



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

**Labeling-Techniken und Oberflächenfunktionalitäten
von Automobillacken**

Dissertation im Fach Chemie
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

von Dagmar Kramer
aus Nürnberg

Erstgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke
Tag der Einreichung:	08.04.2016
Tag der mündlichen Prüfung:	20.05.2016

Felix, qui potuit rerum cognoscere causas.

Glücklich, wer die Ursachen der Dinge erkennen konnte.

Publius Vergilius Maro: *Georgica* II, 490

Danksagung

Herrn Professor Dr. Wolfgang Bremser danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die anregenden Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der BMW-Labortechnik im Werk Dingolfing, vor allem Herrn Johann Troffer, Herrn Helmut Woisetschläger und Herrn Dr. Andreas Hadersdorfer für das kooperative und freundschaftliche Arbeitsklima sowie Herrn Dr. Oliver Seewald und Herrn PD Dr. Hans Egold von der Universität Paderborn für die konstruktiven Gespräche.

Nicht zuletzt möchte ich für die wertvolle Unterstützung hinsichtlich des Gelingens der vorliegenden Arbeit danken: Herrn Dr. Felix Schmidt-Stein für die Aufnahme der XPS-Spektren, Herrn Martin Dohn für die Durchführung der dynamisch-mechanischen und thermogravimetrischen Analysen, Herrn Dr. Alexander Kröger für die rasterkraft- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Frau Evelyn Wimmer und Herrn Wolfgang Niedermeier für die Durchführung der Elementaranalysen.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Methoden entwickelt, um molekulare Strukturen von Lackoberflächen zu charakterisieren. Außerdem wurden die molekularen Prozesse während der Filmbildung eines epoxid-basierten, isocyanat-vernetzten kathodischen Elektrottauchlacks (KTL) der Automobilindustrie untersucht.

In der Lackschicht finden in der Anfangsphase des KTL-Einbrennvorgangs Entmischungsprozesse statt. Unpolare Bestandteile wandern an die Oberfläche der Lackschicht, um die Grenzflächenenergie zu minimieren. Dieser Prozess wird durch die einsetzende Vernetzungsreaktion gestoppt, da die neu verknüpften Polymerketten als Sperre für die Molekülwanderung fungieren. Wird die Zeitspanne der erhöhten Molekülbeweglichkeit in der Lackschicht durch die Einbrennbedingungen verlängert, migrieren unpolare Lackkomponenten verstärkt zur Luft-Grenzfläche. Überschreitet die Entmischung in der Lackschicht ein gewisses Maß, resultiert eine Lackoberfläche mit zu geringer Polarität. Diese wirkt sich negativ auf nachfolgende Prozessschritte aus. Beispielsweise benetzt ein anschließend aufgebracht wasserbasierter Füller-Lack das KTL-beschichtete Blech dann nicht flächendeckend.

Das beschriebene Fehlerbild der Benetzungstörung tritt auf, wenn der abgeschiedene KTL-Nassfilm in einem geschlossenen Behälter eingebrannt wird. Hier wird die Zeitspanne der erhöhten Molekülbeweglichkeit durch drei Faktoren verlängert: Erstens setzt die KTL-Vernetzungsreaktion durch eine langsamere Aufheizrate verspätet ein. Zweitens stellen sich während des Trocknungsvorgangs Verteilungsgleichgewichte ein, so dass die Vernetzungsreaktionen langsamer ablaufen. Beides bewirkt drittens einen geringeren Vernetzungsgrad der Lackschicht.

Um Oberflächenfunktionalitäten analytisch zu charakterisieren, hat sich als Methode das Labeling durch Derivatisierung etabliert. Hierbei werden die funktionellen Gruppen mit Fremdatomen markiert. Anschließend wird die Oberflächenkonzentration der eingeführten Heteroatome durch XPS-Analysen bestimmt. Die Matrix des kathodischen Elektrottauchlacks erwies sich für die gängigen Labeling-Methoden für Hydroxy- und Aminogruppen jedoch als ungeeignet. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Derivatisierungsreagenzien Nebenreaktionen mit dem Organozinn-Vernetzungskatalysator eingingen.

Für das Heteroatom-Labeling reaktiver Methylolethergruppen von Melamin-Formaldehyd-Harzen, die beispielsweise in hybridvernetzten Zwei-Komponenten-Klarlacken der Automobilindustrie eingesetzt werden, wurde in der Literatur bisher kein Verfahren beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen für eine solche Methode geschaffen:

- Die Methylolethergruppen verschiedener Melamin-Formaldehyd-Harze wurden durch Umsetzung mit 2,2,2-Trifluorethanol fluor-markiert.
- Die chemische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde umfassend analytisch charakterisiert.
- Es wurde untersucht, wie sich das stöchiometrische Eduktverhältnis und der Reaktionsdruck auf die Produktzusammensetzung, d. h. den erreichten Fluorierungsgrad, auswirken.

Abstract

In this thesis methods were developed to characterize molecular structures on the surface of a coating. Furthermore, the molecular processes during film formation of an epoxy-based, isocyanate-crosslinked automotive cathodic electrocoat were investigated.

In the beginning of the curing procedure segregation processes occur within the coating layer: Non-polar components migrate from the bulk to the surface of the coating in order to minimize the interfacial energy. When the curing reaction starts, the newly formed polymer chains work as a barrier within the coating layer so that the migration processes are stopped. Due to curing conditions the period of high molecular mobility can be increased. In this case, a greater amount of non-polar, low-surface-tension components migrates to the coating-air-interface. At a certain degree of molecular segregation the surface enrichment of non-polar components leads to a number of problems in the following production steps. For example, a subsequently applied waterborne primer exhibits wetting defects on the cathodic electrocoat.

The wetting failure appears on a cathodic electrocoat panel that was cured within a closed container in a laboratory oven. In that case, the elongated period of high molecular mobility arises from three factors: Firstly, the onset of the curing reaction is delayed by the slower heating rate inside the container. Secondly, the curing reaction, namely the formation of urethane-bonds between the polymer chains, is retarded due to the fact that the isocyanate deblocking reaction is reversible and can reach the state of equilibrium inside the container. Thirdly, both factors provide a decreased crosslinking density of the cathodic electrocoat.

A well-established method for the analytical characterization of surface functionalities is the chemical derivatization technique. Reactive functional groups are labeled with an element which is not present on the original surface. The quantity of the introduced heteroatoms is determined by using XPS analysis. However, it was demonstrated that the common labeling techniques are not appropriate for the matrix of the investigated cathodic electrocoat due to side reactions of the organotin catalyst with the derivatization reagents.

So far, no derivatization technique for the labeling of the reactive methylolether groups in melamine-formaldehyde resins has been described in literature. These resins are used for the crosslinking of thermoset coatings, for example automotive hybrid two-component clear coats. Hence, in this thesis the preparative and analytical basis for such a method was developed:

- The methylolether groups of different melamine-formaldehyde resins were fluorine-tagged by reaction with 2,2,2-trifluoroethanol.
- The chemical composition of the reaction products was characterized in detail with a variety of analytical techniques.
- The effect of stoichiometric ratio of the educts and the influence of the pressure conditions on the product composition, i. e. the fluorine content, were studied.

Labeling-Techniken und Oberflächenfunktionalitäten von Automobillacken

1	Theoretische Grundlagen	7
1.1	Lack: Definition, Zusammensetzung, Einteilung	7
1.2	Automobilserienlackierung: Schichtaufbau, Funktionen der einzelnen Schichten, integrierter Lackierprozess	8
1.3	Kathodische Elektrotauchlackierung (KTL)	10
1.4	Benetzung, Oberflächenpolarität und Kontaktwinkel	14
1.5	Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	19
1.6	Labeling-Techniken für funktionelle Gruppen	23
2	Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	29
3	Diskussion der Ergebnisse	33
3.1	Labeling von funktionellen Gruppen an KTL-Oberflächen	33
3.1.1	Randbedingungen und Temperaturkurven der Labor- und Serien-Einbrände	33
3.1.2	Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid, mit Trifluoressigsäureanhydrid und Ammoniak, mit Chlorwasserstoff, mit <i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid und Chlortrimethylsilan sowie mit Pentafluorbenzaldehyd	38
3.2	Ergänzende analytische Untersuchungen an einem Labor-Einbrand aufgrund beobachteter Filmstörungen	43
3.2.1	Performance der Einbrennvarianten	43
3.2.1.1	Benetzungsstörungen beim Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis	43
3.2.1.2	Lösungsmittelbeständigkeitsprüfung mit Methylethylketon (MEK-Test)	49
3.2.1.3	Mittels dynamisch-mechanischer Analyse ermittelte Glasumwandlungstemperaturen (T_g)	52
3.2.1.4	Extraktionsversuche	53
3.2.2	Gravimetrische Analysen	55
3.2.2.1	Masseverlust des abgeschiedenen Lackfilms während des KTL-Einbrennprozesses	55
3.2.2.2	Masseverlust der eingebrannten KTL-Schicht während des Decklack-Einbrennprozesses	56

3.2.3	Emissionsmessungen und gaschromatographische Analysen mit Thermodesorption-Probeaufgabesystem	58
3.2.4	Kontaktwinkelmessungen	71
3.2.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	75
3.2.5.1	Oberflächennahe Elementzusammensetzung	75
3.2.5.2	Winkelvariierte Messungen	80
3.2.5.3	Tiefenprofilierung durch C ₆₀ ⁺ -Sputtering	85
3.2.5.4	Vergleich mit ICP- und Elementaranalyse-Ergebnissen	89
3.2.6	Fazit aus allen zuvor behandelten Analyseergebnissen	92
3.3	Fluor-Labeling von Melamin-Formaldehyd-Harzen	97
3.3.1	Grundlegendes zu Melamin-Formaldehyd-Harzen	97
3.3.2	Entwicklung eines Derivatisierungsverfahrens	100
3.3.3	Charakterisierung der gelabelten Produkte via GC-FID/MS, HPLC-UV/MS, XPS, Elementaranalyse, NMR und ATR-FT-IR	102
3.3.4	Ausblick: Labeling von Klarlack-Systemen mit Melamin-Formaldehyd-Harzen	132
4	Experimenteller Teil	134
4.1	Anleitungen zur Derivatisierung (Heteroatom-Labeling) von KTL-Bleichen	134
4.2	Anleitungen zur Derivatisierung (Fluor-Labeling) von Melamin-Formaldehyd-Harzen	136
4.3	Verwendete Analysegeräte und Messparameter	137
5	Zusammenfassung	141
6	Abkürzungsverzeichnis	144
7	Literaturverzeichnis	146

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Lack: Definition, Zusammensetzung, Einteilung

Ein Beschichtungsstoff ist nach DIN EN ISO 4618 ein „flüssiges oder pastenförmiges oder pulverförmiges Produkt, das, auf ein Substrat aufgetragen, eine Beschichtung mit schützenden, dekorativen und/oder anderen spezifischen Eigenschaften ergibt“.¹ Der Begriff „Lack“ ist eine historisch gewachsene Bezeichnung für eine Vielzahl von Beschichtungsstoffen, die durch guten Verlauf und bestimmte Glanzeigenschaften gekennzeichnet sind.²

Ein Lack setzt sich in der Regel aus folgenden Komponenten zusammen:

- Filmbildner: Polymere (Harze), die die Filmbildung hervorrufen, die nicht flüchtigen Bestandteile fixieren und die Haftfestigkeit zum Untergrund aufbauen. Die alternative Bezeichnung „Bindemittel“ ist ebenfalls gebräuchlich.
- Pigmente: Unlösliche, farbgebende und/oder korrosionsschützende Pulver.
- Füllstoffe: Unlösliche Pulver, die dem Lack mehr Volumen verleihen sowie bestimmte technologische Eigenschaften ergeben und gegebenenfalls verbessern.
- Additive: Hilfsstoffe, die in kleinen Mengen zugesetzt werden und eine spezielle chemische oder physikalische Wirkung haben (z. B. Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Härtungsbeschleuniger/Katalysatoren, Entschäumer, Lichtschutzmittel).
- Lösungsmittel: Wasser und/oder organische Lösungsmittel.³

Abbildung 1 gibt einen Überblick über mögliche Kategorien, nach denen Lacke geclustert werden können.

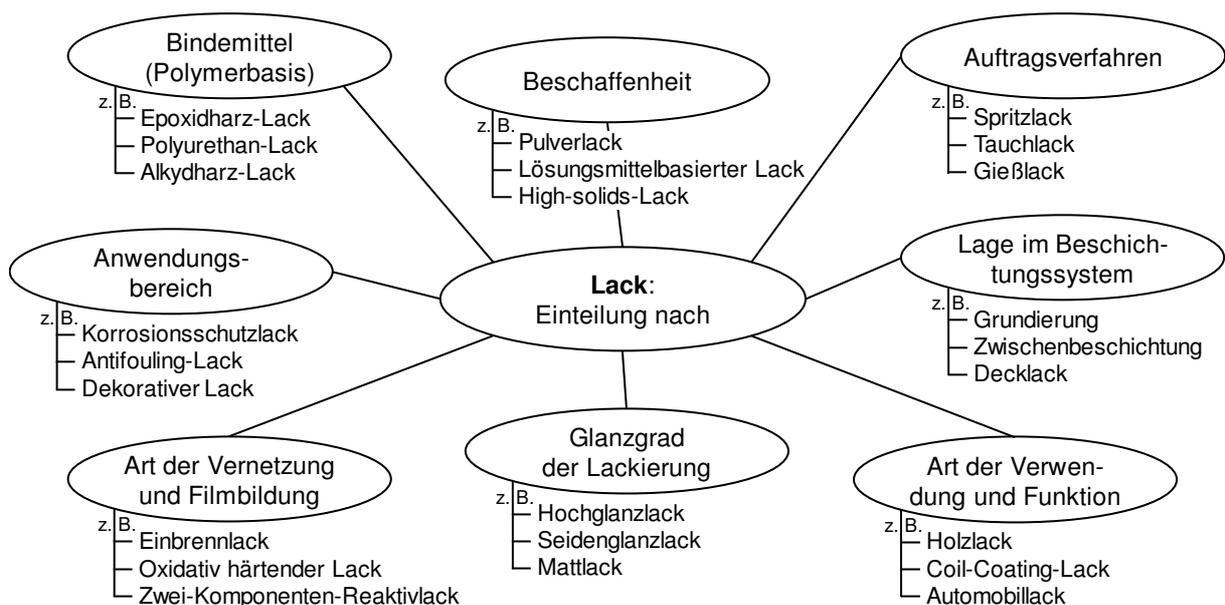


Abbildung 1: Einteilung von Lacken nach unterschiedlichen Kriterien.⁴

1.2 Automobilserienlackierung: Schichtaufbau, Funktionen der einzelnen Schichten, integrierter Lackierprozess

In Deutschland lag der Verbrauch an Automobilserienlacken im Jahr 2013 bei 111.000 t und der Verbrauch an Automobilreparaturlacken bei 23.000 t.⁵

Neben den optischen und technologischen Anforderungen an eine Automobillackierung gewinnen Umweltaspekte bei der Herstellung und bei der Applikation des Lacks immer größere Bedeutung. Bestrebung ist, die Emissionen flüchtiger organischer Bestandteile (VOCs = *Volatile Organic Compounds*) möglichst gering zu halten, indem man auf wasserbasierte Systeme, *high-solids*- oder gänzlich lösungsmittelfreie Lacke umstellt.⁶ Auch der Wunsch, den Energiebedarf beim Härten von Einbrennlacken zu senken, rückt bei der Entwicklung von neuen Lacksystemen in den Fokus. Ein weiteres Ziel ist eine Reduzierung der erforderlichen Schichtdicke unter Erhalt der Funktionalität der Lack-schicht, da sich hierdurch mehrere Vorteile bieten: Die Umwelt wird durch den geringeren Materialverbrauch bei der Lackherstellung, durch die reduzierten Emissionen und Abfälle bei der Applikation und durch die geringeren Lackmengen, die beim Verschrotten des Fahrzeugs entsorgt werden müssen, in dreierlei Hinsicht geschont. Die Schichtdickenverringerung der Lackierung leistet darüber hinaus einen Beitrag zur Gewichtsreduktion des Gesamtfahrzeugs. Zugleich werden für die Automobilhersteller durch die Materialersparnis – unter Annahme gleichbleibender Lackpreise – die Produktionskosten pro Fahrzeug gesenkt.

Eine Neuentwicklung der letzten Jahre ist der sogenannte „integrierte Lackierprozess“. Es handelt sich um ein „Nass-in-nass-System“, bei dem die wässrigen Basislacke *Base Coat 1* (mit den Funktionen des klassischen Füllers) und *Base Coat 2* (die gewünschte Wagenfarbe) nass-in-nass-lackiert und nur kurz zwischengetrocknet werden. Anschließend erfolgt die Applikation des Klarlacks. Erst dann werden alle drei Schichten gemeinsam eingebrannt (*3-Coat-1-Bake*-Applikation). Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Zeit- und Energieersparnis durch den Wegfall des Füller-Trocknungsschrittes beim Lackierprozess sowie in den niedrigeren Investitionskosten und im gesunkenen Platzbedarf durch den Wegfall des Füller-Trockners.^{6, 7, 8} Darüber hinaus wird das integrierte Lackierverfahren favorisiert, weil man beim *Base Coat 1* und *Base Coat 2* im Vergleich zum klassischen Füller und Wasserbasislack mit geringeren Schichtdicken auskommt (vgl. Abbildung 2 und Tabelle 1).

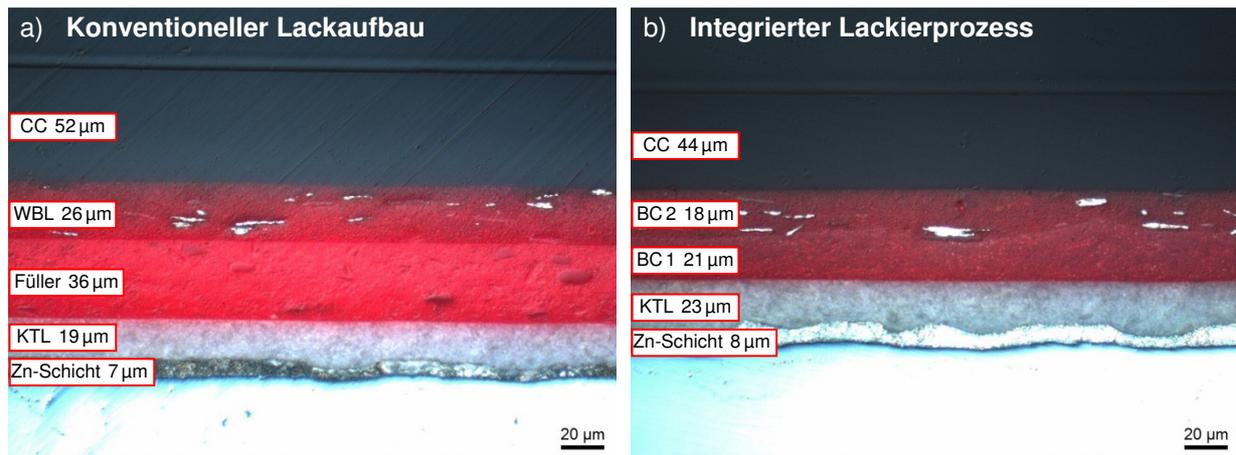


Abbildung 2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von lackierten, feuerverzinkten Stahlblechen.

Konventioneller Lackaufbau		Integrierter Lackierprozess		Applikation ¹⁰	Funktion
Schicht	Schichtdicke ⁹	Schicht	Schichtdicke ⁹		
KTL	15 – 25 µm	KTL	15 – 25 µm	Galvanische Abscheidung	Korrosionsschutz, Glättung von Untergrundunebenheiten des vorbehandelten Blechs ¹¹
Füller	30 µm	Base Coat 1	18 µm	Spritzverfahren (elektrostatische Hochrotationszerstäubung)	Korrosionsschutz, Steinschlagschutz, Schutz des KTL vor UV-Strahlung, weitere Glättung der Oberfläche ¹²
Wasserbasislack	15 – 20 µm	Base Coat 2	10 – 15 µm	Spritzverfahren (elektrostatische Hochrotationszerstäubung u. pneumatische Zerstäubung)	Farb- und Effektgebung ¹³
Klarlack	45 µm	Klarlack	45 µm	Spritzverfahren (elektrostatische Hochrotationszerstäubung)	Verleihung eines hochglänzenden (bzw. bei Mattlacken matten) Aussehens, Chemikalienbeständigkeit (saurer Regen, Vogelkot, Baumharz, Insekten, Lösungsmittel etc.), Wetterbeständigkeit, UV-Schutz, Schutz vor mechanischen Belastungen (Steinschlag-, Kratzbeständigkeit) ¹⁴

Tabelle 1: Vergleich des konventionellen und des integrierten Lackierverfahrens in der Automobilindustrie.

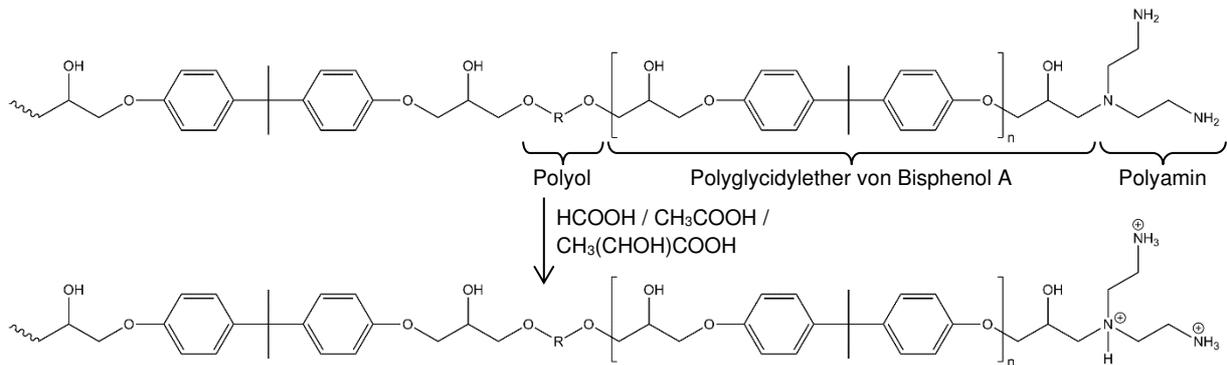
1.3 Kathodische Elektrottauchlackierung (KTL)

In der Automobilindustrie hat sich die kathodische Elektrottauchlackierung seit der industriellen Einführung im Jahr 1972 zum gängigen Verfahren für die Korrosionsschutzbeschichtung von Metallsubstraten entwickelt, da sie einen hervorragenden Schutz auch an den schwer zugänglichen Stellen einer Fahrzeugkarosse garantiert. Die verwendeten wasserbasierten Beschichtungssysteme halten die Umweltbelastung vergleichsweise gering. Bei der Elektrottauchlackierung handelt es sich um einen hochautomatisierten Prozess mit deutlich weniger Materialverlust verglichen mit der Sprühapplikation.¹⁵ Der kathodische Elektrottauchlack besteht aus einer wässrigen kationischen Polymerdispersion. Die Automobilkarosse taucht in die Dispersion ein und wird durch Anlegen einer Gleichspannung als Kathode geschaltet. An allen elektrisch leitenden Bereichen der Karosse werden Protonen zu Wasserstoff reduziert, wodurch sich an diesen Stellen der pH-Wert lokal erhöht. Die durch protonierte Aminogruppen positiv geladenen Dispersionsteilchen (Schema 1) wandern im elektrischen Feld zur Kathode, werden dort deprotoniert und fallen als Überzug auf der Karosse aus. Mit fortschreitendem Schichtaufbau verlangsamt sich das Schichtdickenwachstum durch die isolierende Wirkung des abgeschiedenen Films, so dass in wenigen Minuten an allen Bereichen der komplex geformten Karosse relativ gleichmäßige Schichtdicken von 15 – 25 µm erreicht werden. Nach der elektrischen Abscheidung wird der Überzug durch Wärmezufuhr („Einbrennen“) gehärtet (Vernetzungsreaktion, s. S. 12).¹⁶

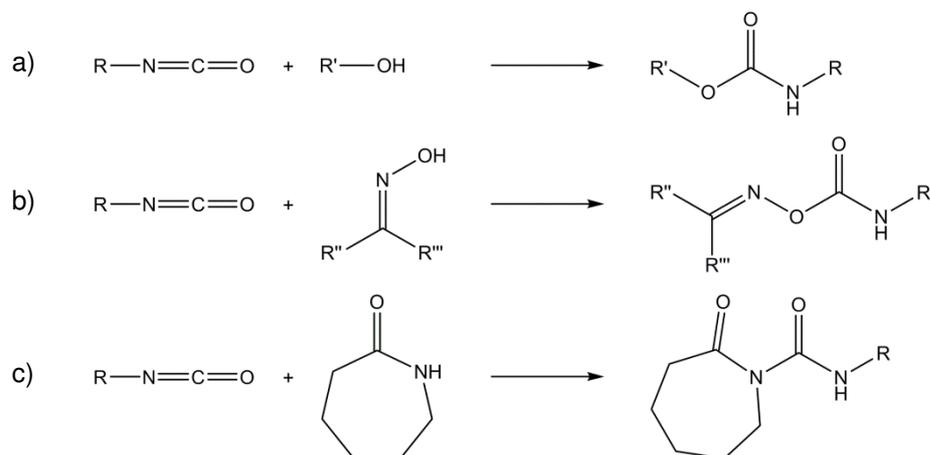
Die in der Automobilindustrie gebräuchlichen Elektrottauchlacke sind eine Mischung aus Bindemitteldispersion, Pigmentpaste und Solvens (überwiegend Wasser und geringe Mengen organischer Lösungsmittel).

Die Bindemitteldispersion enthält aromatische Epoxidharze, die mit plastifizierend wirkenden Bausteinen wie Polyethern oder Polyestern sowie Aminen modifiziert sind und durch Zugabe einer organischen Säure (Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure) zum wasserlöslichen Polymer werden (Schema 1), sowie Materialien, die inaktivierte Isocyanatreste enthalten (blockierte/verkappte Polyisocyanate*) (Schema 2).¹⁷ Das Blockierungsmittel erfüllt zwei Aufgaben: Zunächst schützt es die reaktive Isocyanatfunktion vor unerwünschten Nebenreaktionen und ermöglicht damit den Einsatz sowie die Lagerung in einem wässrigen Medium. Des Weiteren wird über die spezifischen Deblockierungseigenschaften des Verkappers das Aushärteverhalten der Lacke im gewünschten Temperaturbereich gesteuert.¹⁸ Die Vernetzung der epoxid-basierten Harze mit den Polyisocyanat-Verbindungen erfolgt bei erhöhter Temperatur und wird durch Organometallverbindungen katalysiert (Schema 4). Die Pigmentpaste besteht aus einem separaten epoxid-basierten Polymer, das im Vergleich zur Bindemitteldispersion niedrigmolekularer ist und gegebenenfalls noch quartäre Ammoniumverbindungen enthält. In diesem werden farbgebende Pigmente (Titandioxid, Ruße), funktionelle Pigmente (Korrosionsschutzpigmente) und Füllstoffe (Kaolin, Talkum) anگریeben.¹⁷

* Eine Übersicht über verschiedene Blockierungsmittel für Isocyanate und die jeweiligen Entkappungstemperaturbereiche geben Douglas und Zeno Wicks im Review Paper „Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry“, in: Prog. Org. Coat., 1999, 36, 3, 148–172.

