liefern. Sie reicht jedoch für eine Reaktion durch die gesamte Lackschicht hindurch nicht aus.

Sobald C2 katalysiert wird, indem der Katalysator aus C1 zugegeben wird, sinkt die Onset-Temperatur deutlich auf 22-32 °C. Dies führte zu einer Teilhaftung von C2 auf dem Schaum (Abbildung 5-14). Neben kleineren Fehlstellen ohne Haftung zeigten sich großflächige Bereiche mit hervorragender Haftung. Eine Reproduzierbarkeit gestaltete sich allerdings als schwierig. Ein ähnliches Ergebnis ergab sich bei einer Formtemperatur von 90 °C. Sowohl der unkatalysierte C1-Lack als auch C2 zeigten Teilhaftung (Abbildung 5-27).

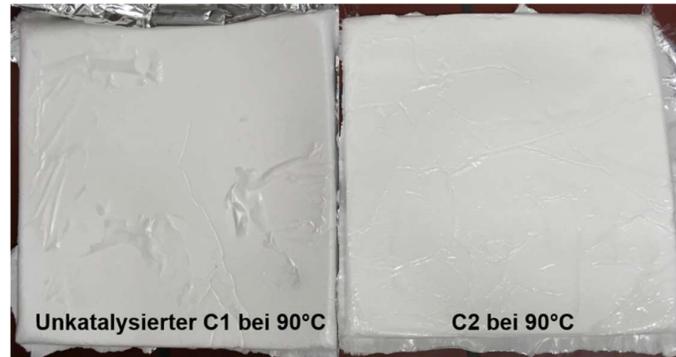


Abbildung 5-27: unkatalysierter C1 und C2 bei 90 °C

Eine Vernetzung der Lackschicht für die Erzeugung von Haftung ist also erforderlich. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Versuche mit bereits abreagierten Komponenten durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden C1 und C2 auf Aluminiumtafeln lackiert und für 45 min bei 90 °C getrocknet. Nach weiteren zwei Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wurden diese Tafeln in die Formen eingelegt und hinterschäumt. Basierend auf den Ergebnissen der DMA waren auf diese Weise die Reaktionsvorgänge innerhalb der Lacke abgeschlossen. Sie werden nachfolgend als Inlay C1 für die abreagierte Version von C1 und als Inlay C2 für die abreagierte Version von C2 bezeichnet. Abbildung 5-28 zeigt die erhaltenen Prüfkörper.



Abbildung 5-28: Inlay C1 und Inlay C2

Sowohl C1 als auch C2 zeigten eine hervorragende Haftung. Die spiegelglatte Oberfläche der Aluminiumplatte zeigte sich in einer hochglänzenden Oberfläche von C1. Bei C2 äußerte sich die hervorragende Haftung darin, dass die Aluminiumplatte nicht mehr entfernt werden konnte.

Für die Überprüfung, dass die Ausbildung von Valenzbindungen ursächlich für die Haftung von In-Mold-Coatings auf Schaum sind, wurden die gravimetrischen und rheologischen Betrachtungen der Abdunstkinetik durch Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Netzwerkausbildung ergänzt. Dabei stellte sich die Kombination von DSC, DMA und IR-Spektroskopie mit der

kalorimetrischen Analyse des Schäumprozesses als wirksame Methode für die Identifizierung der reaktionskinetischen Vorgänge heraus. Insbesondere die Ergebnisse der DMA und das Schaumtemperaturprofil nehmen aus diesem Grund einen sehr großen Stellenwert bei der Überprüfung der Valenzbindungstheorie ein. Sie zeigten die Signifikanz der Vernetzungsreaktion innerhalb eines Lackes für die Erzeugung von Haftung. Dies ist zunächst überraschend. Es bedeutet, dass obwohl weniger funktionelle Gruppen für die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Schaum und Lack zur Verfügung stehen, Haftung erzeugt wird. Es lässt sich allerdings noch nicht erklären, warum es trotz alledem beim katalysierten C2- Lacksystem, mit einer deutlich unterhalb der Formtemperatur liegenden Onset-Temperatur, lediglich zu Teilhaftungen kommt. Auch bleibt offen, warum dieses Fehlerbild in Form von Blasen hauptsächlich bei C2 zu finden ist. Für eine vollständige Untersuchung des Einflusses der Reaktivität, muss zusätzlich die Reaktivität des Schaumsystems betrachtet werden.

5.6.2 Reaktivitäten des Schaumsystems

Die Polyol- und die Isocyanatkomponente des Schaumes reagieren in einer Additionsreaktion zu einem Polyurethan. In der Rezeptur der Schaumformulierung sind entsprechende Katalysatoren eingesetzt, die diese Reaktion auf die gewünschte Weise beschleunigen sollen. Einer dieser Katalysatoren ist Diethylamin, das als eine Art Oberflächenkatalysator Verwendung findet. Indem er sich an der Oberfläche anreichert, soll er diese optimieren und eine kompakte, glatte Integralhaut ausbilden.

Für eine vollständige Betrachtung des Einflusses der Reaktivitäten wurde in einer Konzentrationsreihe die Wirkung der Menge des Diethylamins auf die Haftung untersucht. Es wurde vermutet, dass eine schnelle Oberflächenkatalyse des Schaumes zu einem Haftungsversagen führt, weil weniger Reaktionspartner an der Grenzschicht GS2 für eine Bindung mit dem Lack zur Verfügung stehen. Dies wurde insbesondere bei der schnell reagierenden Formulierung C1 erwartet, da dort bereits funktionelle Gruppen aufgrund der Vernetzungsreaktion im Lack abreagiert sind. Die ursprüngliche Katalysatormenge in der Rezeptur beträgt 0,2 g. Es wurden zusätzlich Haftungsversuche mit 0,0 g; 0,5 g und 1,0 g durchgeführt. Die hergestellten Prüfkörper zeigten im Haftungstest (Kreuzschnitt) keine Unterschiede im Vergleich zum Standard. Eine sehr schnelle Oberflächenkatalyse, die zu einer schnell abreagierten Oberfläche führt, hat somit keine Relevanz für die Haftungsergebnisse. Es konnte kein Zusammenhang zwischen Haftung und der Katalysatormenge gefunden werden.

Zur Bestätigung dieser Beobachtungen, wurden Beschichtungsversuche von bereits ausreagiertem Schaum durchgeführt. Dazu wurden Schaumplatten ohne Verwendung von externem Trennmittel hergestellt. Dies war möglich, indem eine Trennfolie in die Form eingelegt wurde. Die so produzierten Platten wurden nach einer Lagerung von 2 Tagen bei Raumtemperatur

lackiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Vorgang „Post Spray“ genannt. Ähnlich wie bei den Inlay-Versuchen war die Haftung sowohl von C1 als auch von C2 sehr gut.

Der Einfluss der Trennfolie auf die Haftungsergebnisse ist unbekannt. Es handelt sich also um eine näherungsweise Betrachtung des Einflusses der Vernetzung auf die Haftung. Die Signifikanz der Ausbildung eines Netzwerkes für die Erzeugung von Haftung wird deutlich. Dabei ist es eher untergeordnet, ob die Vernetzungsreaktion im Schaum oder im Lack stattfindet. Entscheidend ist, dass sie bei einem der Systeme (Lack oder Schaum) erfolgt, bevor beide aufeinandertreffen. Für den Haftungsaufbau anhand von Valenzbindungen reichen also bereits wenige funktionelle Gruppen aus.

Insbesondere die Kombination von DMA mit der Bestimmung des Schaumtemperaturprofils und die mechanische Haftungsprüfung der ausreagierten Systeme sind von hoher Relevanz für die Klärung der Haftungs Vorgänge sind. Aus diesem Grund ist eine weiterführende Betrachtung der ablaufenden Reaktionen erforderlich.

5.7 Einfluss von Konkurrenzreaktionen

Sowohl bei den Lacksystemen als auch beim Schaum handelt es sich um reaktive Systeme mit vielen unterschiedlichen potenziellen Reaktionspartnern. Deswegen muss davon ausgegangen werden, dass Konkurrenzreaktionen stattfinden, die die haftungsrelevante Ausbildung des eigenen Netzwerkes verhindern. Dies soll am Beispiel von C1 und C2 untersucht werden.

Da C2 während der Ablüftzeit nicht mit der Vernetzungsreaktion startet, könnte eine andere Reaktion der Komponenten bevorzugt sein. Bei C1 hingegen beginnt aufgrund der Katalyse mit Bismutcarboxylat die favorisierte Vernetzung bereits, sodass Konkurrenzreaktionen vermutlich gehemmt werden. Ein Indiz für diese Theorie könnte der beobachtete Anstieg der Glasübergangstemperatur bei C2 sein, sobald Schaum zu dem System dazu kommt.

Da vermutet wurde, dass die Bildung von Harnstoff die Ursache für diesen Anstieg ist, wurden mittels ATR-IR-Spektroskopie die Grenzschichten GS1 und GS2 von C1 und C2 auf Polyurethan-Schaum untersucht. Dabei ließ sich Harnstoff jedoch lediglich in marginalen Mengen detektieren, sodass diese Theorie verworfen wurde. Die detektierte Menge war viel zu gering, um einen Einfluss ausüben zu können.

Wie zu erwarten zeigten die IR-Spektren deutliche Unterschiede an den jeweiligen Grenzschichten. Tabelle 20 gibt eine Übersicht der detektierten Banden

Tabelle 20: Übersicht der Zusammensetzung an den Grenzschichten

| Probe | Detektierte Zusammensetzung | | |
|--------------------------------|---|--|-----------|
| | Grenzschicht 1 | Grenzschicht 2 | Haftung |
| C1 auf Standardschaum | C1, Poly-THF, PU-Schaum | | Ja |
| C1 auf Schaum mit extra Wasser | C1, Poly-THF, PU-Schaum | PU- Schaum, wenig C1 | Teilweise |
| C2 auf Standardschaum | C2, kein Poly-THF | PU- Schaum, T-HDI, wenig C2 mit angereichertem Härter | Nein |
| C2 auf Schaum mit extra Wasser | C2, weniger Härter als „C2 auf PU“, kein Poly-THF | PU- Schaum, mehr C2 mit stark angereichertem Härter | Nein |
| C2 + Kat. auf Standardschaum | C2, kein Poly-THF | Wie „C2 auf PU“, aber weniger T-HDI, MDI, reduzierter Anteil an Poly-THF | Teilweise |

An der Grenzschicht GS1 ließen sich bei C1 auf Standardschaum die zu erwartenden Banden für die Lackformulierung C1 finden. Zusätzlich war der Schaum und Polytetrahydrofuran (Poly-THF) als Schaumbestandteil detektierbar. Da ein Abtrennen der gut haftenden Beschichtung vom Schaum nicht möglich war, ließ sich selbstverständlich keine Analyse der Grenzschicht GS2 vornehmen. Durch die Wasserzugabe im Schaum war ein teilweises Ablösen von C1 möglich. Aus diesem Grund konnte von der Probe „C1 auf Schaum mit extra Wasser“ zusätzlich eine Analyse der Grenzschicht GS2 vorzunehmen. Während sich die Grenzschicht GS1 nicht von der des vorherigen Prüfkörpers „C1 auf Standardschaum“ unterscheidet, konnten nun an der Grenzschicht GS2 neben den Banden für C1 auch die typischen Banden für den Schaum gefunden werden.

Bei C2 konnte an der Grenzschicht GS1 die charakteristischen Banden der C2-Formulierung wiedergefunden werden. Diese zeigten sich ebenfalls auf der Grenzfläche GS2, allerdings mit einer deutlichen Anreicherung des Härters in Form von trimerisiertem Hexamethylendiisocyanat (T-HDI). Auch die Banden für das Schaumsystem (Polyurethan auf Basis eines aromatischen Diisocyanats) waren zu finden. Die Wasserzugabe im Schaum führte bei C2 zu einer deutlichen Anreicherung von T-HDI an der Grenzschicht GS2. Entsprechend weniger T-HDI befindet sich dann an der Grenzschicht GS1. Banden für Poly-THF oder Schaum (Polyurethan auf Basis eines aromatischen Diisocyanats) lassen sich an der Grenzschicht GS1 nicht detektieren.

Da vermutet wird, dass Konkurrenzreaktionen zur Nichthaftung führen, wurden auch der Prüfkörper untersucht, bei dessen Herstellung C2 mit dem Katalysator aus C1 versetzt wurde. Bekannterweise betrug die Onset-Temperatur dort 22-32 °C und lag somit deutlich unterhalb der Formtemperatur. Damit müsste sich ein ähnliches Ergebnis wie bei C1 zeigen. Dies war jedoch nicht der Fall. Erneut konnten an der Grenzschicht GS1 lediglich die Banden für C2 detektiert werden, allerdings keine Banden für den Schaum oder für Poly-THF. Die Zusammensetzung der Grenzschicht GS2 wiederum zeigte Unterschiede. Es war weniger T-HDI zu finden, ebenso wie ein reduzierter Anteil an Poly-THF. Außerdem ließ sich Methylen-diphenylisocyanat (MDI) detektieren, das als Rohstoff Bestandteil im Schaum ist.

Grundsätzlich waren nur bei C1 an der Grenzschicht GS1 die typischen Banden für den Schaum bzw. für Poly-THF zu finden. Das lässt auf eine Migration des Schaumes durch die Lackschicht schließen. Bei C2 ließen sich keine Bestandteile des Schaumes an der Grenzschicht GS1 wiederfinden. Eine Migration des Schaumes durch den Lack konnte also nicht festgestellt werden. Dies ist zunächst überraschend. Im Vorfeld wurde vermutet, dass eine solche Durchmischung bei dem noch nicht vernetzten C2 Lacksystem einfacher von statten gehen müsste. Allerdings zeigte auch der Vergleich der Probe C2 mit der Probe C2 mit Katalysator keine erkennbaren Unterschiede an der Grenzschicht GS1. Die gefundenen Migrationsprozesse scheinen somit nicht mit der Ausbildung des Netzwerkes in Verbindung zu stehen.

Es ließen sich allerdings Unterschiede an der Grenzschicht GS2 finden. Sobald C2 katalysiert wurde, war weniger T-HDI und dafür etwas MDI aus dem Schaum zu detektieren. Das katalysierte Lacksystem hat in gewünschter Weise reagiert. Die Hydroxygruppen der Lackbindemittel werden mit den Isocyanat-Gruppen des T-HDI aus dem Härter umgesetzt. Die Konkurrenzreaktion, in der das MDI aus dem Schaum als Reaktionspartner auftritt, wird unterdrückt. Das Ablaufen von Konkurrenzreaktionen führt offensichtlich zu Haftungsproblemen.

Der Vergleich der Proben „C2 auf dem Standardschaum“ mit „C2 auf dem Schaum mit zusätzlichem Wasser“ bestätigt diese Theorie nur teilweise. Die Wasserzugabe führte zu einer Anreicherung des Härters an der Grenzschicht GS2. Diese Beobachtung lässt mehrere Schlüsse zu. Zum einen ist die Ursache für diese Anreicherung eine verstärkte Reaktion des MDI mit den Lackbindemitteln. Zum anderen muss aber bei Zugabe von Wasser die verstärkte Kohlenstoffdioxidbildung berücksichtigt werden. Die physikalische Barriere, die das Kohlenstoffdioxid bildet, lässt keinen oder nur begrenzten Austausch zwischen dem Lack C2 und dem Schaum zu. Das MDI kann nicht mehr mit den Lackbindemitteln reagieren bzw. das T-HDI nicht mit der Polyolkomponente aus dem Schaum. Da bei C2 ein Überschuss an Härter vor-

liegt, ist die Härteranreicherung ebenfalls symptomatisch für eine Isolation der beiden Systeme. Die Haftungsstörungen haben also keine Ursache im Ablaufen von Konkurrenzreaktionen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Reaktivität der Lacksysteme (Kapitel 5.6) ist trotzdem das Ablaufen der gewünschten Reaktionen (lackintern und schaumintern) für die Erzeugung von Haftung von Relevanz.

Die hervorragenden Haftungsergebnisse von C1 sind somit auf eine Durchmischung des Lackes mit dem Schaum und dem damit verbundenen Aufbau kovalenter Bindungen zurückzuführen. Eine Migration des Schaumes in den Lack ist für die Erzeugung einer Haftung erforderlich. Außerdem ist es notwendig, das verwendete Lacksystem so einzustellen, dass es bevorzugt zunächst intern reagiert, bevor es kovalente Bindungen zum Schaum aufbaut. Die Kombination von Valenzbindungen und Interdiffusion ist also signifikant für die Erzeugung von Haftung im In-Mold-Coating-Prozess.

Insgesamt zeigt die IR-Spektroskopie eine hohe Relevanz für die Klärung der Haftungsvorgänge. Dies war zunächst überraschend, da angenommen wurde, dass es sich bei Haftung um ein sehr oberflächennahes Thema handelt. Mit einer Eindringtiefe von bis zu 1 μm analysiert die IR-Spektroskopie auch tiefere Schichten. Haftung wird also nicht nur an der Grenzfläche erzeugt, sondern basiert zudem auf Interdiffusion. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich die guten Haftungsergebnisse von C1 erklären. Offen bleibt allerdings, warum es immer noch nicht möglich war, C2 zu einem haftenden System zu adaptieren. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, spielt die Kompatibilität der Systeme eine große Rolle. Eine Inkompatibilität von C2 und Schaum könnte die ausbleibende Migration des Schaumes an die Grenzschicht GS1 von C2 erklären.

5.8 Einfluss der Kompatibilität

Wesentliche Voraussetzung für die Interdiffusion ist eine Kompatibilität der Systeme. Liegt eine Inkompatibilität vor, lassen sich zwei Stoffe nicht homogen mischen. Man spricht dann von einem heterogenen Gemenge. Dieser Zustand kann gewollt sein, zum Beispiel im Bereich thermisch-chemischer Trennverfahren. Die Inkompatibilität oder Nichtmischbarkeit ist allerdings oftmals temperaturabhängig. Es liegt eine sogenannten Mischungslücke vor. Befindet sich ein System innerhalb dieser Mischungslücke, die durch die jeweiligen Anteile und die

entsprechende Temperatur definiert wird, handelt es sich um ein heterogenes Gemenge. Ändern sich Temperatur oder Anteile, kann es sein, dass dieses Gemenge plötzlich mischbar wird. Es hat dann die Mischungslücke verlassen. [97]–[99]

Um festzustellen, ob das Vorliegen einer Mischungslücke verantwortlich für die Nichthaftung von In-Mold-Coatings auf Schaum ist, wurden am Beispiel von C1 und C2 Mischversuche der beiden Stammlacke mit der Polyolkomponente des Schaumes durchgeführt. Diese Komponente wurde gewählt, da sie bei dem aktuellen Mischungsverhältnis von 100:49 (Polyolkomponente zu Isocyanatkomponente) zwei Drittel der Schaumformulierung ausmacht. Außerdem wird auf diese Weise eine Vernetzungsreaktion verhindert, die die Auswertung der Mischversuche schwierig macht. Sämtliche Mischungen wurden in einem Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Das bedeutet, dass 50 % der Mischung Lackbestandteile und 50 % Polyolkomponente des Schaumes waren. Für eine visuelle Auswertung wurden 10 % einer roten Pigmentpaste zugefügt. Aus Vorversuchen war bereits bekannt, dass diese Paste in jedem Fall mit den Einzelbestandteilen mischbar ist und nicht selbst zur Entmischung beiträgt.

Zunächst wurde die Mischbarkeit der Stammlacke von C1 und C2 mit der Polyolkomponente des Schaumes geprüft. Der Stammlack von C1 lässt sich ohne Einschränkungen mit dem Polyol mischen. Unter Verwendung des Stammlackes von C2 bricht das System wiederum in Form einer Separation zusammen. Eine Mischbarkeit ist nicht gegeben. Abbildung 5-29 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches.

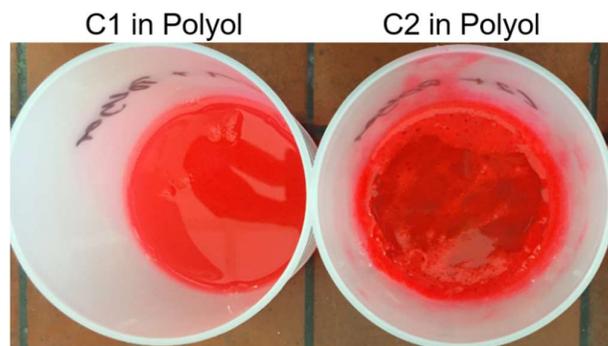


Abbildung 5-29: Mischung der Stammlacke von C1 und C2 mit der Polyolkomponente

Erst die Mischbarkeit von C1 macht eine Migration des Schaumes durch den Lack möglich. Dies ist aufgrund der Nichtmischbarkeit von C2 wahrscheinlich nicht möglich, wodurch wiederum keine Haftung erreicht werden kann.

Um ein vollständiges Verständnis dieses Phänomens zu erhalten, wurde anschließend die Mischbarkeit der Einzelbestandteile von C2 mit dem Schaum-Polyol geprüft. Auf diese Weise

sollte untersucht werden, ob ein einzelner Rohstoff für die schlechte Mischbarkeit verantwortlich ist.

Die Untersuchung der Rohstoffe von C2 erfolgte in Anlehnung an die in Kapitel 5.4 durchgeführten Versuche zum Einfluss der Rohstoffe auf die Haftung. Es wurde mit der Überprüfung der Mischbarkeit der Bindemittel begonnen. Anschließend wurden die Trennmittel getestet (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: Mischversuche Rohstoffe von C2

| Rohstoff | Anteile in % | | | |
|-----------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| | V 4.8.2.1 | V 4.8.2.2 | V 4.8.2.3 | V 4.8.2.4 |
| Polyacrylat 2 (Pac 2) | 45 | | | |
| Polyester 2 (PES 2) | | 45 | | |
| Trennmittel 1 (TM 1) | | | 45 | |
| Trennmittel 3 (TM 3) | | | | 45 |
| Polyolkomponente | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 | 10 |

Abbildung 5-30 zeigt die Ergebnisse der Mischungen. Das Polyacrylat 2 zeigt überhaupt keine Mischbarkeit mit der Polyolkomponente. Am besten mischbar ist das Trennmittel 1. Die Rohstoffe Polyester 2 und Trennmittel 3 zeigen zwar grundsätzlich eine Mischbarkeit. Allerdings steigt die Viskosität derartig stark an, dass keine vollständige Kompatibilität gegeben zu sein scheint.



Abbildung 5-30: Mischung der Rohstoffe von C2 mit der Polyolkomponente

Der Stammlack von C2 ist grundsätzlich mit der Polyolkomponente des Schaumes inkompatibel. Da Rohstoffe innerhalb einer Lackformulierung in Interaktion zueinander treten, wurde dies durch Komplettierungsversuchen näher untersucht (Tabelle 22).