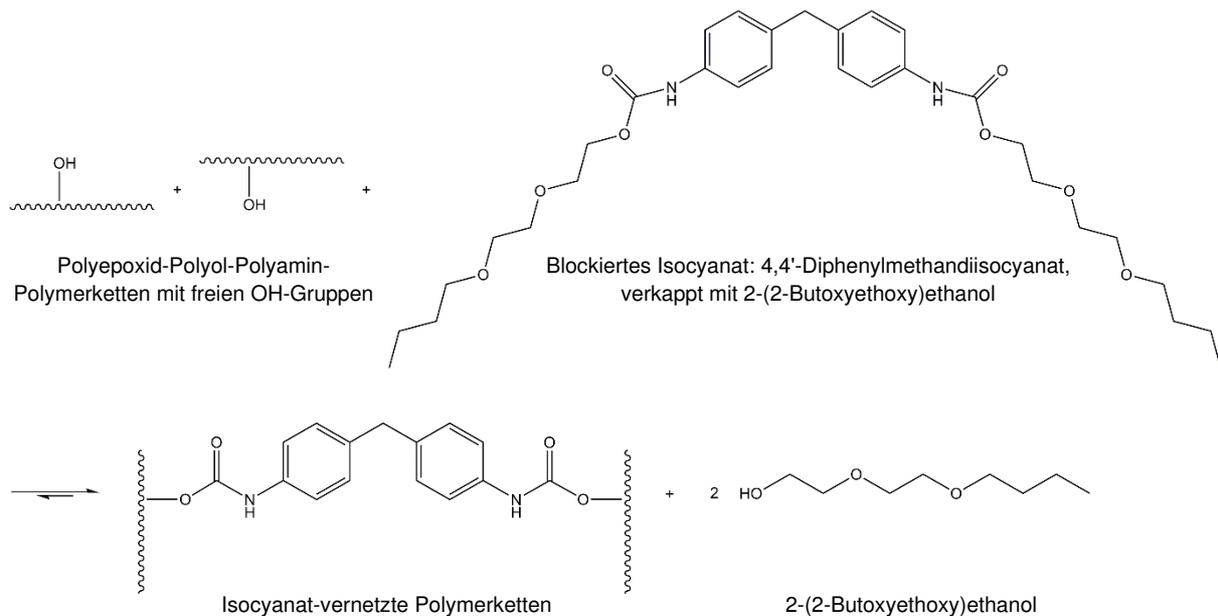


Schema 1: Haupttharz des kathodischen Elektrotauchlacks, bestehend aus Polyepoxid, Polyol und Polyamin, durch Säurezusatz (Ameisen-/Essig-/Milchsäure) in Wasser dispergierbar. Als Polyepoxid wird meist ein Polyglycidylether aus Bisphenol A und Epichlorhydrin eingesetzt. Die Kettenverlängerung erfolgt durch Reaktion mit einem organischen Polyol sowie einem Polyamin. Als Polyole können niedermolekulare Diole und Triole sowie höhermolekulare Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole eingesetzt werden. Damit lineare langkettige Polymere entstehen, muss das Polyol primäre Hydroxygruppen für die Brückenbildung zwischen den endständigen Epoxidgruppen besitzen, da die primären Hydroxygruppen gegenüber Epoxidfunktionen reaktiver sind als die durch die Öffnung des Epoxidrings entstandenen sekundären Hydroxygruppen. Bei Aminen, die sowohl über primäre als auch sekundäre Aminogruppen verfügen, können die primären Aminofunktionen als Ketimine geschützt werden, so dass nur die sekundären Aminogruppen zur Ringöffnung der Epoxidfunktion befähigt sind.^{19, 20} Eine neuere Entwicklung ist der Einsatz von Polyetheraminen für eine verbesserte Flexibilität des Lackfilms (vgl. Schema 13: S. 78).²¹



Schema 2: Blockierte Polyisocyanate. Die Verkappung kann mittels eines Alkohols (a), Oxims (b) oder Lactams, z. B. ϵ -Caprolactam (c), erfolgen. Als Polyisocyanat-Verbindungen werden beispielsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4-/2,6-Toluoldiisocyanat (TDI), 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI) verwendet.²¹ Als Verkappungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Alkylmonoalkohole, Phenolverbindungen,²⁰ Glycole, Glycol-ether,^{22, 23} Oxime sowie Lactame eingesetzt werden. Letztere besitzen den Vorteil, dass sie bereits bei relativ niedrigen Temperaturen entkappen und reagieren.²⁰

Der elektrisch abgeschiedene Lackfilm muss durch Wärmezufuhr gehärtet werden. Hierbei werden die Polyepoxid-Polyol-Polyamin-Polymerketten (Schema 1) mit den verkappten Polyisocyanaten chemisch vernetzt. Zwischen Isocyanatfunktionen und freien OH-Gruppen oder NH-/NH₂-Gruppen der epoxid-basierten Polymerketten werden kovalente Bindungen ausgebildet, wobei das Blockierungsmittel, beispielsweise der Verkappungsalkohol, abgespalten wird (Schema 3).^{17, 20} Diese Umurethanisierungsreaktion wird von Organozinnverbindungen (z. B. Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid)²⁴ katalysiert. Ergänzend werden manchmal Bismutsalze, z. B. Bismut-2-ethylhexanoat,¹⁸ eingesetzt.



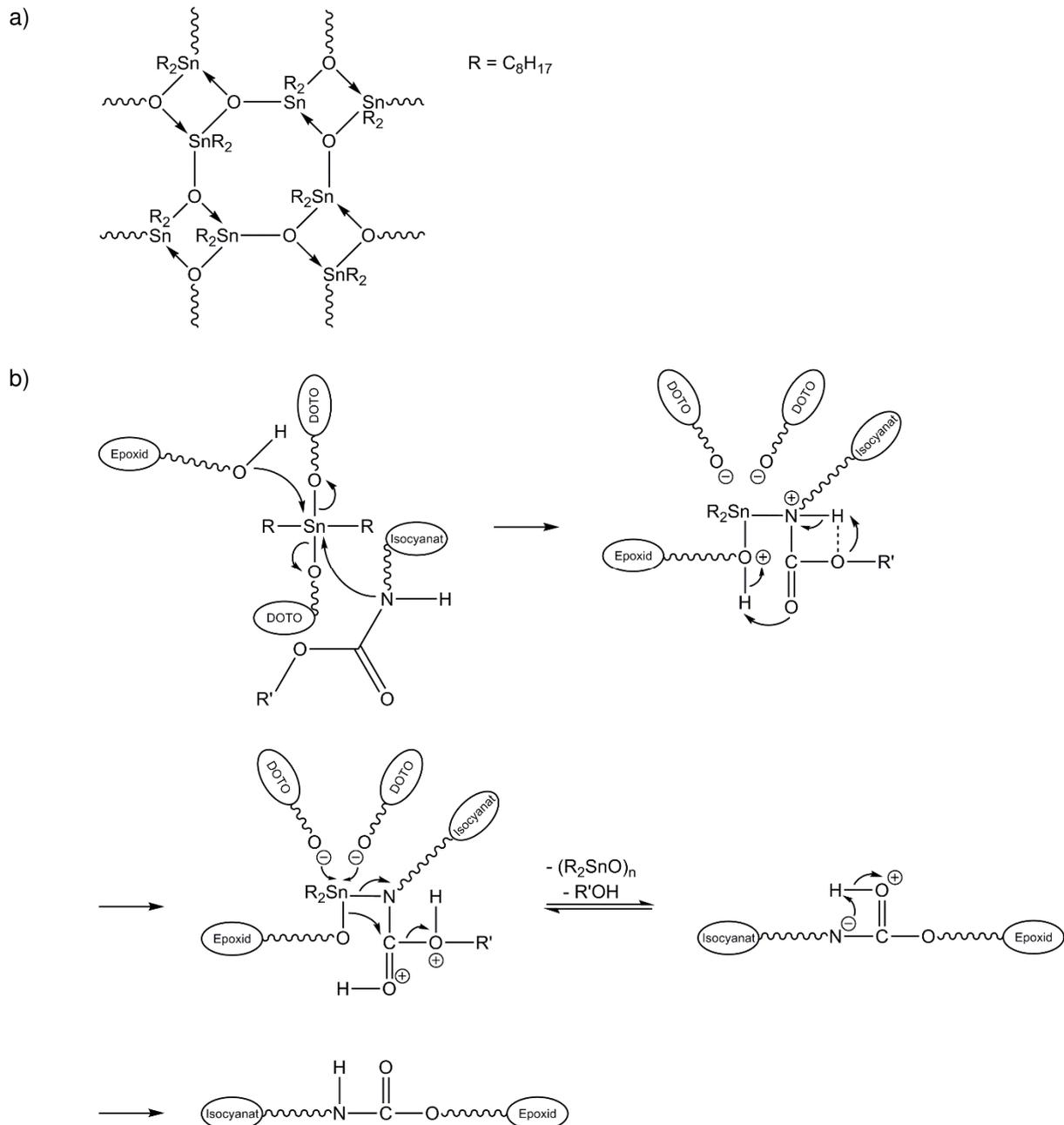
Schema 3: Exemplarische Vernetzungsreaktion während des KTL-Einbrennprozesses.

Schema 4 b zeigt einen möglichen Mechanismus für die Katalyse der Vernetzungsreaktion durch Dioctylzinnoxid (DOTO). Die genaue Struktur des Katalysators ist nicht bekannt. Vermutlich liegt dieser in polymerer Form vor, wobei die Zinnkationen fünffach koordiniert sind (Schema 4 a).²⁵ Es liegt eine netzwerkartige Struktur von Zinnkationen vor, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Für die Katalyse-Reaktion brechen wahrscheinlich diese Sauerstoffbrücken reversibel auf und geben somit Koordinationsstellen am Zinnkation frei. Nach Ablauf der Reaktion koordinieren die Oxidionen, so dass das sauerstoff-verbrückte Katalysator-Netzwerk wieder intakt ist.

Bei der Vernetzungsreaktion handelt es sich um eine Additions-Eliminierungs-Reaktion, welche mit der Komplexierung einer freien Hydroxygruppe sowie eines verkappten Polyisocyanats durch ein Zinn-Zentrum beginnt. Die Bindung des verkappten Isocyanats erfolgt dabei über das Stickstoffatom.*^{26, 27} Das Proton der Hydroxygruppe wird auf das Carbonyl-Sauerstoffatom der Urethanfunktion übertragen. Außerdem erfolgt ein Protonentransfer vom Stickstoff der Urethanfunktion zum Sauerstoff des Verkappungs-

* Vgl. den Katalyse-Mechanismus für die Polyurethan-Bildung mit Dibutylzinndilaurat: Als Übergangszustand wurde in der Literatur ein Zinn-Komplex mit einem über das Stickstoffatom gebundenen, freien Isocyanat und mit einer OH-Gruppe des Polymers als Liganden beschrieben.

alkohols. Dieser Protonenaustausch mag bereits durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelte Linie in Schema 4 b) in der Urethanfunktion begünstigt sein. Eine derartige Wechselwirkung wurde in der Literatur bereits für den Übergangszustand beim Entkappungsmechanismus blockierter Polyisocyanate beschrieben.²⁸ Es folgen die Abspaltung des Verkappungsalkohols R'OH sowie die Bindungsknüpfung zwischen dem Sauerstoff des epoxid-basierten Polymers und dem Kohlenstoff des Polyisocyanats. Nach der Eliminierung des Reaktionsprodukts vom Zinn-Zentrum erfolgt der Ladungsausgleich durch eine intramolekulare Protonenwanderung.



Schema 4: (a) Angenommene Struktur des Katalysators Dioctylzinnoxid (DOTO).²⁵ (b) Hypothetischer Mechanismus für die organozinn-katalysierte KTL-Vernetzungsreaktion zwischen einer OH-funktionellen Polymerkette des epoxid-basierten Harzes und einem mit R'OH verkappten Polyisocyanat (Umurethanisierungsreaktion).²⁹

1.4 Benetzung, Oberflächenpolarität und Kontaktwinkel

„Benetzung“ (engl. *wetting*) bezeichnet das Phänomen der Ausbildung einer Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper. Als Maß für die Benetzung gilt der Randwinkel oder Kontaktwinkel ϑ (vgl. Abbildung 3). Für die vollständige Benetzung eines Substrats durch die aufgebrauchte Flüssigkeit gilt: $\vartheta \rightarrow 0^\circ$, d. h. $\cos \vartheta = 1$.³⁰

Generell werden, abhängig vom vorliegenden Randwinkel, vier Benetzungszustände unterschieden:³¹

<i>Benetzungszustand</i>	<i>Kontaktwinkel</i>
Vollständige Benetzung (Spreiten)	$\vartheta = 0^\circ$
Gute Benetzung	$0^\circ < \vartheta < 90^\circ$
Schlechte Benetzung	$90^\circ < \vartheta < 180^\circ$
Vollständige Nicht-Benetzung	$\vartheta = 180^\circ$

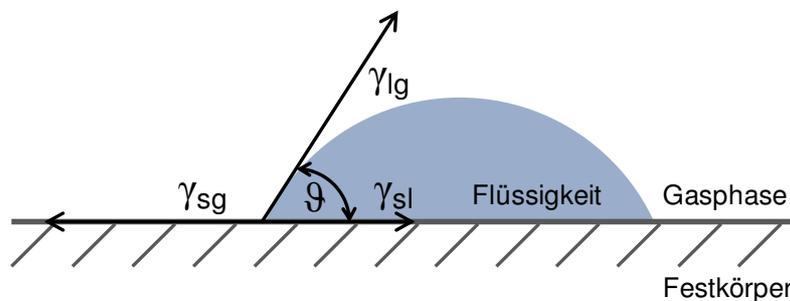


Abbildung 3: Liegender Tropfen: Benetzung einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit unter Ausbildung des Kontaktwinkels ϑ . γ_{lg} = Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gasphase; γ_{sg} = Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Gasphase; γ_{sl} = Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit.^{30, 31, 32, 33}

Das entscheidende Kriterium für die Benetzung ist die Grenzflächenenergie des Substrats.

Es gibt zwei Möglichkeiten, sich der freien Grenzflächenenergie theoretisch zu nähern:

1. Thermodynamische Beschreibung:

Die freie spezifische Grenzflächenenergie γ (Einheit J m^{-2} bzw. N m^{-1}) ist die spezifische Arbeit oder Enthalpie, die unter konstanter Temperatur, gleichbleibendem Druck und Volumen, gleicher Stoffmenge sowie konstantem chemischen Potential notwendig ist, um einen Quadratmeter Oberfläche bzw. Grenzfläche in einem geschlossenen Zwei-Phasen-System zu erzeugen, bzw. die Enthalpie, die bei deren Vernichtung frei wird (Formel 1).

$$\Delta G_{T,p,V,n,\mu} = \gamma \Delta A$$

ΔG = Änderung der Freien Gibbs'schen Enthalpie

γ = Freie spezifische Grenzflächenenergie

ΔA = Größenänderung der Grenzfläche

Formel 1: Berechnung der freien spezifischen Grenzflächenenergie.

Handelt es sich um die Grenzfläche Flüssigkeit – Gasphase, wird für γ meist die Bezeichnung „Oberflächenspannung“ verwendet.

2. Vektorielle Definition (Betrachtung der wirkenden Kräfte):

Im Inneren einer kondensierten Phase (*bulk*) sind die intermolekularen Wechselwirkungen isotrop verteilt, d. h. auf ein Molekül wirken die anziehenden Kräfte nach allen Seiten hin symmetrisch und somit gleichmäßig ein. Ein Molekül in der Grenzfläche bildet zu den Nachbarmolekülen gleicher Art stärkere attraktive Wechselwirkungen aus als zu den Molekülen der angrenzenden Phase. Daraus resultiert eine Spannung tangential zur Grenzfläche (vgl. Abbildung 4).^{34, 35}

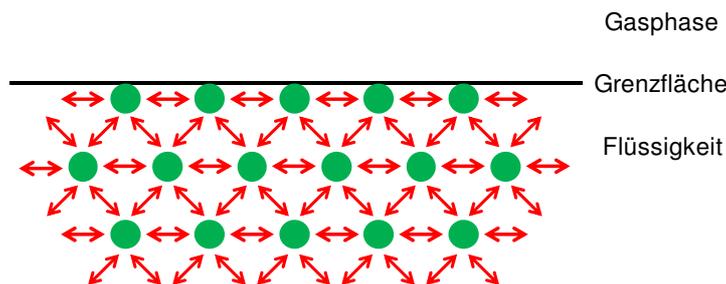


Abbildung 4: Zustandekommen der Oberflächenspannung durch die anisotrope Krafteinwirkung (attraktive intermolekulare Wechselwirkungen) auf die Moleküle an der Grenzfläche.³⁶

Die Oberflächenenergie eines Festkörpers wird von den obersten Moleküllagen bestimmt, maßgebend ist ein Bereich von ~ 1 nm. Um die Oberflächenenergie zu verringern, ist bei einem Festkörper – im Unterschied zur Flüssigkeit, die eine kugelförmige Oberfläche anstrebt und ausbildet – eine Oberflächenverkleinerung gegen die hohen Gitterkräfte nicht möglich. Eine Senkung der Oberflächenenergie kann beim Festkörper aber beispielsweise durch Adsorption niederenergetischer Komponenten aus der Gas- oder Flüssigphase erfolgen.³⁷ Handelt es sich bei dem Festkörper um ein Multikomponenten-Polymergemisch, reichern sich die unpolaren Bestandteile mit geringerer Oberflächenenergie an der Festkörper-Luft-Grenzfläche an: $c_{\text{surface}} \gg c_{\text{bulk}}$.^{38, 39, 40}

Die Young'sche Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel einer benetzenden Flüssigkeit und den Grenzflächenenergien γ_{sg} , γ_{lg} und γ_{sl} her (Formel 2).

$$\gamma_{\text{lg}} \times \cos \vartheta = \gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{sl}}$$

γ_{lg} = Grenzflächenspannung zwischen benetzender Flüssigkeit und Gasphase

γ_{sg} = Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Gasphase

γ_{sl} = Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit

ϑ = Zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche ausgebildeter Kontaktwinkel

Formel 2: Young'sche Gleichung.

Falls $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$, d. h. wenn die Grenzflächenenergie des reinen Festkörpers größer ist als die Energie der Grenzfläche flüssig–fest, muss $\cos \vartheta$ positiv sein. Der Kontaktwinkel liegt folglich bei einem Wert kleiner als 90° , d. h. die Flüssigkeit benetzt den Festkörper zumindest partiell.⁴¹

Die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit hängt von der Art und Stärke der Wechselwirkungen ab, die über die Grenzfläche hinweg ausgebildet werden können. Die intermolekularen Kräfte lassen sich in polare und disperse Wechselwirkungen einteilen (vgl. Abbildung 5).

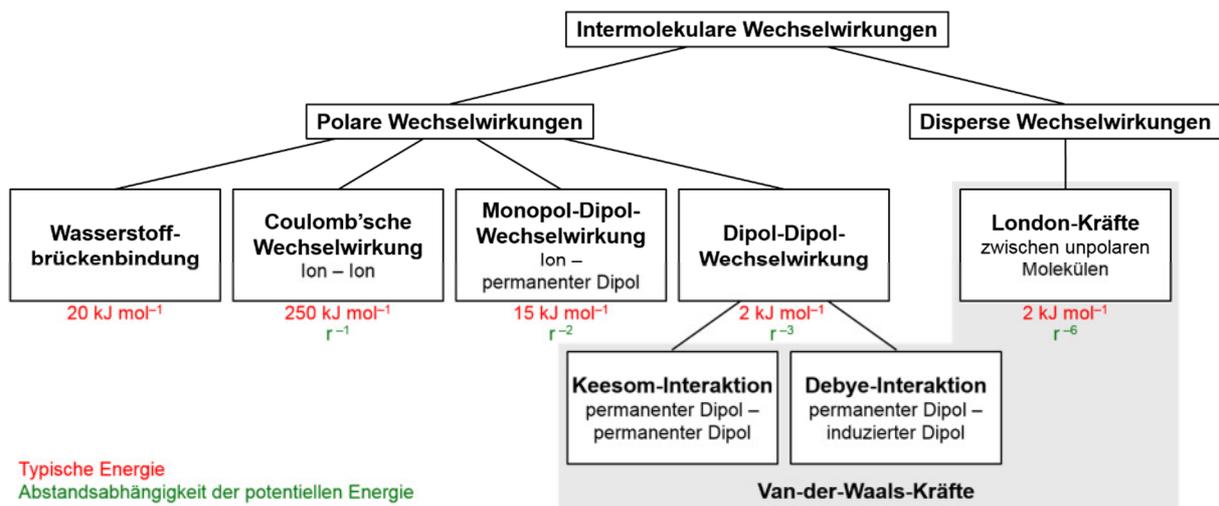


Abbildung 5: Übersicht über mögliche attraktive Wechselwirkungen zwischen Molekülen.^{42, 43}

Um die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit bzw. deren physikalische Interaktion beurteilen zu können, müssen die beteiligten Stoffe nach den attraktiven Wechselwirkungen, zu denen sie befähigt sind, klassifiziert werden.

Ein grobes Maß für die Stärke von Dispersionskräften, permanenter-Dipol-permanenter-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen, die von einer Flüssigkeit ausgebildet werden, liefern die Hansen-Löslichkeitsparameter. Diese stellen eine Differenzierung der Hildebrand-Löslichkeitsparameter dar.

Die Löslichkeitsparameter werden auch als „Kohäsionsenergie-Parameter“ bezeichnet, da sie sich von der Verdampfungsenthalpie eines Stoffes ableiten.⁴⁴ Bereits um 1950 definierte Joel Hildebrand den nach ihm benannten Hildebrand-Löslichkeitsparameter δ als Quadratwurzel aus der Kohäsionsenergiedichte (Formel 3).

$$\delta = \sqrt{\frac{E_K}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}}$$

E_K = Kohäsionsenergie = messbare Verdampfungsenthalpie

ΔH_V = Verdampfungsenthalpie

R = 8,31451 J mol⁻¹ K⁻¹ (Allgemeine Gaskonstante)

T = Absolute Temperatur

Formel 3: Hildebrand-Löslichkeitsparameter.⁴⁵

Charles Hansen veröffentlichte 1967 eine genauere Differenzierung von δ , die Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H (Formel 4). Der Gesamt-Löslichkeitsparameter δ beruht auf den Beiträgen dreier wirksamer Kräfte: den atomaren Dispersionskräften E_D , den molekularen permanenter-Dipol-permanenter-Dipol-Wechselwirkungen E_P und den molekularen Wasserstoffbrückenbindungen E_H (Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung).

$$E_K = E_D + E_P + E_H$$

$$\frac{E_K}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V}$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}$$

E_K = Kohäsionsenergie

E_D = Dispersionskräfte

E_P = permanenter-Dipol-permanenter-Dipol-Wechselwirkungen

E_H = Wasserstoffbrückenbindungen

V = Molares Volumen der Flüssigkeit

δ = Löslichkeitsparameter, Kohäsionsenergie-Parameter

δ_D = Dispersionsparameter

δ_P = Polaritätsparameter

δ_H = Wasserstoffbrückenbindungsparameter

Formel 4: Herleitung der Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P , δ_H .

Je ähnlicher sich zwei Substanzen in ihren Hansen-Löslichkeitsparametern sind, umso stärker können sie miteinander wechselwirken.

Die Hansen-Löslichkeitsparameter finden beispielsweise Anwendung bei der Herstellung von Lacken. Gemäß dem Grundsatz *similia similibus solvuntur* lösen sich Polymere voraussichtlich in Lösungsmitteln, die ähnliche Löslichkeitsparameter wie sie selbst haben. Auch werden die Löslichkeitsparameter für die Voraussage von Verträglichkeit und Affinitäten zwischen verschiedenen Polymeren und von Stoffen zu einer Oberfläche eingesetzt, um die Phänomene „Dispergieren“ und „Haftung“ zu verbessern.^{46, 47}

Die Hansen-Löslichkeitsparameter können aber auch zur Interpretation von experimentell bestimmten Kontaktwinkeln herangezogen werden. Je kleiner der gemessene Winkel ist, desto besser wechselwirken Flüssigkeit und Festkörperoberfläche miteinander, und umso ähnlicher müssen folglich die Dispersions-, Polaritäts- und Wasserstoffbrückenbindungsparameter sein. Um die Hansen-Löslichkeitsparameter der Substratoberfläche abschätzen zu können, müssen zur Randwinkelmessung verschiedene Flüssigkeiten verwendet werden, die sich in den jeweiligen Anteilen disperser, polarer und Wasserstoffbrückenbindungskräfte unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit wurden auf vier KTL-Einbrennvarianten die Randwinkel fünf unterschiedlicher Testflüssigkeiten experimentell bestimmt (Kapitel 3.2.4), um Rückschlüsse auf an der Oberfläche vorhandene Funktionalitäten, d. h. polare bzw. unpolare Gruppen, ziehen zu können. Die Oberflächenpolarität ist bei einem Mehrschicht-Lackierprozess in zweierlei Hinsicht von Bedeutung: Zum einen kann der aufgebrauchte Lack die Substratlackschicht nur benetzen, wenn deren Oberflächenenergie ausreichend hoch ist. Zum anderen bestimmen die Fähigkeit der Substratoberfläche, intermolekulare Wechselwirkungen zum applizierten Lack auszubilden, sowie die Art und die Stärke dieser Wechselwirkungen die Haftfestigkeit zwischen der Substratlackschicht und der nachfolgenden Lackschicht.

Bei der Interpretation von Kontaktwinkeln gilt es allerdings zu beachten, dass der gemessene Randwinkel nicht nur von der Polarität, sondern auch von der Topographie der Oberfläche abhängt. Allgemein gültige Regeln lassen sich hierbei allerdings nur für homogen angeraute Oberflächen mit Rauheiten definierter Geometrie ableiten: Bei Benetzungswinkeln unter 90° werden die Kontaktwinkel mit zunehmender Rauheit geringer. Bei Benetzungswinkeln über 90° beobachtet man mit zunehmender Rauheit eine Kontaktwinkelzunahme.⁴⁸

1.5 Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) eignet sich, um – mit Ausnahme von Wasserstoff – die Elementzusammensetzung einer Oberfläche quantitativ zu bestimmen sowie einzelne Bindungszustände bzw. Oxidationsstufen und somit funktionelle Gruppen zu identifizieren. Daher rührt auch die alternative gängige Bezeichnung „ESCA“ (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).⁴⁹ Es handelt sich um eine oberflächensensitive Messmethode. Die Informationstiefe beträgt maximal ~ 10 nm.

Die zu messende Probe wird im Ultra-Hoch-Vakuum mit Röntgenstrahlung angeregt. Auftreffende Photonen geeigneter Energie können kernnahe Elektronen aus den Atomen an der Probenoberfläche herausschlagen. Die emittierten Photoelektronen werden vom Spektrometer detektiert (vgl. Abbildung 6).

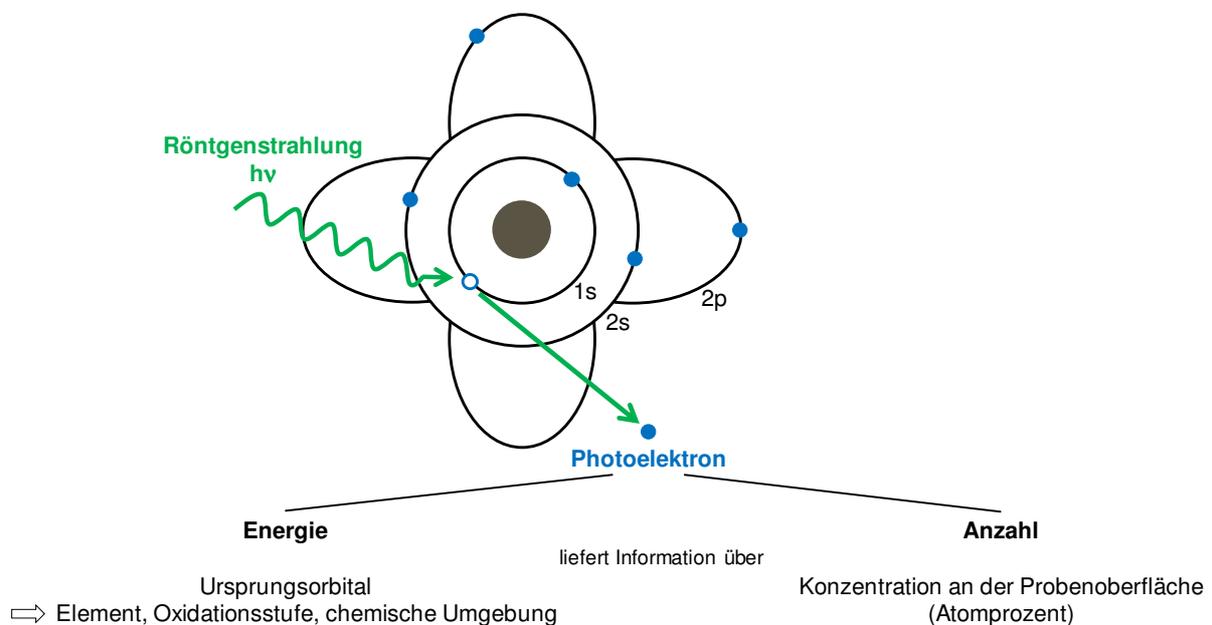


Abbildung 6: Messprinzip der XPS.

Die Auswertung basiert auf dem Photochemischen Quanten-Äquivalentgesetz (Formel 5).

$$h \times \nu = E_{\text{bind}} + E_{\text{kin}} + \Phi$$

h = $6,62608 \times 10^{-34}$ Js = $4,1357 \times 10^{-15}$ eVs (Planck'sches Wirkungsquantum)

ν = Frequenz des anregenden Lichts

E_{bind} = Bindungsenergie des emittierten Elektrons

E_{kin} = Kinetische Energie des emittierten Elektrons

Φ = Ablösearbeit (bringt das Elektron vom Fermi-Niveau E_F auf das Vakuum-Niveau E_{vac})

Formel 5: Photochemisches Quanten-Äquivalentgesetz.

Abbildung 7 veranschaulicht die für XPS-Messungen relevanten Energiebeträge.

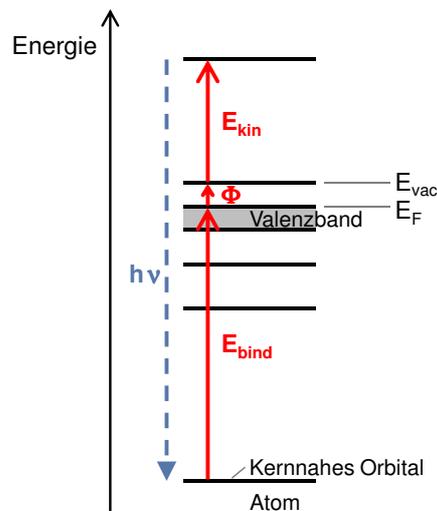


Abbildung 7: Ein Röntgenphoton der Energie $h\nu$ schlägt ein Elektron aus einem kernnahen Atomorbital (z. B. 1s). Das emittierte Photoelektron muss die Bindungsenergie E_{bind} sowie den Energiebetrag Φ (= Differenz zwischen Fermi-Niveau E_F und Vakuum-Niveau E_{vac}) überwinden und besitzt die kinetische Energie E_{kin} .⁵⁰

Der Energiebetrag Φ , die sogenannte *Work Function* des Spektrometers, muss für jedes Gerät durch Kalibration mit Gold-, Silber- und Kupferstandards individuell bestimmt werden.^{51, 52}

Bei der XPS-Analyse von nicht-leitenden Proben, z. B. Polymeren, lädt sich die Probenoberfläche während der Messung elektrisch auf, wodurch sich die gemessenen Bindungsenergien um einen Betrag $\pm \delta$ verschieben. Um die gemessenen Signale bei der Auswertung um dieses δ zu korrigieren, muss jedes einzelne Spektrum nachträglich auf einen internen Standard referenziert werden (Spektrren-Shift, Verschiebung der x-Achse). In der Regel dient das C-1s-Signal gesättigter Kohlenwasserstoffe mit der Bindungsenergie 284,8 eV als Bezugspunkt.^{53, 54, 55}

Auf der x-Achse eines XPS-Spektrums wird die Bindungsenergie der detektierten Elektronen in der Einheit eV aufgetragen und auf der y-Achse die Zählrate (*count rate*) in der Einheit cps (*counts per second*).

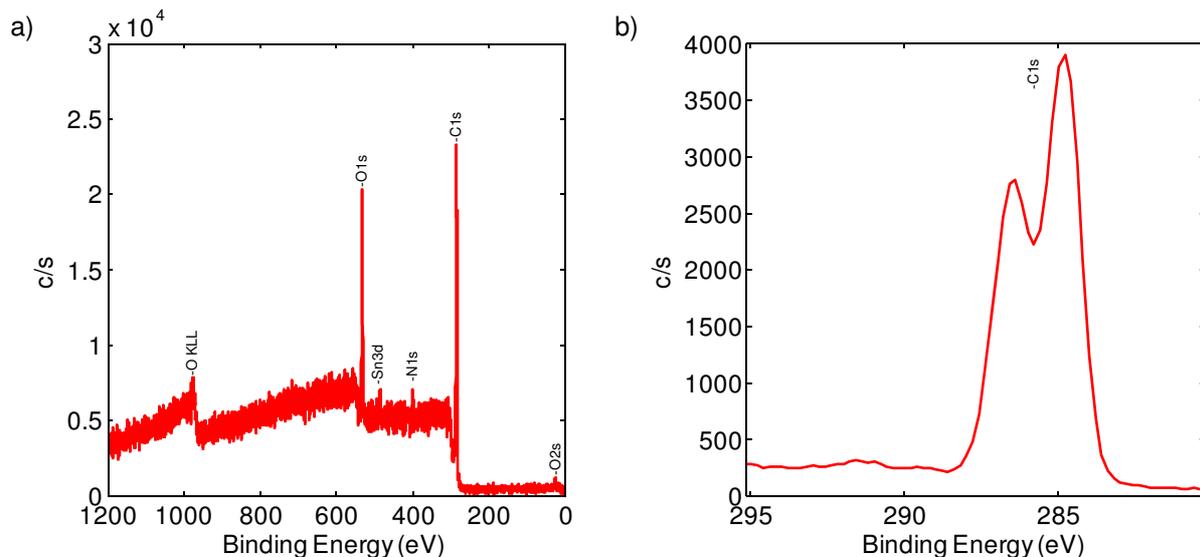


Abbildung 8: a) Übersichtsspektrum der KTL-Oberfläche eines Prüfblechs (Serien-Einbrand); b) Kohlenstoff-Detailspektrum, das an der gleichen Position auf der Lackoberfläche aufgenommen wurde.

Abhängig von der Fragestellung wird ein Übersichtsspektrum (*wide-scan spectrum*) (Abbildung 8 a) oder ein Detailspektrum (*high-resolution element spectrum*) (Abbildung 8 b) gemessen.

Das Übersichtsspektrum erfasst die emittierten Elektronen über einen weiten Bindungsenergie-Bereich und verschafft den Überblick, welche Elemente an der Oberfläche vorhanden sind. Nur das Element Wasserstoff ist ausgeschlossen, da es kein Messsignal liefert.

Im Detailspektrum wird ein einzelnes Signal, z. B. der C-1s-Peak, genauer aufgelöst. Die jeweilige chemische Verschiebung der Bindungsenergie gibt Auskunft über die Oxidationsstufe und den Bindungszustand des Elements. Die Bindungspartner eines Atoms beeinflussen nicht nur die Valenz-, sondern auch die kernnahen Orbitale. Während bei einer C-C-Bindung die Elektronendichte homogen zwischen den Bindungspartnern verteilt ist, besitzt der Kohlenstoff bei einer C-O-Bindung eine positive Partialladung. Die emittierten Photoelektronen des Kohlenstoffs müssen beim Verlassen des Kernorbitals die zusätzliche Coulomb'sche Anziehung der positiven Partialladung überwinden und besitzen folglich eine geringere kinetische Energie. Das Peak-Maximum ist zu höheren Bindungsenergien verschoben (*chemical shift*).

Durch mathematische Berechnungen (*curve fitting*) kann ein Peak in die zu ihm beitragenden Einzelkomponenten zerlegt werden. Beispielsweise können für das C-1s-Signal die Anteile des aliphatischen und des aromatischen Kohlenstoffs sowie der Kohlenstoff-Anteil mit einer Einfachbindung zu einem Sauerstoff- oder zu einem Stickstoffatom berechnet werden (Abbildung 9). Durch Integration der berechneten Kurven können die Einzelbeiträge zur Gesamtkohlenstoffkonzentration quantifiziert werden.⁵⁶

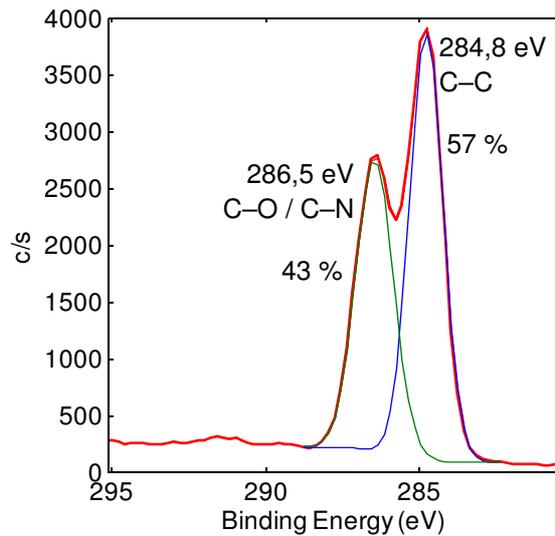


Abbildung 9: Curve-Fit (Flächenprozent) des C-1s-Detailspektrums des KTL-Serien-Einbrands (Abbildung 8 b).

Die Informationstiefe beschränkt sich bei XPS-Analysen auf die obersten Atomlagen der Probe (~ 3 – 10 nm). Zwar schlägt die Röntgenstrahlung auch in tieferen Schichten kernnahe Elektronen aus den Schalen der dort befindlichen Atome, aber diese treffen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit mit Elektronen höher gelegener Atome zusammen, so dass deren kinetische Energie abgebremst wird oder ganz verloren geht. Diese inelastisch gestreuten Photoelektronen tragen nur zum Hintergrundrauschen im Spektrum bei.

Die Informationstiefe der XPS-Messung wird durch die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen bestimmt. Diese ist abhängig von der Dichte des untersuchten Materials, der kinetischen Energie der Photoelektronen (und damit der Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung, also dem Anodenmaterial der Röntgenquelle) sowie dem sog. *take-off*-Winkel Θ . Dieser ist definiert als der Winkel zwischen der Probenoberfläche und der elektronenoptischen Achse des Spektrometers. Die effektive mittlere freie Weglänge λ_{eff} der Elektronen ist proportional zum Sinus dieses Winkels:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda \times \sin \Theta^*$$

Bei einem größeren *take-off*-Winkel können auch Elektronen aus tieferliegenden – allerdings immer oberflächennahen – Schichten der Probe detektiert werden.

Diesen Zusammenhang nutzt die sog. **Angle Resolved XPS**: Durch mehrere Einzelmessungen mit variiertem *take-off*-Winkel kann ein Tiefenprofil von der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten angefertigt werden.^{57, 58} Die Methode ist allerdings auf eine messbare vertikale Tiefe von wenigen Nanometern beschränkt.

* Anm.: Die Definition des *take-off*-Winkels ist in der Literatur nicht einheitlich. An manchen Stellen wird dieser als Winkel zwischen der Normalen der Probenoberfläche und der elektronenoptischen Achse des Spektrometers festgelegt. Entsprechend muss die Gleichung angepasst werden zu: $\lambda_{\text{eff}} = \lambda \times \cos \Theta$.

1.6 Labeling-Techniken für funktionelle Gruppen

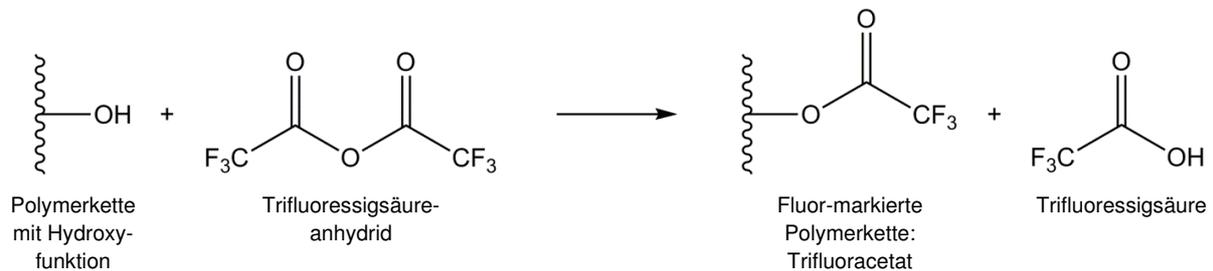
Im hochaufgelösten XPS-Spektrum können funktionelle Gruppen nur unterschieden werden, wenn die Elektronen-Bindungsenergie für die betrachtete Atomsorte charakteristisch ist, d. h. in ausreichendem Maße von jener anderer funktioneller Gruppen abweicht. Entscheidend hierfür ist die am Atomkern vorhandene Elektronendichte, die von den elektronenziehenden bzw. -schiebenden Effekten der Bindungspartner abhängt. Oft überlappen sich die Bindungsenergie-Intervalle verschiedener funktioneller Gruppen. So ist es beispielsweise nahezu unmöglich, ein Kohlenstoffatom mit Hydroxygruppe vom Kohlenstoffatom einer Etherbindung zu unterscheiden.

Eine in der Literatur vielfältig beschriebene Methode, funktionelle Gruppen für XPS-Analysen gezielt sichtbar und somit unterscheidbar sowie quantifizierbar zu machen, ist die chemische Markierung mit einem Heteroatom, das in der unbehandelten Probe nicht enthalten ist. Man bezeichnet diese Art der Probenvorbereitung als „**Derivatisierung**“, „**Labeling**“ oder „**Tagging**“.⁵⁹ Die Konzentration des neu eingeführten Elements wird anschließend mittels XPS bestimmt, so dass sich die Konzentration der gesuchten funktionellen Gruppe berechnen lässt.

Bei der Derivatisierung gilt es, hinsichtlich der Chemikalienauswahl sowie der Reaktionsdurchführung möglichst folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Hohe Selektivität der Derivatisierungsreaktion: Das Label-Reagens sollte vorzugsweise nur mit der gesuchten funktionellen Gruppe reagieren. Mögliche Nebenreaktionen mit anderen funktionellen Gruppen müssen bekannt sein und gegebenenfalls bei der Auswertung berücksichtigt werden.
2. Hohe Empfindlichkeit der Derivatisierungsreaktion: Die Reaktion sollte möglichst schnell und vollständig ablaufen, so dass alle an der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen markiert werden. Die Markierung muss den XPS-Analysebedingungen (Ultra-Hoch-Vakuum, Röntgenstrahlung) standhalten.
3. Bevorzugt sollte die Derivatisierung über die Gasphase erfolgen, um das Risiko zu minimieren, dass das Derivatisierungsreagens in die Probenoberfläche eindiffundiert und das hieraus resultierende Signal im XPS-Spektrum falsch interpretiert wird. Außerdem können die eingesetzten Chemikalien die Probenoberfläche bei einer in Lösung vorgenommenen Derivatisierung verändern, indem sie beispielsweise eine Polymeroberfläche anquellen oder niedermolekulare Bestandteile herauslösen.⁶⁰
4. Vorsicht ist geboten, falls das verwendete Label-Reagens eine Quellung der Probenoberfläche herbeiführt, so dass funktionelle Gruppen an die Oberfläche kommen, die ursprünglich in einer tieferen Schicht verborgen waren.^{61, 62}
5. Vorteilhaft ist eine Vervielfachung des stöchiometrischen Verhältnisses von Heteroatom zu funktioneller Gruppe (z. B. OH-Labeling mit TFAA: drei Fluoratome pro Hydroxygruppe; NH₂-Labeling mit PFBA: fünf Fluoratome pro Aminogruppe), da die XPS-Quantifizierung dadurch empfindlicher und genauer wird.

Eine in der Literatur häufig beschriebene Derivatisierungsmethode stellt die Fluor-Markierung von Hydroxygruppen mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) über die Gasphase dar (Reaktionsgleichung: Schema 5).⁶³



Schema 5: Derivatisierungsreaktion: Fluor-Markierung von Hydroxygruppen mit Trifluoressigsäureanhydrid.

Es konnte durch XPS-Analysen von TFAA-markierten Modellpolymeren mit bekannter OH-Gruppen-Konzentration gezeigt werden, dass die Reaktion von TFAA mit aliphatischen Alkoholgruppen sowohl rasch – eine Reaktionszeit von 15 Minuten ist ausreichend – als auch vollständig abläuft. Phenolische OH-Gruppen zeigten allerdings eine geringere Reaktivität gegenüber TFAA, da das phenolische Sauerstoffatom aufgrund der Resonanzstabilisierung eine geringere Elektronendichte besitzt und damit weniger reaktiv für einen nucleophilen Angriff auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom ist.^{64, 65, 66, 67}

Sowohl durch Hydrolyse des Säureanhydrids durch Wasserdampf in der Atmosphäre des Reaktionsgefäßes als auch durch die Derivatisierungsreaktion selbst entsteht Trifluoressigsäure. Dies sollte jedoch kein Problem darstellen, da die Säure ähnlich, wenngleich langsamer, wie das Anhydrid reagiert und selbst eine flüchtige Verbindung ist.⁶⁸

Allerdings können – je nach Probenzusammensetzung – bei der Markierung von Alkoholgruppen mit TFAA unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen:

1. TFAA reagiert mit Epoxidgruppen zu Produktgemischen des Alkenoltrifluoracetats und des Alkandioldi(trifluoracetat)s (Schema 6 a).⁶⁹ Den vermutlichen Reaktionsmechanismus zeigt Schema 7.⁷⁰
2. TFAA reagiert mit primären und sekundären Aminogruppen (Schema 6 b).^{71, 72} Wird die mit TFAA-derivatisierte Oberfläche anschließend einer Ammoniak-Atmosphäre ausgesetzt, werden die entstandenen Trifluoressigsäure-Esterbindungen wieder zu den ursprünglichen freien OH-Gruppen gespalten. Die Aminogruppen hingegen wurden irreversibel mit Fluor markiert (Schema 8).⁷³

Theoretisch sollte eine Differenzierung zwischen TFAA-gelabelten Hydroxy- und TFAA-gelabelten Aminofunktionen auch ohne diese nachgelagerte Umsetzung, allein anhand der XPS-Bindungsenergien, möglich sein (Abbildung 10). Liegen an der Probenoberfläche Hydroxy- und Aminofunktionen nebeneinander vor, ist die Unterscheidung über einen mathematischen Curve-Fit in der Praxis allerdings mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Ether- und Estergruppen reagieren nicht mit TFAA. Bei Polymeren mit Carbonyl- und freien Carbonsäurefunktionen wurden bei der XPS-Analyse nach TFAA-Labeling nur geringe Mengen Fluor (ca. 1 Atomprozent) gefunden.⁶⁵

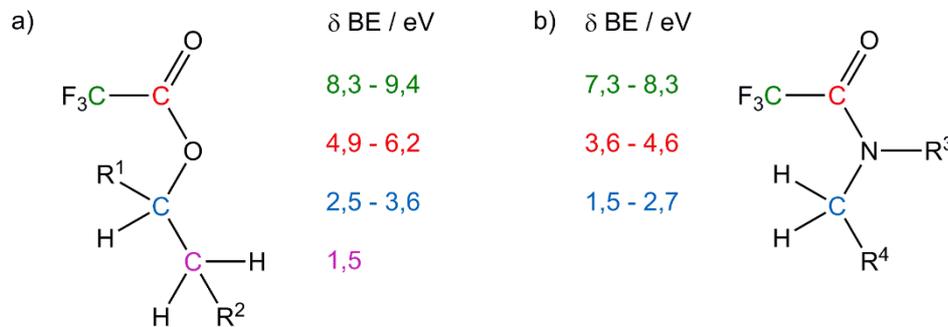
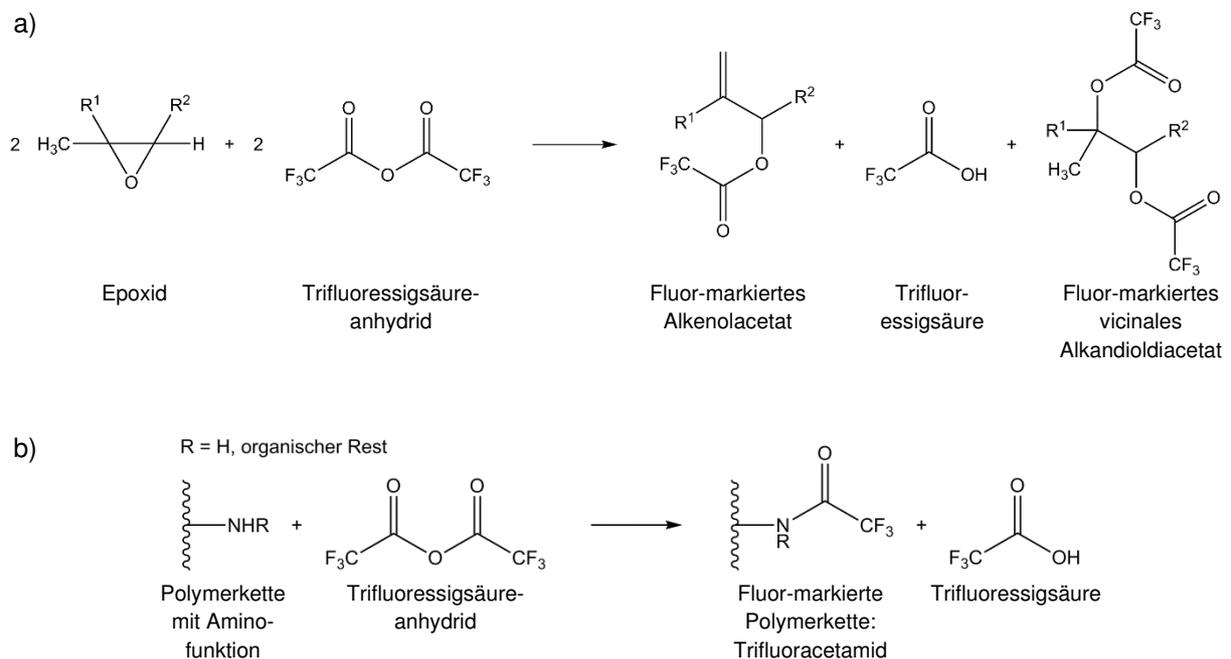
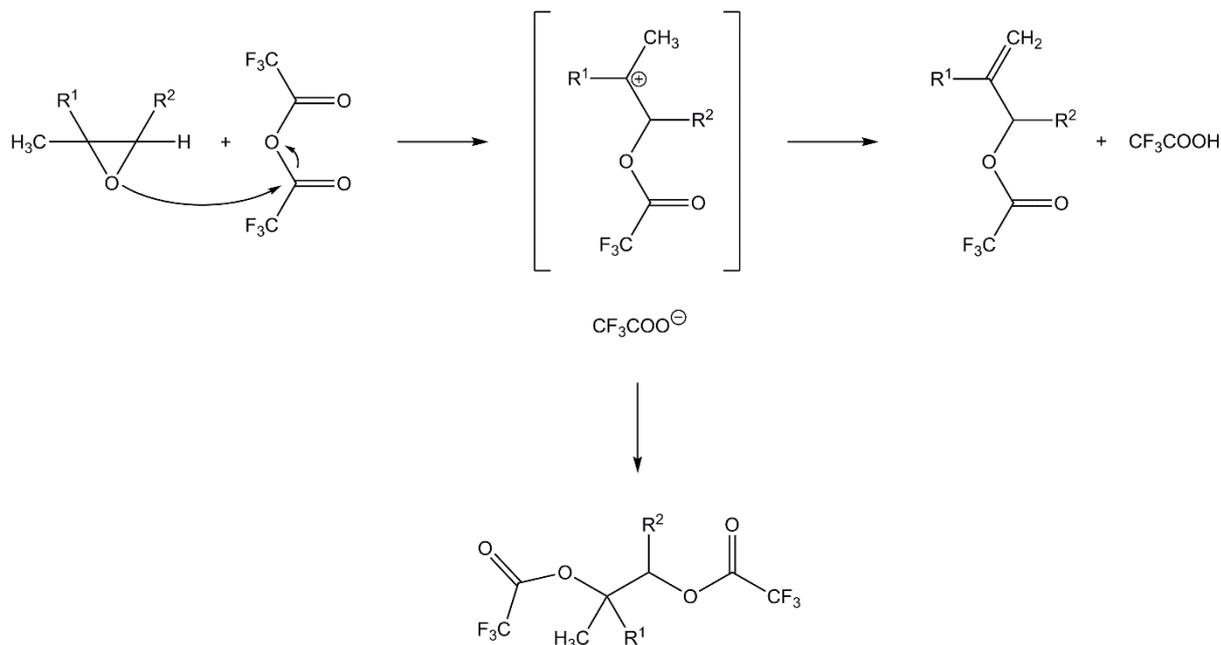


Abbildung 10: Empirisch bestimmte C-1s-Bindungsenergien der Reaktionsprodukte von Trifluoressigsäureanhydrid mit Hydroxygruppen (a) sowie mit primären und sekundären Aminogruppen (b). Notiert ist die für Modellverbindungen beobachtete Bindungsenergie-Verschiebung (δ BE) relativ zu gesättigten Kohlenwasserstoffen (284,8 eV).^{74, 75}



Schema 6: Reaktion von Trifluoressigsäureanhydrid mit einem Epoxid (a) und mit einer primären bzw. sekundären Aminogruppe (b).