Tabelle 22: Mischversuche Komplettierung C2 in der Polyolkomponente

| Rohstoff | Anteile in % | | |
|-----------------------|--------------|-----------|-----------|
| | V 4.8.2.5 | V 4.8.2.6 | V 4.8.2.7 |
| Polyacrylat 2 (PAc 2) | 43,91 | 38,15 | 33,74 |
| Polyester 2 (PES 2) | 1,09 | 0,95 | 0,84 |
| Trennmittel 1 (TM 1) | | 5,9 | 5,21 |
| Trennmittel 3 (TM 3) | | | 5,21 |
| Polyolkomponente | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 |

Wie Abbildung 5-31 anschaulich belegt, ist keine der geprüften Kombinationen mit der Polyolkomponente des Schaumes mischbar. Dies ist wenig überraschend, da das Polyacrylat 2 einen sehr großen Anteil an der Formulierung von C2 hat. Der Einfluss des Polyesters 2 oder des Trennmittels ist zu gering, um die Inkompatibilität des Polyacrylat 2 mit der Polyolkomponente auszugleichen.

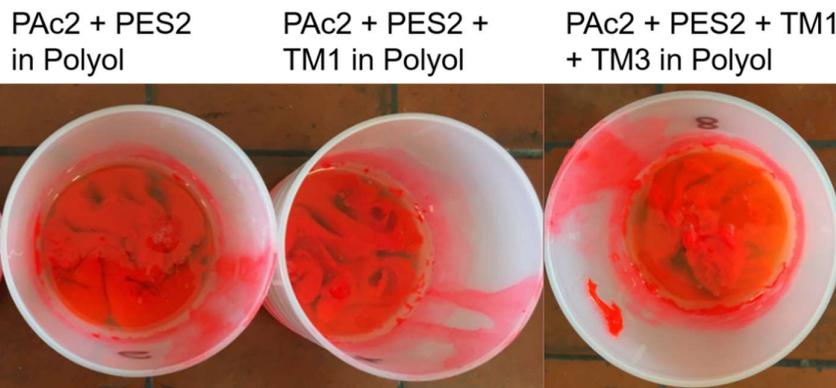


Abbildung 5-31: Mischung Komplettierung C2 in der Polyolkomponente

Um auszuschließen, dass trotz der guten Mischbarkeit des Stammlackes von C1 in der Rezeptur Bestandteile enthalten sind, die keine oder nur eine geringe Mischbarkeit mit der Polyolkomponente des Schaumes aufweisen, wurden mit diesen Rohstoffen ebenfalls Mischversuche durchgeführt. Auf eine Prüfung des Katalysators wurde aufgrund der sehr geringen Einsatzmenge verzichtet. Tabelle 23 zeigt die durchgeführten Mischungen.

Tabelle 23: Mischversuche Rohstoffe C1

| Rohstoff | Anteile in % | | |
|-----------------------|--------------|-----------|------------|
| | V 4.8.2.8 | V 4.8.2.9 | V 4.8.2.10 |
| Polyacrylat 1 (PAC 1) | 45 | | |
| Polyester 1 (PES 1) | | 45 | |
| Trennmittel 2 (TM 2) | | | 45 |
| Polyolkomponente | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 |

Sämtliche Rohstoffe von C1 waren hervorragend in der Polyolkomponente mischbar. Lediglich beim Trennmittel 2 ließ sich ein Viskositätsanstieg beobachten, was für eine leichte Inkompatibilität spricht. Abbildung 5-32 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

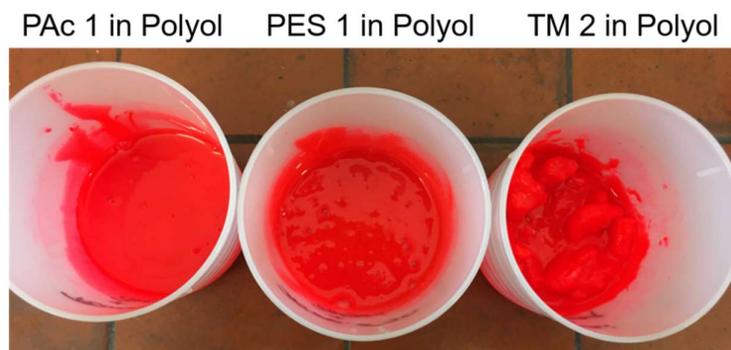


Abbildung 5-32: Mischung der Rohstoffe von C1 in der Polyolkomponente

Obwohl der Einfluss dieser geringen Inkompatibilität auf die Mischbarkeit der C1-Formulierung gering scheint, werden die möglichen Interaktionen der Rohstoffe für eine vollständige Betrachtung durch Komplettierungs-Mischversuche untersucht. Es wurden folgende Mischungen getestet (siehe Tabelle 24).

Tabelle 24: Mischversuche Komplettierung C1 mit der Polyolkomponente

| Rohstoff | Anteile in % | | |
|-----------------------|--------------|------------|------------|
| | V 4.8.2.11 | V 4.8.2.12 | V 4.8.2.13 |
| Polyacrylat 1 (PAC 1) | 42,28 | 39,97 | 39,11 |
| Polyester 1 (PES 1) | 2,72 | 2,57 | 2,51 |
| Trennmittel 1 (TM 1) | | 2,46 | 2,41 |
| Trennmittel 2 (TM 2) | | | 0,97 |
| Polyolkomponente | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 |

Wie erwartet zeigten sämtliche Proben eine hervorragende Mischbarkeit mit der Polyolkomponenten des Schaumes (siehe Abbildung 5-33).

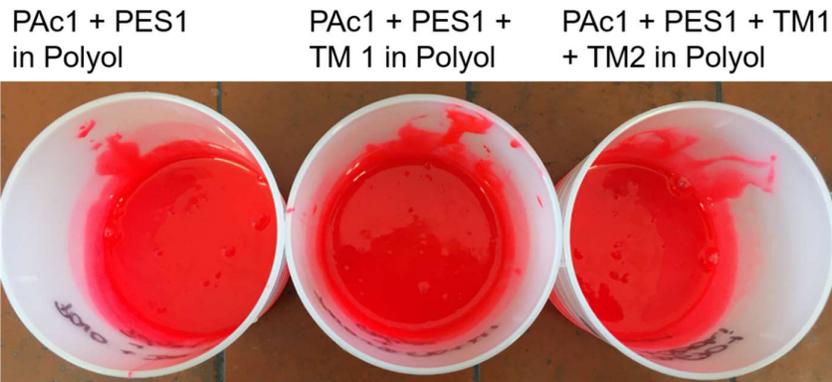


Abbildung 5-33: Mischungen Komplettierung C1 mit der Polyolkomponente

Die geringe Inkompatibilität des Trennmittel 2 mit der Polyolkomponente innerhalb des Gesamtsystems von Stammlack C1 spielt offensichtlich keine Rolle.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde im nächsten Schritt untersucht, ob durch Rezeptanpassungen in Form von Kreuzversuchen eine Mischbarkeit von C2 mit dem Schaum-Polyol erreicht werden kann. Zu diesem Zweck wurden die Bindemittel zunächst einzeln durch die in C1 verwendeten Rohstoffe substituiert. In einem weiteren Schritt wurde die gesamte Bindemittelmatrix des Stammlackes von C2 mit der von C1 getauscht. Die Tabelle 25 gibt Auskunft über die getesteten Ansätze.

Tabelle 25: Kreuzversuche in der Polyolkomponente

| Rohstoff | Anteile in % | | |
|-----------------------|--------------|------------|------------|
| | V 4.8.2.14 | V 4.8.2.15 | V 4.8.2.16 |
| Polyacrylat 1 (PAC 1) | 37,06 | | 37,97 |
| Polyacrylat 2 (PAC 2) | | 34,02 | |
| Polyester 1 (PES 1) | | 0,58 | 2,41 |
| Polyester 2 (PES 2) | 0,6 | | |
| Trennmittel 1 (TM 1) | 3,67 | 5,2 | 2,31 |
| Trennmittel 2 (TM 2) | 3,67 | 5,2 | 2,31 |
| Polyolkomponente | 45 | 45 | 45 |
| Farbpaste | 10 | 10 | 10 |

Die Ergebnisse der Mischversuche werden in Abbildung 5-34 gezeigt.

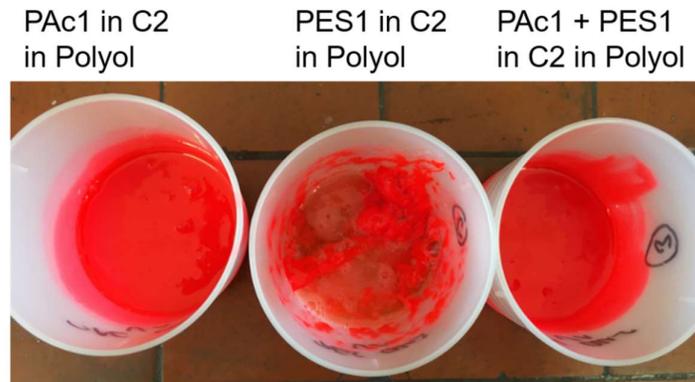


Abbildung 5-34: Kreuzversuche in der Polyolkomponente

Die einzige Probe, die nicht mischbar war, enthielt das Polyacrylat 2. Sobald es substituiert wurde, war der Stammlack mit der Polyolkomponente kompatibel. Die zuvor beobachteten Inkompatibilitäten des Polyesters 2 und des Trennmittels 3 scheinen lediglich eine untergeordnete Rolle zu spielen. Sie führen in Kombination mit dem Polyacrylat 1 nicht zur Entmischung.

Da angenommen wurde, dass die Mischbarkeit der Systeme eine Voraussetzung für die Interdiffusion von Lack und Schaum und damit für die Haftung ist, wurden von diesen drei Proben in bekannter Weise Haftungsprüfkörper hergestellt. Abbildung 5-35 zeigt die gewonnenen Ergebnisse.

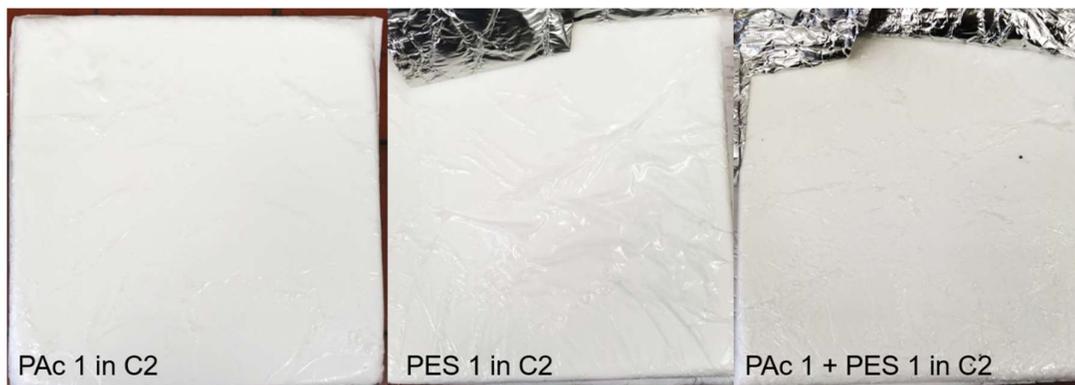


Abbildung 5-35: Haftungstests zu den Kreuz-Mischversuchen

Es lässt sich eine Übereinstimmung der Mischungsergebnisse mit den Haftungsergebnissen erkennen. Die Proben, die mischbar waren, zeigten eine deutlich bessere Haftung als die Probe, die nicht mischbar war.

Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich die Relevanz der Diffusionstheorie in Bezug auf die Haftungsmechanismen beim In-Mold-Coating-Prozess bestätigen. Um dies zu überprüfen, wurden weitere Lacksysteme getestet.

Die für diese Versuche ausgewählten Lacksysteme haben im Rahmen von Projektarbeiten bereits gezeigt, ob sie auf dem bekannten Schaumsystem haften. Es handelt sich dabei um zwei wässrige Polyurethandispersion (PUD 1 und PUD 2) und eine wässrige Polyacrylatdispersion (PAD). Die Polyurethandisperision PUD 1 ist ein bereits kommerzialisiertes glänzendes und hochflexibles Produkt, das eigentlich Anwendung als nachträgliche Lackierung findet. Es enthält kaum funktionelle Gruppen. Bei den anderen beiden Dispersionen handelt es sich um ebenfalls flexible Versuchsrohstoffe, die beide hydroxyfunktionell sind. Da es sich um wässrige Systeme handelt, wurde statt einer Paste das entsprechende pulverförmige Pigment zum Kolorieren verwendet.

Die Mischung dieser Lacksysteme mit der Polyolkomponente ergab folgende Ergebnisse (siehe Abbildung 5-36 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

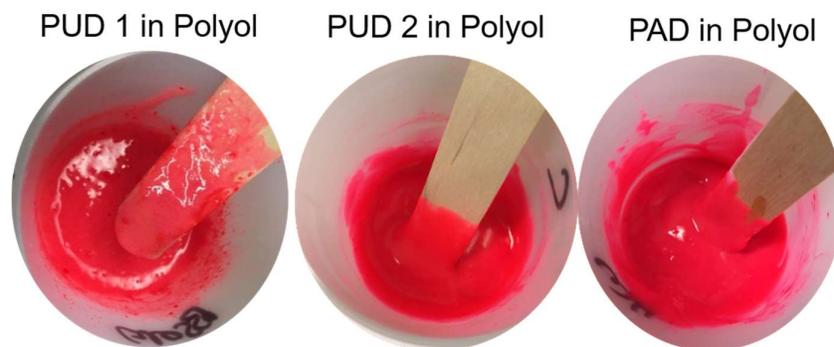


Abbildung 5-36: Mischung der PUD 1, PUD 2 und der PAD in der Polyolkomponente

Die PUD 1 zeigte eine schlechte Mischbarkeit mit der Polyolkomponente. Es konnte eine leichte Phasenseparation und damit eine Inkompatibilität festgestellt werden. Bei dieser Probe handelte es sich um ein Lacksystem, das im In-Mold-Coating-Verfahren keine Haftung auf dem Schaumsystem gezeigt hat. Bei den beiden anderen Dispersionen (PUD 2 und PAD) war weder ein deutlicher Viskositätsanstieg noch eine Phasenseparation erkennbar. Sie zeigten eine hervorragende Mischbarkeit mit der Polyolkomponente. Diese ging mit sehr guten Haftungsergebnissen einher. Mischbarkeit als Voraussetzung für Haftung wurde also bestätigt. Interdiffusionsvorgänge sind für die Haftung von In-Mold-Coatings auf Schaum verantwortlich.

Außerdem wurde eine Art Schnelltest für die Haftung eines Lackes auf Schaum im In-Mold-Coating-Verfahren erarbeitet. Die Ergebnisse der Mischungsversuche sollten allerdings im Rahmen einer Lackentwicklung als erste Indikation verstanden werden.

Dieser Haftungsschnelltest kann für die industrielle Entwicklung neuer Lackformulierungen von großer Bedeutung sein, denn auf diese Weise ist es möglich, mit geringem Personal- und Materialaufwand eine Vorauswahl geeigneter Lackrohstoffe zu treffen. Die Kapazitäten an der Anlage können so wesentlich effizienter mit vorgeprüften Systemen genutzt werden. Dies spart sowohl Kosten als auch Entwicklungszeit.

Abschließend wurde ein scheinbarer Widerspruch bei den Ergebnissen der Haftungstests der einzelnen Rohstoffe (Kapitel 5.4) betrachtet. Die Prüfung des Polyacrylats 2 zeigte innerhalb der C1 Formulierung sehr gute Haftungsergebnisse. Dies lässt sich über das Vorhandensein des Katalysators erklären, der eine schnellere Filmbildung ermöglicht. Die gewünschte Vernetzungsreaktion startet bereits bevor ein Kontakt von Schaum und Lack erfolgen kann. Die Mischbarkeit ist hier von untergeordneter Bedeutung. Außerdem werden haftungsschwächende Konkurrenzreaktionen durch die gezielte Katalyse reduziert. Das Haftungsergebnis ist dabei allerdings schlechter als bei der C1-Formulierung. Die vollständige Mischbarkeit der Systeme ist somit haftungsfördernd.

Basierend auf den hier gefundenen Zusammenhängen dürfte es ebenfalls keine Haftung von Polyacrylat 2, vernetzt mit den Härtern Isocyanat 1 und Isocyanat 2 geben. Diese wurde allerdings gefunden. Der Mischversuch des Bindemittels zeigte eine deutliche Inkompatibilität. Um auszuschließen, dass die Anwesenheit der Härtermischung zu einer Verschiebung der Mischungslücke führt, wurde ein weiterer Mischversuch mit zugegebenen Härtern durchgeführt. Auch dieser zeigte keine Mischbarkeit (siehe Abbildung 5-37).

PAC 2 + Härter in Polyol



Abbildung 5-37: Polyacrylat 2 + Härtermischung in der Polyolkomponente

Das bedeutet, dass die allgemeine Gültigkeit der Korrelation zwischen diesem Haftungsschnelltest durch Mischbarkeit und der tatsächlichen Haftung eingeschränkt wird. Nichtsdestotrotz ist er als gute Indikation in der Vorbereitung weiterer Versuchsserien anwendbar. Die genauen Rahmenbedingungen und Einsatzgrenzen können in Zukunft weiter erarbeitet werden.

Zusammenfassend ist die Relevanz dieser Methode für die Klärung von Haftungs Vorgängen hoch. Die Kombination von Interdiffusion und Ausbildung von Valenzbindungen ist für die Erzeugung von Haftung im In-Mold-Coating-Prozess verantwortlich.

6. Zusammenfassung und Fazit

Voraussetzungen für die Haftung eines In-Mold-Coatings auf einem Schaum sind die Abstimmung der Reaktivitäten und eine Kompatibilität der Systeme. Dies entspricht den Adhäsionstheorien über die Ausbildung von Valenzbindungen und der Interdiffusion. Mit Hilfe einer geschickten Kombination von Methoden aus der Oberflächenanalytik, Betrachtungen der chemischen Reaktionstechnik und Kompatibilitätsuntersuchungen wurde dies am Beispiel der Lacke C1 und C2 systematisch verifiziert.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Einfluss der Oberflächenenergie betrachtet. Eine Messung der realen Systeme war dabei nicht möglich, da diese sich während der Reaktion verändern. Die Aussagekraft der gewählten Prüfmodelle reichte nicht aus, um eine tatsächliche Relevanz für die Erzeugung von Haftung zu bestätigen. Die Nutzung des Tensiometers hat für die Klärung der Haftungsvorgänge keine Relevanz.

Im Rahmen der Untersuchung der oberflächenaktiven Komponenten, insbesondere der Silikone, konnten mittels ToF-SIMS die typischen Diffusionsvorgänge wiedergefunden werden. Es zeigten sich die bekannten Abhängigkeiten der Diffusion von der Temperatur, der Fläche und der Zeit. Da allerdings sowohl in den Lacksystemen als auch im Schaum oberflächenaktive Substanzen enthalten sind, war eine Differenzierung im Detail nicht möglich. Die Messmethode war dafür zu empfindlich und konnte keine signifikanten Ergebnisse zur Klärung der Haftungsvorgänge liefern. Insgesamt konnte kein Zusammenhang zwischen der Diffusion dieser Stoffe und der Haftung gefunden werden.

Es folgte die Betrachtung der verwendeten Lackrohstoffe. Es konnte keine Abhängigkeit der Haftung von einem einzelnen Rohstoff oder einer Rohstoffkombination festgestellt werden. Lediglich die Anwesenheit des Katalysators zeigte einen positiven Haftungseinfluss. Allerdings war die Eignung der Prüfmethode in Form des Querschnittes begrenzt. Die hauptsächlich binäre Bewertung eignete sich zwar für diese Grundsatzuntersuchungen und trug zum Teil signifikant zur Klärung der Haftungsvorgänge bei, würde aber bei weitergehender Differenzierung nicht mehr genügen.

Um die Ursache für das Fehlerbild in Form von Blasen zwischen Lack und Schaum zu verstehen, wurde die Gaszusammensetzung innerhalb der Blasen analysiert. Dabei handelte es sich um Kohlenstoffdioxid, das bei der Schaumreaktion entsteht. In Kombination mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Querschnitten konnte gezeigt werden, dass zu viel Treibmittel zu einem Haftungsversagen führt und die Entlüftungsmechanismen der Form von wesentlicher Bedeutung sind. C1 ist dabei insgesamt deutlich unempfindlicher als C2. Die genutzten Methoden trugen signifikant zur Klärung der Haftungsvorgänge bei.

Mittels DMA konnte festgestellt werden, dass C1 und C2 tatsächlich unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Für eine ausreichende Haftung ist der Start der Vernetzungsreaktion des Lacksystems bereits in der Form signifikant. Versuche mit Inlays oder nachträglicher Lackierung zeigten, dass grundsätzlich mindestens bei einem der Systempartner (Schaum oder Lack) eine Vernetzung stattfinden muss.

Die Betrachtung von Reaktivitäten geht direkt mit der Untersuchung möglicher Konkurrenzreaktionen einher. Hierfür wurden IR-Spektren der beiden Grenzschichten von verschiedenen Proben miteinander verglichen. Die stattfindenden Konkurrenzreaktionen weisen lediglich eine geringe Relevanz für das Haftungsversagen auf. Allerdings ist die Migration des Schaumes durch den Lack C1 signifikant. Diese Migration war bei C2 nicht zu beobachten.

Durch Mischversuche der Lacke und ihrer Rohstoffe mit der Polyolkomponente zeigte sich eine Inkompatibilität von C2, insbesondere von Polyacrylat 2 aus C2, mit dieser Komponente. Dadurch ist eine Migration des Schaumes durch das Lacksystem nicht möglich und die Neigung zur Blasenbildung nimmt zu. Eine Haftung ist damit kaum erzielbar. Durch Ausweitung der Mischversuche auf andere Lacksysteme, konnte eine Art Haftungsschnelltest abgeleitet werden. Die Mischbarkeit eines Rohstoffes oder eines Lackes mit der Polyolkomponente des Schaumsystems ist von hoher Relevanz und ein deutlicher Indikator, ob eine spätere Haftung im Gesamtsystem erzeugt werden kann.

Um diese Ergebnisse zu erhalten, wurde eine Vielzahl an Prüfmethode eingesetzt. Tabelle 26 zeigt anschaulich, welche Methode zu welchem Ergebnis führte und wie relevant sie bei der Klärung der Haftungs Vorgänge war.