Schema 7: Möglicher Mechanismus der Reaktion von Trifluoressigsäureanhydrid mit einem Epoxid zu einem Produktgemisch aus Alkenoltrifluoracetat und vicinalem Alkandioldi(trifluoracetat).⁷⁰

Da beim wässrigen KTL-System ausgeschlossen werden kann, dass Epoxidgruppen vorhanden sind, sollte die Summe an Hydroxy- und Aminofunktionen einem Drittel der gemessenen Fluorkonzentration entsprechen. Die Konzentration an Kohlenstoffatomen, die eine Amino- oder Hydroxyfunktion besitzen, kann gemäß Formel 6 berechnet werden.

$$[\text{NH}_2 + \text{NH} + \text{OH}] = \left[\frac{\frac{1}{3} [\text{F}']}{[\text{C}'] - \frac{2}{3} [\text{F}']} \right] \times 100 \%$$

$[\text{NH}_2 + \text{NH} + \text{OH}]$ = Konzentration an Kohlenstoffatomen mit NH_2 -, NH - oder OH -Gruppe

$[\text{F}']$ = Gemessene Fluorkonzentration

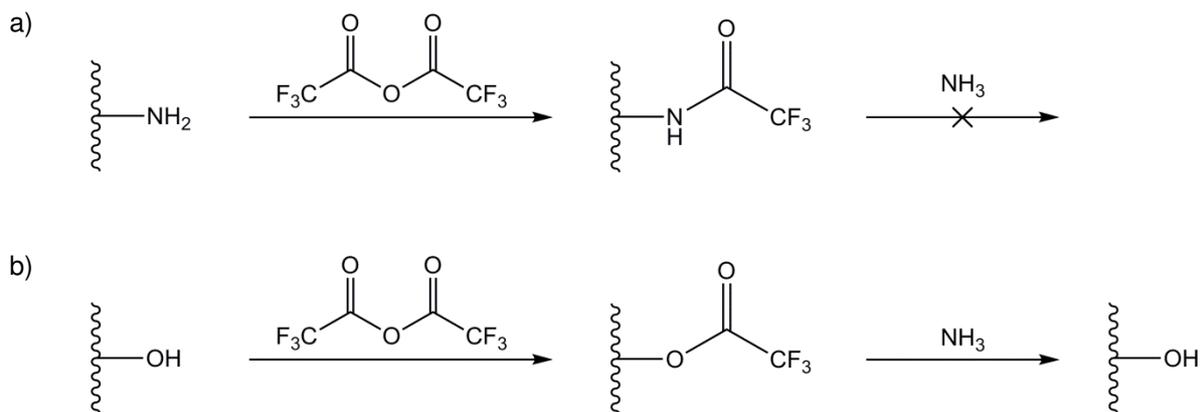
$[\text{C}']$ = Gemessene Kohlenstoffkonzentration

$\frac{1}{3} [\text{F}']$ = Gesamtkonzentration an NH_2 -, NH - und OH -Gruppen

$\frac{2}{3} [\text{F}']$ = Durch TFAA-Labeling eingebrachte zusätzliche Kohlenstoffkonzentration

$[\text{C}'] - \frac{2}{3} [\text{F}']$ = Ursprünglich an der Probenoberfläche vorhandene Kohlenstoffkonzentration vor der Derivatisierung

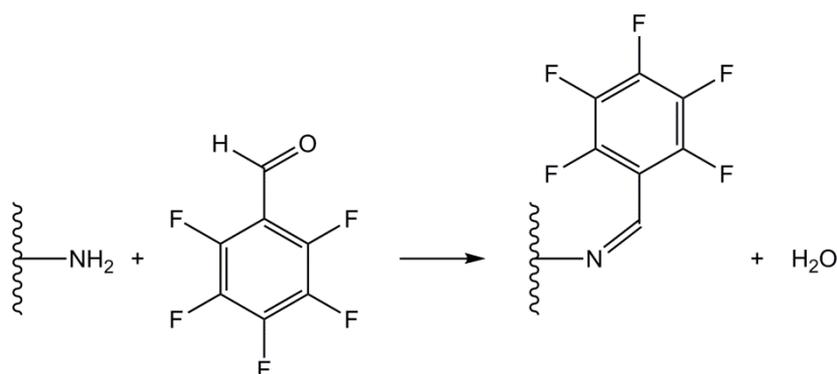
Formel 6: Berechnung der oberflächennahen Kohlenstoffkonzentration mit einer primären oder sekundären Aminogruppe oder mit einer Hydroxygruppe, nachdem die Probe mit TFAA derivatisiert wurde.⁷⁶



Schema 8: Reaktion einer Aminogruppe (a) und einer Hydroxygruppe (b) mit Trifluoressigsäureanhydrid, gefolgt von einer Umsetzung mit Ammoniak.⁷³

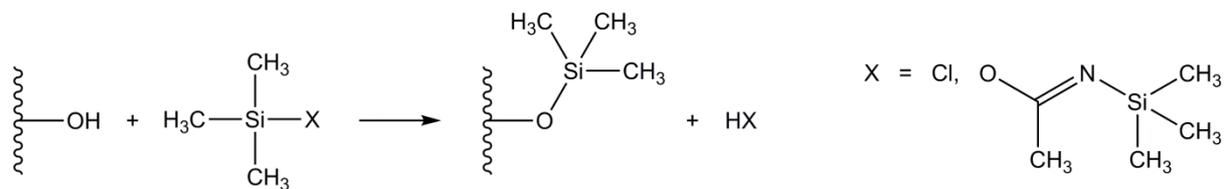
Primäre Aminogruppen können mit Pentafluorbenzaldehyd (PFBA) zur fluor-markierten Schiff'schen Base derivatisiert werden (Schema 9). Bei der Reaktion mit PFBA über die Gasphase beträgt die in der Literatur beschriebene maximale Ausbeute an umgesetzten Aminogruppen 88 %. Dies wurde für die Modellverbindung 4,4'-Diaminodiphenylether bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C nach vier Stunden erreicht.⁷¹ Nach zwei Stunden Reaktionszeit lag der Umsatz bereits bei ca. 80 %.⁷⁷

Im Vergleich dazu läuft die oben beschriebene Fluor-Markierung mit Trifluoressigsäureanhydrid zum Trifluoracetamid schneller und mit einer höheren Umsatzrate ab. Allerdings kann bei dieser Derivatisierungstechnik nicht zwischen primären und sekundären Aminogruppen unterschieden werden.



Schema 9: Derivatisierungsreaktion: Fluor-Markierung von primären Aminogruppen mit Pentafluorbenzaldehyd.

Hydroxygruppen können in einer nucleophilen Substitutionsreaktion auch mit Silicium markiert werden (Schema 10). Als Derivatisierungsreagenzien eignen sich *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und Chlortrimethylsilan (TMCS). Silyliert werden hierbei auch Carbonsäure- und Aminogruppen. Die Reaktivität gegenüber dem Silylierungsreagens nimmt in der Reihenfolge alkoholische Hydroxygruppe > phenolische Hydroxygruppe > Carboxygruppe > Aminogruppe > Amidfunktion ab.⁷⁸



Schema 10: Derivatisierungsreaktion: Silicium-Markierung von Hydroxygruppen mit Chlortrimethylsilan bzw. mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid.

2 Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Die Automobillackierung in der Großserie ist ein komplexer Prozess mit vielen Herausforderungen. Die Fahrzeugkarossen bestehen aus verschiedenen Materialien, u. a. Stahl, Aluminium und Kunststoff, mit unterschiedlicher Materialstärke und besitzen eine anspruchsvolle Geometrie mit diversen Hohlräumen. Der Korrosionsschutz muss durch Vorbehandlung und kathodische Elektrottauchlackierung an allen Stellen sichergestellt sein. Bei der Lackabscheidung müssen die Parameter dahingehend optimiert werden, dass in allen Bereichen der Automobilkarosse eine ausreichende Schichtdicke gewährleistet ist. Die zweite fundamentale Voraussetzung für langfristigen Korrosionsschutz ist eine ausreichende Vernetzung der KTL-Schicht durch den Einbrand im KTL-Trockner. Die Aufheizraten und die Temperaturverteilung an den verschiedenen Stellen einer Fahrzeugkarosse sind dabei recht unterschiedlich. Zudem gibt es Bereiche, in denen die Konvektion und damit der Luftaustausch beeinträchtigt sind, beispielsweise im Einstiegsbereich, der durch die Türen auch während des Trocknungsprozesses verdeckt ist.

Trotz der langen Historie der kathodischen Elektrottauchlackierung seit den 1970er Jahren sind die molekularen Prozesse während der Filmbildung und deren Einflüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit des Lackfilms nicht vollständig erforscht.

Für die Benetzung und Haftung von nachfolgend aufgetragenen Lack- oder Klebstoffmaterialien ist entscheidend, welche funktionellen Gruppen an der KTL-Oberfläche vorhanden sind. Diese bestimmen sowohl das Wesen als auch die Stärke der physikalischen Wechselwirkungen, die an der Kontaktfläche der beiden Lackschichten bzw. an der Lack-Klebstoff-Grenzfläche herrschen. Funktionelle Gruppen erhöhen die Oberflächenpolarität des Substrats und ermöglichen so attraktive Kräfte in Form von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zur nachfolgenden Lack- bzw. Klebstoffschicht. Darüber hinaus sind die funktionellen Gruppen potentielle Ankerpunkte für grenzflächen-überschreitende kovalente Bindungen zwischen den unterschiedlichen Materialien.

Als analytische Methode zur Detektion und Quantifizierung funktioneller Gruppen hat sich das Labeling mit Heteroatomen wie Fluor, Chlor oder Silicium, gefolgt von XPS-Messungen etabliert. Geeignete Verfahren für die Derivatisierung von Hydroxy- und Aminogruppen an Kunststoffoberflächen sind in der Literatur vielfältig beschrieben (vgl. S. 23 – 28). Bisher wurde allerdings nicht geprüft, inwieweit die bei Kunststoff-Modellsystemen funktionierenden Verfahren auch für komplexe Lacksysteme geeignet sind. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Labeling-Reaktionen für Hydroxy- und Aminogruppen an KTL-Oberflächen angepasst und angewendet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.1 zusammengefasst. Als Testsubstrate wurden drei KTL-Labor-Einbrände hergestellt, die sich in den Trocknungsbedingungen unterscheiden.

Beim Überlackieren mit wasserbasierten Füller-Materialien* wies einer dieser Labor-Einbrände Benetzungsstörungen auf. Analoge Strukturen treten auch gelegentlich bei der Füller-Lackierung* von Fahrzeugen in der Automobilserienproduktion auf (Abbildung 11).

Herauszufinden, warum dieses Fehlerbild entsteht, war ebenfalls Ziel der vorliegenden Arbeit. Die molekularen Vorgänge während des Trocknungsprozesses und der Filmbildung besser zu verstehen und somit die Ursachen derartiger Filmstörungen aufzuklären, ist zum einen aus akademischer Sicht erstrebenswert. Zum anderen besitzt das Problem eine große technische Relevanz. Wenn es gelingt, die den Benetzungsstörungen zugrundeliegenden molekularen Ursachen aufzuklären, können Maßnahmen abgeleitet werden, die das erneute Auftreten des Fehlerbildes verhindern. Damit würde ein wertvoller Beitrag zur Absicherung des Produktionsprozesses in der Großserie geleistet. Folglich würden Nacharbeitskosten entfallen.

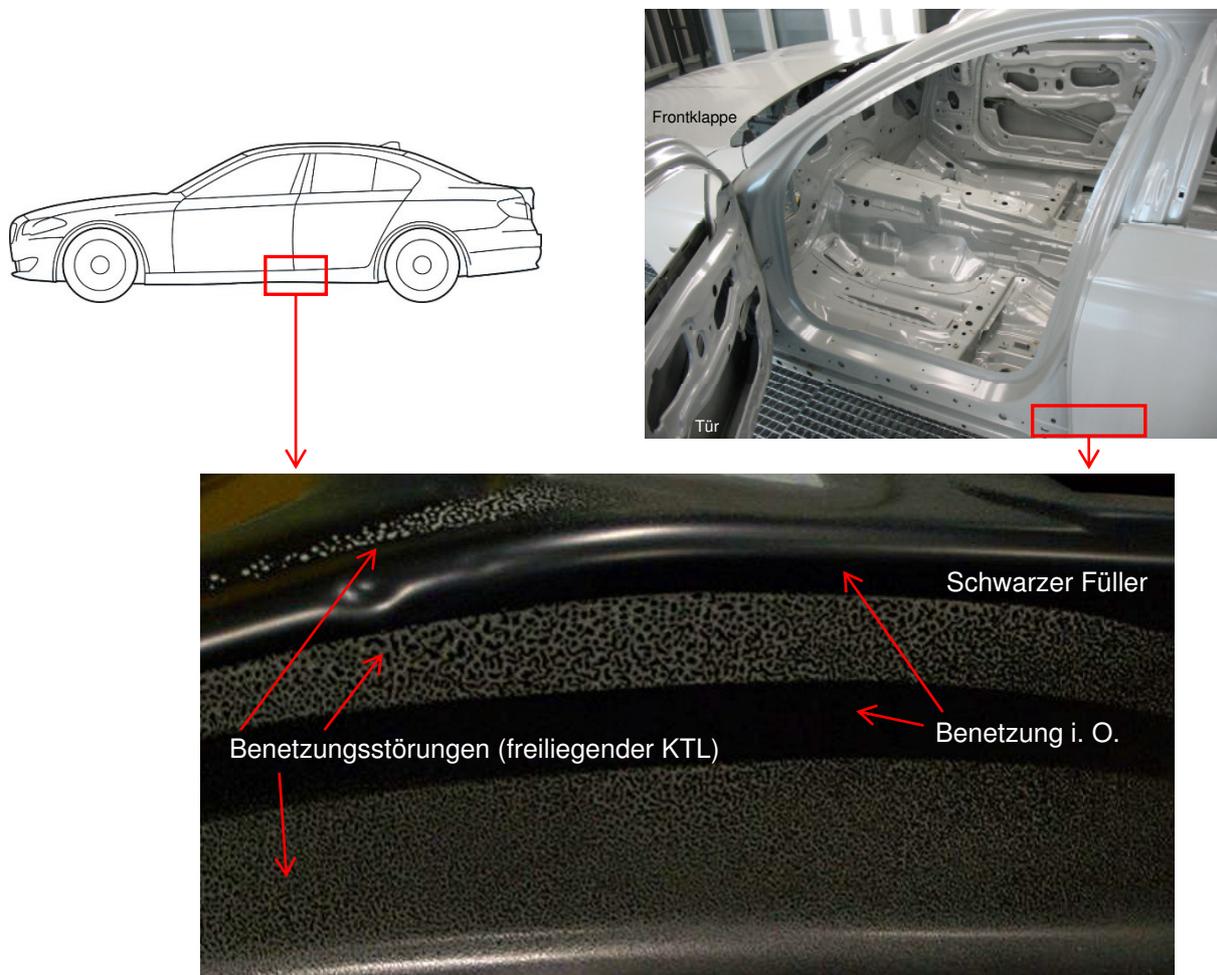


Abbildung 11: Füller-Benetzungsstörung auf einer KTL-beschichteten Automobilkarosse im Bereich Übergang B-Säule/Schweller.

* Wasser-Anteil des Füllers: ca. 40 Gew.-%.

Um die molekularen Zusammenhänge, die zu den Filmstörungen führen, aufzuklären, waren über die Labeling-Versuche hinaus weitere Untersuchungen notwendig.

Die Fragestellung zerfällt in folgende Ebenen: Die Rezeptur des kathodischen Elektrotauchlacks war nicht bekannt. Die Inhaltsstoffe konnten nur analytisch identifiziert werden. Darüber hinaus mussten Untersuchungsmethoden ausgewählt werden, die geeignet sind, einen Beitrag zur Aufklärung der Filmstörungsursachen zu leisten. Die einzelnen Analyseergebnisse mussten dann interpretiert und zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen werden in Kapitel 3.2 ausführlich dargelegt.

Bei den Automobilserienlacken handelt es sich um Einbrennlacke. Die mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften hängen in hohem Maße von der Vernetzungsdichte des Lackfilms und damit von der Art und Anzahl der reaktionsfähigen Gruppen der Polymermoleküle ab. Als vernetzende Decklackkomponenten werden typischerweise Melamin-Formaldehyd-Harze mit reaktiven Methylolethergruppen eingesetzt. Dies gilt sowohl für die meisten *Base Coats* des integrierten Lackierprozesses als auch für hybridvernetzte Klarlacke, bei denen die hydroxyfunktionellen Acrylatharze mit Polyisocyanaten und Melamin-Formaldehyd-Harzen härten.

In welchem Ausmaß Vernetzer-Moleküle an Klarlackoberflächen vorhanden sind, ist von entscheidender Bedeutung für die Haftfestigkeit nachfolgend applizierter Materialien, beispielsweise der Scheibenverklebung oder einer Zweitlackierung, da die Vernetzer-Moleküle mögliche Ankerstellen für eine kovalente Anbindung sind.

Bisher wurde kein Labeling-Verfahren beschrieben, um Methylolethergruppen an Lackoberflächen zu erfassen.*

Eine Heteroatom-Markierung würde es zum einen ermöglichen, die zur Reaktion mit Hydroxygruppen befähigten Anknüpfungspunkte an der Lackoberfläche zu quantifizieren. Zum anderen könnte durch ein Mapping des neu eingeführten Elements die topographische Anordnung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Moleküle in der Klarlackoberfläche bestimmt werden. Für *Coil Coatings* auf Polyester-Basis wurde in der Literatur bereits das Phänomen beschrieben, dass sich lokal an der Oberfläche Domänen ausbilden, in denen die Melamin-Formaldehyd-Harz-Vernetzer aufgrund von Selbstkondensationsreaktionen angereichert sind. Aufgedeckt wurde die molekulare Anordnung durch konfokale-raman-mikroskopische Analysen.^{79, 80} Ein XPS-Element-Mapping der Probenoberfläche nach Labeling wäre hierzu eine interessante Ergänzung. Während bei der konfokalen Raman-Mikroskopie Bandenintensitäten gemessen werden, die nur eine relative Mengeninformation bereitstellen können, liefern die XPS-Spektren absolute Konzentrationswerte.

* Die einzige Literaturstelle, die die Fluorierung von Melamin-Formaldehyd-Harzen mit 2,2,2-Trifluorethanol beschreibt, behandelt keine Labeling-Methoden, sondern ein Syntheseverfahren für Ausgangsstoffe von anti-reflektierenden Beschichtungen. Zur Vernetzung derartiger Beschichtungen werden fluor-substituierte Melamin-Formaldehyd-Harze empfohlen. Im Patent WO 2007/081057 (19.07.2007) ist eine Synthesevorschrift für die Umsetzung von Hexamethoxymethylmelamin mit 2,2,2-Trifluorethanol beschrieben, allerdings ohne genauere Charakterisierung der entstandenen Produkte.

Für das Endziel, Methylolethergruppen an Lackoberflächen quantifizieren und hybridvernetzte Klarlacksysteme auf lokale Melamin-Formaldehyd-Harz-Domänen prüfen zu können, müssen in der vorliegenden Arbeit zunächst die methodischen Grundlagen geschaffen werden.

Eine geeignete Derivatisierungsmethode zur Fremdelement-Markierung der Methylolethergruppen von Melamin-Formaldehyd-Harzen sowie die ausführliche Charakterisierung der gelabelten Reaktionsprodukte werden in Kapitel 3.3 beschrieben.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Labeling von funktionellen Gruppen an KTL-Oberflächen

Entscheidende Faktoren für die Phänomene „Haftung“ und „Benetzung“ sind die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen, die an einer Lackoberfläche vorhanden sind, da diese die Oberflächenpolarität des Substrats beeinflussen und Anknüpfungsmöglichkeiten für die kovalente Anbindung einer nachfolgenden Lackschicht oder eines nachfolgend applizierten Klebstoffs darstellen.

Um Oberflächenfunktionalitäten analytisch zu charakterisieren, werden die funktionellen Gruppen mit Fremdatomen markiert (Labeling). Dann wird die Oberflächenkonzentration der neu eingeführten Heteroatome durch XPS-Analysen bestimmt (vgl. Einleitung, S. 23 – 28). In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Labeling-Verfahren für Hydroxy- und Aminogruppen auf ein komplexes, industriell gebräuchliches, metallkatalysiertes Lacksystem angepasst und angewendet.

Zunächst mussten geeignete Testsubstrate für die Labeling-Reaktionen hergestellt werden. Hierzu wurde ein kathodischer Automobil-Elektrotauchlack unter variierten Bedingungen im Labor getrocknet. Die Labeling-Versuche sollen Aufschluss darüber geben, wie sich die Bedingungen des Trocknungsprozesses auf die Oberflächenbeschaffenheit der kathodischen Elektrotauchlackierung auswirken. Entscheidende Voraussetzungen für aussagekräftige Ergebnisse sind hierbei, dass die funktionelle Gruppe mit einer geeigneten Chemikalie erstens selektiv und zweitens in vollständigem Umfang markiert wird.

3.1.1 Randbedingungen und Temperaturkurven der Labor- und Serien-Einbrände

Im Labor-Trockenschrank wurden drei Einbrennvarianten des kathodischen Elektrotauchlacks hergestellt. Die erste, der „KTL-Standard-Einbrand“, repräsentiert ideale Trocknungsbedingungen. Hier werden im Labor die Temperatur- und Atmosphärenverhältnisse des Serienfertigungstrockners an Stellen einer Automobilkarosse mit geringer Blechstärke, deren Objekttemperatur sich schnell an die Umgebungstemperatur anpasst, simuliert.

Der zweite Labor-Einbrand in einem geschlossenen Behältnis stellt die Trocknungsverhältnisse in Fahrzeugbereichen mit schlechter Luftumwälzung nach. In der Serienproduktion können derartige Bedingungen bei ungünstigen Trocknereinstellungen – hinsichtlich Frischluftzufuhr, Luftwechselrate und Anströmverhalten der Fahrzeuge – an schwer zugänglichen Stellen einer Karosse herrschen.

Als dritte Labor-Einbrennvariante wurde der Extremfall eines KTL-Unterbrands angefertigt. Unter normalen Produktionsbedingungen weist die KTL-beschichtete Serienkarosse diesen Zustand nicht auf. Eine untervernetzte KTL-Schicht droht nur, wenn die Wärmezufuhr im Trockner aufgrund einer technischen Störung nicht ausreicht, und tritt dann vor allem an massiven Bauteilen auf, deren Objekttemperatur sich nur langsam an die Umlufttemperatur des Trockners annähert und diese letztlich nicht erreicht.

Zur Probenherstellung wurden feuerverzinkte Stahlbleche mit den Abmessungen 100 mm × 200 mm und einer Blechstärke von 0,8 mm in einem Metallrahmen befestigt und mit elektrisch leitendem Kontakt in das linke hintere Seitenfenster einer Rohkarosse eingehängt, bevor diese Vorbehandlung und KTL-Beschichtung der Automobilserienfertigung durchlief. Somit erfuhren die Probebleche die Entfettung, Aktivierung, Phosphatierung und Elektrotauchlackierung des Serienprozesses. Nach erfolgter KTL-Beschichtung wurden die Bleche aus der Karosse entnommen und im Labor-Trockenschrank unter unterschiedlichen Bedingungen eingebrannt. Die drei Varianten sowie deren relevante Trocknungsparameter sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengefasst. Beim Standard-Labor-Einbrand und Unterbrand wurden die Bleche in einem Metallgestell im Umluftofen mit Absaugung getrocknet. Für den Einbrand im geschlossenen Behältnis wurden die beschichteten Bleche senkrecht in eine Metallbox gestellt, die mit geschlossenem Deckel im Labor-Trockenschrank temperiert wurde. Der Deckel wurde erst entfernt, nachdem die Metallbox und deren Innenluft auf Raumtemperatur abgekühlt waren. In der vorliegenden Arbeit sind auch Analyseergebnisse für den KTL-Serien-Einbrand dargelegt. Hier wurde das Prüfblech erst aus dem Seitenfenster der Rohkarosse entnommen, nachdem es den KTL-Trockner der Serienfertigung durchlaufen hatte.

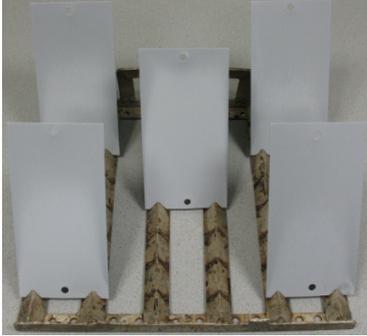
Einbrand unter Standard- Laborbedingungen	Einbrand im geschlossenen Behältnis	Unterbrand: 10 K niedrigere Einbrenn- temperatur und halbe Einbrenndauer
	 Höhe der Metallbox: 28 cm Innendurchmesser: 23 cm	
 5 Bleche à 100 mm × 200 mm	 4 Bleche à 100 mm × 200 mm	 5 Bleche à 100 mm × 200 mm
Einbrenndauer und Temperatureinstellung des Labor-Trockenschrank:		
25 Minuten bei 175 °C	25 Minuten bei 175 °C	12,5 Minuten bei 165 °C

Tabelle 2: Übersicht über die drei angefertigten Labor-Einbrennvarianten.

	KTL-Standard-Einbrand und KTL-Unterbrand	KTL-Einbrand im ge- schlossenen Behältnis
Anzahl gemeinsam eingebrannter Bleche / Masse Lack (Festkörper)	5 / 5,9 g	4 / 4,7 g
Innenraum-Volumen	115 l	11,6 l
Luftwechsel	~ 3 min ⁻¹	Keiner
Luftumwälzung	~ 40 min ⁻¹	Keine

Tabelle 3: Trocknungsparameter der unterschiedlichen KTL-Labor-Einbrände.

Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen die für die verschiedenen KTL-Labor-Einbrände aufgezeichneten Temperaturkurven an der Blechoberfläche (Objekttemperatur) sowie im Innenraum des Trockenschrank bzw. der Metallbox (Umlufttemperatur).

Die Zeit $t=0$ entspricht jeweils dem Zeitpunkt, als die Bleche in den vorgeheizten Trockenschrank gestellt wurden. Nach 25 Minuten bzw. 12,5 Minuten wurden die Bleche wieder entnommen, so dass diese bei Raumtemperatur abkühlten.

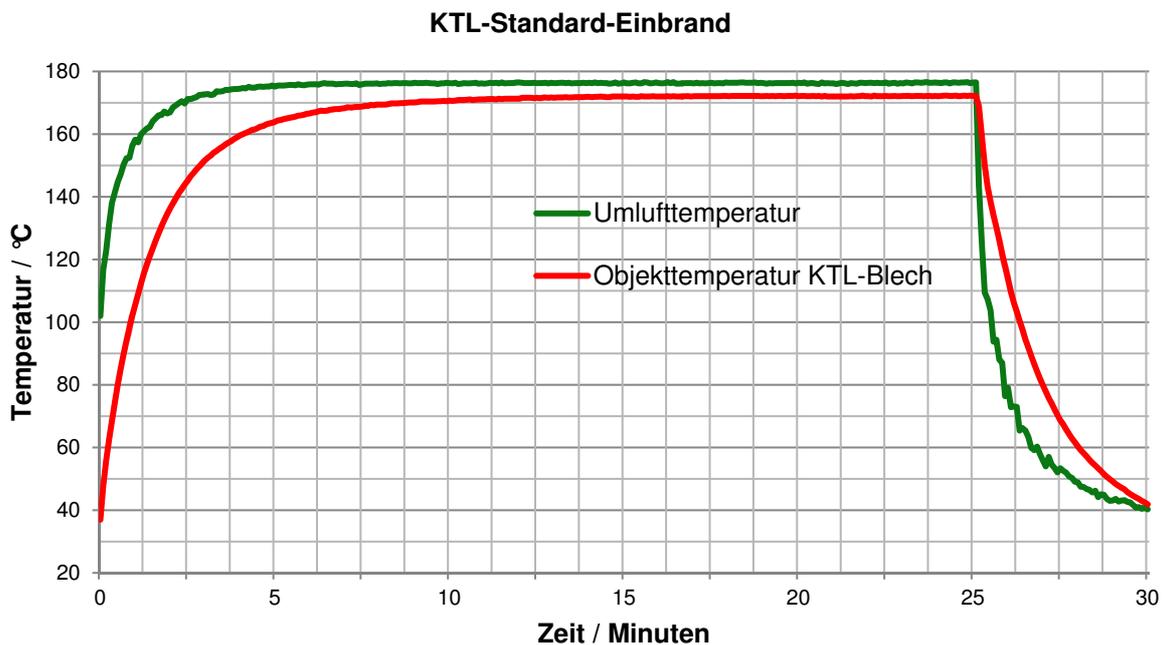


Abbildung 12: Ofenkurve für den KTL-Labor-Einbrand unter Standardbedingungen.