Tabelle 26: Bedeutung der Methoden

| Methode | Ergebnis | Bedeutung | Relevanz |
|-----------------------------|--|---|----------|
| NMR-Spektroskopie | Charakterisierung der Rohstoffe | Grundlage | +/- |
| Tensiometer | Oberflächenenergien der Modellsysteme | Kein Zusammenhang zur Haftung erkennbar, da wenig aussagekräftig | - |
| ToF SIMS | Oberflächenzusammensetzung | Zu sensibel; kein Zusammenhang zur Haftung erkennbar | - |
| Rheologische Messungen | Trocknungsverhalten | Führte zur Vermutung, dass Reaktivität von großer Bedeutung ist | + |
| GC | Zusammensetzung des Blasengasgemisches | Zur Fehlerbildklärung | +/- |
| Rasterelektronenmikroskopie | Darstellung des Querschnitts | Zur Fehlerbildklärung | +/- |
| DMA | Onset-Temperatur | Belegte den Einfluss der Reaktivität | + |
| DSC | Glasübergangstemperatur | Führte zur Vermutung, dass Konkurrenzreaktionen Einfluss nehmen | +/- |
| IR-Spektroskopie | Zusammensetzung in Schichttiefe bis zu 1 µm | Brachte den entscheidenden Durchbruch, indem es die Migration des Schaumes durch C1 zeigte | + |
| Mischversuche | Kompatibilität | War von großer Bedeutung für die Bestätigung der Diffusionstheorie | + |

Durch die neuartige Kombination dieser Methoden war die Entwicklung einer allgemein gültigen Systematik zur Untersuchung von Haftungsmechanismen im In-Mold-Coating-Prozess möglich. Gerüst dieser Systematik ist die Überprüfung der Adhäsionstheorien. Gefüllt wird dieses Gerüst mit Methoden aus der instrumentellen Analytik und verfahrenstechnischen Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Kompatibilität.

Anders als zunächst gedacht, beginnt die systematische Untersuchung von Haftungsmechanismen im In-Mold-Coating-Prozess nicht mit der Überprüfung der Theorie ähnlicher Oberflächenenergien. Die Kombination von Tensiometer, ToF SIMS, thermodynamischen Experimenten und dem Querschnitt führte zu nicht aussagekräftigen Ergebnissen. Aus diesem Grund kann eine Relevanz dieser Theorie zwar nicht komplett ausgeschlossen werden, sie scheint jedoch vernachlässigbar zu sein.

Der erste Schritt ist somit die Überprüfung der Adhäsionstheorie zur Ausbildung von Valenzbindungen. Neben der grundlegenden chemischen Charakterisierung der Rohstoffe mittels

NMR-Spektroskopie, ist hier insbesondere die Betrachtung der Reaktivität und Netzwerkbildung der zu untersuchenden Systeme von Relevanz. Die entscheidenden Methoden sind hier die DMA und die IR-Spektroskopie. Letzteres war zunächst überraschend. Es wurde vermutet, dass es sich um ein oberflächenspezifisches Phänomen handelt und aus diesem Grund oberflächensensible Methoden wie ToF SIMS zielführend sind. Die Eindringtiefe eines IR-Kristalls führte wiederum zu einer Betrachtung tieferer Schichten. Anhand der durchgeführten Versuche zeigte sich aber, dass Haftung nicht allein an der Oberfläche stattfindet. Vielmehr ist es ein komplexes Zusammenspiel, bei dem die Eigenschaften des Bulk-Materials von großer Bedeutung sind und durch Diffusionsvorgänge beeinflusst werden.

Aus diesem Grund ist der nächste Schritt die Überprüfung der Diffusionstheorie. Sie beginnt bereits mit den IR-spektroskopischen Analysen der Grenzschichten und wird durch Kompatibilitätsuntersuchungen in Form von Mischversuchen ergänzt.

Auf eine Überprüfung der Haftungstheorien zur mechanischen Verklammerung oder der Ausbildung von elektrischen Doppelschichten kann verzichtet werden. Beide Mechanismen sind für den In-Mold-Coating-Prozess irrelevant.

Basierend auf dieser Systematik lassen sich Haftungsvorgänge gezielt und effizient identifizieren und bereits jetzt Empfehlungen für zukünftige Lackentwicklungen geben. Die Relevanz der Ausbildung von Valenzbindungen und der Diffusionsvorgänge macht klar, dass einige Faktoren für die Haftung eines In-Mold-Coatings auf einem Schaum erfüllt sein müssen. Zum einen muss die Reaktivität des Lacksystems so eingestellt sein, dass bereits in der Abluftzeit des Lackes in der Form eine Vernetzung beginnen kann. Um dann eine hervorragende Haftung zu erreichen, muss zum anderen das Lacksystem mit der Polyolkomponente des Schaumes kompatibel sein. Auf diese Weise ist die Migration möglich, die letztlich zu einem untrennbaren Hybridsystem führt.

Für zukünftige Lackentwicklungen bedeutet dies, bereits bei der Auswahl der Rohstoffe auf eine Verträglichkeit mit den Schaumkomponenten zu achten und eine Katalyse zu verwenden, die zu einer Onset-Temperatur unterhalb der Formtemperatur führt.

7. Ausblick

Die durchgeführten Versuche führten zur Entwicklung einer allgemeinen Systematik für die Untersuchung von Haftungsmechanismen in In-Mold-Coating-Prozess für Polyurethanschäume. Sie bestätigten die Relevanz der Valenzbindungs- und der Diffusionstheorie für die Haftung.

Nichtsdestotrotz eröffnen die gewonnenen Ergebnisse weitere Fragestellungen.

Eine dieser Fragen bezieht sich auf die Bedeutung des gefundenen Schnellhaftungstests in Form von Mischversuchen mit der Polyolkomponente. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dieser Test als guter Indikator für eine spätere Haftung der hier betrachteten Lacksysteme auf dem hier gewählten Schaumsystem fungiert. Es wurden bereits erste weitere Lacksysteme mit diesem Verfahren untersucht und eine allgemeine Gültigkeit dieser Zusammenhänge zeichnet sich ab. Um dies statistisch abzusichern, müssen allerdings mehr Daten gesammelt werden. Zu diesem Zweck sollten weitere Rohstoffe und Lacksysteme mit möglichst unterschiedlichem chemischem Charakter, auch von anderen Herstellern, getestet werden.

Außerdem sollte überprüft werden, ob bei anderen Schaumsystemen für zum Teil gänzlich andere Anwendungen dieselben Zusammenhänge zu beobachten sind. Es müssen die Gültigkeit und die Grenzen dieses Haftungsschnelltestes herausgefunden werden, um seine Bedeutung für die Entwicklung von In-Mold-Coatings zu identifizieren.

Eine weitere Fragestellung ergibt sich aus dem Hauptgeschäft der BASF Coatings GmbH. Es gilt zu klären, ob die hier gewonnenen Erkenntnisse in Bereich In-Mold-Coating auf die Automobilserienlacke übertragbar sind. Dabei ist zum einen interessant, ob die Methodik, die zur Identifikation der Ursache von Haftung bzw. Nichthaftung führte, auf diese Lacksysteme anwendbar ist. Führen dieselben Methoden zu den entscheidenden Erkenntnissen in der Haftungsklärung?

Grundsätzlich wäre von Interesse, ob durch die Abstimmung der Verträglichkeit von beispielsweise Basis- und Klarlack die Querdiffusion durch die Lackschichten gefördert und damit die Haftung optimiert werden kann. Es gilt außerdem zu prüfen, ob die Abstimmung der Reaktivitäten der angrenzenden Lackschichten den bekannten Einfluss auf die Haftung zueinander hat. Da es sich bei Automobilserienlacken um Mehrschichtaufbauten handelt, ist hier ein ganzheitlicher schichtübergreifender Ansatz sinnvoll.

Eine Kombination der bereits gewonnenen Erkenntnisse mit der Weiterführung der oben genannten Untersuchungen wird die Entwicklung von Lacksystemen wesentlich beeinflussen. Die Entwicklungszeit verkürzt sich und die damit verbundenen Kosten werden reduziert.

8. Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1-1: Absatz von Sportschuhen in Deutschland [4]..... | 1 |
| Abbildung 2-1: Zustandsformen von Polyurethanen [7] | 4 |
| Abbildung 2-2: die Urethangruppe [8] | 5 |
| Abbildung 2-3: Reaktionsgleichung für die Bildung von PUR [8]..... | 5 |
| Abbildung 2-4: Reaktion von Isocyanat mit Wasser..... | 6 |
| Abbildung 2-5: Schema der Bildung einer Biuretgruppe [8] | 6 |
| Abbildung 2-6: Schema der Bildung einer Allophanatgruppe [8] | 6 |
| Abbildung 2-7: Schema der Bildung einer Isocyanuratgruppe [8] | 7 |
| Abbildung 2-8: Querschnittsbezogene Dichteverteilung eines Integralschaumstoffes [8]..... | 8 |
| Abbildung 2-9: Schema des Rundtischverfahrens (a: Vorratsbehälter; b: Dosiereinrichtung; c: Mischkopf; d: Rundtisch; e: Formen) [15]..... | 10 |
| Abbildung 2-10: Beispiel einer Rundtischanlage der Firma DESMA [21] | 11 |
| Abbildung 2-11: Strukturformel der Silikone (R = Methyl, Ethyl,...) [8] | 13 |
| Abbildung 2-12: typische Zusammensetzung von Beschichtungsstoffen [42] | 14 |
| Abbildung 2-13: Initiierung [47]..... | 15 |
| Abbildung 2-14: Propagierung [47] | 15 |
| Abbildung 2-15: Protonierung der Carboxylgruppe [47] | 16 |
| Abbildung 2-16: nucleophiler Angriff des Methanols [47] | 17 |
| Abbildung 2-17: Wasserabspaltung [47] | 17 |
| Abbildung 2-18: typische Diisocyanate [43] | 18 |
| Abbildung 2-19: Polyisocyanate [43]..... | 19 |
| Abbildung 2-20: In-Mold-Coating Prozess 2 [70]..... | 21 |
| Abbildung 2-21: Vergleich IMC und IMC mit Trenneigenschaften..... | 22 |
| Abbildung 2-22: Wechselwirkungskräfte in Flüssigkeiten [72]..... | 23 |
| Abbildung 2-23: Benetzbarkeit eines festen Substrates mit einer Flüssigkeit [75]..... | 24 |
| Abbildung 2-24: Schema ToF SIMS [90]..... | 31 |
| Abbildung 2-25: Beispielgraph für einen Trocknungsversuch [29] | 32 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 2-26: Messprinzip der DMA [92]..... | 33 |
| Abbildung 2-27: Beispielgraph für die Bestimmung der Onset- Temperatur [29]..... | 34 |
| Abbildung 2-28: Schema des Aufbaus einer DSC [7] | 34 |
| Abbildung 2-29: Beispiel eines typischen DSC-Verlaufs [7]..... | 35 |
| Abbildung 4-1: Herstellungsprozess von Prüfkörpern | 40 |
| Abbildung 5-1: Vergleich der Haftung von C1 und C2 auf einem polyetherbasierten Schuhschaum | 48 |
| Abbildung 5-2: Definition der Grenzschichten..... | 50 |
| Abbildung 5-3: Silikonmuster Stabilisator und Trennmittel..... | 54 |
| Abbildung 5-4: Silikonmuster der Grenzschicht 2 (ohne Schaum) von C1 und C2..... | 55 |
| Abbildung 5-5: Silikonmuster der Grenzschicht 2 von C1 im Vergleich mit dem int. Trennmittel | 56 |
| Abbildung 5-6: Silikonmuster von C1 auf Grenzschicht 1 und Grenzschicht 2 | 57 |
| Abbildung 5-7: Silikonmuster der Grenzschicht 1 von C1 und C2 auf Schaum | 58 |
| Abbildung 5-8: Silikonmuster bei 50 µm | 60 |
| Abbildung 5-9: Silikonmuster bei 200 µm | 61 |
| Abbildung 5-10: Silikonmuster bei 140 °C..... | 62 |
| Abbildung 5-11: Silikonmuster bei RT..... | 63 |
| Abbildung 5-12: Vergleich des Mischungsverhältnisses 100:44,5 (Polyolkomponente : Isovyanatkomponente) mit dem optimalen Verhältnis (hier 100:49)..... | 64 |
| Abbildung 5-14: Vergleich der Vernetzungsgrade bei C1 und C2 | 70 |
| Abbildung 5-15: Katalysator in C2 | 73 |
| Abbildung 5-16: Aminkatalysator in C2..... | 73 |
| Abbildung 5-17: Mischversuche von C1 mit C2 | 74 |
| Abbildung 5-18: SEM Aufnahme Querschnitt C1..... | 77 |
| Abbildung 5-19: SEM Aufnahme Querschnitt C2..... | 77 |
| Abbildung 5-20: Ergebnis der Gaschromatographie | 78 |
| Abbildung 5-21: Vgl. C1 auf Standardschaum und Schaum mit extra Wasser..... | 78 |
| Abbildung 5-22: Vgl. C2 auf Standradschaum und Schaum mit extra Wasser..... | 79 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 5-23: Abdunstkinetik von C1 und C2..... | 81 |
| Abbildung 5-24: Trocknungsversuche bei 55 °C..... | 82 |
| Abbildung 5-25: Trocknungsversuch bei 90 °C..... | 83 |
| Abbildung 5-26: Monitoring der Umsatzreaktionen | 85 |
| Abbildung 5-27: Temperaturprofil während des Formprozesses..... | 86 |
| Abbildung 5-28: unkatalysierter C1 und C2 bei 90 °C..... | 87 |
| Abbildung 5-29: Inlay C1 und Inlay C2 | 87 |
| Abbildung 5-30: Mischung der Stammlacke von C1 und C2 mit der Polyolkomponente | 93 |
| Abbildung 5-31: Mischung der Rohstoffe von C2 mit der Polyolkomponente | 94 |
| Abbildung 5-32: Mischung Komplettierung C2 in der Polyolkomponente | 95 |
| Abbildung 5-33: Mischung der Rohstoffe von C1 in der Polyolkomponente | 96 |
| Abbildung 5-34: Mischungen Komplettierung C1 mit der Polyolkomponente | 97 |
| Abbildung 5-35: Kreuzversuche in der Polyolkomponente..... | 98 |
| Abbildung 5-36: Haftungstests zu den Kreuz-Mischversuchen | 98 |
| Abbildung 5-37: Mischung der PUD 1, PUD 2 und der PAD in der Polyolkomponente | 99 |
| Abbildung 5-38: Polyacrylat 2 + Härtermischung in der Polyolkomponente | 100 |

9. Literaturverzeichnis

- [1] D. Wayne, „Sofa Seat Cushion Core“, US20200037764A1.
- [2] W. Scheermesser, „Profiled Polyurethane Foam Articles of Manufacture“, US3222697.
- [3] M. DeMello, *Feet and footwear: a cultural encyclopedia*. Santa Barbara, Calif: Greenwood Press/ABC-CLIO, 2009.
- [4] „Sportschuhe in Deutschland“, *Statista*, 02-März-2020. .
- [5] M. P. BASF, „Footwear Segmentation“. 12-Dez-2018.
- [6] F. BASF, „Automatisierungsgrad Schuh- Montage“. 21-Jan-2020.
- [7] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald, N. Rudolph, E. Schmachtenberg, und H. Saechtling, Hrsg., *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Ausgabe, [komplett überarb., aktualisiert und zum Ersten Mal in Farbe]. München: Hanser, 2013.
- [8] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure - Von der Synthese bis zur Anwendung*, 4. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2016.
- [9] O. Schwarz, F. W. Ebeling, H. Huberth, F. Richter, H. Schirber, und N. Schlör, *Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere*, 10., überarbeitete Auflage. Würzburg: Vogel Business Media, 2016.
- [10] H. Dominghaus, P. Elsner, P. Eyerer, und T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen ; mit 275 Tabellen*, 8., neu Bearb. und erw. Aufl. Heidelberg [u.a]: Springer, 2012.
- [11] *Leichtbau in der fahrzeugtechnik*. New York: Springer, 2013.
- [12] R. Leppkes, „Polyurethane - Ein vielseitiger Spezialkunststoff“, in *91*, 6. Aufl., München: Süddeutscher Verlag onpact GmbH, 2012, S. 70.
- [13] V. K. Gupta und D. V. Khakhar, „Formation of integral skin polyurethane foams“, *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 39, Nr. 1, S. 164–176, Jan. 1999.
- [14] R. L. Grieve, H. W. Bonk, und H. G. Nadeau, „The Development of Integral Skin Molded Urethane Foams for the Automotive Industry“, *J. Cell. Plast.*, Bd. 5, Nr. 6, S. 358–363, Nov. 1969.
- [15] K. Uhlig, *Polyurethan-Taschenbuch: mit 34 Tabellen*, 3. Aufl. München: Hanser, 2006.
- [16] S. Koltzenburg, M. Maskos, und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [17] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [18] C. Hopmann und W. Michaeli, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, 8., aktualisierte Auflage. München: Hanser, 2017.
- [19] S. Vincent und D. Vattes, „Method of Manufacturing a Midsole for a Shoe and Construction therefor“, US00RE35905.
- [20] J. Calle, „Method for Forming a Footwear Midsole“, US20200070455A1.
- [21] „Rundtischanlage der Firma DESMA“, *DESMA*, 13-Juni-2019. .
- [22] A. Stark, „Injection-Molding Installation, Particularly for the Production of Footwear“, US4125353, 14-Nov-1978.

- [23] K. Reuter, „Ermöglichung des automatisierten/streng getakteten Spritzgussverfahrens in der Kunststoffverarbeitung durch eine Kombination von Beschichtung und Trennmittel“, 181458.
- [24] G. Rudolf und G. Frau, „Method and Apparatus for Molding Polyurethane Soles for Footwear“, US4302416.
- [25] J. Cekada und E. Reinink, „Method for Releasing Polyurethane Foam from a Mold“, US3624190.
- [26] *Kautschuk und Gummi Daten und Fakten zum Umweltschutz Band 1/2*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [27] N. Horiuchi, S. Kai, und M. Shinjo, „Mold Release Agent“, US4118235.
- [28] S. Fukui, M. Shinjo, und H. Aoyama, „Mold Release Composition“, US4427803.
- [29] intern BASF, „Analytiklabor - Methodenerklärung“. 2020.
- [30] J. Pinto, „Method of Molding a Polyurethane Foam in an Mold having an Improved Release Agent“, US3127457.
- [31] C. Lindberg, „Mold Release Method for Polyurethane Integral-Skin Foam“, US3931381.
- [32] H. Boden, W. Von Bonin, H. Kleimann, und H. Mergard, „Method of Molding Integral Skin Polyurethane Foams Having Mold Release Properties“, US3726952.
- [33] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, und G. Rayner-Canham, Hrsg., *Allgemeine und anorganische Chemie*, 2. Auflage. Heidelberg: Spektrum, Akademischer Verlag, 2011.
- [34] B. J. Briscoe und S. S. Panesar, „Silicone-based release agents for polyurethane: a general assessment of the importance of interface structure and morphology“, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Bd. 2, Nr. 1, S. 287–310, Jan. 1988.
- [35] G. de With, *Polymer Coatings: A Guide to chemistry, characterization, and selected applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
- [36] G. Kickelbick, *Chemie für Ingenieure*. München: Pearson Studium, 2008.
- [37] M. Baerns u. a., *Technische Chemie*, Zweite, Erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [38] P. Jutzi und U. Schubert, Hrsg., *Silicon chemistry: from the atom to extended systems*. Weinheim ; [Cambridge]: Wiley-VCH, 2003.
- [39] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, und K. H. Büchel, Hrsg., *Industrielle anorganische Chemie*, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [40] AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V., Hrsg., *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.
- [41] ISO, *DIN EN ISO 4618:2015-01*. 2015, S. 149.
- [42] A. Goldschmidt und H.-J. Streitberger, *BASF- Handbuch Lackiertechnik*, 2. Aufl. Vincentz Networks, 2014.
- [43] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, und B. Strehmel, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 5., vollständig überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz, 2016.
- [44] B. Müller und U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur: das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, 4., vollständig überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2017.

- [45] P. Nanetti, *Lack für Einsteiger*. 2019.
- [46] U. Poth, R. Schwalm, und M. Schwartz, *Acrylatharze*. Vincentz Networks, 2011.
- [47] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, und K.-M. Roy, *Organische Chemie*, 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [48] P. Sykes und H. Hopf, *Wie funktionieren organische Reaktionen? Reaktionsmechanismen für Einsteiger*, 2., korr. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [49] D. Stoye und G. Beuschel, Hrsg., *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen ; mit 48 Tabellen*. München: Hanser, 1996.
- [50] U. Poth, *Polyester und Alkydharze: Grundlagen und Anwendungen*. Hannover: Vincentz Network, 2005.
- [51] U. Meier-Westhues, *Polyurethane: Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*. Hannover: Vincentz Network, 2007.
- [52] P. Mischke, *Filmbildung in modernen Lacksystemen*. Hannover: Vincentz, 2007.
- [53] W. van Essen, H. Shanoski, und R. Griffith, „In-Mold Coating Composition and Method of Applying Same“, US4081578.
- [54] R. Malo und C. Malo, „Device for Mold Coating Plastic Parts“, US4207049.
- [55] H. Shanoski und R. Griffith, „In-Mold Coating of Structural Foams and Resultant Product“, US4239796.
- [56] J. Makhlof, G. McCollum, und P. Kerr, „Method of In-Mold Coating“, US4477405.
- [57] H. Shanoski und D. Reichenbach, „Low-Shrink In-Mold Coating“, US4189517.
- [58] H. Shanoski, „Low-Pressure Low-Temperature In-Mold Coating Method“, US4245006.
- [59] E. Moeller, Hrsg., *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung*, 2., überarb. Aufl. München: Hanser, 2014.
- [60] R. Boeckeler, „Dual Cure In-Mold Process for Manufacturing Abrasion Resistant coated Thermoplastic Articles“, US5906788.
- [61] R. Boeckeler, „In-Mold Scratch Resistant Coating for Peroxide Curable Urethane Elastomers“, US4800123.
- [62] P. Emanuel, S. Salman, und G. Mohiuddin, „Molded Plastic Product Having A Plastic Substrate Containing A Filler And An In-Mold Plastic Coating Firmly Bonded Thereon And A Process For Its Manufacture“, US4356230.
- [63] G. Mohiuddin, „Molded Plastic Parts“, US4350739.
- [64] R. Broyer, „Steering Wheels for Automobile Vehicles“, 3823618.
- [65] A. Lammers und T. Lind, „Method and Tool for Introducing Electric Conductors into an Overmoulding of a Steering Wheel Frame“, US20200017136A1.
- [66] „Mould coatings aid ‘softer’ trend in vehicle trim“, *Reinf. Plast.*, Bd. 41, Nr. 10, S. 20, Nov. 1997.
- [67] T. Sandvig, D. Ersfield, und E. Berg, „Coated Ophthalmic Lenses and Method for Coating the same“, US4544572.
- [68] D. Carmelite, T. Smith, und J. Peralta, „Process of Coating an Ophthalmic Lens“, US4774035.