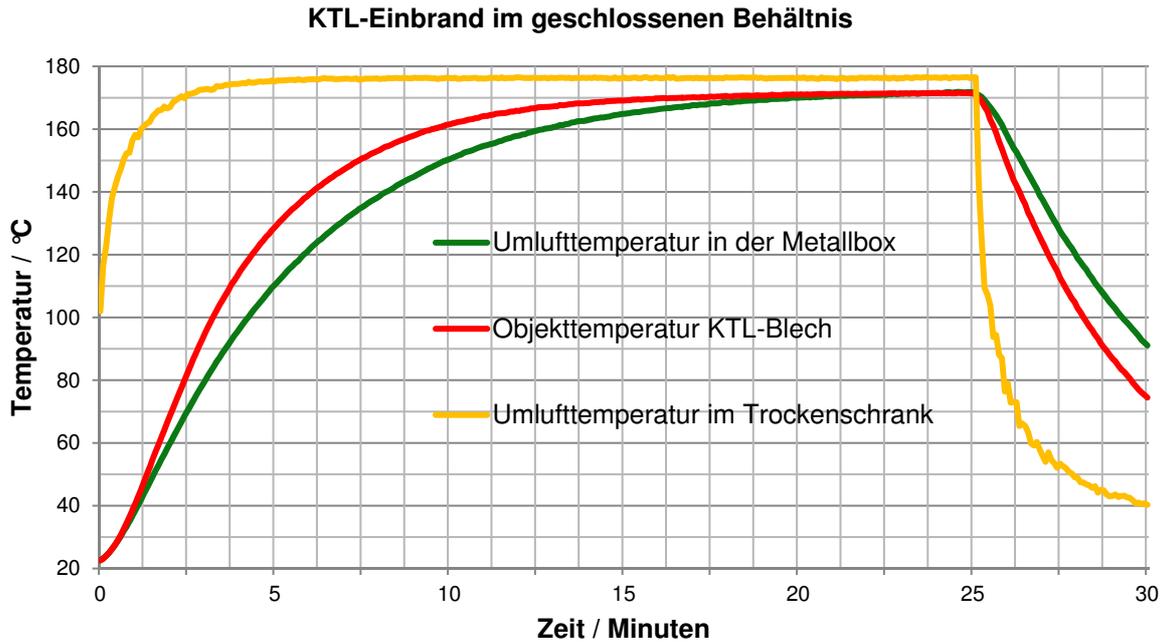


Abbildung 13: Ofenkurve für den KTL-Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis.

Beim Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis muss zwischen der Umlufttemperatur in der abgedeckten Metallbox und der Umlufttemperatur im Trockenschrank unterschieden werden. Die über die Zeit gemessenen Umlufttemperaturen im Trockenschrank entsprachen jeweils denen des Standard-Einbrands. Aufgrund des guten Wärmeübergangs von Metall zu Metall übertrifft die Objekttemperatur der KTL-Bleche, die den Boden und die Wandung der Metallbox berührten, in der Aufheizphase die Umlufttemperatur in der Box.

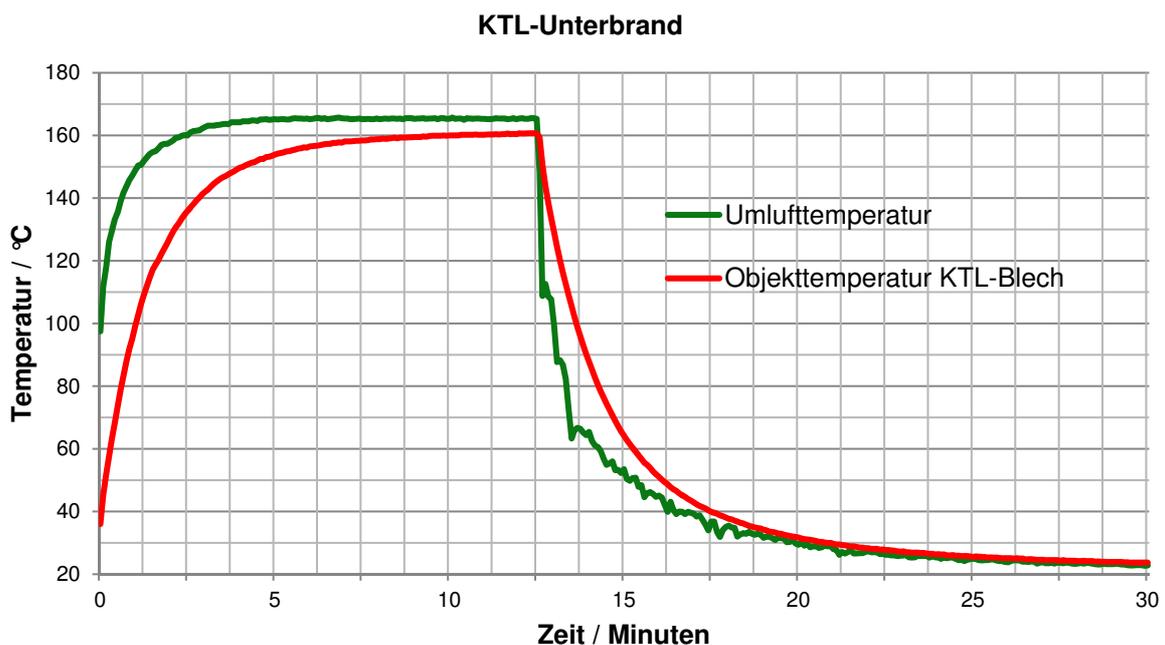


Abbildung 14: Ofenkurve für den KTL-Labor-Unterbrand.

Verglichen mit den Maximalwerten der drei KTL-Labor-Einbrände ($\leq 172\text{ °C}$) erreichen einzelne Bereiche der Karosse im KTL-Trockner der Automobilgroßserie eine deutlich höhere Objekttemperatur ($> 195\text{ °C}$). Abhängig von der Materialzusammensetzung, Masse und Materialstärke unterscheiden sich die verschiedenen Fahrzeugbereiche in ihrem Aufheizverhalten. Exemplarisch sind in Abbildung 15 die an drei verschiedenen Fahrzeugpositionen gemessenen Objekttemperaturkurven während des KTL-Serien-Trocknerdurchlaufs aufgetragen.

Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Prüfbleche mit KTL-Serien-Einbrand durchliefen den KTL-Trockner im Seitenfenster einer Karosse. Die Objekttemperaturen und das Aufheizverhalten ähnelten der in Abbildung 15 grün dargestellten Kurve, die an einer Fahrzeugtür aufgezeichnet wurde.

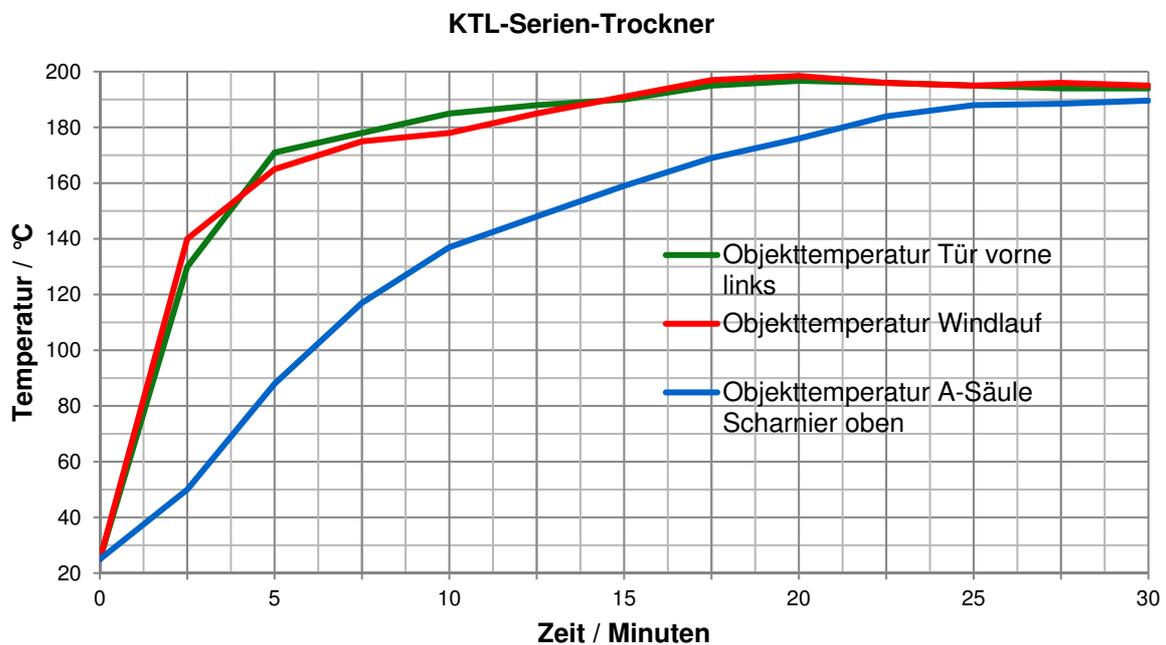


Abbildung 15: An verschiedenen Stellen einer Fahrzeugkarosse gemessene Objekttemperaturkurven im KTL-Trockner der Automobilserienfertigung. Die Anzahl der Datenpunkte wurde jeweils auf Zeitintervalle von 2,5 Minuten reduziert.

3.1.2 Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid, mit Trifluoressigsäureanhydrid und Ammoniak, mit Chlorwasserstoff, mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid und Chlortrimethylsilan sowie mit Pentafluorbenzaldehyd

An den drei KTL-Labor-Einbrennvarianten wurden verschiedene Labeling-Reaktionen durchgeführt mit dem Ziel, die an der Filmoberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen zu markieren. Die Derivatisierung erfolgte jeweils über die Gasphase, um die Struktur des Lackfilms möglichst nicht zu verändern (vgl. Einleitung, S. 23).

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die eingesetzten Derivatisierungsreagenzien. Schema 11 fasst die für die KTL-Oberfläche erwarteten chemischen Reaktionen zusammen.

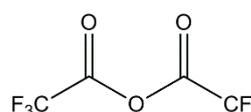
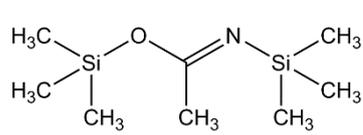
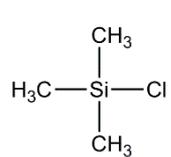
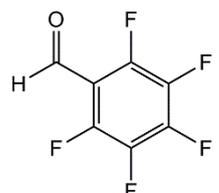
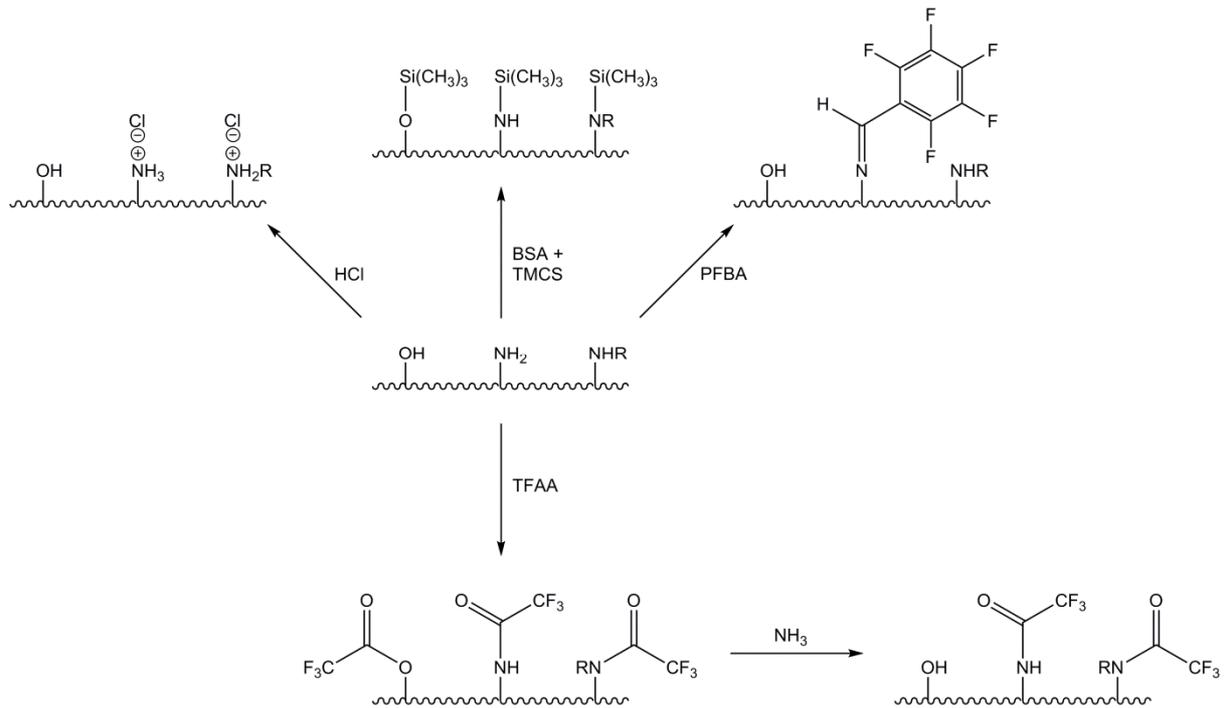
	Trifluoressigsäureanhydrid	(TFAA)
	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid	(BSA)
	Chlortrimethylsilan	(TMCS)
	Pentafluorbenzaldehyd	(PFBA)

Tabelle 4: Strukturformeln, Verbindungsnamen und Abkürzungen der zur KTL-Derivatisierung eingesetzten Labeling-Reagenzien.

Zur Markierung von Hydroxygruppen wurden die KTL-beschichteten Bleche nach erfolgtem Labor-Einbrand einer Atmosphäre von Trifluoressigsäureanhydrid sowie einem 1 : 1-Gemisch von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid und Chlortrimethylsilan ausgesetzt. Die geknüpfte Trifluoressigsäureesterbindung kann in einer Ammoniak-Atmosphäre wieder gespalten werden. Primäre und sekundäre Aminogruppen reagieren mit Trifluoressigsäureanhydrid, mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid und Chlortrimethylsilan sowie mit Chlorwasserstoff. Pentafluorbenzaldehyd eignet sich zur selektiven Markierung von primären Aminogruppen. Die detaillierten Versuchsanleitungen sind im experimentellen Teil (S. 134 f.) beschrieben.



Schema 11: Übersicht über die an KTL-Filmen durchgeführten Derivatisierungsreaktionen zur Markierung von Hydroxy- sowie von primären und sekundären Aminogruppen mit Chlorwasserstoff (HCl), mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und Chlortrimethylsilan (TMCS), mit Pentafluorbenzaldehyd (PFBA), mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) und mit Ammoniak (NH₃).

Bei fast allen durchgeführten Versuchen traten unerwünschte Nebenreaktionen mit der Organozinnverbindung, die die Vernetzungsreaktion des kathodischen Elektrotauchlacks katalysiert, auf.

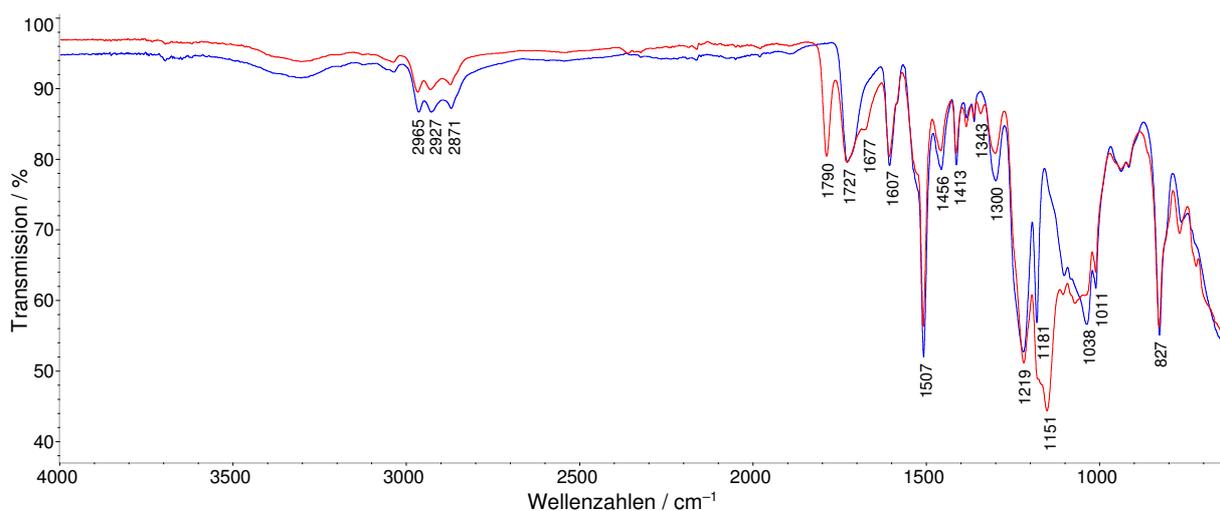


Abbildung 16: ATR-FT-IR-Spektren des KTL-Standard-Einbrands nach Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid und im unbehandelten Zustand.

Nachdem die unterschiedlich eingebrannten KTL-Bleche einer TFAA-Atmosphäre ausgesetzt worden waren, zeigten die ATR-FT-IR-Spektren der Lackoberflächen, verglichen mit dem unbehandelten Zustand, jeweils zusätzliche Absorptionsbanden bei 1151 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} , 1677 cm^{-1} und 1790 cm^{-1} (Abbildung 16). Die Bandenlagen zeigen an, dass an den Lackoberflächen sowohl organische Trifluoressigsäurealkylester (1343 cm^{-1} , 1790 cm^{-1}) als auch anorganische Trifluoracetatsalze (1151 cm^{-1} , 1677 cm^{-1}) vorhanden sind. Folglich fand an der Lackoberfläche nicht nur die erwünschte Veresterung von OH-Gruppen statt, sondern es entstanden auch unerwünschte ionische Verbindungen.

Bei der Absorptionsbande im Bereich von 1785 cm^{-1} – 1790 cm^{-1} handelt es sich um die C=O-Carbonyl-Streckschwingung der fluorierten Estergruppen, wobei die Esterbande durch die stark elektronenziehenden Fluorsubstituenten und das daraus resultierende große Dipolmoment zu höheren Wellenzahlen als üblich verschoben ist. Die Absorptionsbande der C–F-Streckschwingung ist im Wellenzahlenbereich um 1220 cm^{-1} zu erwarten.^{77, 81, 82} Bei den untersuchten Proben wird diese jedoch von Absorptionen der KTL-Matrix überdeckt.

Höchstwahrscheinlich handelt es sich bei den Kationen der detektierten Trifluoracetat-Salze um Zinnkationen des Vernetzungskatalysators. Es ist literaturbekannt, dass Zinn-Trifluoracetat-Salze entstehen, wenn man Dibutylzinnoxid einer Trifluoressigsäureanhydrid-Atmosphäre aussetzt.^{83, 84} Um diese Reaktion auch für die beim KTL angewandte Gasphasen-Derivatisierung zu belegen, wurde der reine Vernetzungskatalysator (Diocetylzinnoxid p. a.)* nach dem gleichen Labeling-Verfahren wie die KTL-Blechproben behandelt. Und tatsächlich waren nach der TFAA-Umsetzung des DOTO ohne KTL-Matrix im ATR-FT-IR-Spektrum bei den Wellenzahlen 1154 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} und 1622 cm^{-1} neue Absorptionsmaxima vorhanden. Im XPS-Spektrum liegt ein Fluor-1s-Singulettsignal bei $688,6\text{ eV}$ vor. Die Ergebnisse beider Analysemethoden belegen, dass durch das Gasphasen-Labeling eine Umsetzung des DOTO zu Trifluoracetat-Salzen stattgefunden hat.

Die XPS-Messungen geben außerdem darüber Aufschluss, dass die Trifluoracetatanionen bevorzugt Oxidanionen ersetzen. Dies lässt sich aus den verschiedenen Zinn:Sauerstoff-Verhältnissen von Edukt und Produkt ableiten, wobei bei Letzterem zunächst von der gemessenen Sauerstoffkonzentration der Anteil, der von den neu eingeführten Trifluoracetatgruppen stammt ($\frac{2}{3} c_{\text{Fluor}}$), subtrahiert werden muss. Nach TFAA-Labeling sind mehr als doppelt so viele Zinnkationen wie Oxidanionen vorhanden. Im unbehandelten DOTO übertrifft dagegen die Menge der Oxidanionen die Zahl der Zinnkationen (vgl. Tabelle 5).

Die XPS-Spektren der TFAA-gelabelten KTL-Einbrände besitzen durch die Nebenreaktionen mit dem Zinn-Katalysator keine Aussagekraft über die an der Probenoberfläche vorhandene Anzahl an Hydroxy- und Aminogruppen. Die gemessenen Fluorkonzentrationen streuen stark, und beim Einbrand unter Standardbedingungen sowie im geschlossenen Behältnis zeichnet sich eine Korrelation mit der oberflächennahen Zinnkonzentration ab. Beim KTL-Unterbrand steigt die oberflächennahe Zinnkonzentration durch das TFAA-Labeling deutlich an und

* Die analytische Identifizierung des Vernetzungskatalysators wird in Kapitel 3.2.3 (S. 68) beschrieben.

erreicht Werte zwischen 3 – 4 Atomprozent. Im unbehandelten Zustand liegt die Zinnkonzentration nur in einem Bereich von 0,2 – 0,5 Atomprozent (vgl. Tabelle 17: S. 76 und Tabelle 21: S. 80). Bei der untervernetzten Beschichtung wurde also die chemische Zusammensetzung der Lackoberfläche durch die Derivatisierung nachträglich verändert.

Bemerkenswerterweise besitzt das XPS-Fluor-1s-Signal der Lackfilmoberflächen neben dem Singulett bei 688,4 – 688,6 eV, welches von den Fluoratomen der Trifluoracetatgruppe stammt, ein weiteres Signal im Bereich von 684,3 – 684,6 eV. Diese Bindungsenergie besitzen Elektronen von Fluoridanionen. Offensichtlich finden während des TFAA-Labelings in der KTL-Matrix Redoxprozesse statt. Die oxidative Zersetzung von Trifluoressigsäure zu Kohlenstoffdioxid und Fluoridanionen wurde in der Literatur bereits beschrieben, katalysiert durch eine Wolfram-Verbindung.⁸⁵ Es liegt nahe, dass für die Redoxreaktionen in der Lackschicht ebenfalls ein Metallion verantwortlich ist. Das Zinnkation des Vernetzungskatalysators DOTO kann als Urheber ausgeschlossen werden, da nach der Umsetzung von reinem DOTO mit TFAA kein Fluorid-Signal im F-1s-XPS-Spektrum nachweisbar war. Der wahrscheinlichste Katalysator sind Yttriumkationen, welche im KTL-Badmaterial durch ICP-Analyse nach Säureaufschluss nachgewiesen werden konnten (vgl. experimenteller Teil, S. 138) und als harte Lewis-Säuren sehr fluor-affin sind.

Die auf den Einbrennvarianten nach dem TFAA-Labeling gemessenen Randwinkel weisen auf eine Annäherung der Oberflächenenergien bei den verschiedenen Labor-Einbränden hin. Für alle Einbrände hatten die Wasser-Kontaktwinkel Werte zwischen 66° und 71° und die Glycerin-Winkel Werte zwischen 81° und 84°. Im unbehandelten Zustand unterschieden sich die Wasser- und Glycerin-Kontaktwinkel deutlich (vor allem beim Standard-Einbrand und beim Einbrand im geschlossenen Behältnis, vgl. Tabelle 15: S. 72).

	C / Atom-%	O / Atom-%	Sn / Atom-%	F / Atom-%	Cl / Atom-%
DOTO	80,8	11,6	7,6	0	0
DOTO nach TFAA-Labeling	71,2	10,9	4,5	13,4	0
DOTO nach HCl-Labeling	77,6	10,1	5,2	0	7,1

Tabelle 5: Mittels XPS ermittelte Elementzusammensetzung des reinen KTL-Vernetzungskatalysators Dioctylzinnoxid (DOTO).

Chlorwasserstoff ging ebenfalls unerwünschte chemische Reaktionen mit dem Vernetzungskatalysator ein. Dies wurde experimentell belegt, indem reines Dioctylzinnoxid durch die Reaktion von Natriumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt wurde (vgl. Prüfvorschrift für das HCl-Labeling im experimentellen Teil, S. 135). Anschließend konnte mittels XPS eine Chlorkonzentration von mehr als 7 Atomprozent nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 5). Das Halogen liegt in Form von Chloridanionen vor, wie die gemessene Cl-2p_{3/2}-Bindungsenergie von 198,5 eV beweist.

Bei den drei KTL-Labor-Einbrennvarianten wurden nach dem HCl-Labeling 0,2 – 1 Atomprozent Chloridanionen an der Lackoberfläche gemessen. Aufgrund der Nebenreaktionen mit dem Zinnkatalysator besitzen diese Werte jedoch keine Aussagekraft über die Anzahl der protonierbaren Stickstoffatome an der Lackoberfläche.

Bei der Derivatisierung der KTL-Labor-Einbrände mit einer 1:1-Mischung von BSA und TMCS traten ebenfalls Nebenreaktionen auf. Nach der Umsetzung waren neben 0,5 – 1 Atomprozent Silicium auch deutliche Chlor-Signale im XPS-Spektrum vorhanden. Die Cl-2p_{3/2}-Bindungsenergie von 198,6 eV offenbart, dass es sich um Chloridanionen handelt. Höchstwahrscheinlich kommt es auch bei diesem Derivatisierungsverfahren zu einer Chlorid-Salzbildung mit den Zinnkationen.

Das Fluor-Tagging durch Reaktion mit PFBA verlief für alle drei KTL-Labor-Einbrennvarianten erfolgreich. Nach dem PFBA-Labeling sind im IR-Spektrum der KTL-Oberflächen kleine Absorptionsbanden bei 1652 cm⁻¹ und 1711 cm⁻¹ vorhanden, die im Spektrum des unbehandelten Lacks fehlen. Bei diesen Wellenzahlen besitzt Pentafluorbenzaldehyd starke Absorptionsbanden. Die übrigen PFBA-IR-Banden werden von Absorptionen der KTL-Matrix überdeckt. Die XPS-Spektren des KTL-Standard-Einbrands und des KTL-Unterbrands wiesen nach der PFBA-Derivatisierung 1 – 1,5 Atomprozent Fluor auf. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis konnten sogar bis zu 2 Atomprozent Fluor nachgewiesen werden.