- [69] Y. Bae, T. Ottoboni, K. Chan, T. M. Nguyen, F. Lim, und D. Soane, „Ophthalmic Mold Coatings“, US5667735.
- [70] „In-Mold Coatings for Interior Automotive Plastic Components“, *PCI - Paint & Coatings Industry*, Bd. October 2005.
- [71] R. Harper, „In-Mold Coating of RIM Injected Polyurethanes - A Sensible Alternative to Post Finishing“, gehalten auf der Finishing '95 Conference and Exposition, Cincinnati.
- [72] B. Müller und W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen- Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*, 3. Aufl. Hannover: Vincentz Networks, 2015.
- [73] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Heidelberg [u.a]: Springer, 2013.
- [74] M. Rasche, *Handbuch Klebtechnik*. Carl Hanser Verlag, 2012.
- [75] G. Meichsner, T. Mezger, und J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern: Rheologie - Grenzflächen - Kolloide*, 2., überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz Network, 2016.
- [76] D. Deutsche Norm, Hrsg., „DIN 55660-1:2011-12 Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen“ . .
- [77] G. Habenicht, *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei: Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie*. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2006.
- [78] S. Wu, *Polymer interface and adhesion*. 2017.
- [79] V. G. A. Dyckerhoff und P.-J. Sell, „Über den Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit“, *Angew. Makromol. Chem.*, Bd. 21, Nr. 1, S. 169–185, Jan. 1972.
- [80] D. Briggs und C. R. Kendall, „Chemical basis of adhesion to electrical discharge treated polyethylene“, *POLYMER*, Bd. 20, Nr. Septemer, S. 1053, 1979.
- [81] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, und P. Pigram, „Adhesion of Polymers“, *Progress in Polymer Science*, Bd. 34, Nr. 2009, S. 948–968.
- [82] W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Klingen, und K. B. Schröder, *Klebtechnik Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [83] M. Balci, *Basic ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [84] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*, 7., überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2005.
- [85] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie Eine Einführung*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [86] D. E. Deutsche Norm, „DIN EN 14210 DE: Grenzflächenaktive Stoffe - Bestimmung der Grenzflächenspannung von grenzflächenaktiven Lösungen mittels Bügel- oder Ringverfahren“ . .
- [87] D. Deutsche Norm, „DIN 55660-5 DE: Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 5: Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten aus Kontaktwinkelmessungen auf einem Festkörper mit rein dispersem Anteil der Oberflächenenergie“ . .
- [88] „Internetauftritt Fa. Tascon“, *ToF SIMS*, 04-Feb-2020. .

- [89] C. Cushman u. a., „A Pictorial View of LEIS and ToF-SIMS Instrumentation“, *Vacuum Technology & Coating*, Feb-2016.
- [90] R. Dietrich, *Instrumentelle Lackanalytik: das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, 2., vollständig überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz, 2019.
- [91] J. C. Vickerman und D. Briggs, Hrsg., *ToF-SIMS: materials analysis by mass spectrometry*, 2nd edition. Manchester: SurfaceSpectra Limited, 2013.
- [92] Netzsch, „Internetauftritt Fa. Netzsch“, *Dynamisch-mechanische Analyse*, 07-März-2020. .
- [93] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 5., vollständig überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz, 2016.
- [94] H.-J. Bargel und G. Schulze, Hrsg., *Werkstoffkunde*, 6., überarb. Aufl. Düsseldorf: VDI-Verl, 1994.
- [95] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 2., überarb. und erw. Aufl., Unveränd. Nachdr. Wiesbaden: Teubner, 2010.
- [96] H. D. Baehr und K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung: mit zahlreichen Tabellen sowie 62 Beispielen und 94 Aufgaben*, 7., neu Bearb. Aufl. Berlin: Springer, 2010.
- [97] E. Roos und K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Berlin: Springer, 2008.
- [98] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, 16., aktualisierte Auflage. Berlin: Springer Vieweg, 2016.
- [99] B. Lohrengel, *Thermische Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*, Third edition. durchgesehene und Bibliografisch ergänzte Ausgabe. Berlin ; Boston: Walter de Gruyter, 2017.

10. Anhang

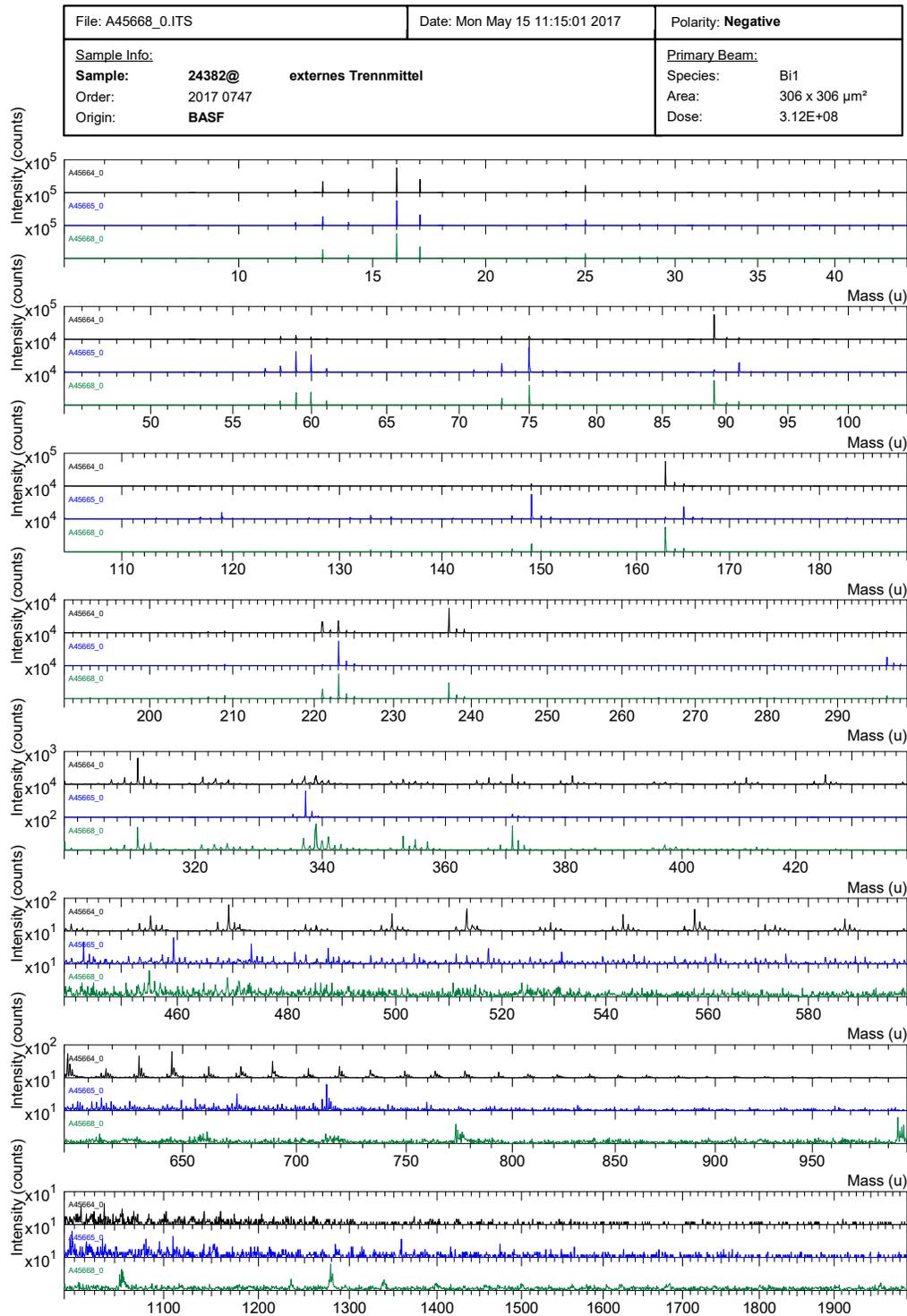
10.1 Chemische Zusammensetzung der Lacke C1 und C2

| Rohstoff | Anteil in C1 [g] | Anteil in C2 [g] | |
|-----------------------|------------------|------------------|--|
| Polyacrylat 1 (PAc 1) | 74,0 | 0,0 | Polyacrylat auf Basis MMA, viel Styrol, n-BA und HPMA |
| Polyacrylat 2 (PAc 2) | 0,0 | 29,5 | Polyacrylat auf Basis MMA, n-BMA und HEMA |
| Polyester 1 (PES 1) | 4,7 | 0,0 | Polyester auf Basis Iso- und o-Phthalsäure, Adipinsäure, Trimethylolpropan und 1,6-Hexandiol |
| Polyester 2 (PES 2) | 0,0 | 0,7 | Polyester auf Basis Adipinsäure und Diethylenglykol |
| Trennmittel 1 (TM 1) | 4,6 | 4,5 | Ethoxylierte/propoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren (Palmitin-, Linol- und Erucasäure) |
| Trennmittel 2 (TM 2) | 1,8 | 0,0 | Ethermodifiziertes Polydimethylsiloxan: Ethermodifikation nicht über allylische Gruppen, sondern direkt durch Anbindung von OH-Gruppen an das Siloxangerüst. Etherkomponente = EO/PO mit Butoxygruppen. Aus dem ¹ H-NMR-Spektrum wurde das folgende molare Verhältnis bestimmt: Siloxan : EO : PO : Butoxy = 6,6 : 21,6 : 15,4 : 1,0, aus dem ²⁹ Si-NMR-Spektrum M-OR : D = 1,0 : 12,2 |
| Trennmittel 3 (TM 3) | 0,0 | 4,5 | Ethoxylierte/propoxylierte Fettsäuren (viel Laurin, Myristin-, Palmitin-, viel Öl-, Stearin-, Ricinol- und Linolsäure); Hinweise auf geringe Anteile Isosorbid und Surfynol DF110 |
| Katalysator (Kat.) | 1,4 | 0,0 | Bismutcarboxylat |
| Härter 1 (H 1) | 8,2 | 0,0 | Über Isocyanurat trimerisiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, teilweise umgesetzt mit 6-Hydroxycapronsäure bzw. Polyhydroxycapronsäure; etwas Allophanat und Spuren Uretidion |
| Härter 2 (H 2) | 1,6 | 10,7 | Über Isocyanurat trimerisiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, deutliche Anteile Iminooxadiazindion, etwas Uretidion |

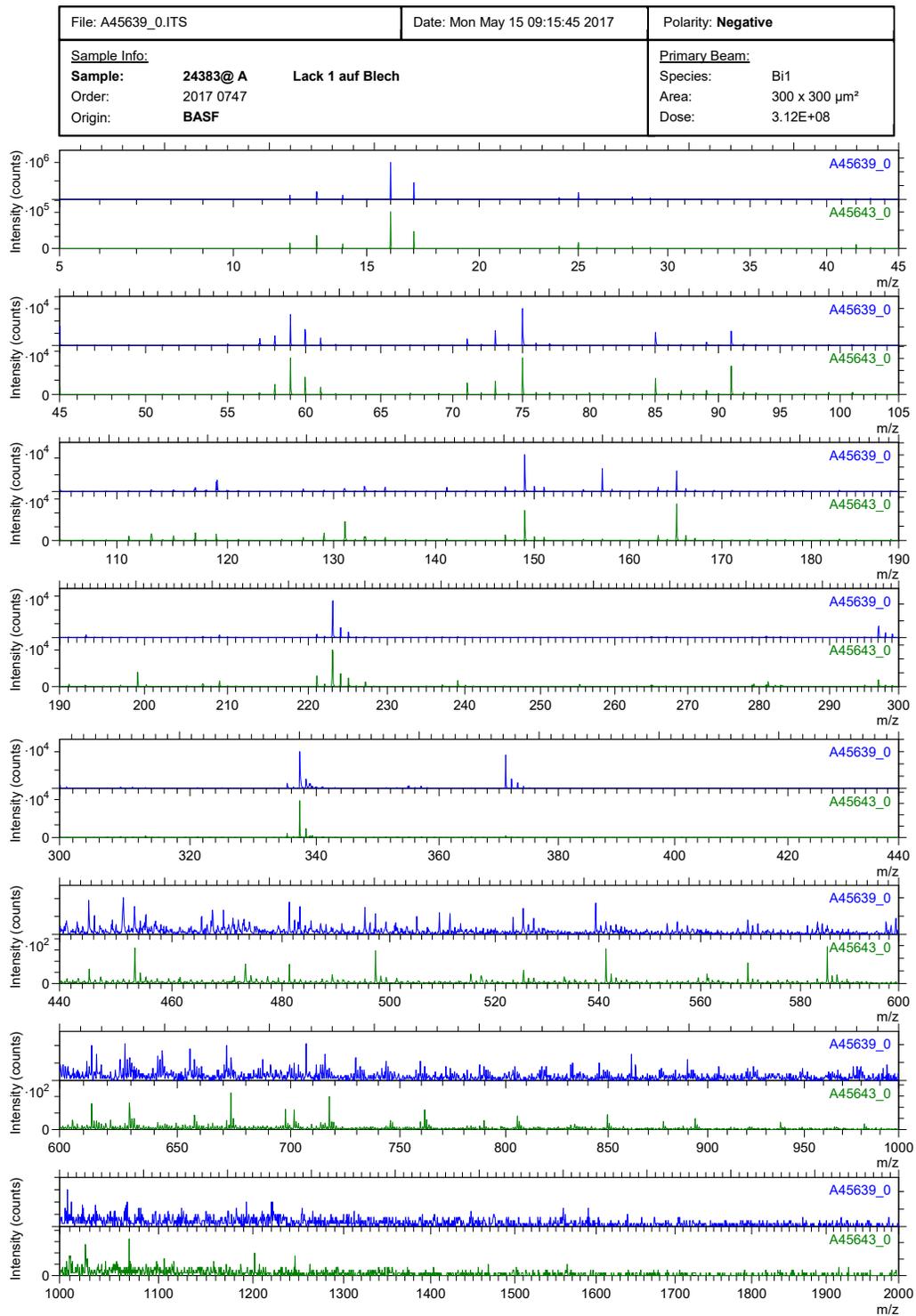
10.2 Spektren der ToF SIMS Messungen

Bei der Betrachtung und dem Vergleich der Spektren ist zu beachten, dass Silikone auf Basis Polydimethylsiloxan in den Positivionenspektren praktisch nicht zu unterscheiden sind. Weiterhin weisen auch viele Lackbindemittel und andere Lackkomponenten nur sehr unspezifische Positivionenspektren auf. Das Augenmerk sollte auf den Negativionenspektren liegen, weswegen auf die Darstellung der Positivionenspektren verzichtet wird.

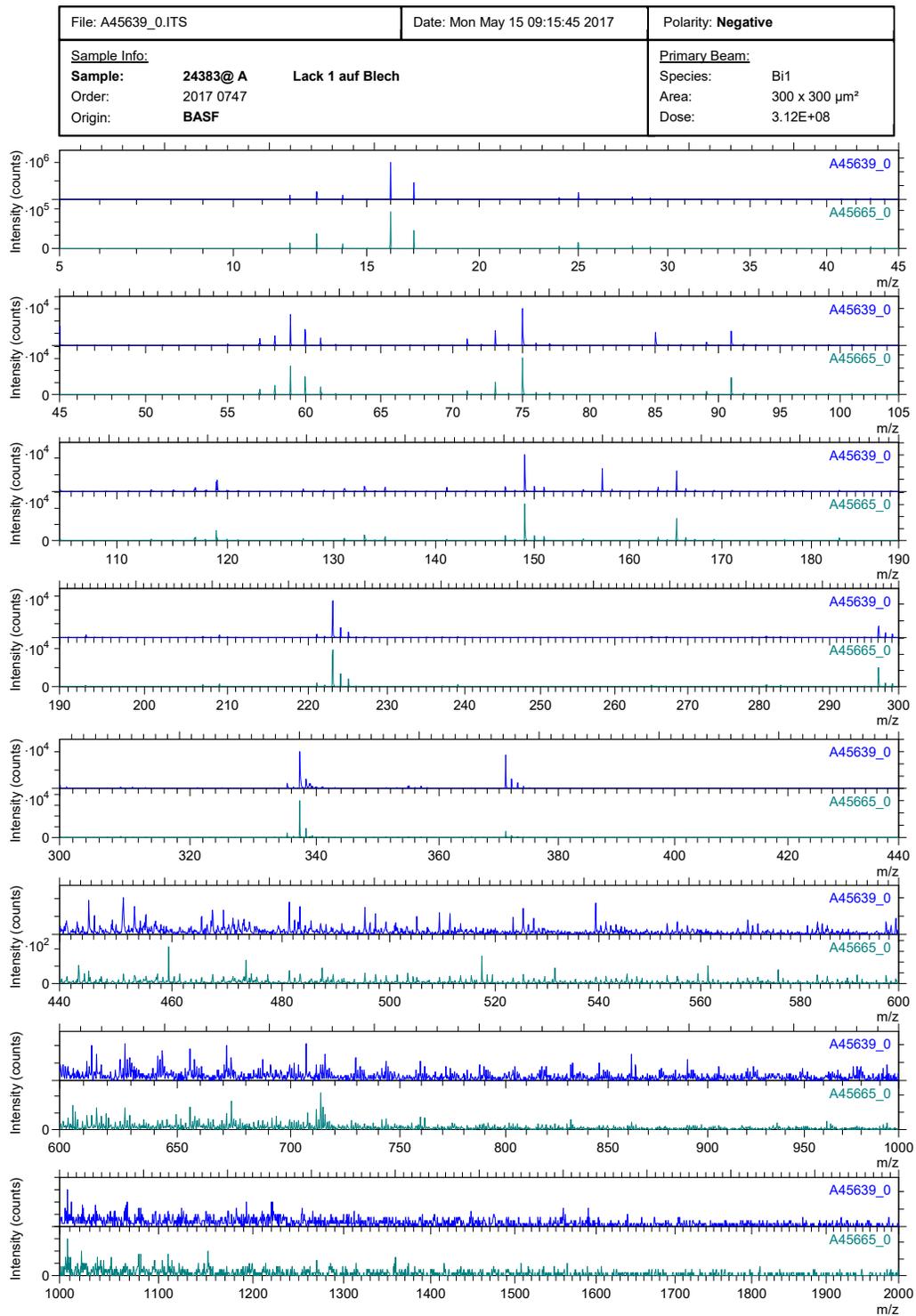
Vergleich Schaumstabilisator (schwarz) mit externem (grün) und internem (blau) Trennmittel



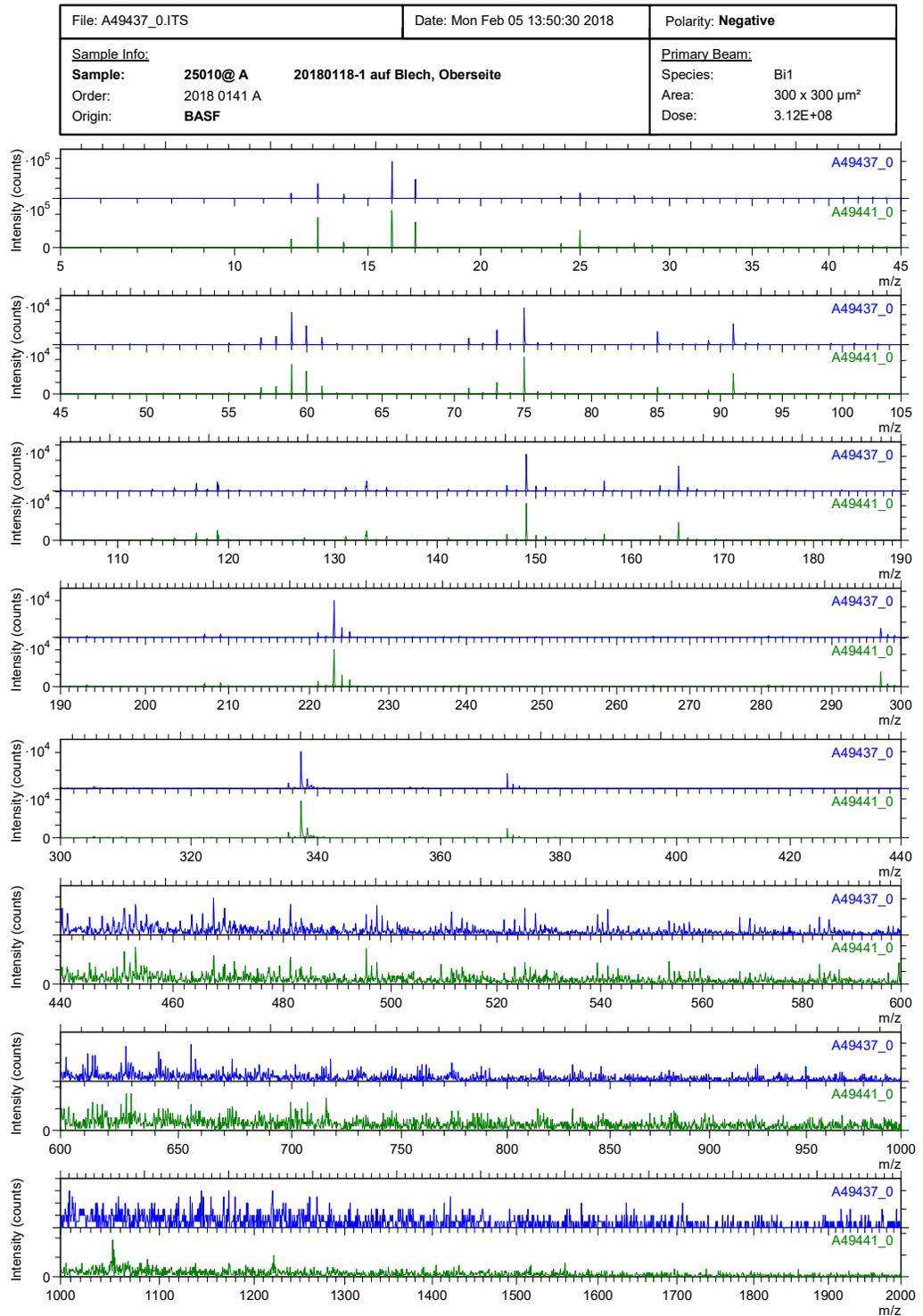
Vergleich der Lacksysteme C1 (blau) und C2 (grün)



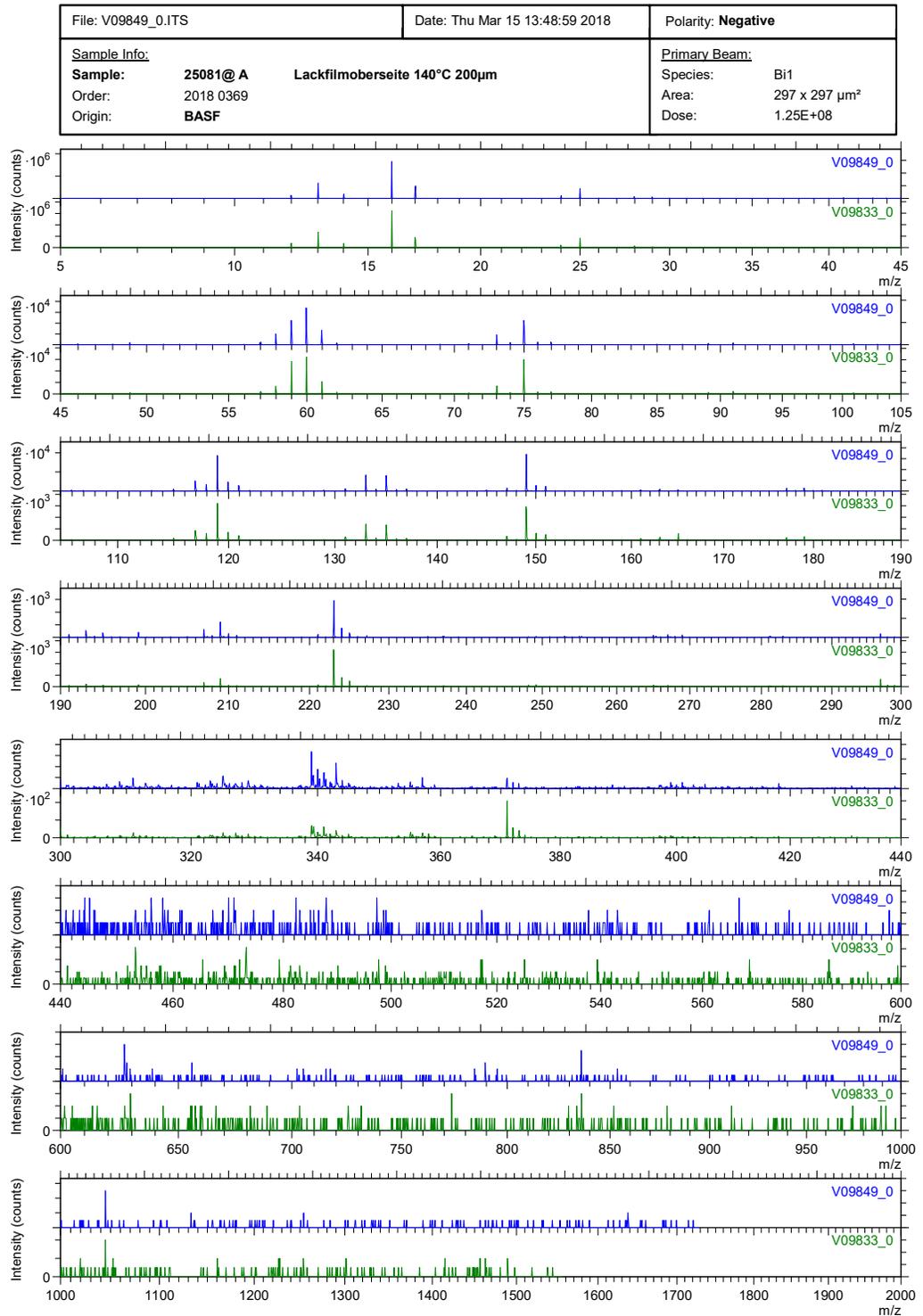
Vergleich C1 (blau) und internes Trennmittel (grün)

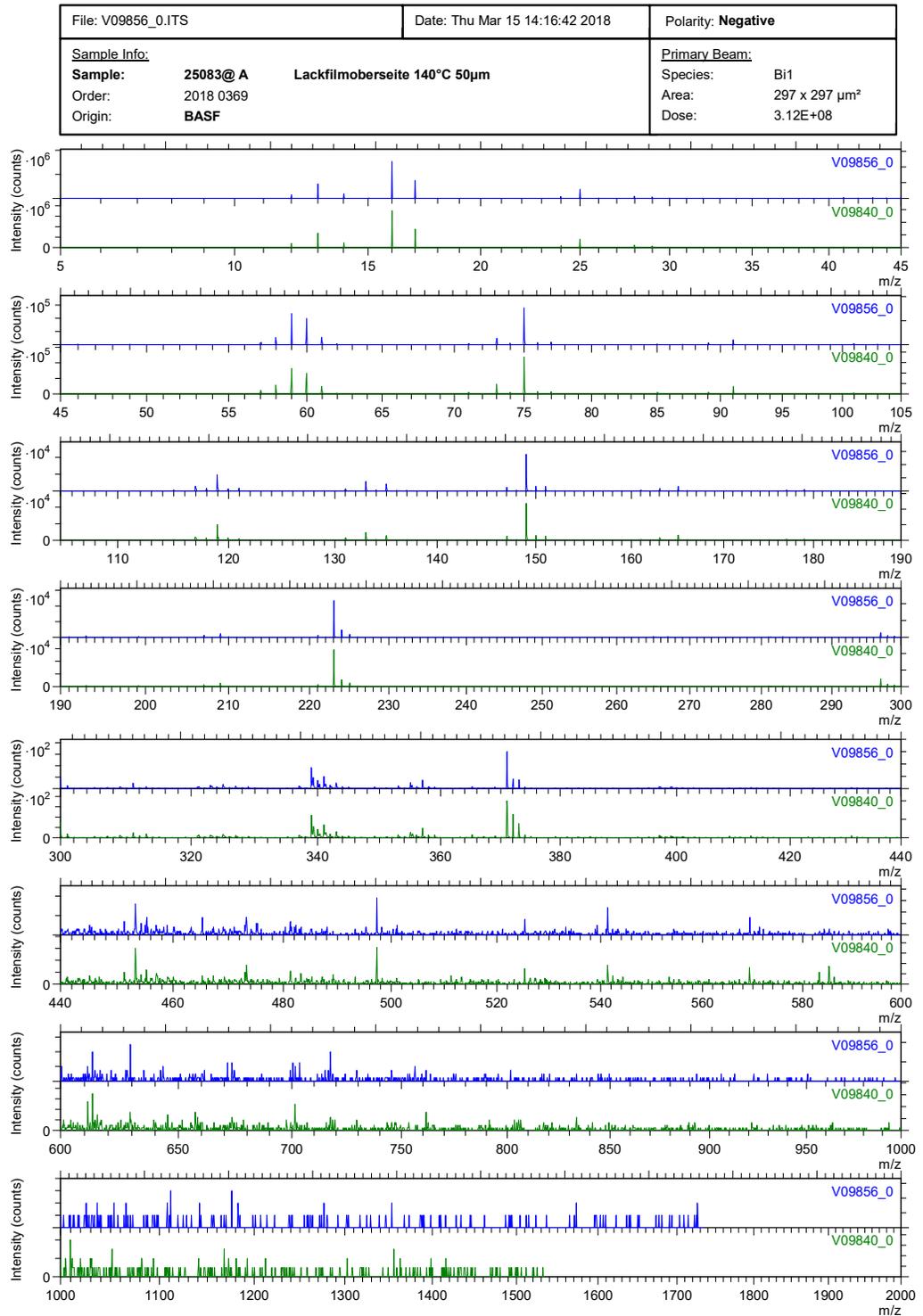


Vergleich der Grenzschichten von C1 (GS1: blau; GS2: grün)

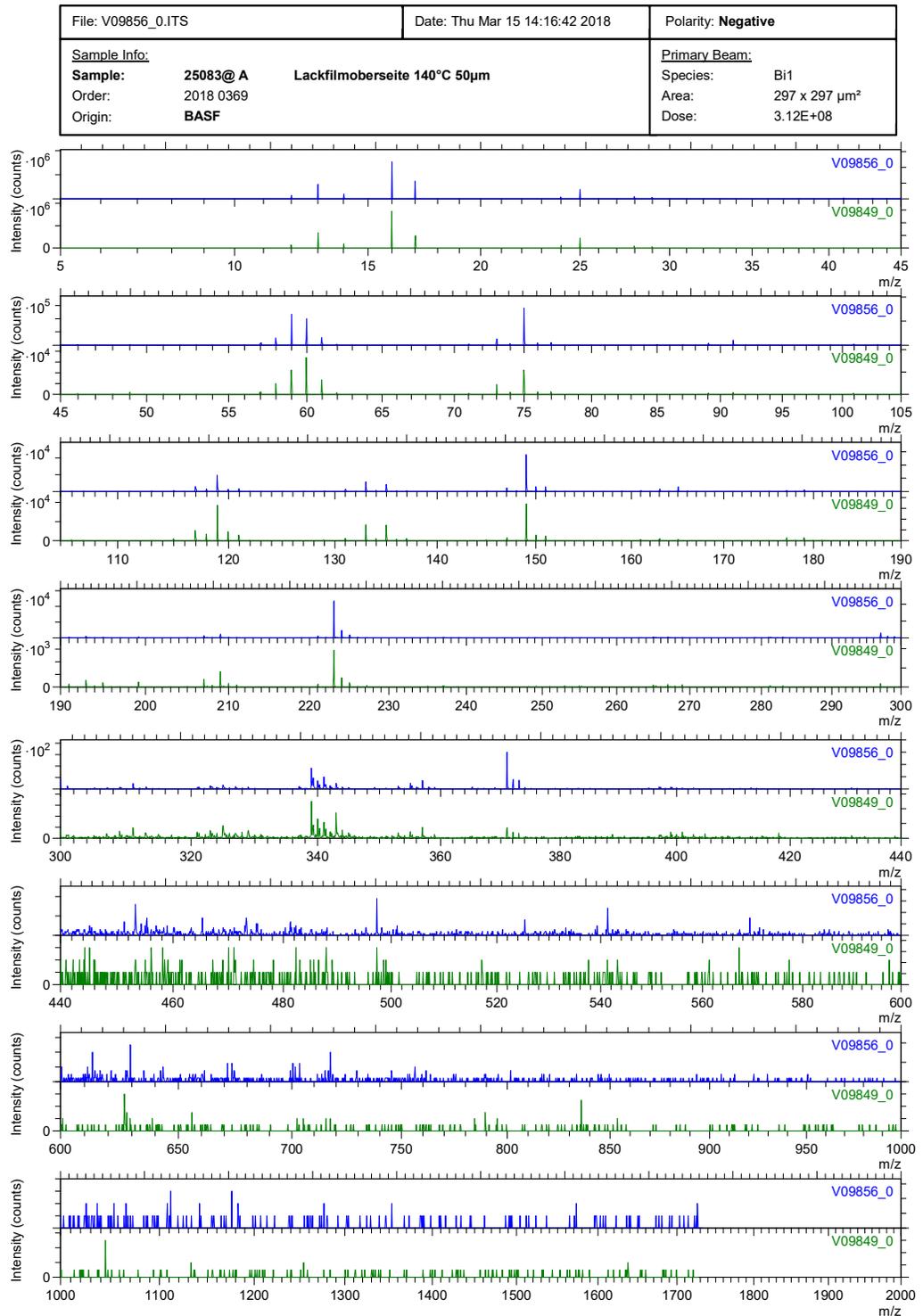


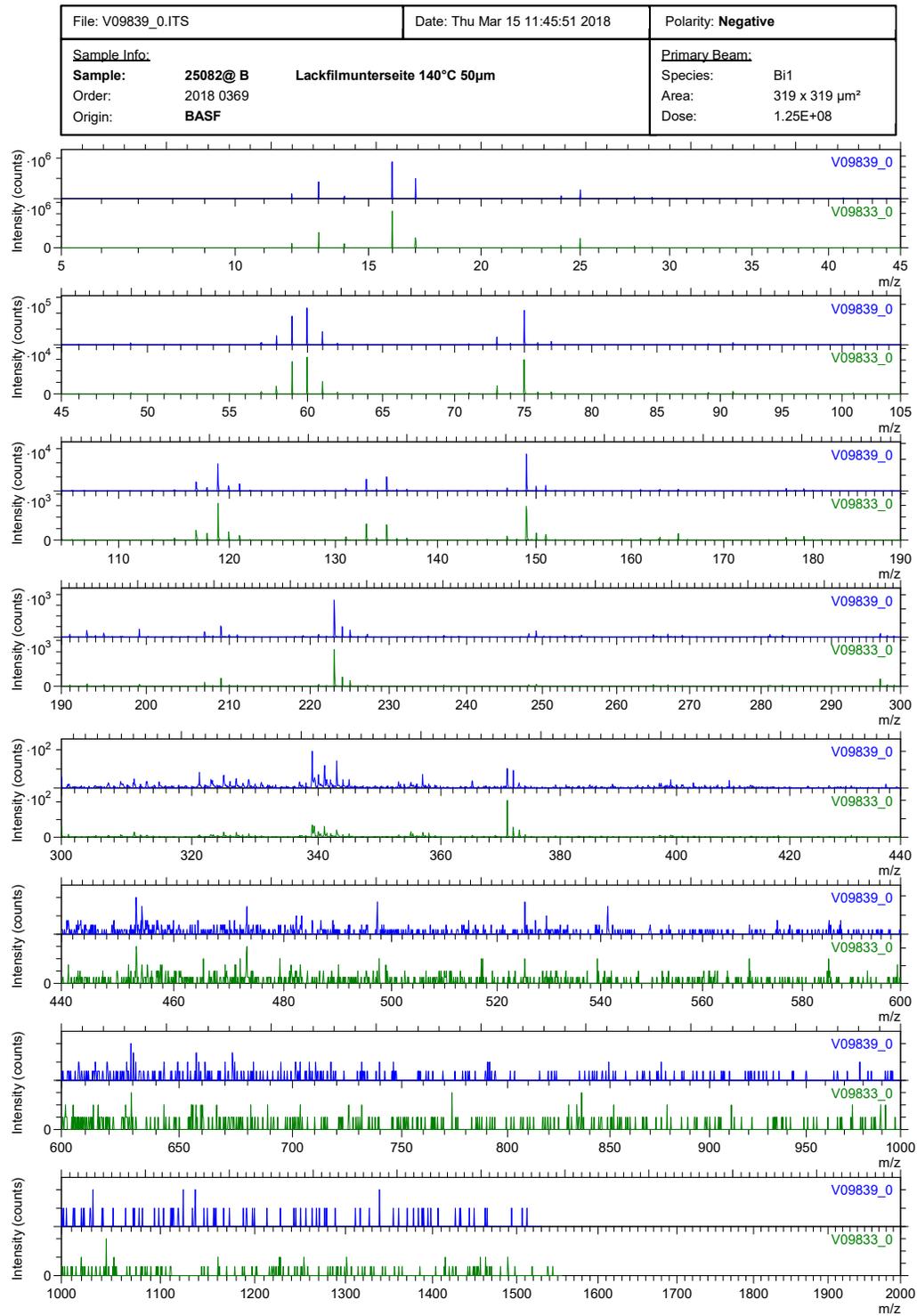
Vergleich der Grenzschichten bei 200 µm und 140 °C (GS1: blau; GS2: grün)



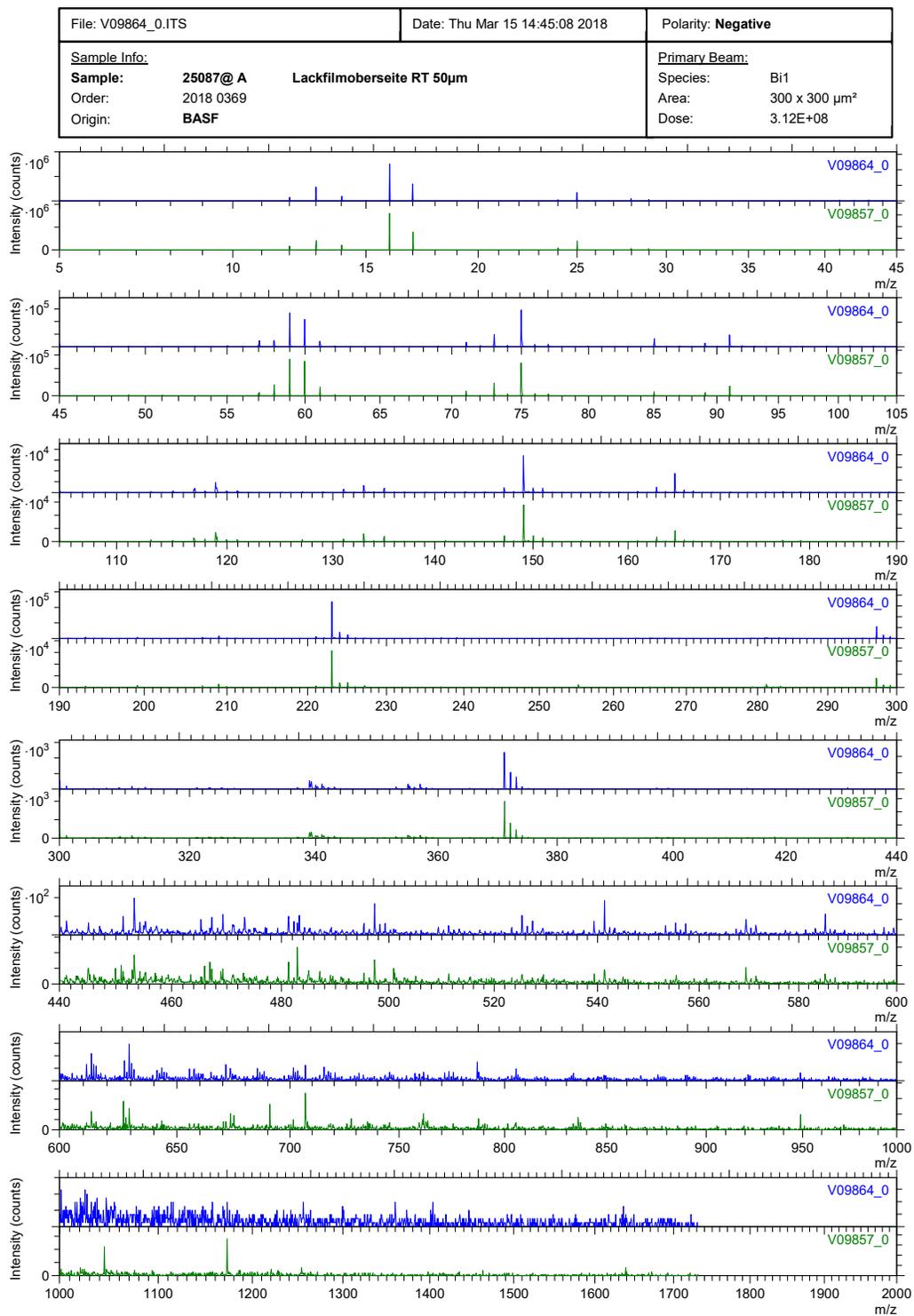
Vergleich der Grenzschichten bei 50 μm und 140 $^{\circ}\text{C}$ (GS1: blau; GS2: grün)

Vergleich der Zusammensetzung an GS1 bei 50 μm (blau) und 200 μm (grün)
(T=140 °C)

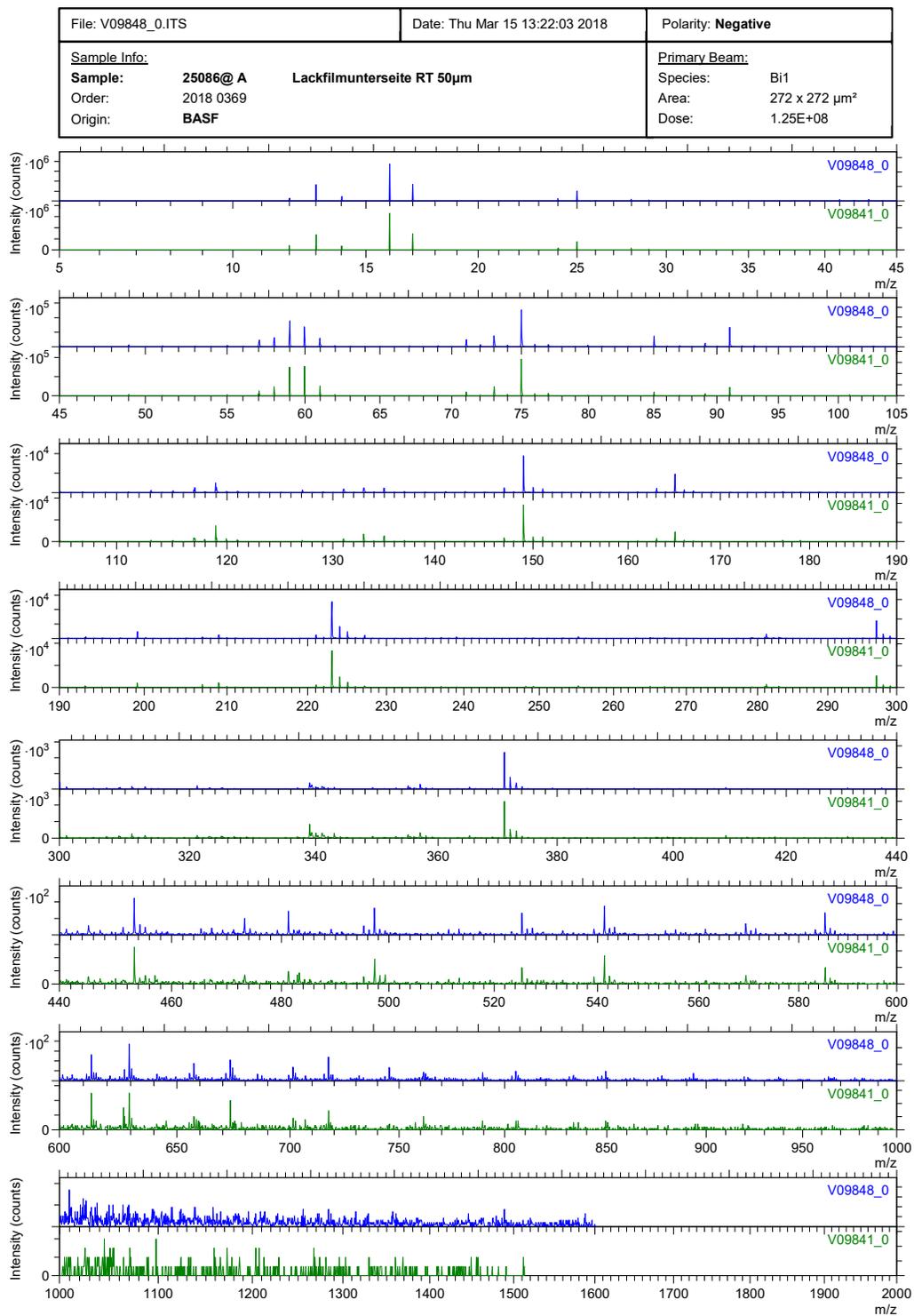


Vergleich der Zusammensetzung an GS2 bei 50 μm (blau) und 200 μm (grün) ($T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$)