Fazit: Die selektive Markierung von funktionellen Gruppen mit Heteroatomen war an den KTL-Oberflächen nicht möglich, da die Lackmatrix für die beschriebenen Labeling-Verfahren ungeeignet ist. Problematisch sind die in der Lackschicht enthaltenen reaktiven Metallverbindungen, die katalytisch aktiv sein können und mit den Derivatisierungschemikalien Nebenreaktionen eingehen können (Salzbildung und Redoxreaktionen). Kritische Inhaltsstoffe im KTL sind beispielsweise Zinn- oder Yttriumverbindungen, die als Vernetzungskatalysator bzw. Blei-Ersatz im Elektrotauchbad wirken.^{86, 87, 88}

Die Labeling-Methoden können nur auf vollständig ausgehärtete und vernetzte Beschichtungen angewendet werden, da es andernfalls zu einer nachträglichen Veränderung der Lackoberfläche kommen kann.

Einzig die Reaktion mit PFBA scheint selektiv stattgefunden zu haben. Allerdings weist das Verfahren einen gravierenden Nachteil auf: Der Umsetzungsgrad lässt sich nur schätzen und liegt bei einer Reaktionszeit von zwei Stunden laut Literaturangaben bei maximal 80 % (vgl. Einleitung, S. 27).

3.2 Ergänzende analytische Untersuchungen an einem Labor-Einbrand aufgrund beobachteter Filmstörungen

Die durchgeführten Labeling-Versuche an KTL-Filmen führten leider zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen. Aber die hierfür angefertigten Labor-Einbrände warfen eine Fragestellung auf, welche auch für die Automobilserienproduktion von Bedeutung ist.

Nach dem Labor-Einbrand unter Standardbedingungen befand sich der KTL-Film in einem optimalen Zustand und ließ sich problemlos überlackieren.

Die KTL-Einbrennvariante im geschlossenen Behältnis hingegen zeigte beim Auflackieren eines wasserbasierten Füllers Benetzungsstörungen. Derartige Strukturen werden auch gelegentlich bei der Füller-Lackierung in der Serienfertigung beobachtet (s. Abbildung 11: S. 30). Das Problem besitzt damit eine hohe technische Relevanz. Die Filmstörungen treten am Fahrzeug an Stellen auf, die eine schlechte Luftumwälzung während des KTL-Trocknungsprozesses aufweisen, z. B. im Einstiegsbereich hinter den Türen. Für die KTL-Beschichtung herrschen hier ähnliche Trocknungsbedingungen wie beim Labor-Einbrand, bei dem die Metallbox einen Luftaustausch verhindert.

Um die molekularen Ursachen für das beschriebene Fehlerbild aufzuklären, wurden die unterschiedlichen KTL-Einbrände, insbesondere deren Oberflächen, mit einer Vielzahl von Methoden analytisch untersucht. Als zielführend erwiesen sich folgende Messtechniken: Tropfenkonturanalyse (Kontaktwinkelmessung), XPS, ICP, Elementaranalyse (CHNS-Bestimmung), Thermodesorption-GC-FID/MS, Pyrolyse-GC-MS, DMA, TGA, Lösungsmittelextraktion, mikroskopische Methoden (REM, AFM).

3.2.1 Performance der Einbrennvarianten

Sowohl der KTL-Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis als auch der Unterbrand waren bezüglich ihrer Performance „n. i. O.“, wie die nachfolgend dargelegten Prüfungen belegen.

3.2.1.1 Benetzungsstörungen beim Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis

Beim Überlackieren mit einem Füller auf Wasserbasis (ca. 40 Gew.-%) traten beim Einbrand im geschlossenen Behältnis die in Abbildung 17, Abbildung 18 und Abbildung 19 gezeigten Fehlerbilder auf. Die Prüfbleche wiesen über die gesamte Fläche Stellen im Größenbereich von einigen hundert Mikrometern bis zu wenigen Millimetern auf, die nicht von Füller-Lackmaterial bedeckt waren und an denen die KTL-Oberfläche freilag. Wie im farblich codierten Höhenprofil in Abbildung 18 zu sehen ist, hat sich das Füller-Lackmaterial in die an die nicht-benetzten Fehlstellen angrenzenden Zwischenräume zurückgezogen. Der Füller-Lack wurde mit einer Schichtdicke von 30 µm appliziert.

Zwischen den freiliegenden KTL-Stellen war das Füller-Material teilweise bis zur doppelten Schichtstärke von 60 μm aufgetürmt.

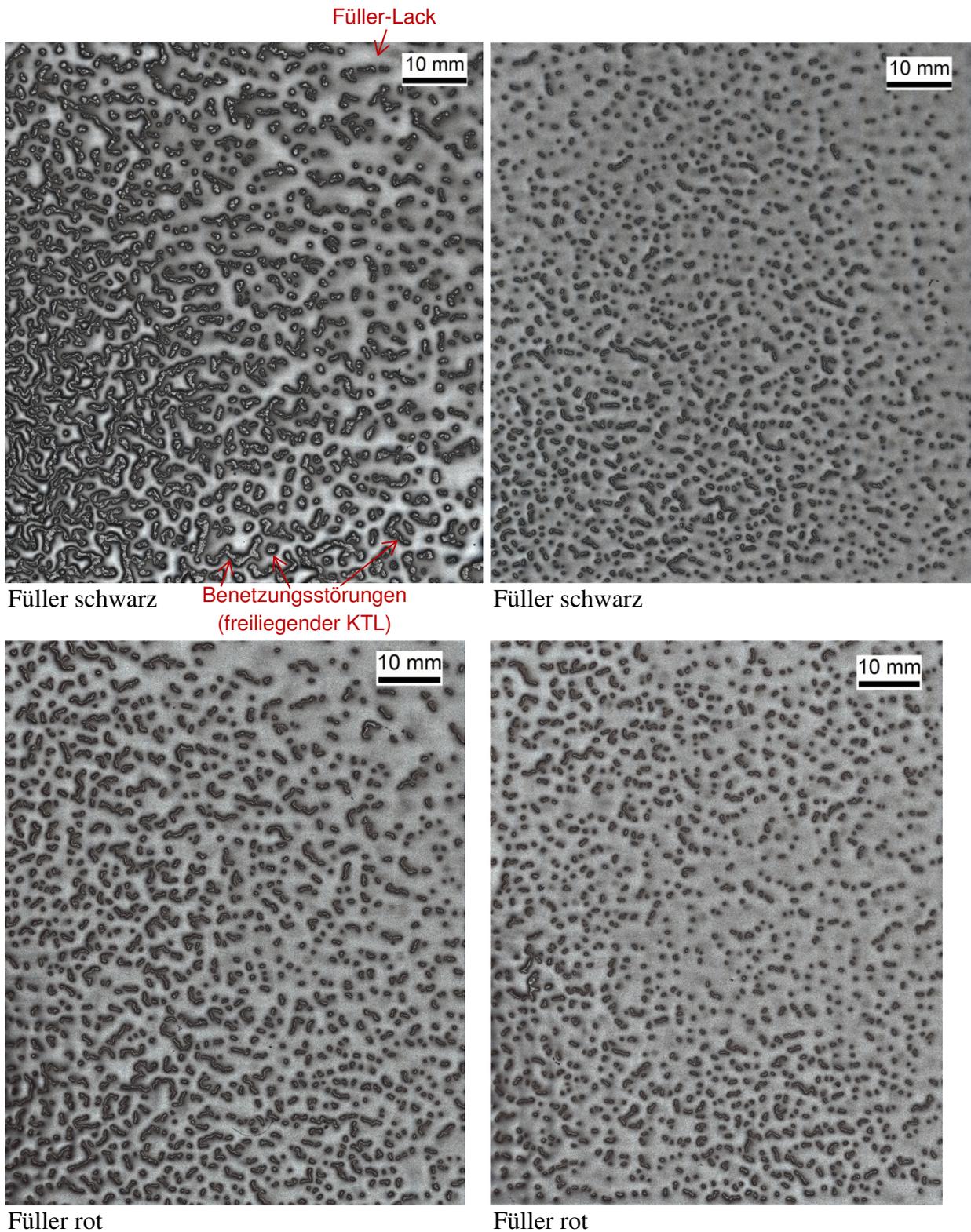
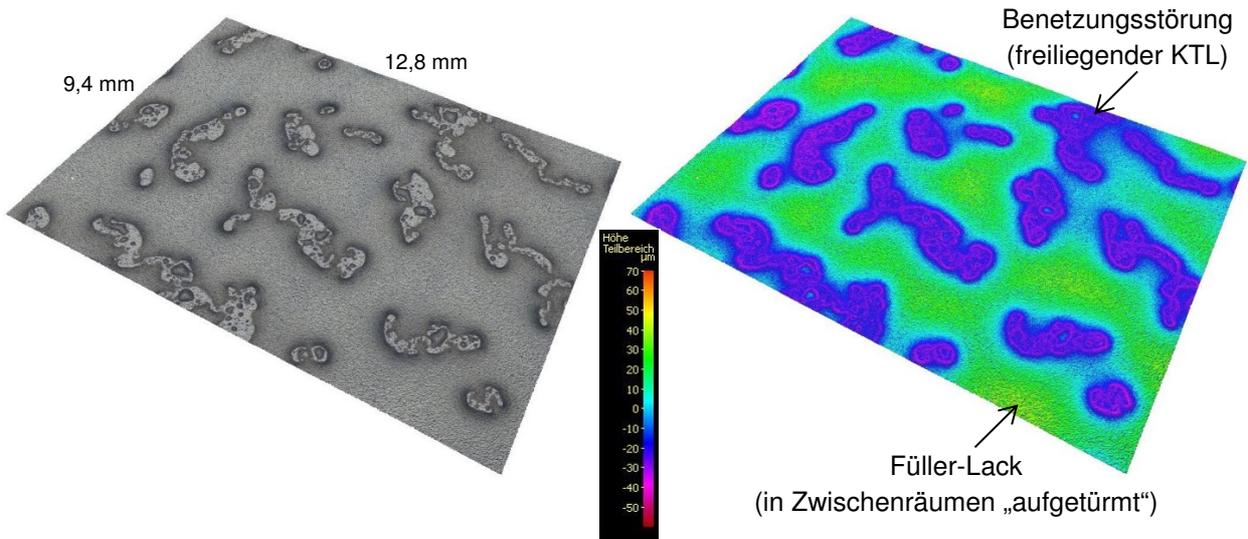
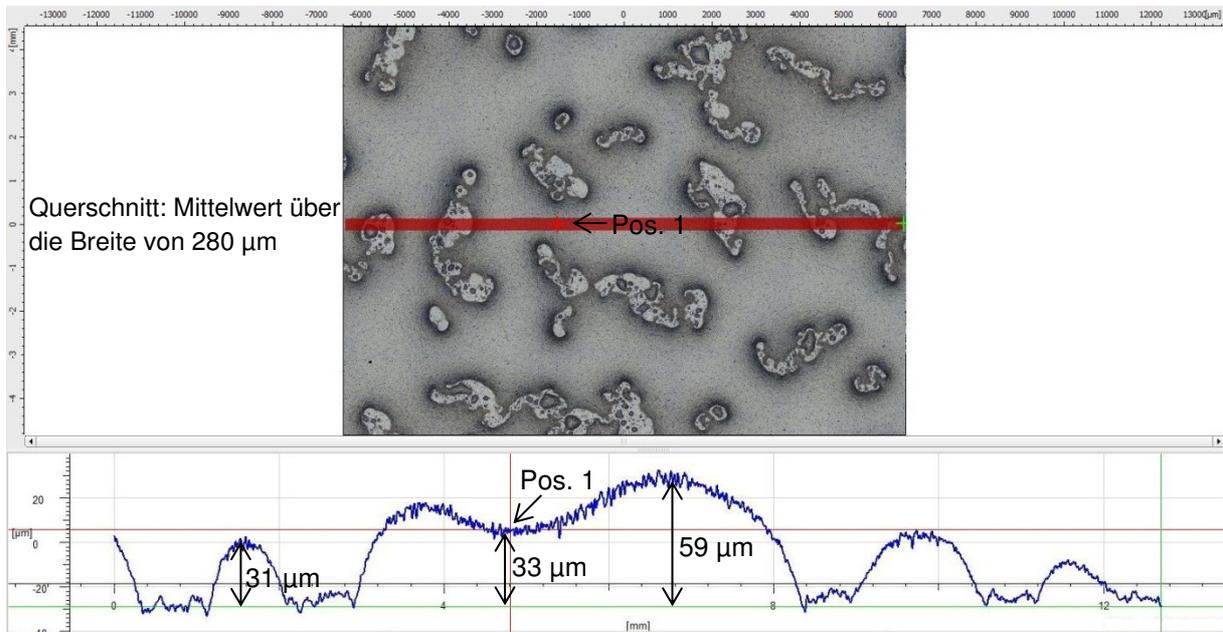


Abbildung 17: Lichtmikroskopische Aufnahmen (2D-Aufsicht) des mit Füller lackierten KTL-Labor-Einbrands im geschlossenen Behältnis. Neben kleineren punktförmigen nicht-benetzen Bereichen (dunkle Stellen in den Aufnahmen), an denen die KTL-Oberfläche freiliegt, sind auch größere langgezogene Fehlstellen vorhanden. Das Fehlerbild wurde bei den wasserbasierten Lacken unabhängig von deren Farbton beobachtet.

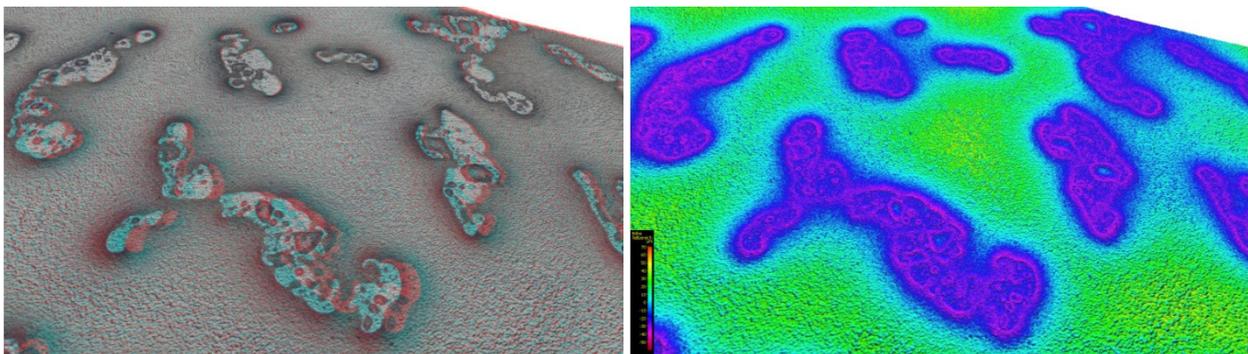
a) Mikroskopische Aufnahme eines 120 mm² großen Ausschnitts des füller-lackierten KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis. Daneben ist das farblich codierte Höhenprofil abgebildet.



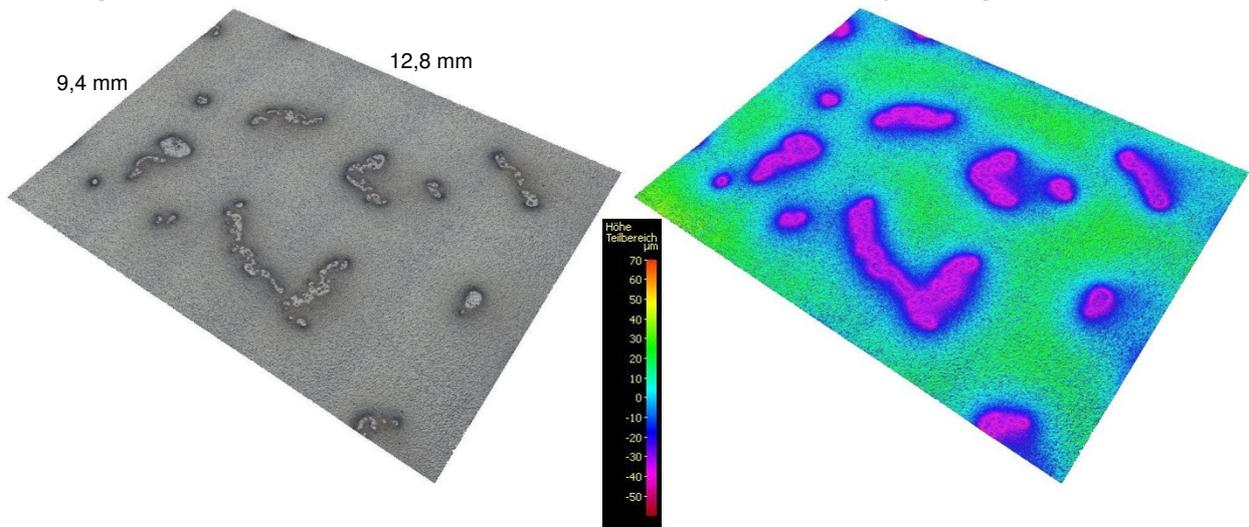
Höhenprofil: Querschnitt durch die Füller-Lackierung:



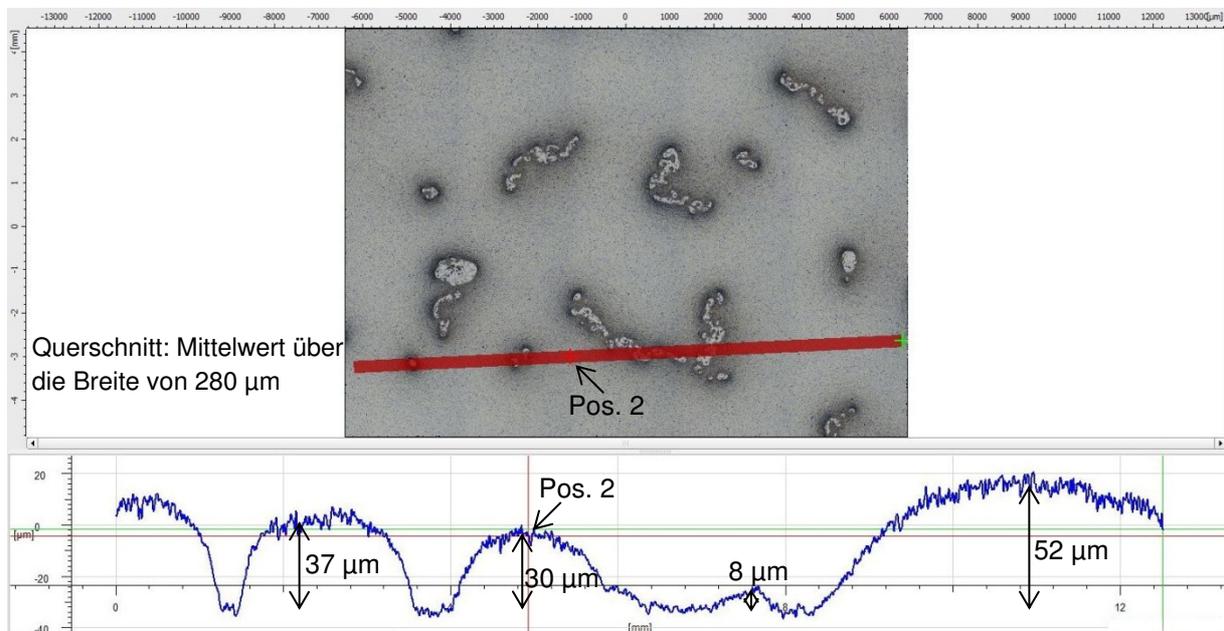
3D-Ansicht eines Ausschnitts aus der oben gezeigten mikroskopischen Aufnahme:



b) Mikroskopische Aufnahme eines 120 mm² großen Ausschnitts des füller-lackierten KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis. Daneben ist das farblich codierte Höhenprofil abgebildet.



Höhenprofil: Querschnitt durch die Füller-Lackierung:



3D-Ansicht eines Ausschnitts aus der oben gezeigten mikroskopischen Aufnahme:

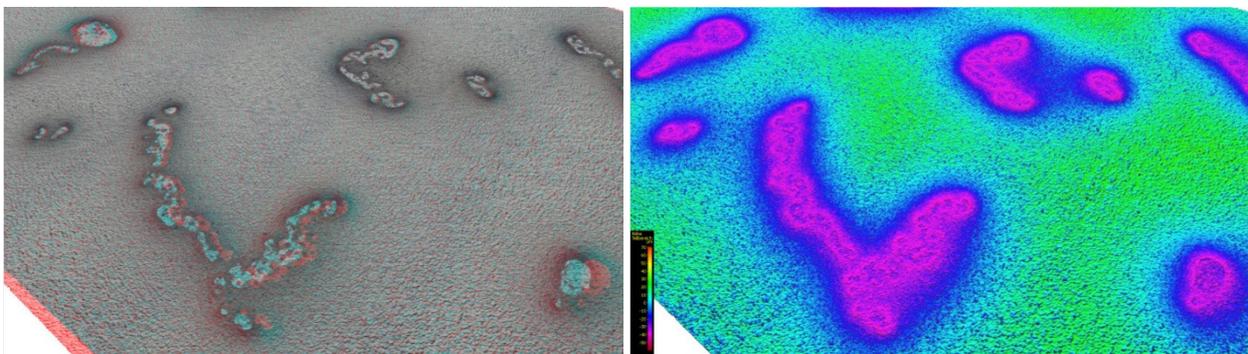


Abbildung 18: 3D-Aufnahmen des mit schwarzem Füller lackierten KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis, aufgenommen mit einem fokusvariierenden Mikroskop (laterale Auflösung: 5,19 μm , vertikale Auflösung: 500 nm). Die Abbildungen a) und b) zeigen Benetzungstörungen in zwei unterschiedlichen Bereichen einer Blechprobe (100 mm \times 200 mm).

Alle vier in der Serienproduktion eingesetzten Füller-Farben wiesen auf dem Einbrand im geschlossenen Behältnis derartige Benetzungsstörungen auf (Abbildung 19).

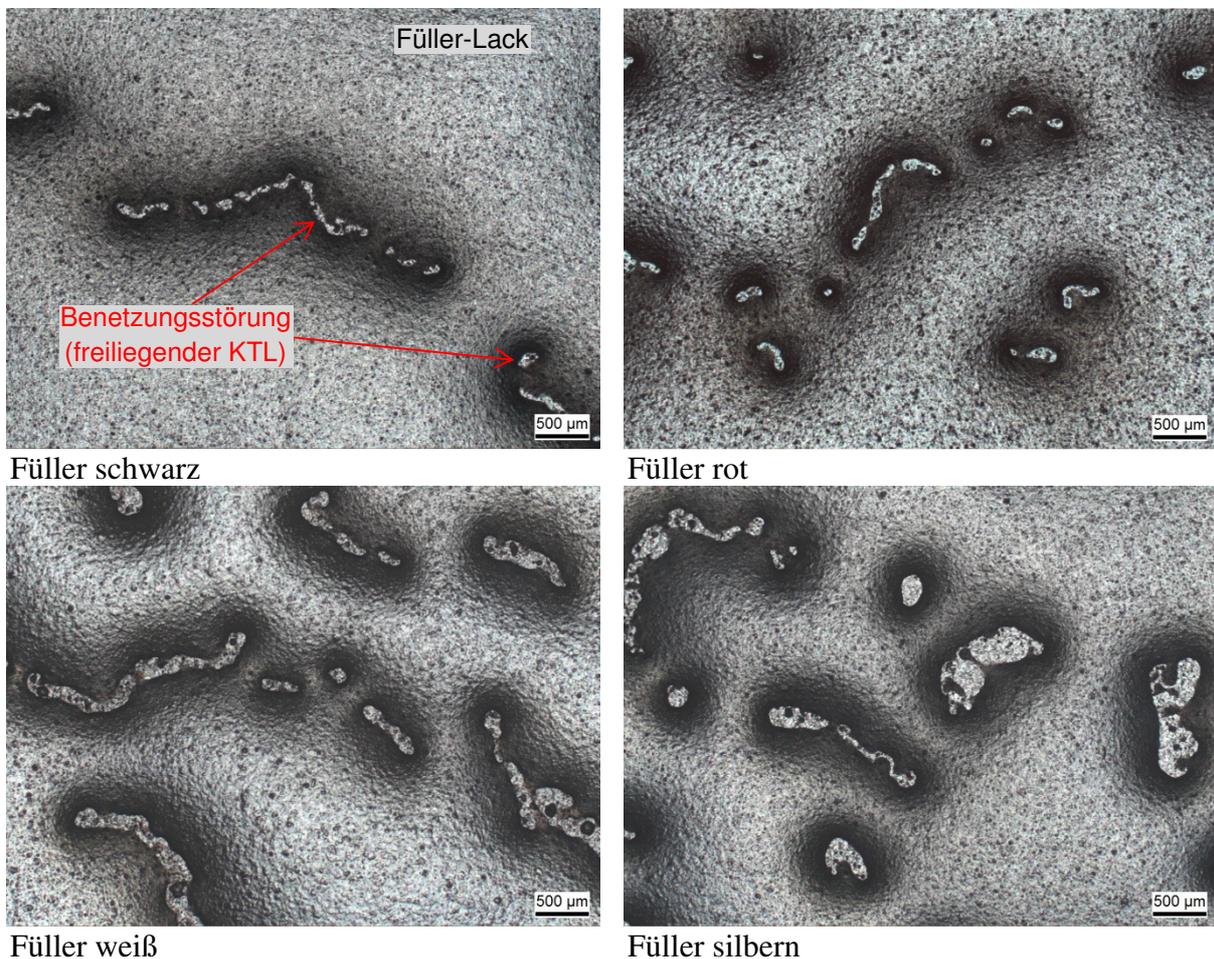


Abbildung 19: Lichtmikroskopische Aufnahmen (2D-Aufsicht) des mit Füller lackierten KTL-Labor-Einbrands im geschlossenen Behältnis.

Der KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis weist für Lacke auf Wasserbasis ein schlechteres Benetzungsverhalten als der unter Standardbedingungen eingebrannte KTL auf. Dies zeigt sich auch in folgendem Versuch: Wird ein Tropfen flüssiger Füller-Lack auf das KTL-Blech abgesetzt, beobachtet man beim Standard-Einbrand einen geringeren Anfangswinkel (72°) im Vergleich zum Einbrand im geschlossenen Behältnis (82°). Innerhalb weniger Sekunden nimmt der Kontaktwinkel beim Standard-Einbrand auf einen Wert unterhalb von 50° ab, während der Winkel beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis nur auf einen Wert von ca. 60° absinkt (Abbildung 20).

Fazit: Beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis äußert sich die schlechtere Benetzung des wasserbasierten Füller-Lacks sowohl in einem geringeren Anfangswinkel als auch in einem geringeren Endwert des Lack-Randwinkels.

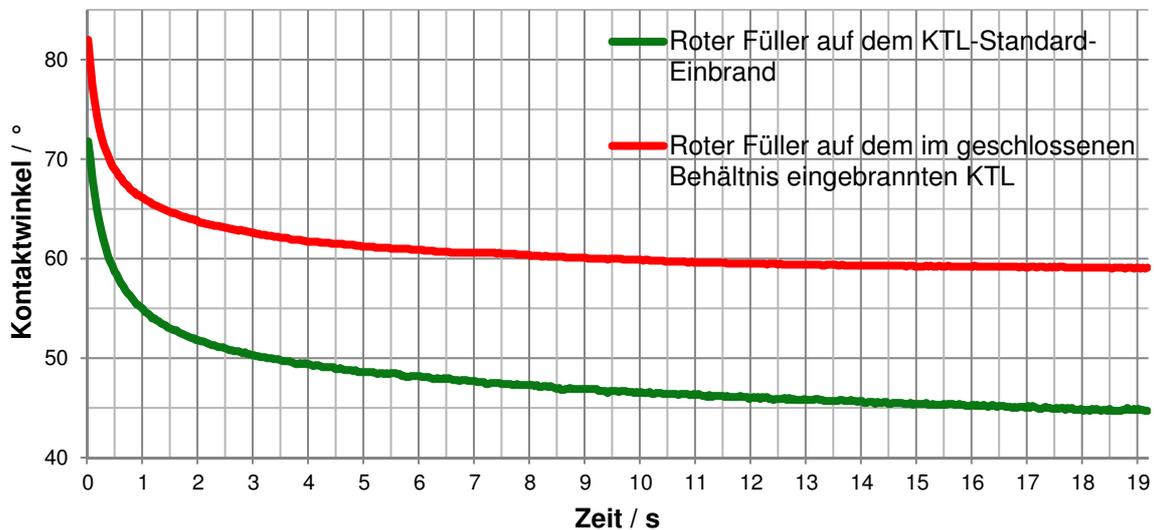


Abbildung 20: Kontaktwinkelabnahme des roten Füllers nach dem Absetzen eines Tropfens auf der KTL-Oberfläche (Tropfenvolumen: ca. 9 μ l, Kanüldurchmesser: 1,8 mm).

Außerdem schnitten die drei Labor-Einbrände bei folgenden Tests sehr unterschiedlich ab:

- MEK-Lösungsmittelbeständigkeitsprüfung (Kapitel 3.2.1.2),
- dynamisch-mechanische Analysen (Kapitel 3.2.1.3),
- Lösungsmittel-Extraktionen (Kapitel 3.2.1.4),
- gravimetrische Analysen (Kapitel 3.2.2).

3.2.1.2 Lösungsmittelbeständigkeitsprüfung mit Methylethylketon (MEK-Test)

Die Oberfläche der KTL-Beschichtung wurde einem Reibtest unterzogen, um die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln zu prüfen. Ein saugfähiges Wollfilz-Material* wurde mit Methylethylketon (Butan-2-on, MEK) getränkt und bei einer definierten Gewichtsbelastung in aufeinanderfolgenden Vorwärts- und Rückwärtsbewegungen (Doppelhüben) über die Lackoberfläche bewegt. Indem MEK immer wieder nachdosiert wurde, wurde der Wollfilz während des Reibtests stets feucht gehalten. Die Prüfung wurde mit einem „Reibechtheitstester FEK-Veslic“ durchgeführt (Abbildung 21). Die Gesamtgewichtslast betrug $3,6568 \text{ kg} / 225 \text{ mm}^2$. Dies entspricht einem Druck von $1,594 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1,6 bar).

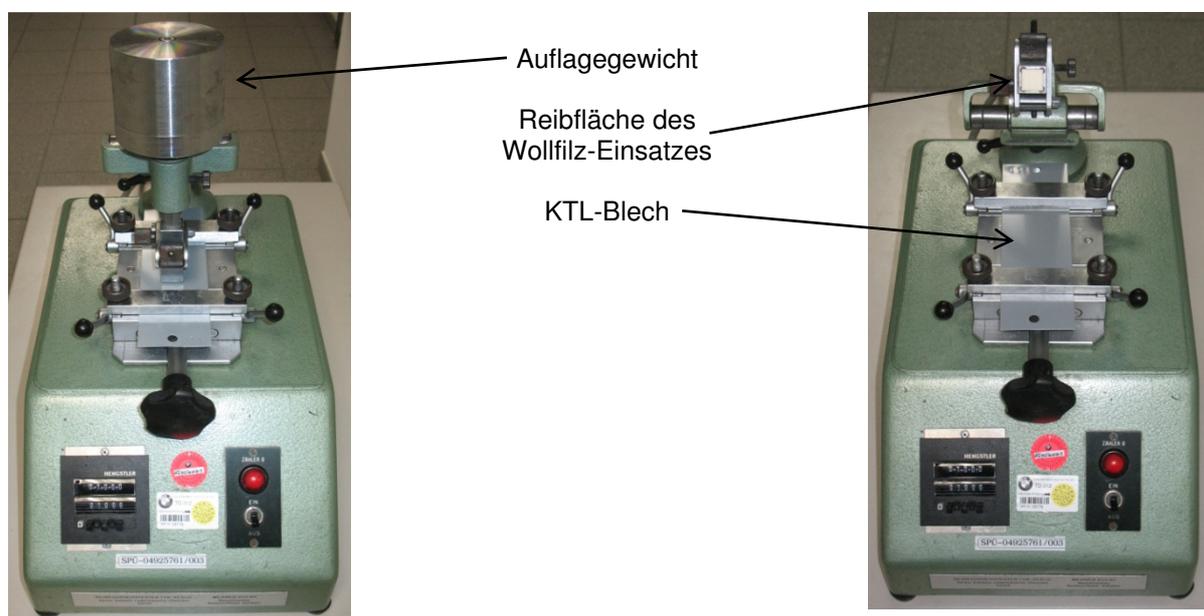


Abbildung 21: Lösungsmittelbeständigkeitsprüfung an einem KTL-Blech mit einem MEK-getränkten Wollfilz-Einsatz unter einer definierten Gewichtslast.

Die verschiedenen KTL-Labor-Einbrände schnitten im MEK-Test deutlich unterschiedlich ab: Bei den Unterbrand-KTL-Blechen war die Beschichtung bereits nach wenigen (15 – 20) Doppelhüben stark beschädigt (Abbildung 22).

Während beim KTL-Standard-Einbrand auch nach 3000 Doppelhüben keine Beschädigung der Lackschicht erkennbar war, zeigten die KTL-Bleche, die im geschlossenen Behältnis getrocknet worden waren, eine schlechtere Lösungsmittelbeständigkeit. Die Lackierung wies bereits nach 250 Doppelhüben in manchen Bereichen sichtbare Reibspuren auf (Abbildung 23).

* „EMPA 701“ der Firma EMPA Testmaterials AG.

Eine Lackoberfläche ist bei lösungsmittelunterstützten mechanischen Belastungen umso anfälliger, je geringer ausgeprägt die Vernetzungsdichte des Lackfilms ist. Demnach besitzt der KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis eine geringfügig schlechter vernetzte Lackschicht als das unter Standardbedingungen getrocknete Blech. Beim KTL-Unterbrand befindet sich die Beschichtung erwartungsgemäß in einem gravierend untervernetzten Zustand, so dass die Lackierung im MEK-Test leicht abgetragen werden kann.

Bei dem MEK-Lösungsmittelbeständigkeitstest handelt es sich um ein relativ ungenaues Verfahren, das lediglich geeignet ist, beim Vergleich unterschiedlich eingebrannter Lackierungen grobe Tendenzen für den Vernetzungsgrad zu ermitteln.

Um den Vernetzungszustand der KTL-Beschichtungen genauer zu untersuchen und insbesondere um zu prüfen, ob, wie vermutet, der KTL-Film nach dem Einbrand im geschlossenen Behältnis eine geringer ausgeprägte Vernetzungsdichte als nach dem Standard-Einbrand aufweist, wurden die Glasumwandlungstemperaturen der verschiedenen Labor-Einbrände via dynamisch-mechanischer Analyse bestimmt (Kapitel 3.2.1.3). Außerdem wurde die Lösungsmittelbeständigkeit der Lackierung auch durch Extraktionsversuche getestet (Kapitel 3.2.1.4).

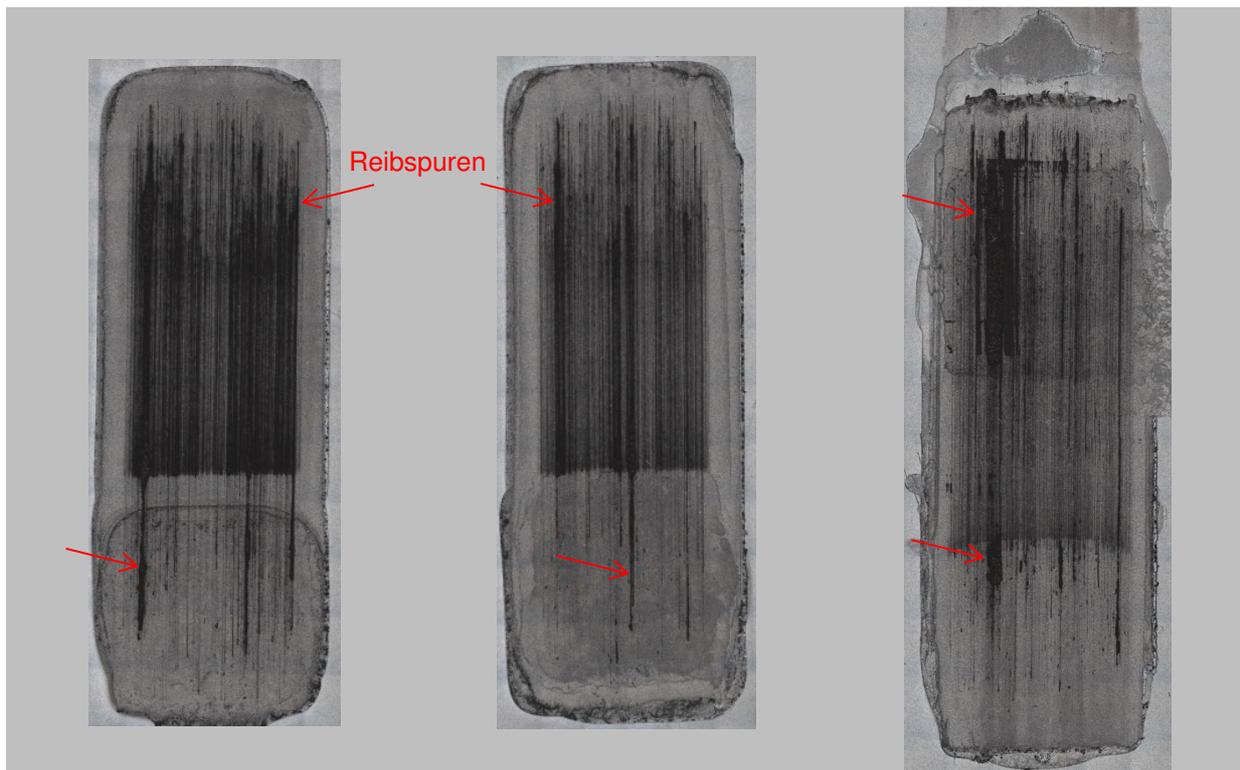


Abbildung 22: Unterbrand-KTL-Bleche nach 15 – 20 Doppelhüben eines mit MEK getränkten Wollfilz-Materials bei einer Belastung von 1,6 bar.

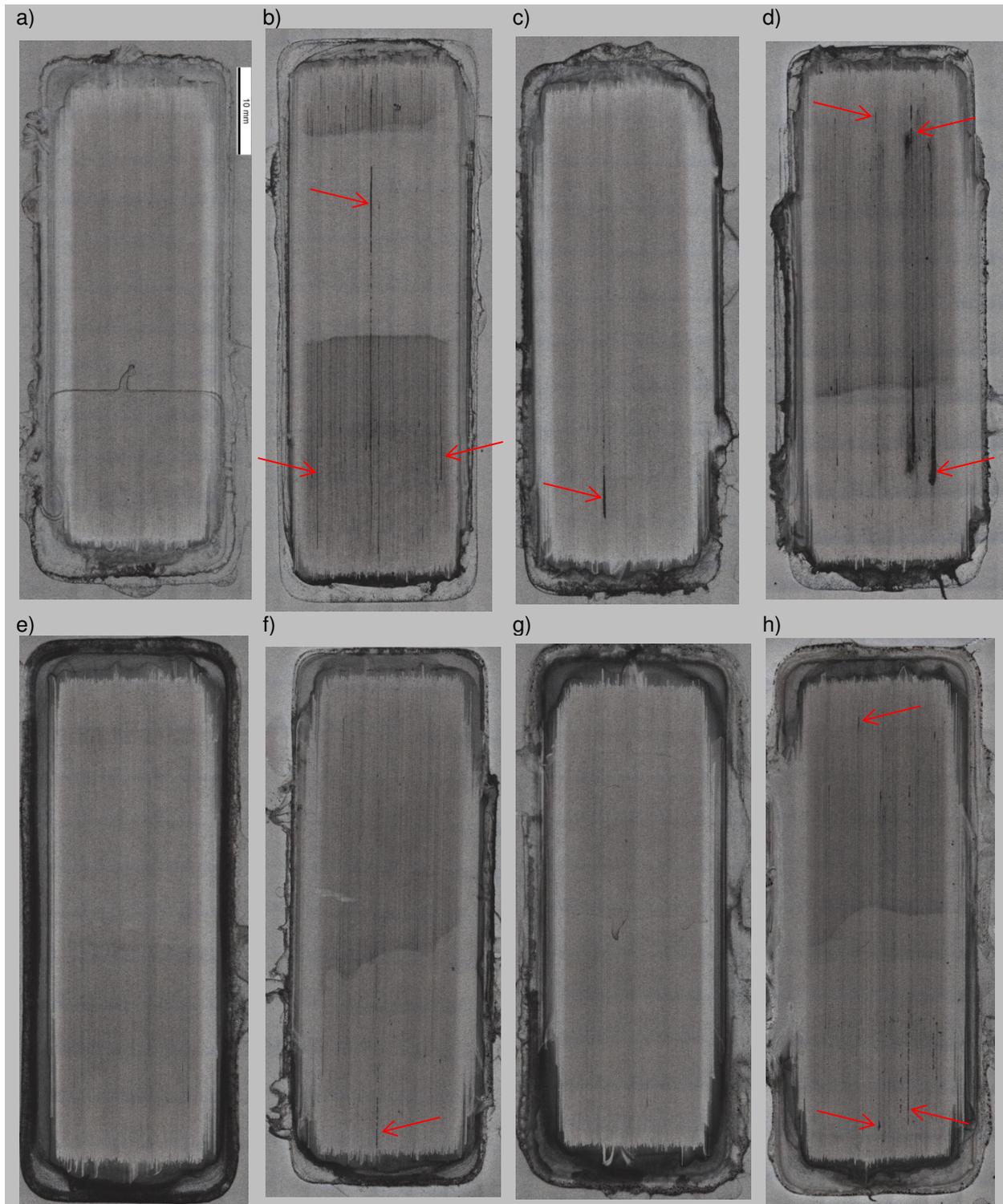


Abbildung 23: KTL-Bleche nach dem MEK-Test. Sichtbare Reibspuren sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet. a) Standard-Einbrand nach 250 Doppelhüben; b) Einbrand im geschlossenen Behältnis nach 250 Doppelhüben; c) Standard-Einbrand nach 500 Doppelhüben; d) Einbrand im geschlossenen Behältnis nach 500 Doppelhüben; e) Standard-Einbrand nach 1000 Doppelhüben; f) Einbrand im geschlossenen Behältnis nach 1000 Doppelhüben; g) Standard-Einbrand nach 3000 Doppelhüben; h) Einbrand im geschlossenen Behältnis nach 3000 Doppelhüben.

3.2.1.3 Mittels dynamisch-mechanischer Analyse ermittelte Glasumwandlungstemperaturen (T_g)

Als Maß für den Vernetzungsgrad einer Lackierung kann prinzipiell deren Glasumwandlungstemperatur T_g herangezogen werden. Für die verschiedenen KTL-Labor-Einbrände wurde mittels dynamisch-mechanischer Analyse mit Messmodus „Parallele Platte“ (Kompression) die Glasumwandlungstemperatur als Temperatur des Verlustmodul-Maximums bestimmt.

Der Einbrand im geschlossenen Behältnis liegt mit einer Glasumwandlungstemperatur von 100 °C zwischen dem Einbrand unter Standardbedingungen mit 117 °C und dem Unterbrand mit 95 °C. Ein direkter Rückschluss auf die Vernetzungsdichte ist allerdings nicht möglich, da in der KTL-Schicht noch plastifizierend wirkende Komponenten, z. B. hochsiedende Lösungsmittel, vorhanden sind (vgl. Emissionsmessungen, S. 63 f.) und deren chemische Zusammensetzung und Mengenanteile bei den verschiedenen Einbränden variieren (vgl. Kapitel 3.2.3).

Um die weichmachenden Bestandteile aus der Lackschicht zu entfernen, wurde aus den drei gemessenen lackierten Prüfblechen jeweils eine weitere Probe ausgestanzt und für einen Zeitraum von sechs Wochen bei 40 °C im Vakuum gelagert. Anschließend wurde die Glasumwandlungstemperatur erneut bestimmt. Diese lag beim KTL-Einbrand unter Standardbedingungen unverändert bei 117 °C. Die Glasumwandlungstemperaturen des Einbrands im geschlossenen Behältnis und des KTL-Unterbrands stiegen um 4 K bzw. 13 K (s. Tabelle 6). Die T_g -Werte liegen mit 104 °C bzw. 108 °C signifikant niedriger als die Glasumwandlungstemperatur des unter Standardbedingungen getrockneten KTL-Blechs. Dies spricht für einen geringeren Vernetzungsgrad der Lackschicht sowohl beim unterbrannten Lack als auch beim KTL, der in einem geschlossenen Behältnis getrocknet worden war. Die gemessenen Werte sollten jedoch nur als Indizien gewertet werden, da trotz der ausgiebigen Vakuumlagerung die vollständige Entfernung der plastifizierend wirkenden Lackbestandteile nicht garantiert ist.

	KTL-Standard-Einbrand	KTL-Einbrand im geschl. Behältnis	KTL-Unterbrand
T_g unmittelbar nach Labor-Einbrand	117 °C	100 °C	95 °C
T_g nach sechswöchiger Lagerung im Vakuumtrockenschrank (40 °C)	117 °C	104 °C	108 °C

Tabelle 6: Mittels dynamisch-mechanischer Analyse ermittelte Glasumwandlungstemperaturen der KTL-Labor-Einbrände.

Um die in der KTL-Schicht vermuteten schwerflüchtigen Komponenten, welche die Glasumwandlungstemperatur der Lackschicht herabzusetzen vermögen, wie beispielsweise hochsiedende Lösungsmittel, identifizieren und quantifizieren zu können, wurden an den unterschiedlichen KTL-Einbränden Emissionsmessungen durchgeführt (Kapitel 3.2.3).

3.2.1.4 Extraktionsversuche

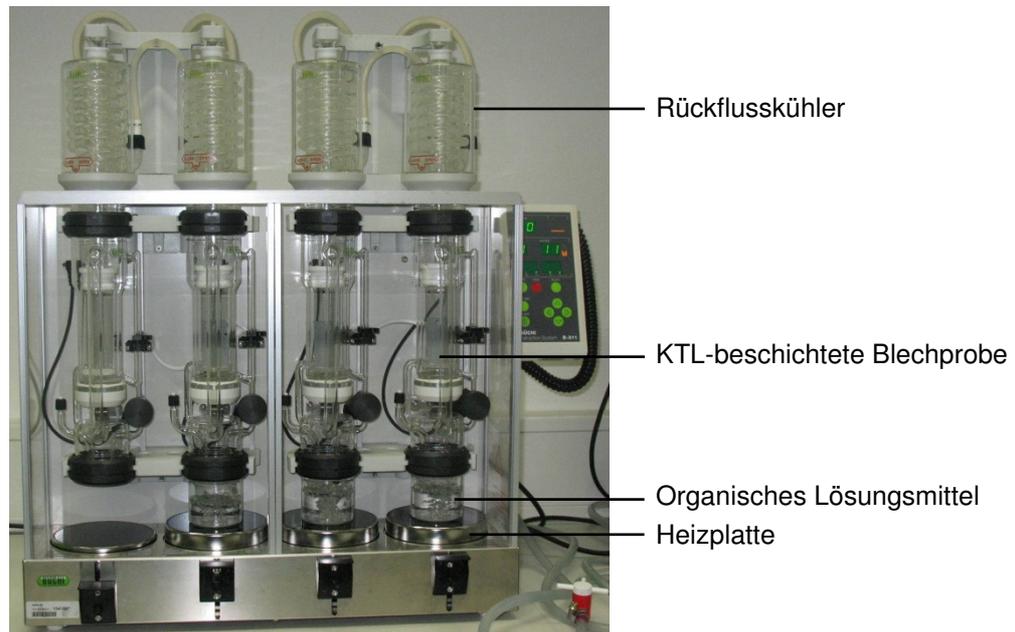


Abbildung 24: Apparatur zur Twisselmann-Extraktion. Die Blechproben besitzen die Abmessungen $30 \times 80 \text{ mm}^2$. Die eingebrannte KTL-Beschichtung hat eine Masse von 100 mg bis 150 mg.

Die drei KTL-Labor-Einbrände wurden in einer Twisselmann-Extraktion, d. h. unter kontinuierlichem Zurücktropfen der kondensierten Flüssigkeit, für die Dauer von jeweils vier Stunden mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität extrahiert (Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Aceton, Acetonitril, s. Abbildung 24). Indem die gereinigten, feuerverzinkten Stahlbleche vor der KTL-Beschichtung, nach dem KTL-Einbrand sowie nach der Extraktion gewogen wurden, wurden die extrahierbaren Bestandteile bezogen auf die Lackmasse (KTL-Festkörper) bestimmt. Abbildung 25 fasst die Ergebnisse zusammen.

Verglichen mit dem Einbrand unter Standardbedingungen konnte bei den Extraktionen mit Dichlormethan, Aceton und Acetonitril aus dem Einbrand im geschlossenen Behältnis der doppelte bis dreifache Massenanteil und beim Unterbrand sogar der vier- bis fünffache Massenanteil aus der KTL-Beschichtung extrahiert werden. Bei den THF-Extraktionen waren die Unterschiede in den extrahierbaren Anteilen noch deutlicher: Während beim unter Standardbedingungen eingebrannten KTL kein merklicher Masseverlust durch die Lösungsmittel-extraktion auftrat, konnten beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis knapp 5 Gewichtsprozent und beim KTL-Unterbrand sogar mehr als 14 Gewichtsprozent extrahiert werden.

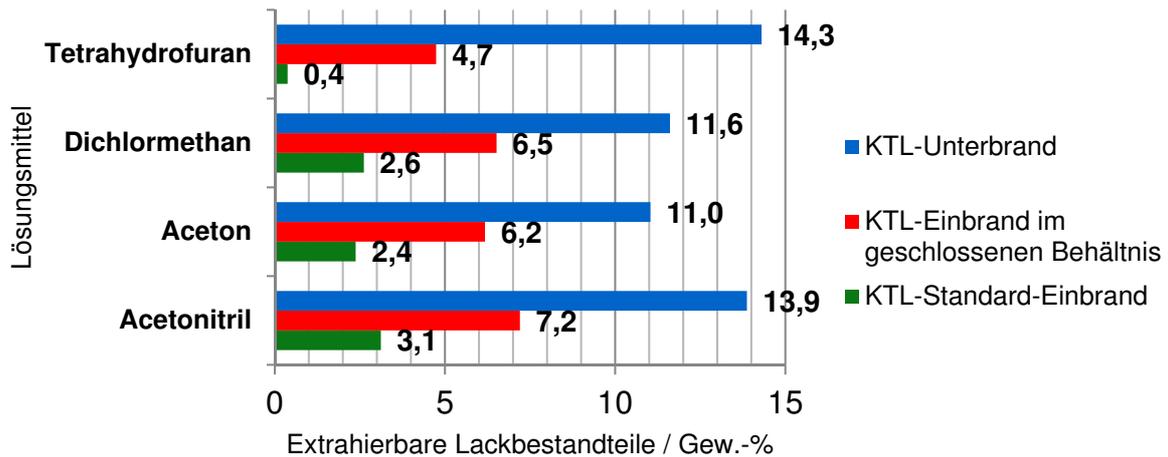


Abbildung 25: Ergebnisse der Twisselmann-Extraktionen der verschiedenen KTL-Labor-Einbrände (Dauer der Extraktion: vier Stunden).

Vergleicht man die Ergebnisse der drei Labor-Varianten, konnten mit allen vier Lösungsmitteln beim Unterbrand die größten Massenanteile aus der Lackschicht extrahiert werden. Dies ist plausibel, da beim KTL-Unterbrand im Vergleich zu den anderen Labor-Einbränden erstens nur ein deutlich niedrigeres Objekttemperaturmaximum erreicht wurde und zweitens die Einbrenndauer verkürzt war. In der Lackschicht sollte daher zum einen ein erhöhter Anteil an hochsiedenden Lösungsmitteln (1-Butoxy-2-propanol, Phenoxypropanol, 2-Butoxyethanol, vgl. S. 63 ff.) zurückgeblieben und zum anderen ein größerer Anteil an niedermolekularen Bestandteilen unvernetzten Lackmaterials vorhanden sein.

Im Vergleich zum Einbrand unter Standardbedingungen konnte beim Einbrand im geschlossenen Behältnis mit allen vier Lösungsmitteln ein mehr als doppelt so hoher Massenanteil aus der Lackschicht extrahiert werden. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis kann sich in der Trockner-Atmosphäre für die flüchtigen Lackbestandteile das jeweilige Verteilungsgleichgewicht zwischen Lackmatrix und Gasphase einstellen. Somit kann im Vergleich zum Standard-Einbrand mit Luftzirkulation und Luftwechsel, bei der die Moleküle in der Gasphase stetig wegtransportiert werden, ein größerer Anteil an Hochsiedern in der Lackschicht verbleiben. Diese zurückgebliebenen Substanzen werden nun bei der Twisselmann-Extraktion vom heißen Lösungsmittel mit fortschreitender Extraktionsdauer in zunehmender Menge herausgeschleppt. Zudem deuten beim Einbrand im geschlossenen Behältnis die MEK-Lösungsmittelbeständigkeit sowie die gemessenen Glasumwandlungstemperaturen auf eine geringere Vernetzungsdichte der KTL-Schicht hin. Demnach ist hier auch ein größerer Anteil an nicht kovalent eingebundenen, niedermolekularen Lackkomponenten, welche dann nachträglich mit Lösungsmittel extrahiert werden können, als beim Standard-KTL zu erwarten.

3.2.2 Gravimetrische Analysen

3.2.2.1 Masseverlust des abgeschiedenen Lackfilms während des KTL-Einbrennprozesses

Bei den KTL-Blechen, die im geschlossenen Behältnis sowie unter Unterbrand-Bedingungen mit verkürzter Einbrenndauer und bei niedrigerer Temperatur getrocknet worden waren, konnten mit organischen Lösungsmitteln größere Massenanteile aus der Lackschicht extrahiert werden als beim Standard-Einbrand. Als Erklärung wurde angeführt, dass bei den beiden erstgenannten Labor-Varianten während des Einbrennprozesses größere Mengen flüchtiger Verbindungen (z. B. Lösungsmittel) in der Lackschicht verblieben waren und dann erst nachfolgend extrahiert wurden. Verglichen mit den beiden anderen Einbränden sollte demzufolge unter den Standardbedingungen eine größere Menge flüchtiger Substanzen bereits während des Einbrennvorgangs aus der Lackschicht emittiert worden sein. Um dies experimentell zu überprüfen, wurde für alle drei Labor-Varianten der Masseverlust während des Einbrennvorgangs ermittelt.