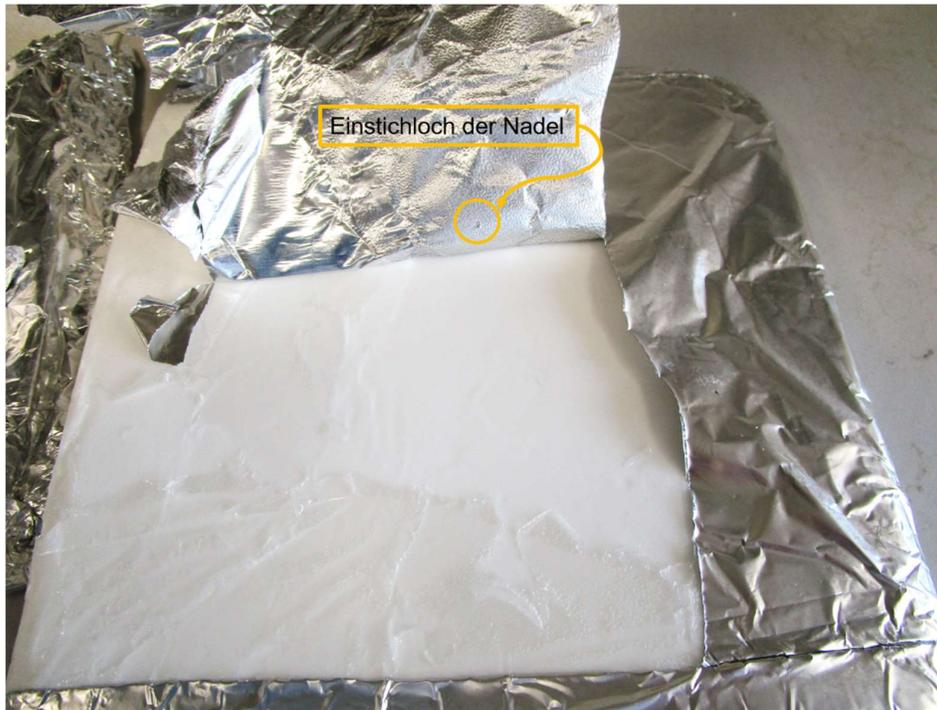
Vergleich der Zusammensetzung an GS1 bei 50 µm (blau) und 200 µm (grün) (T=RT)



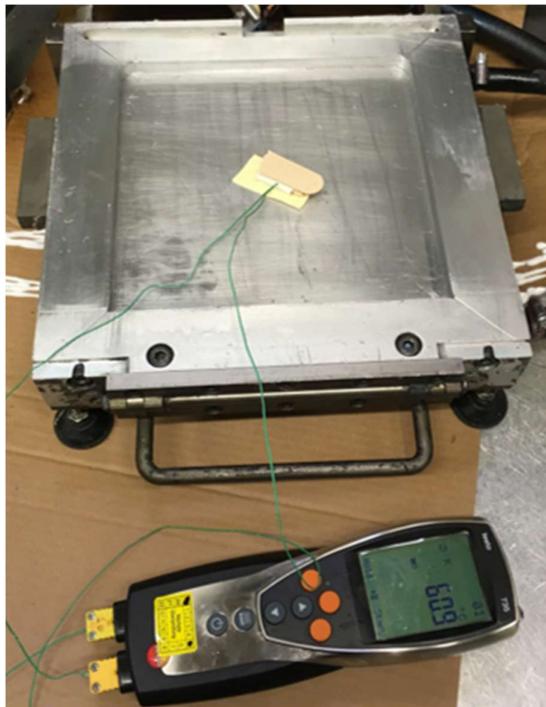
Vergleich der Zusammensetzung an GS1 bei 50 µm (blau) und 200 µm (grün) (T=RT)

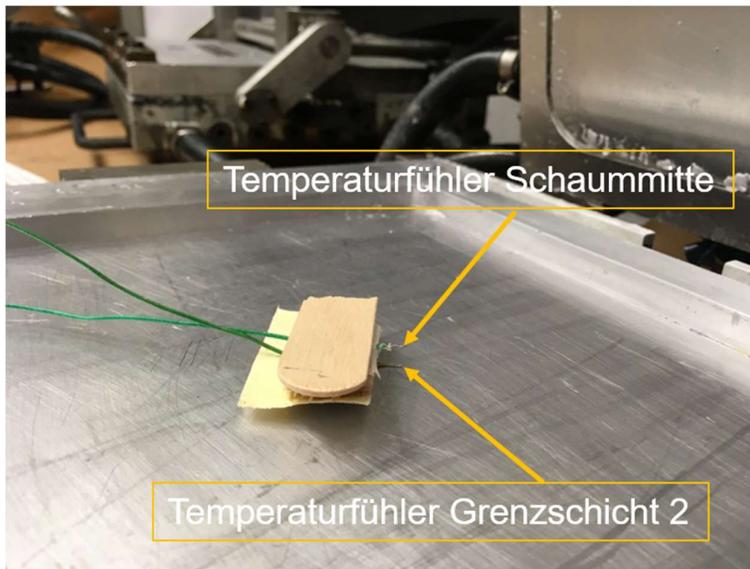


10.3 Probennahme GC



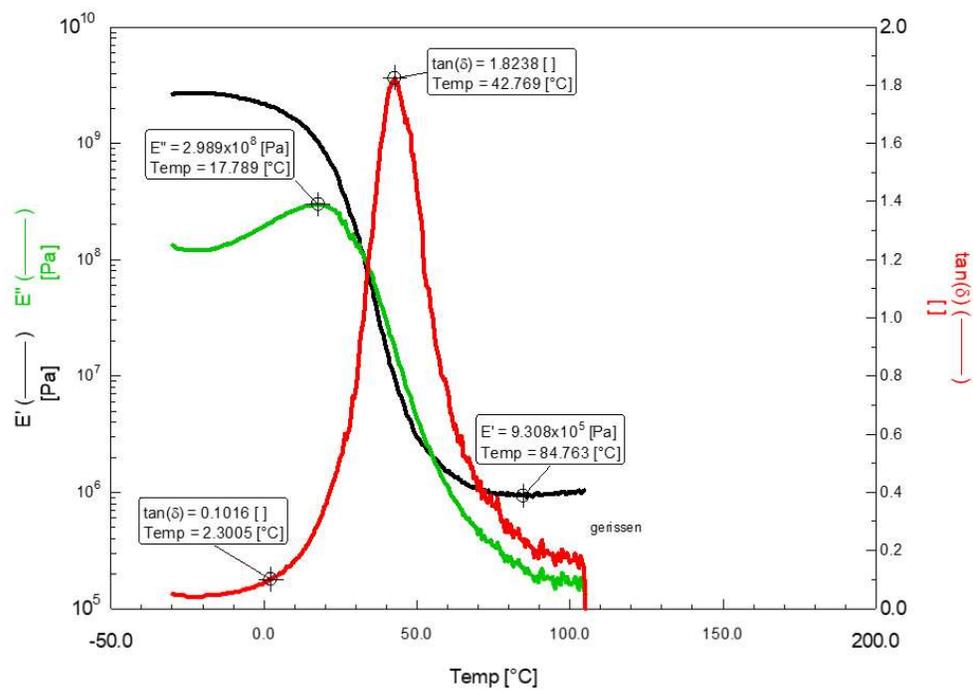
10.4 Messaufbau T- Profil

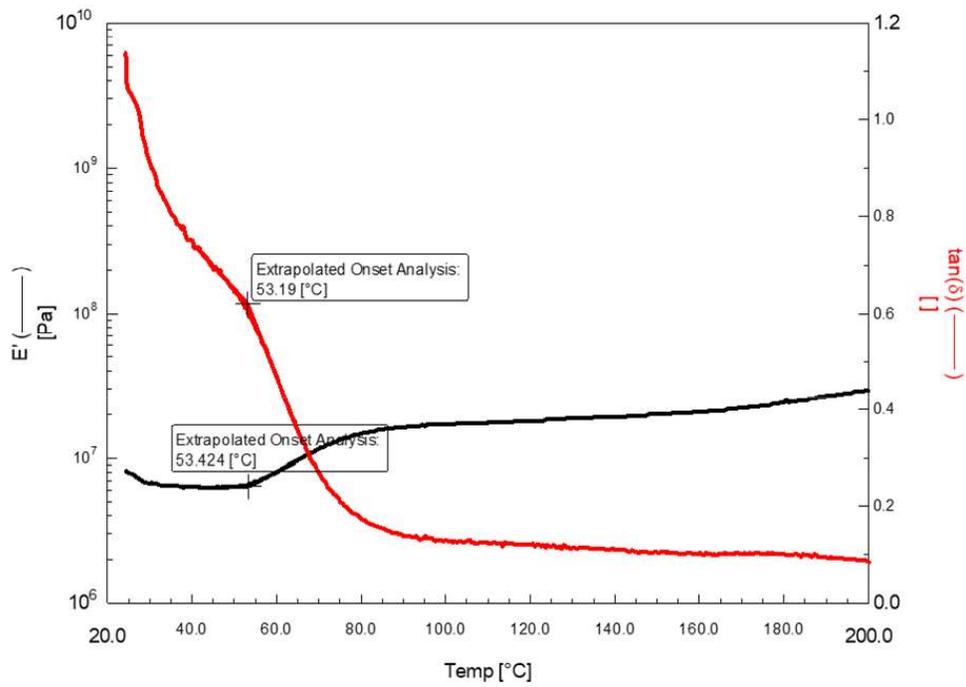




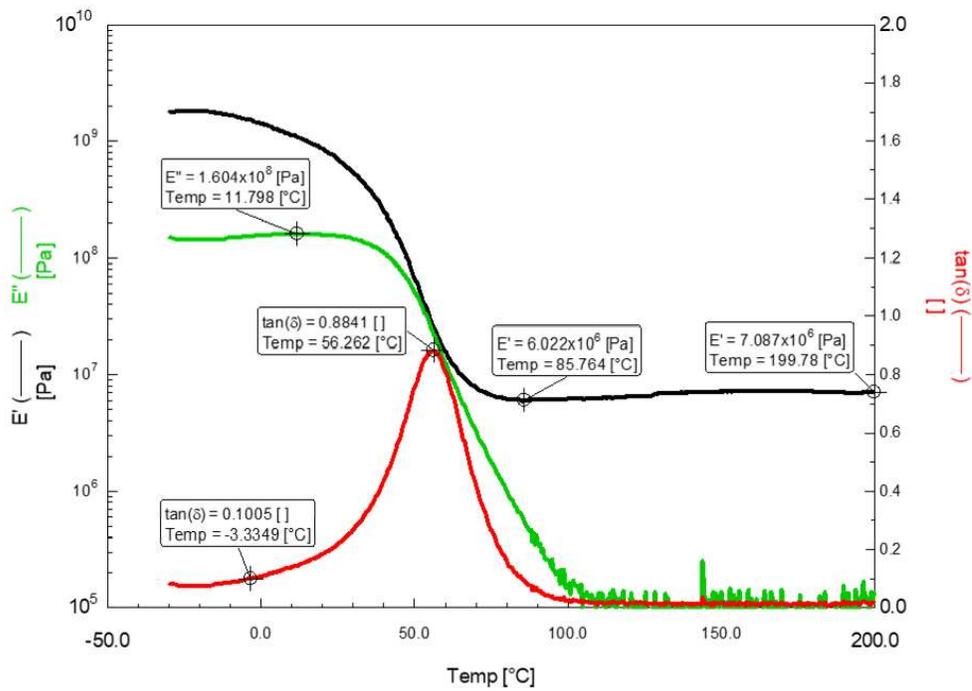
10.5 Graphen DMA

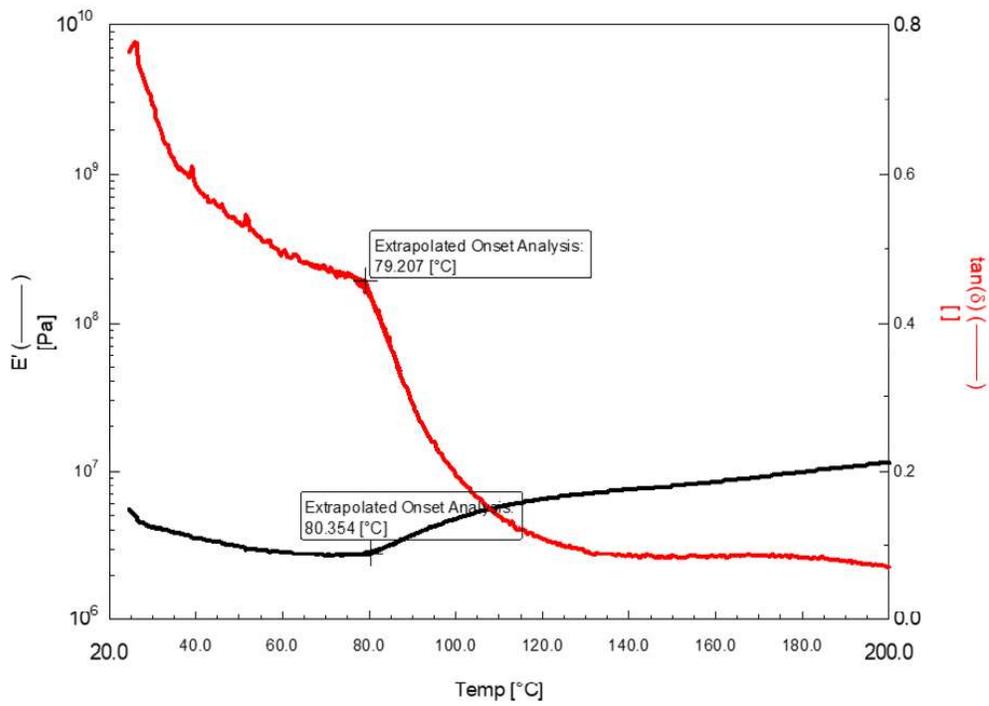
DMA von C1



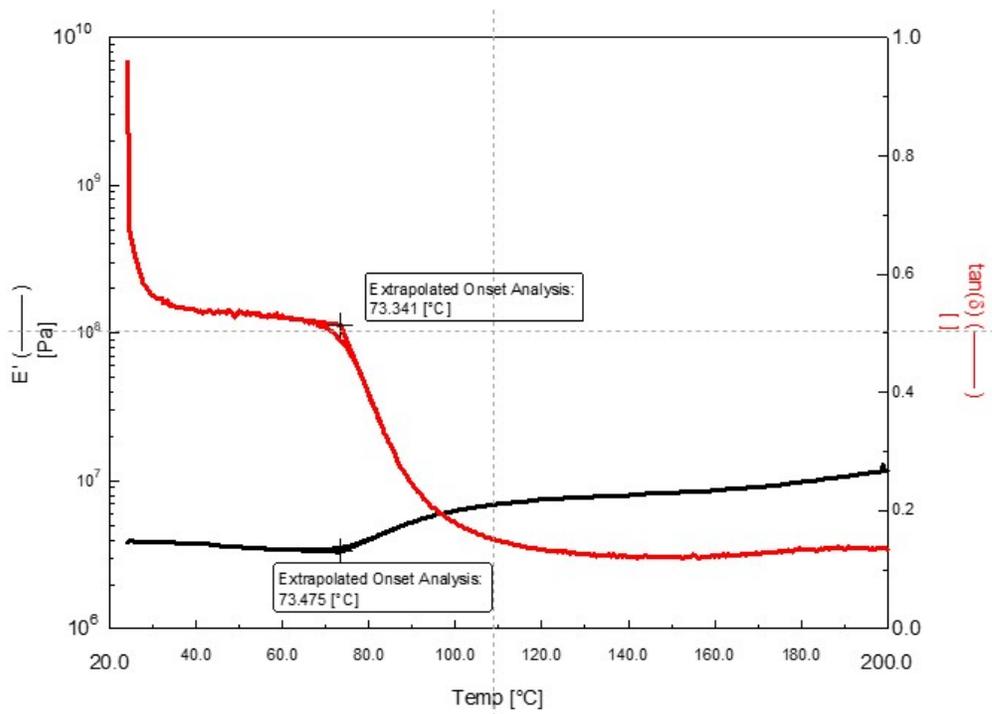


DMA von C2

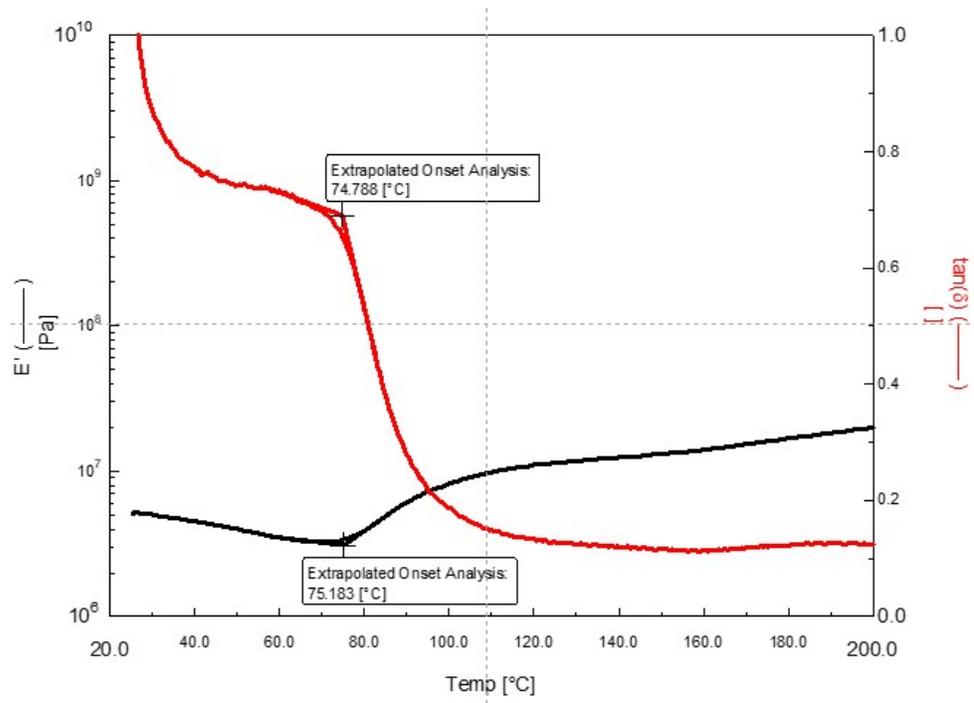




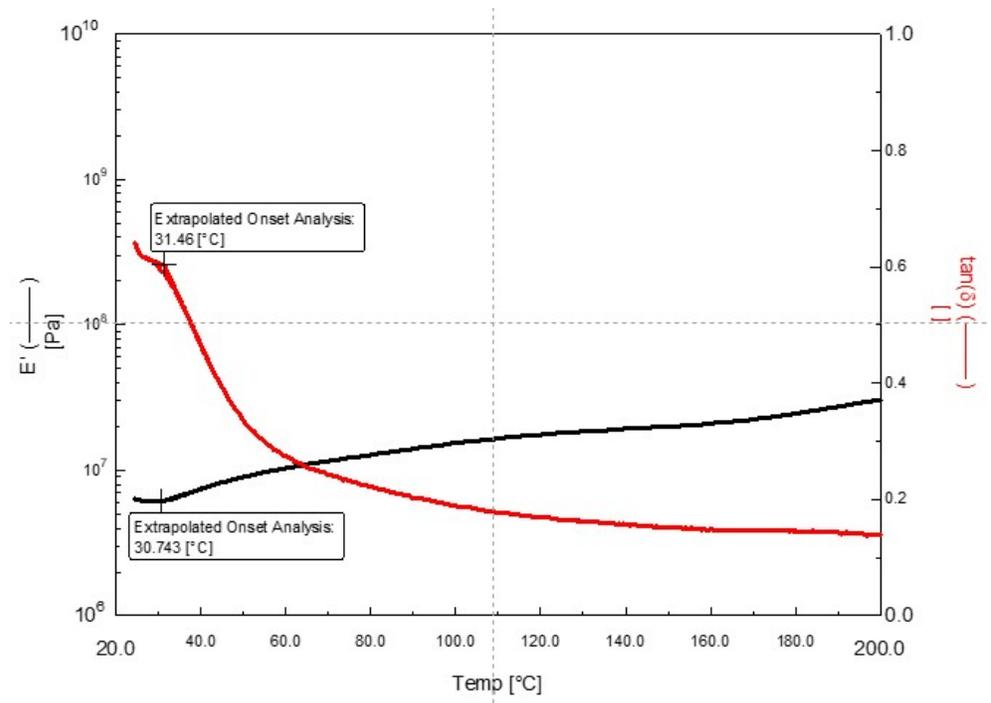
Onset von C1 ohne Katalysator

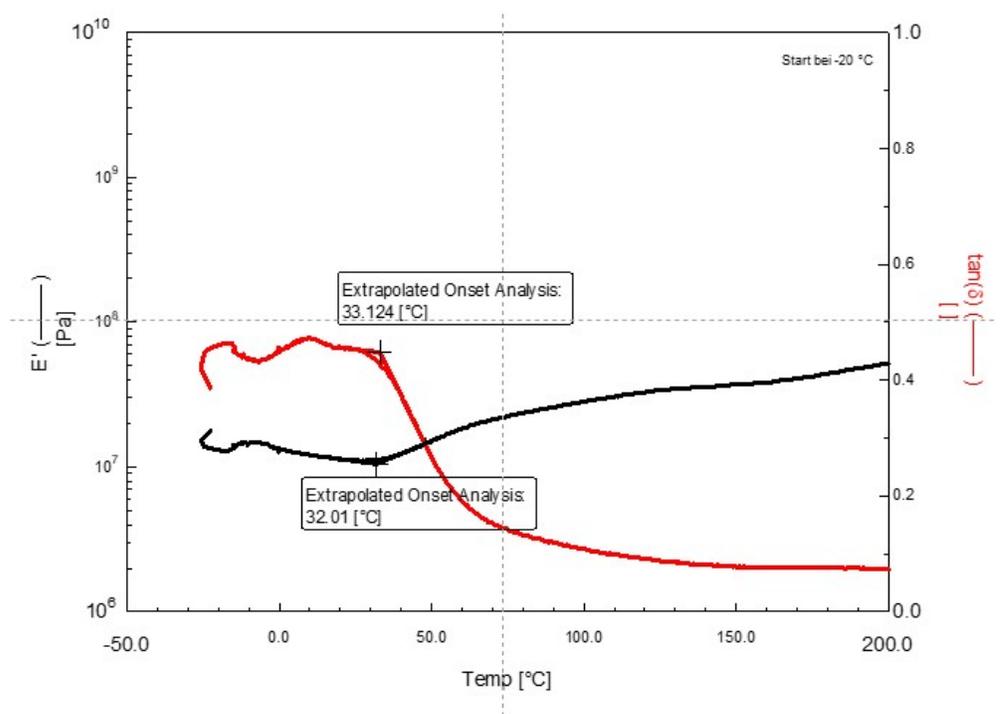
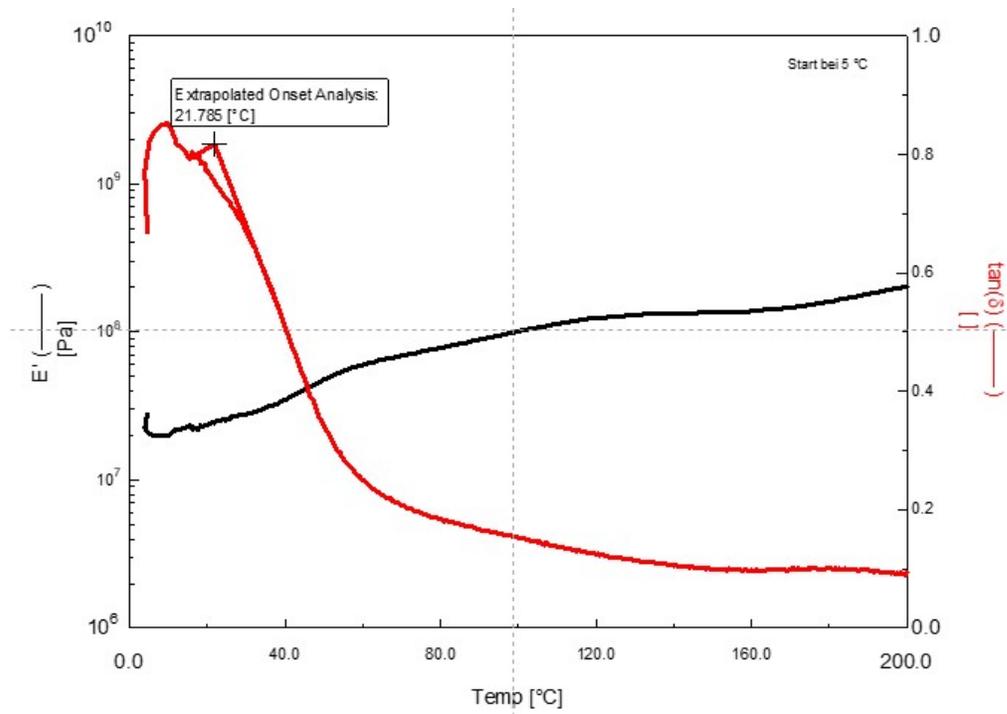


Onset von C2 mit Aminkatalysator



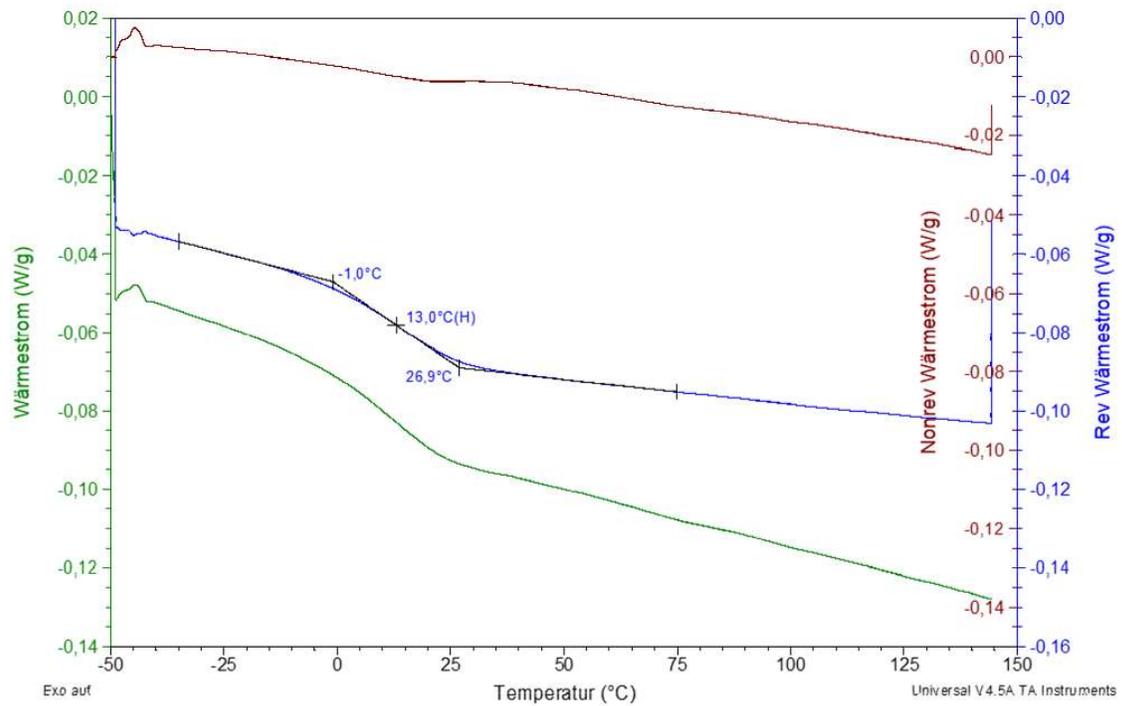
Onset von C2 mit Katalysator aus C1



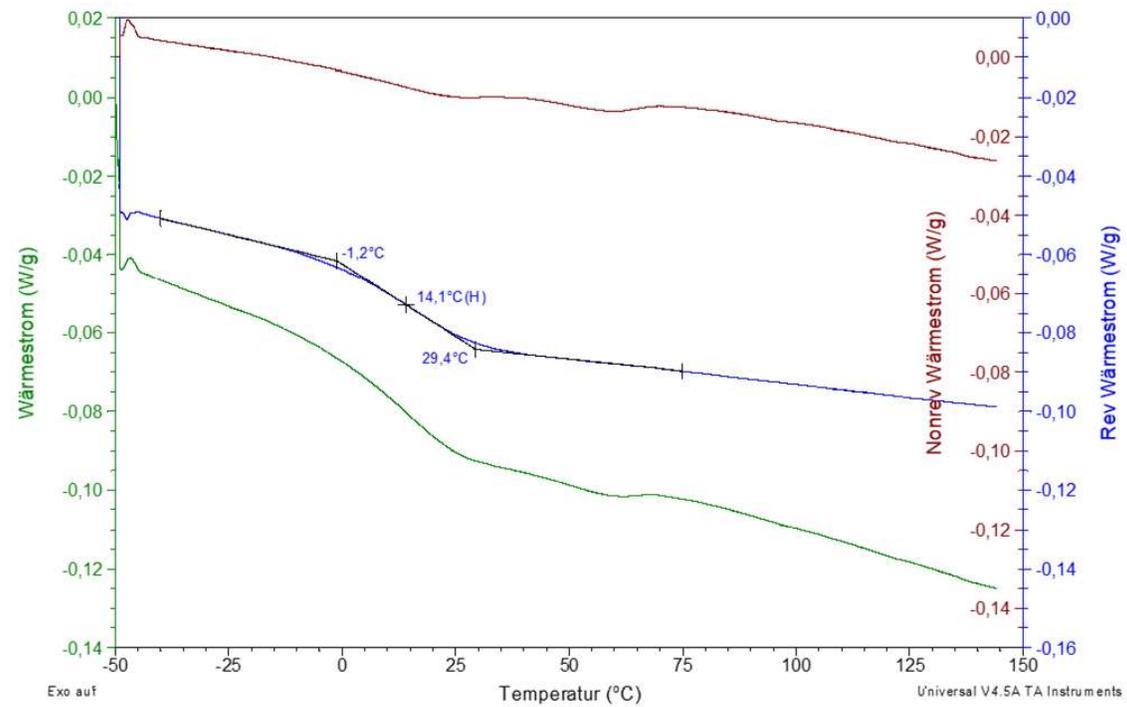


10.6 Graphen DSC

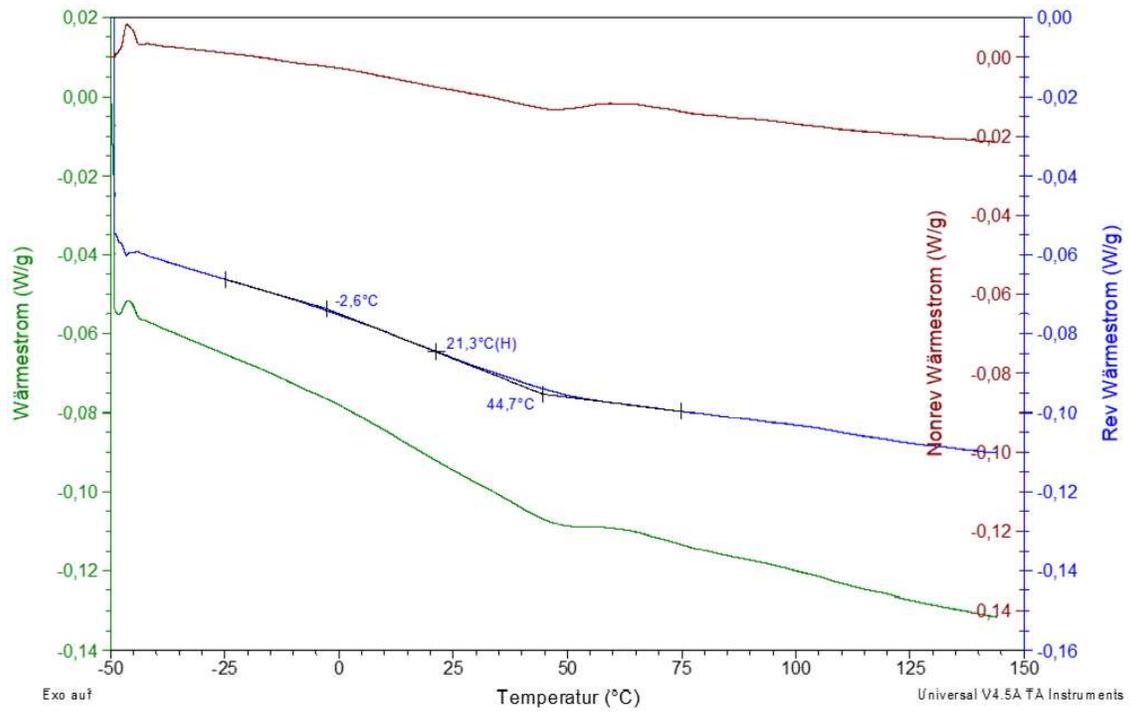
C1



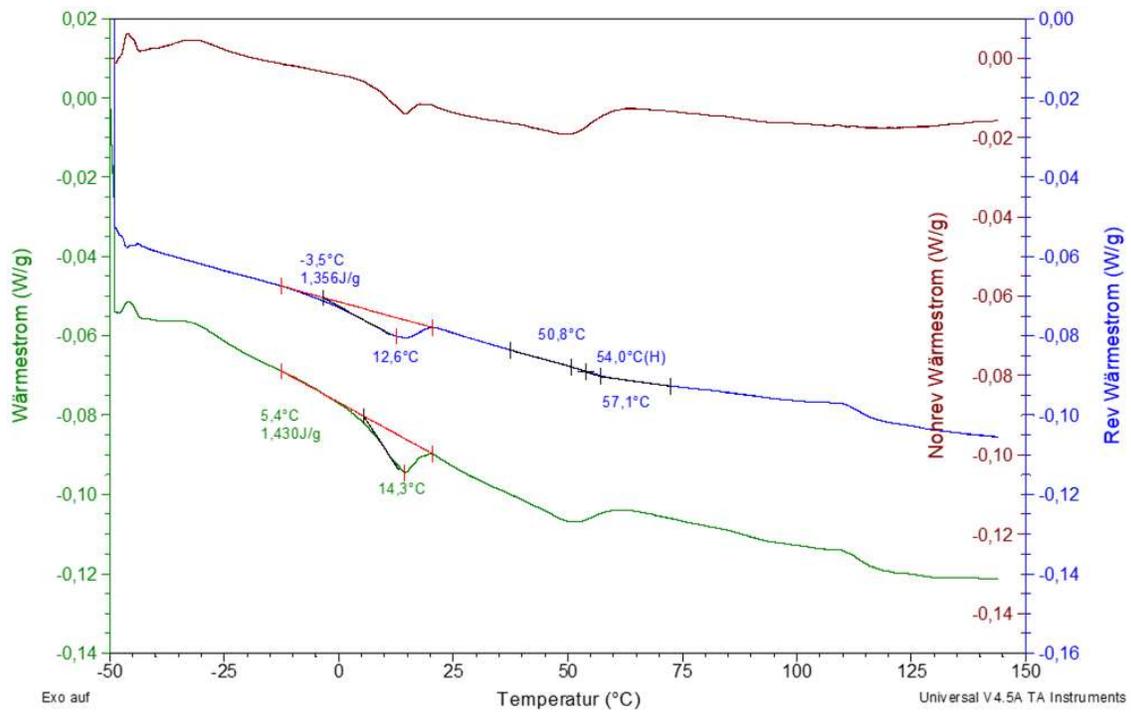
C1, abgekratzt vom Schaum



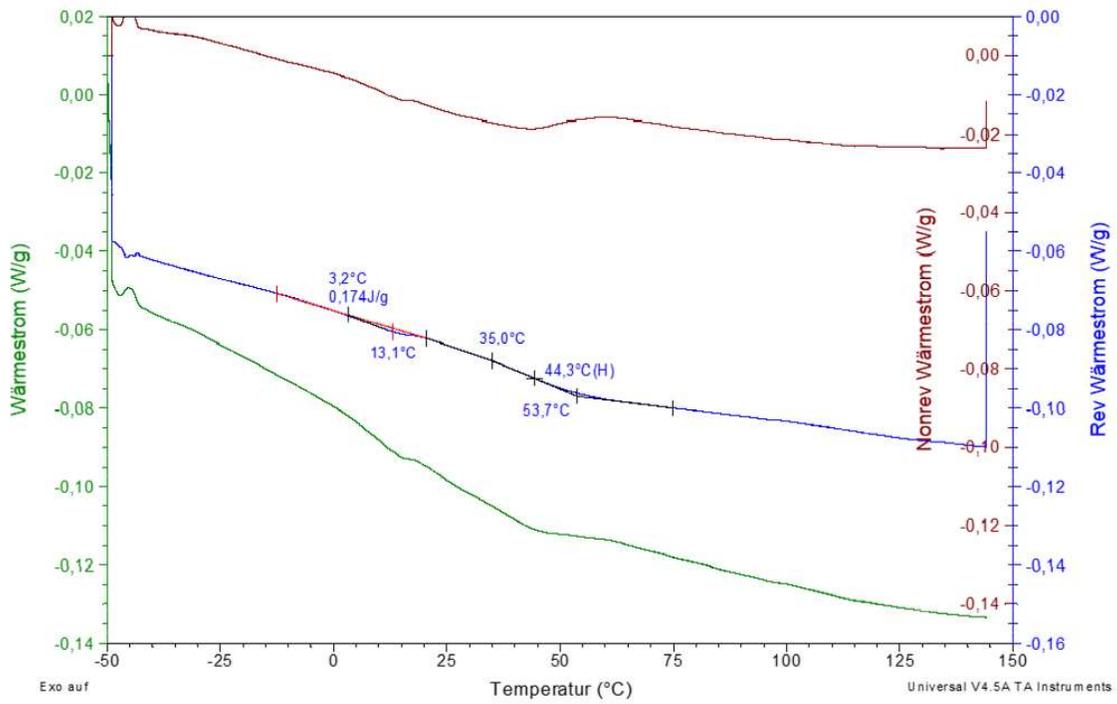
C2



C2 abgenommen vom Schaum

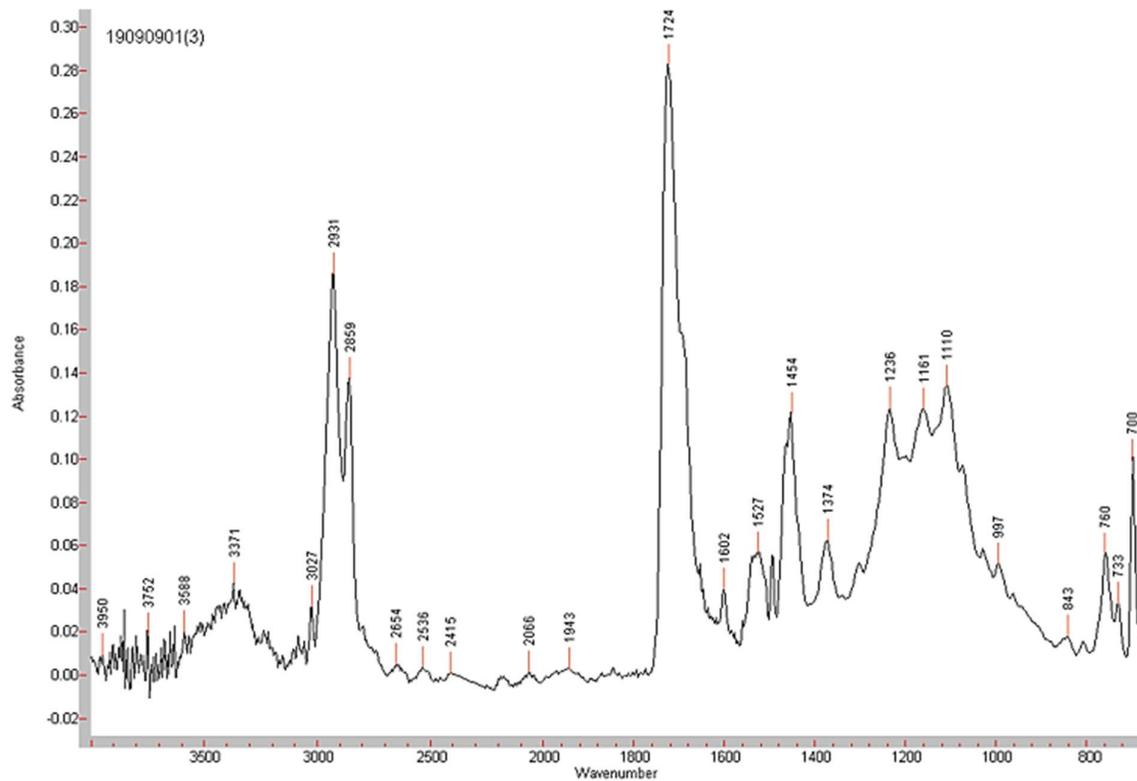


C2, abgekratzt vom Schaum

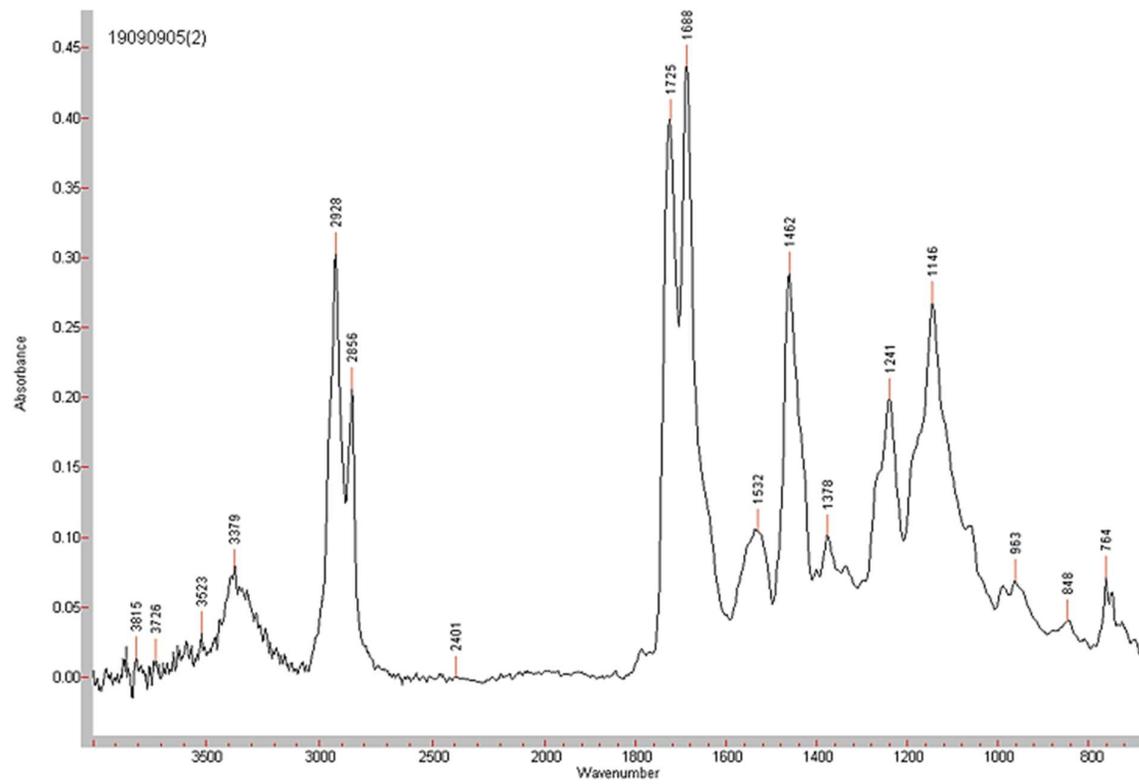


10.7 IR- Spektren

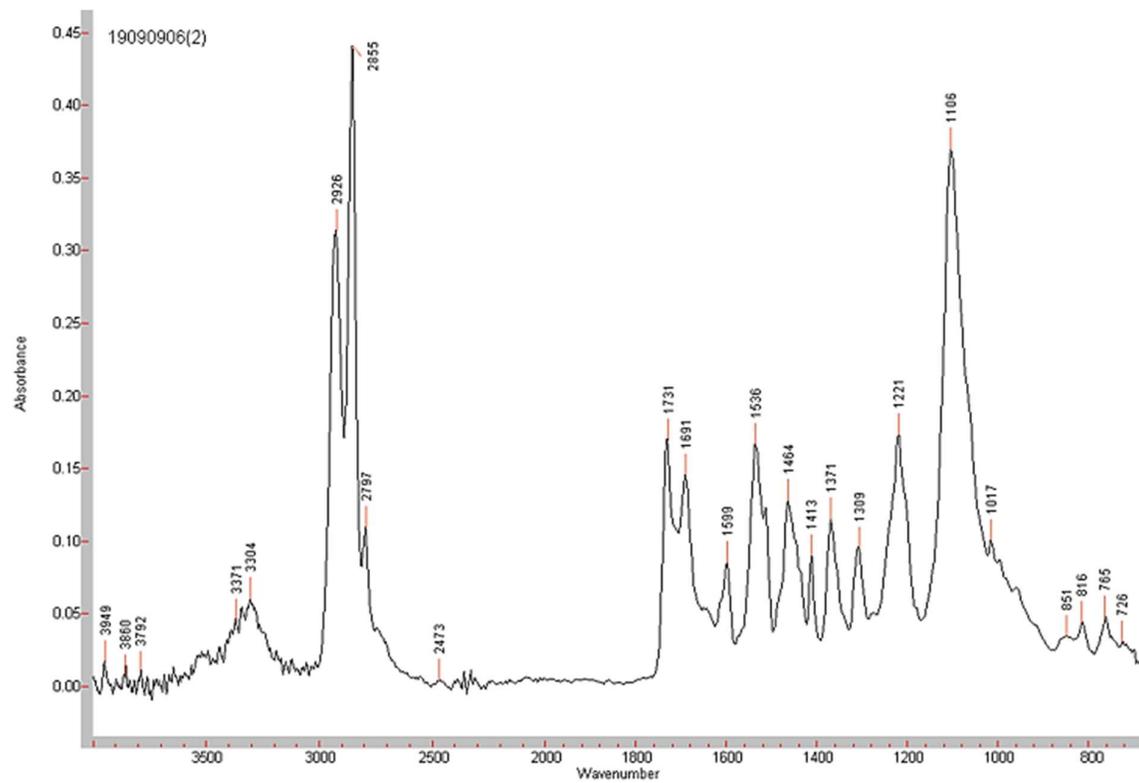
Grenzschicht GS1 von C1 auf Schaum



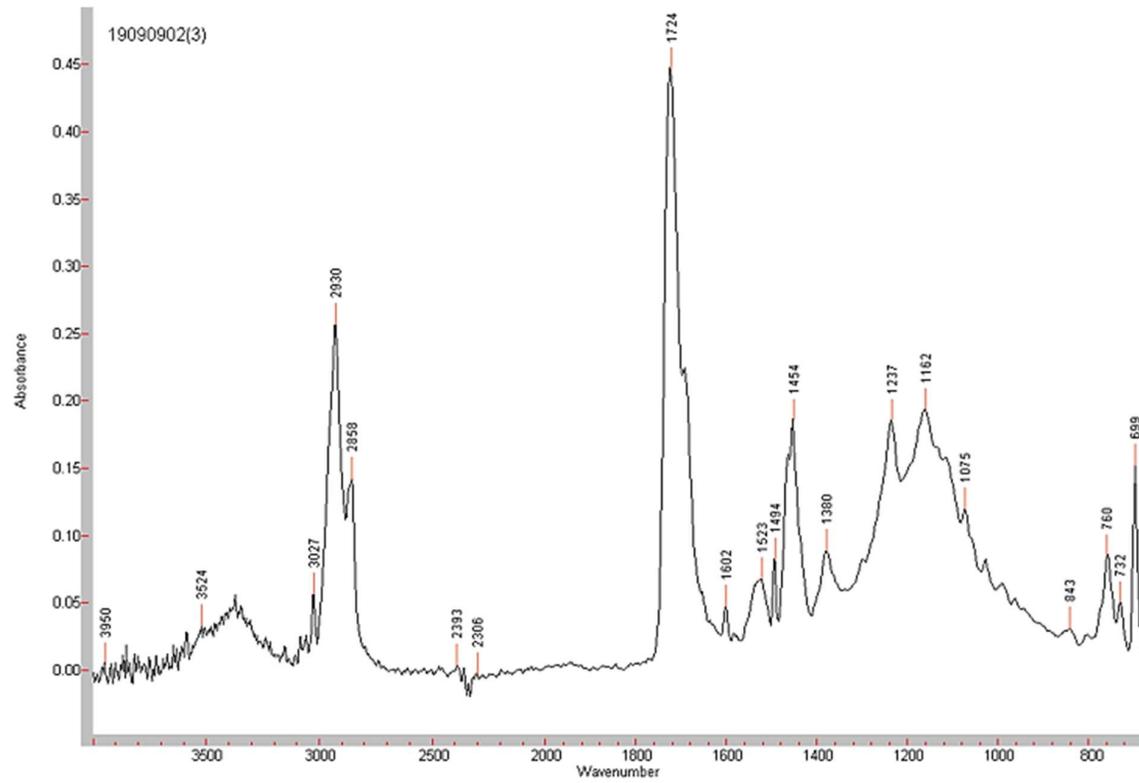
Grenzschicht GS1 von C2 auf Schaum



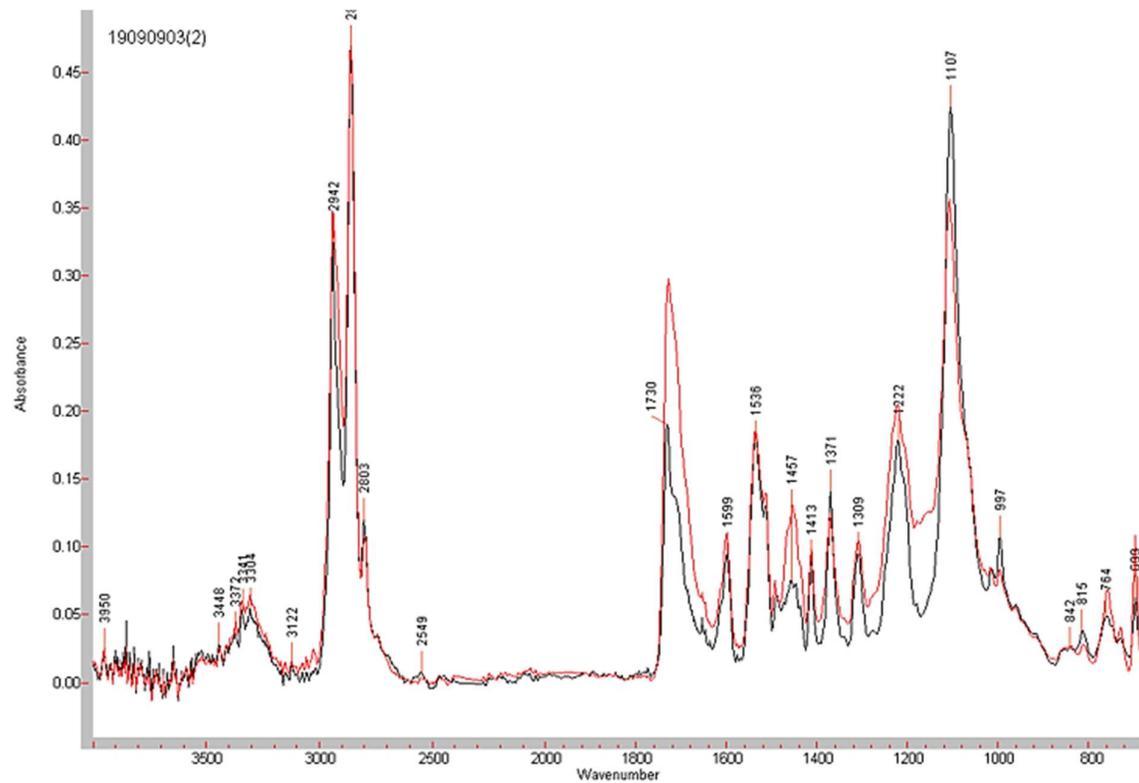
Grenzschicht GS2 von C2 auf Schaum



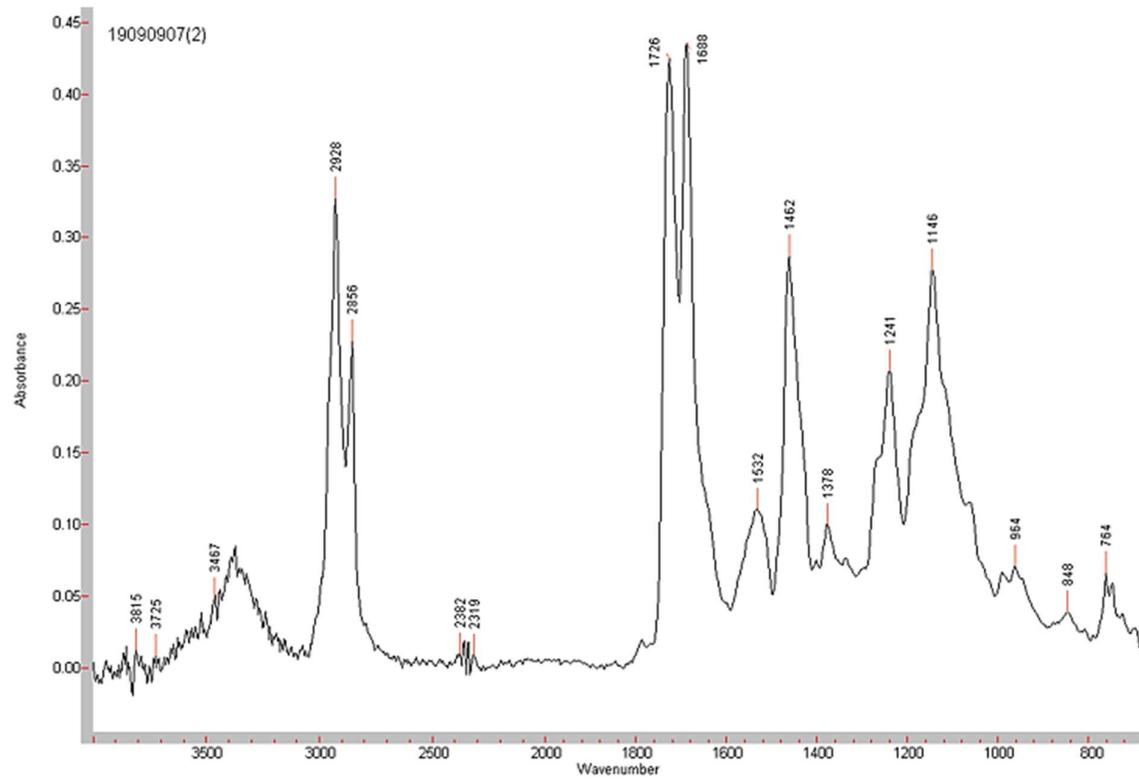
GS1 von C1 auf Schaum mit extra Wasser



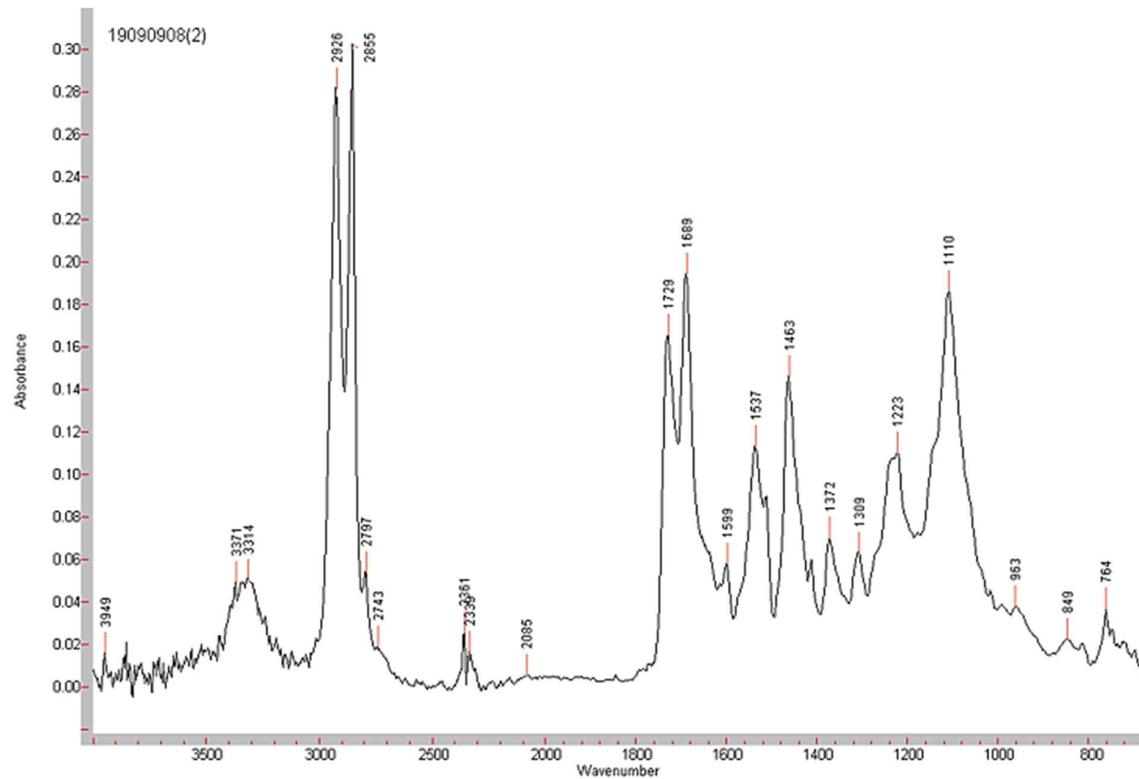
GS2 von C1 auf Schaum mit extra Wasser



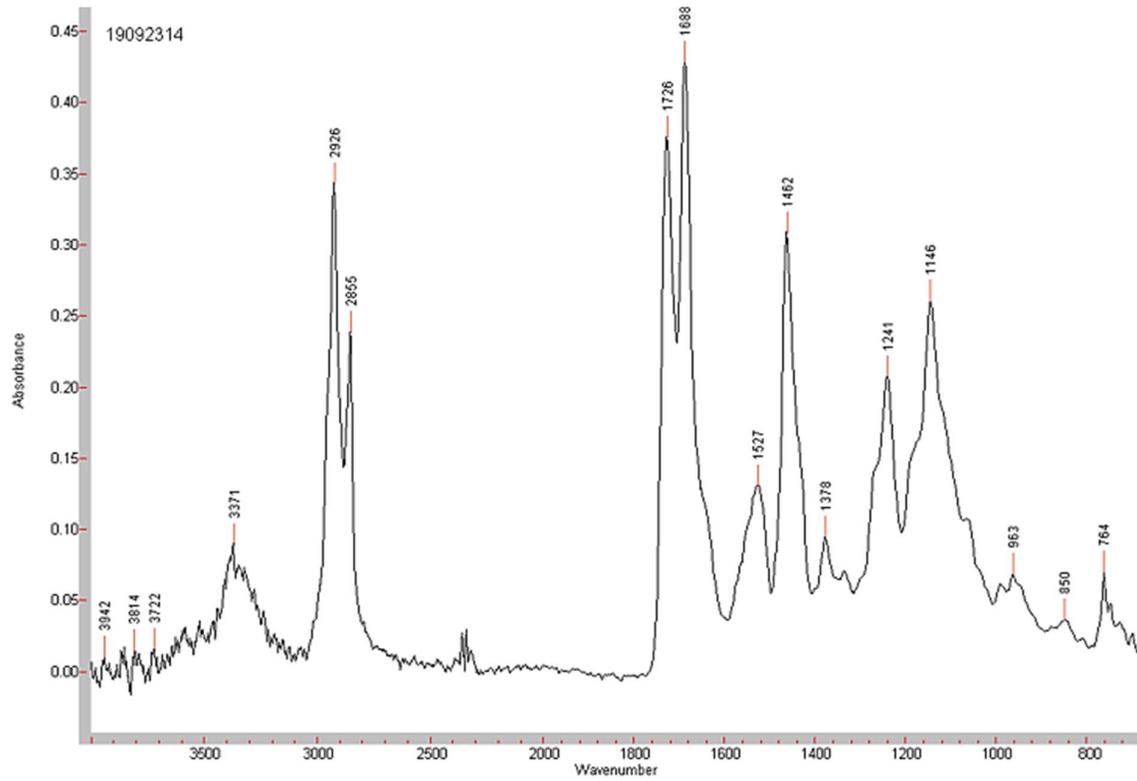
GS1 von C2 auf Schaum mit extra Wasser



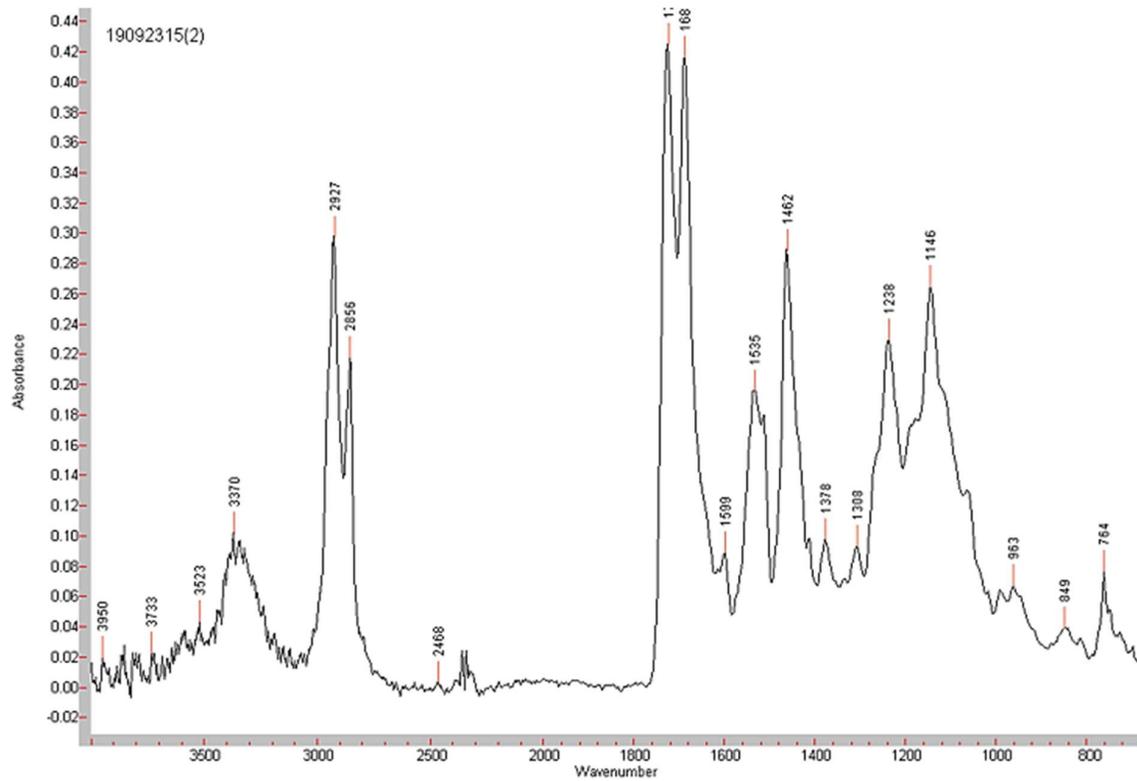
GS2 von C2 auf Schaum mit extra Wasser



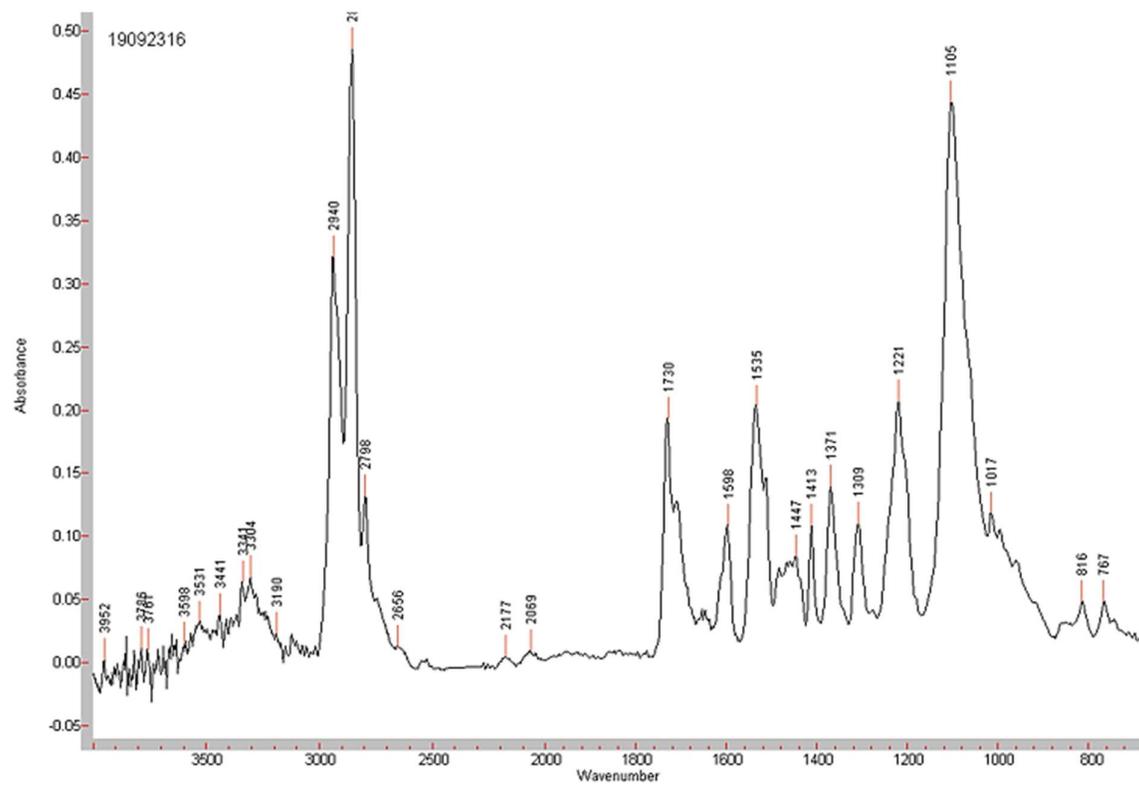
Grenzschicht GS1 von C2 + Kat. auf Standardscham



Grenzschicht GS2 von C2 + Kat. auf Standardscham



PU- Schaum unter der Enthftung



PU- Schaum unter der Enthftung – tiefere Schicht