Für die gravimetrischen Analysen wurden gereinigte, feuerverzinkte Stahlbleche der Abmessungen 100 mm × 200 mm × 0,8 mm mit einer Eigenmasse von ca. 108 g vor und nach der KTL-Nassbeschichtung in der Serienfertigung sowie nach dem Einbrand im Labor gewogen. Nach der elektrischen Lackabscheidung wurde bis zur Auswaage noch eine halbe Stunde gewartet, so dass die leichter flüchtigen Lösungsmittel inklusive der Hauptmenge Wasser die koagulierte Lackschicht bereits verlassen hatten. Der auf dem Blech abgeschiedene Lackfilm wog ca. 1,4 g.

Der Masseverlust durch die Trocknung im Umluftofen bezogen auf den 30 Minuten bei Raumtemperatur abgelüfteten Lack betrug beim Standard-KTL-Einbrand 17 Gewichtsprozent. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis sowie beim Unterbrand verließ hingegen nur ein Anteil von 13 Gewichtsprozent die KTL-Beschichtung während des Einbrennprozesses (Tabelle 7).

Die oben dargelegte Hypothese wurde bestätigt: Während des KTL-Einbrands unter Standardbedingungen ist der Masseverlust am größten. Daher ist der Massenanteil, der nachfolgend mit organischen Lösungsmitteln aus der Lackschicht extrahiert werden kann, hier am geringsten (Kapitel 3.2.1.4). Beim im geschlossenen Behältnis eingebrannten und beim unterbrannten KTL ist der Masseverlust während des Einbrennprozesses geringer, so dass im Anschluss ein größerer Prozentanteil mit Lösungsmittel extrahiert werden kann.

	KTL-Standard-Einbrand	KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis	KTL-Unterbrand
Masseverlust der zuvor 30 Min. bei Raumtemperatur abgelüfteten KTL-Beschichtung durch den Einbrennvorgang	17 Gew.-%	13 Gew.-%	13 Gew.-%

Tabelle 7: Masseverlust der abgeschiedenen KTL-Beschichtung durch den KTL-Einbrennprozess.

3.2.2.2 Masseverlust der eingebrannten KTL-Schicht während des Decklack-Einbrennprozesses

Im integrierten Prozess folgt auf den KTL-Einbrand nur ein Trocknungsschritt für die nachfolgend applizierten Decklackschichten *Base Coat 1* und *Base Coat 2* sowie den Klarlack (vgl. Einleitung, S. 8). Um zu ermitteln, in welchem Ausmaß bei diesem Trocknungsschritt nochmals Substanzen aus der KTL-Schicht freigesetzt werden, wurden an den drei Labor-Einbrennvarianten sowie an einem im Serien-Trockner eingebrannten KTL-Blech thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt.

Das für die TGA-Messungen verwendete Temperaturprogramm stellt die Decklack-Trocknerkurve des Serienfertigungsprozesses nach (Abbildung 26): Beim integrierten Lackierverfahren erfolgt zunächst eine Zwischentrocknung der applizierten *Base Coats* bei 64 °C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Klarlack aufgetragen und dann bei ca. 140 °C eingebrannt. Die TGA-Messung erfolgte jeweils mit einem Gasfluss von 20 ml Sauerstoff und 55 ml Stickstoff pro Minute, um die atmosphärischen Bedingungen des Serien-Trockners nachzuahmen. Für die Messung wurde jeweils ca. 10 – 12 mg Lackmaterial vom Blech geschabt und in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen.

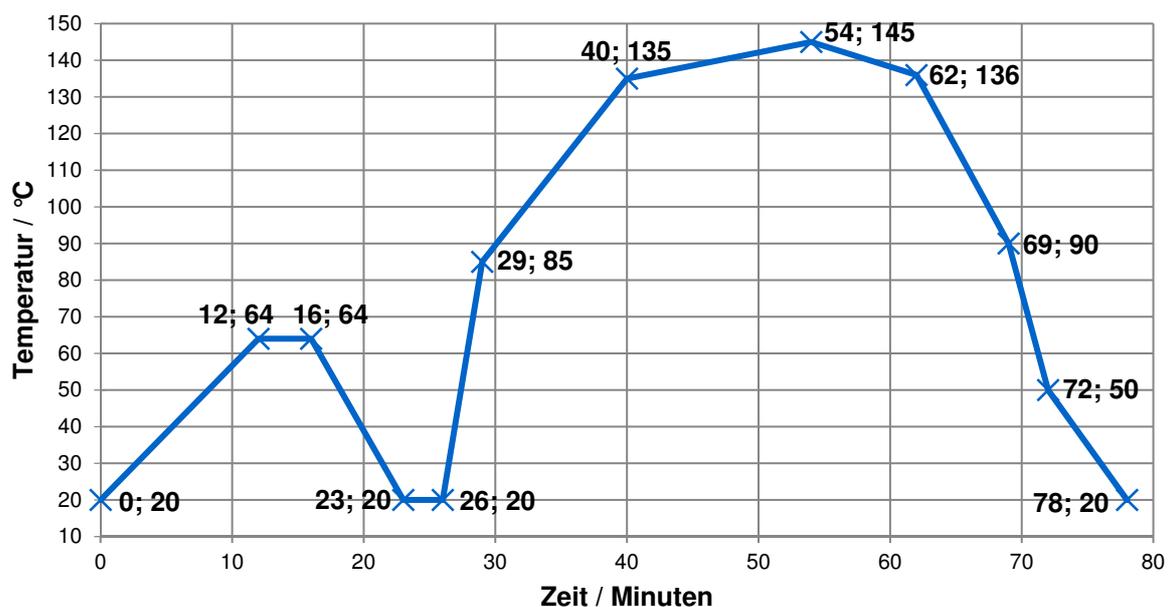


Abbildung 26: Temperaturkurve der thermogravimetrischen Analysen.

Die TGA-Messergebnisse für die drei Labor-Einbrände sowie ein in der Automobilgroßserie getrocknetes KTL-Blech fasst Tabelle 8 zusammen.

	Masseverlust
KTL-Standard-Einbrand	0,5 %
KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis	2,3 %
KTL-Unterbrand	1,8 %
KTL-Einbrand im Serien-Trockner	0,5 %

Tabelle 8: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen: Masseverlust der eingebrannten KTL-Schicht durch den nachfolgenden Einbrennprozess der Decklackschichten.

Durch den simulierten Decklack-Einbrand tritt beim Unterbrand (1,8 %) und beim Einbrand im geschlossenen Behältnis (2,3 %) ein deutlich größerer Masseverlust auf als bei den KTL-Blechen, die im Labor unter Standardbedingungen und im Serien-Trockner eingebrannt worden sind (0,5 %).

Beim Vergleich der TGA-Kurvenverläufe des Einbrands im geschlossenen Behältnis und des Unterbrands fällt auf, dass sich die Kurven in ihrer Steigung unterscheiden und dass der merkliche Masseverlust bei verschiedenen Temperaturen einsetzt. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis beginnt die deutliche Masseabnahme bereits bei 87 °C, beim Unterbrand erst bei 135 °C. Die unterschiedliche Steigung der Kurven deutet auf eine variierende Zusammensetzung der flüchtigen Anteile hin.

Um deren chemische Spezies sowie die Mengenanteile der einzelnen Verbindungen aufzuklären, wurden Emissionsmessungen mit einer temperierbaren Prüfkammer, einer Probenahme-Pumpe, Adsorptionsröhrchen und anschließender GC-FID/MS-Analyse mit Thermodesorption-Probeaufgabesystem durchgeführt (Kapitel 3.2.3).

Wie sich zeigte (vgl. Tabelle 12: S. 67), setzen sich die Emissionen des KTL-Standard-Labor-Einbrands und des Serien-Einbrands hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten des KTL-Vernetzungskatalysators zusammen. Beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis sowie beim Unterbrand dominieren hingegen in der Lackschicht zurückgebliebene hochsiedende Lösungsmittel sowie nachfolgend freigesetzte Verkappungsalkohole der blockierten Polyisocyanate, die bei höherer Temperatur (Maximaltemperatur in der TGA: 145 °C) die KTL-Beschichtung schließlich verlassen können. Dass diese Komponenten während des KTL-Einbrands in der Lackschicht verblieben sind, erklärt sich beim Unterbrand durch die geringere Objekttemperatur sowie die kürzere Einbrenndauer und beim Einbrand im geschlossenen Behältnis durch die Einstellung von Verteilungsgleichgewichten während des Trocknens (vgl. S. 65).

3.2.3 Emissionsmessungen und gaschromatographische Analysen mit Thermodesorption-Probeaufgabesystem

Die thermogravimetrischen Analysen zeigten bezüglich der unter den Decklack-Einbrennbedingungen in Summe freigesetzten Emissionen für die drei KTL-Einbrennvarianten deutliche Unterschiede (Tabelle 8).

Nun musste eine geeignete Untersuchungsmethode gewählt werden, um die aus der KTL-Schicht emittierten Einzelverbindungen identifizieren sowie deren Mengenanteile quantifizieren zu können. Hierfür wurden die KTL-Bleche dauerhaft bei der Plateau-temperatur des Decklack-Einbrands gelagert. Die unter diesen Bedingungen emittierten Substanzen wurden zunächst auf Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen gesammelt und schließlich an einem Gaschromatographen mit Thermodesorption-Probeaufgabesystem bei 250 °C ausgetrieben, chromatographisch aufgetrennt und sowohl mit einem massenselektiven Detektor als auch mit einem Flammenionisationsdetektor erfasst. Die analytischen Details werden nachfolgend beschrieben.

Ein eingebranntes KTL-Prüfblech der Abmessungen $5,5 \times 5,5 \text{ cm}^2$ (bzw. $10 \times 10 \text{ cm}^2$) wurde in einer Emissionsprüfkammer bei ca. 135 – 140 °C Umgebungstemperatur gelagert (vgl. Abbildung 27), um die unter den Decklack-Einbrennbedingungen flüchtigen Komponenten aus der Lackschicht auszutreiben. Das Volumen der Kammer betrug 10 l. Die Heizelemente befanden sich im Kammerdeckel und –boden und wurden jeweils auf 155 °C temperiert. Die Kammer wurde mit einer Flussrate von 75 Nml min^{-1} mit katalytisch gereinigter Druckluft gespült, wobei ein fünfarmiger Rechen für einen gleichmäßigen Luftstrom in der Kammer sorgte. Am Ausgang der Emissionsprüfkammer teilte sich der Luftstrom in drei Fraktionen auf.

1. Ein Ausgangsrohr diente als „Abgasleitung“, welche einen Rückstau der Kammerluft verhindert, der wiederum zu einem Überdruck in der Prüfkammer führen würde.
2. Über ein beheiztes Überleitungsrohr wurde ein Teil der Luft (Flussrate 15 Nml min^{-1}) in einen Flammenionisationsdetektor (FID) geleitet. Über diesen erfolgte die Online-Überwachung des Gesamtkohlenwasserstoffgehalts während der Wärmelagerung des Blechs.
3. Außerdem gab es die Möglichkeit, ein Adsorptionsröhrchen bzw. eine DNPH-Kartusche an den Kammerausgang anzuschließen und mit Hilfe einer Pumpe eine Luftprobe mit einem definierten Volumen zu sammeln. Die Flussrate der Probenahme betrug 40 Nml min^{-1} . Der Zeitpunkt der Probenahme richtete sich nach dem FID-Signal für den Gesamtkohlenwasserstoffgehalt. Mit den Probenahmen wurde gestartet, nachdem das FID-Signal den jeweils maximalen ppm-Wert überschritten und zu sinken begonnen hatte.

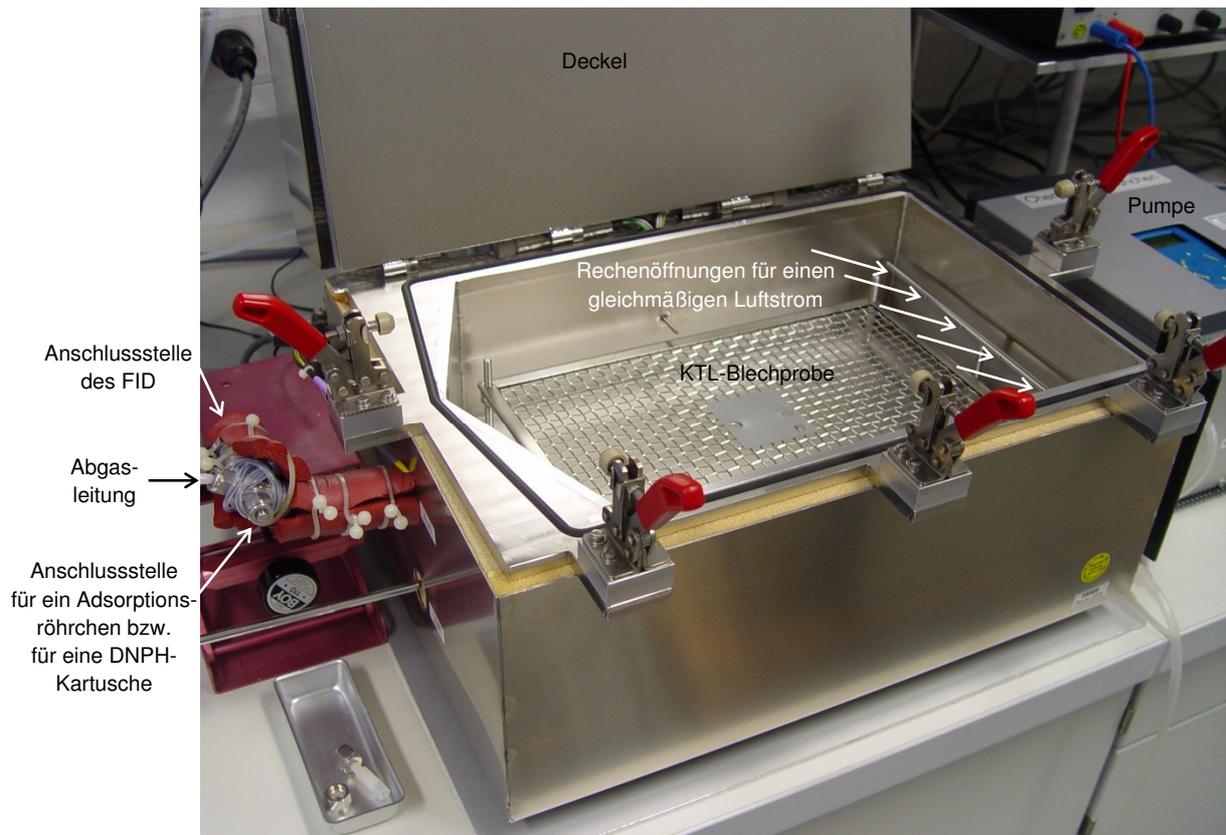


Abbildung 27: Geöffnete Emissionsprüfkammer (Volumen: 10 l) mit einer KTL-Blechprobe (Abmessungen: 5,5 cm × 5,5 cm).

Wie unter Punkt 2 beschrieben, wurde ein konstanter Teilstrom der Kammerluft in einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme verbrannt. Über diesen Flammenionisationsdetektor wurden die in der Kammerluft enthaltenen ionisierbaren Kohlenwasserstoffverbindungen in Summe quantitativ erfasst (ppm-Wert des Gesamtkohlenwasserstoffgehalts). Abbildung 28 zeigt den zeitlichen Verlauf der FID-Signalintensität für die unterschiedlichen Labor-Einbrände sowie für ein im Serienprozess getrocknetes KTL-Blech.

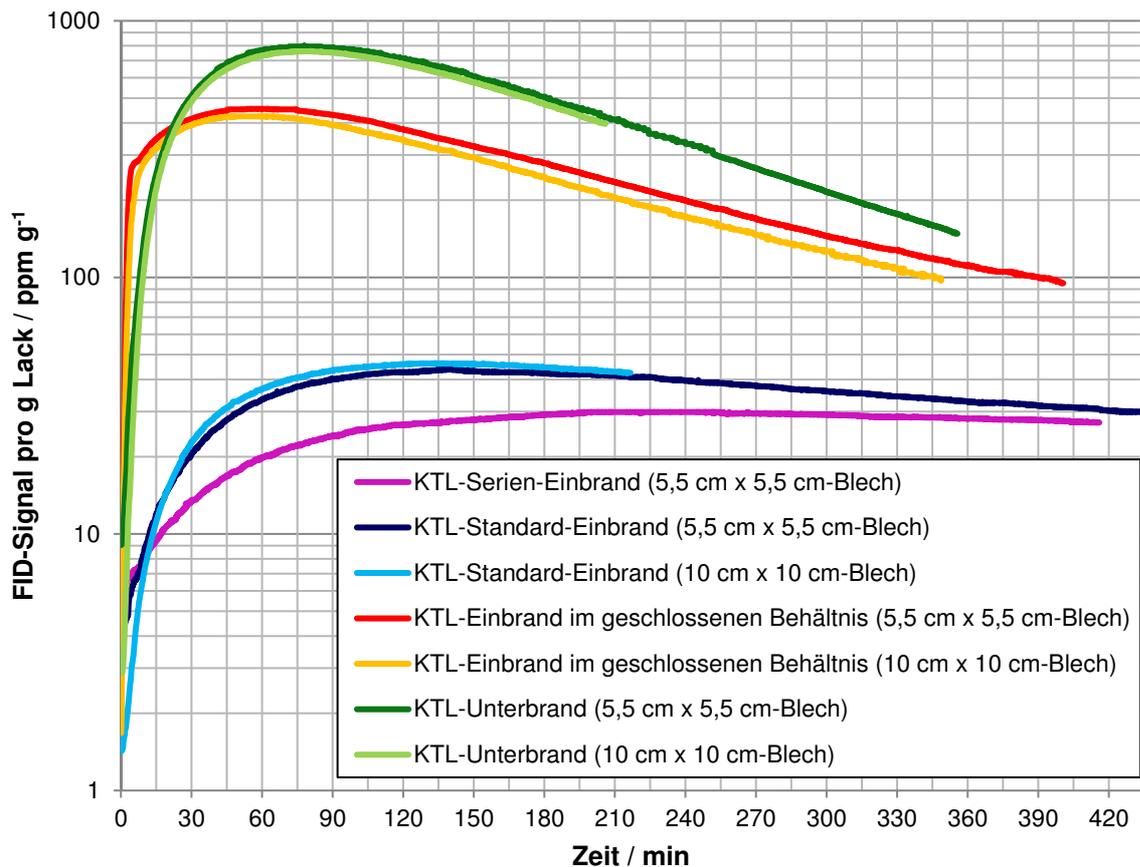


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf des FID-Signals (Summenwert aller Verbindungen mit oxidierbarem Kohlenstoff) der KTL-Einbrennvarianten nach Einschleusung in die auf ca. 140 °C temperierte Emissionsprüfkammer (t_0), die mit der Flussrate 75 Nml min^{-1} mit katalytisch gereinigter Druckluft gespült wurde. Der Luftstrom zum FID-Detektor hatte die Flussrate 15 Nml min^{-1} .

KTL-Blechprobe	Maximalwert des FID-Signals pro Gramm KTL	Zeitpunkt des maximalen FID-Signals nach Blech-Einschleusung in die Prüfkammer (t_0)
KTL-Standard-Einbrand (10 cm x 10 cm)	46,3 ppm g^{-1}	134 Min.
KTL-Standard-Einbrand (5,5 cm x 5,5 cm)	43,9 ppm g^{-1}	139 Min.
KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis (10 cm x 10 cm)	425,9 ppm g^{-1}	59 Min.
KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis (5,5 cm x 5,5 cm)	454,1 ppm g^{-1}	58 Min.
KTL-Unterbrand (10 cm x 10 cm)	762,2 ppm g^{-1}	81 Min.
KTL-Unterbrand (5,5 cm x 5,5 cm)	800,0 ppm g^{-1}	78 Min.
KTL-Serien-Einbrand (5,5 cm x 5,5 cm)	29,9 ppm g^{-1}	208 Min.

Tabelle 9: FID-Signal-Maxima der untersuchten lackierten Blechproben.

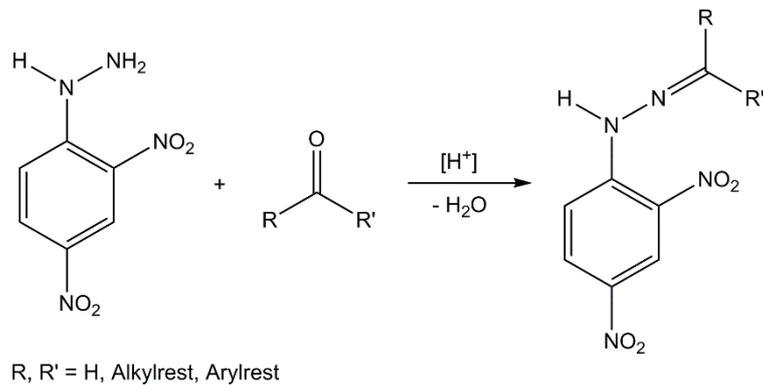
Es fällt auf, dass sich die KTL-Prüfbleche sowohl in Bezug auf den erzielten Maximalwert der Gesamtemissionskonzentration als auch hinsichtlich der Zeitdauer, bis dieser erreicht wurde, unterscheiden (Tabelle 9). Die Gesamtemissionen nehmen in der Reihenfolge Unterbrand – Einbrand im geschlossenen Behältnis – Einbrand unter Standardbedingungen – Serien-Einbrand deutlich ab. Die Gesamtemissionskonzentration pro Gramm Lack ist beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis etwa zehnfach höher als beim Standard-KTL. Der KTL-Unterbrand weist einen fast zweifach höheren Gesamtkohlenwasserstoffgehalt als der Einbrand im geschlossenen Behältnis auf. Das im Serien-Trockner eingebrannte KTL-Blech zeigt einen signifikant geringeren FID-Signal-Maximalwert als der Standard-Labor-Einbrand. Dies ist plausibel, da das Prüfblech beim KTL-Einbrand im Serien-Trockner eine um ca. 10 – 20 K höhere Objekttemperatur als Spitzenwert erreicht verglichen mit dem Einbrand im Labor-Trockenschrank unter Standardbedingungen (vgl. Abbildung 12: S. 35 und Abbildung 15: S. 37). Somit kann in der Serienproduktion eine größere Menge der im Lack enthaltenen flüchtigen organischen Substanzen das Lacksystem bereits beim Ersteinbrand verlassen.

Es überrascht nicht, dass bei der längerfristigen Lagerung bei 140 °C der KTL-Unterbrand die größte Menge organischer Verbindungen emittiert. Erwartungsgemäß sollten hier nachträglich sowohl hochsiedende Lösungsmittel, die beim KTL-Einbrand in der Lackschicht verblieben waren, als auch Reaktionsprodukte von nachreagierenden Polymer- und Vernetzerkomponenten mobilisiert werden.

Hingegen zeigte bei den thermogravimetrischen Analysen interessanterweise der Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis den größten Masseverlust (vgl. Tabelle 8: S. 57). Es gilt, die unterschiedlichen Rahmenbedingungen beider Versuchsserien zu berücksichtigen: Bei der Kammer-Emissionsprüfung wurden die Bleche dauerhaft bei der maximalen Decklack-Einbrenntemperatur (140 °C) gelagert. Bei der TGA war das KTL-Material für eine viel kürzere Zeitspanne einer solch hohen Temperatur ausgesetzt, da hier sowohl die Aufheizrate als auch die Verweildauer einer Automobilkarosse im Decklack-Serien-Trockner genau nachgestellt wurden.

Zur Identifizierung der in der Kammerluft jeweils vorhandenen organischen Komponenten wurde ein definiertes Luftvolumen (125 Nml bzw. 500 Nml) über ein Adsorptionsröhrchen geleitet. Als Adsorbens dienten Carbon Black (Sieb-Ruß der Maschenweite 20 – 40 mesh) und Kohlenstoff-Molekularsieb (Maschenweite 60 – 80 mesh). Anschließend wurden die Proberöhrchen mittels eines Thermodesorbers (TD) bei 250 °C thermisch extrahiert, die Emissionen gaschromatographisch (GC) aufgetrennt und massenspektrometrisch (MS) identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte über das detektierte FID-Signal durch Umrechnung in Toluol-Äquivalente (messtägliche Kalibration mit einem Toluol-Standard der Konzentration 200 ng µl⁻¹ in Methanol). Tabelle 10 und Abbildung 29 fassen die gefundenen Hauptkomponenten sowie deren Konzentrationen in der Kammerluft zusammen.

Die in der Prüfkammerluft vorhandenen Aldehyde und Ketone wurden nach dem DNPH-Verfahren (Kartuschen-Methode)⁸⁹ analysiert. Grundlage des Verfahrens ist die Reaktion von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Carbonylverbindungen zu den entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazonen, die im sauren Medium quantitativ abläuft (Schema 12). Die entstandenen 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden anschließend mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und UV-Detektion identifiziert und quantifiziert.



Schema 12: Reaktion von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Carbonylverbindungen zum analytischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen.

Bei der Probenahme wurden 10 NI Kammerluft durch eine Kartusche mit einem DNPH-beschichteten, angesäuerten Trägermaterial geleitet, so dass in der Luft vorhandene Carbonylverbindungen adsorbiert wurden. Zur analytischen Messung wurde die DNPH-Kartusche mit 5 ml Acetonitril tropfenweise eluiert. Die erhaltene Lösung wurde ohne weitere Behandlung ins HPLC-Gerät eingespritzt. Die chromatographische Auftrennung erfolgte an einer Reversed-Phase-Säule und die UV-Detektion bei der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm. Die Identifizierung der Carbonylverbindungen erfolgte über einen Retentionszeit- sowie UV-Spektrenvergleich und ihre Quantifizierung durch Kalibration mit einem externen Standard. Tabelle 11 und Abbildung 29 geben einen Überblick über die gefundenen Aldehyde sowie deren Konzentrationen.

	KTL-Einbrand unter Standard- bedingungen	KTL-Einbrand im geschlos- senen Behältnis	KTL- Unterbrand	KTL- Serien-Einbrand
Masse KTL in der Kammer	156,0 mg	164,3 mg	160,0 mg	153,0 mg
Probekvolumen	0,5 NI	0,125 NI	0,125 NI	0,5 NI
Gefundene Konzentration an	$\frac{\mu\text{g [Toluol-Äquiv.]}}{\text{m}^3 \text{ g [Lack]}}$			
Essigsäure	174	564	613	99
1-Butoxy-2- propanol	0	517	0	0
Phenoxy- propanol	0	60689	0	0
2-Butoxyethanol	3626	77662	440499	139
2-(2-Butoxy- ethoxy)ethanol	3686	125533	445924	389
1,2-Propandiol	0	4028	30168	0
1,2-Propandiol- carbonat	0	504	781	0
2-Ethyl-1- hexanol	18075	57820	159662	182
2-Ethyl-2-(hy- droxymethyl)- 1,3-propandiol	996*	5305*	6350*	n. b.
Polyethylen- glycol- Verbindung	0	11807	0	0
2,4,7,9-Tetra- methyl-5-decin- 4,7-diol	0	5094	0	0
<i>n</i> -Octan	15026	10231	9565	17089
1-Octen	560	582*	459	730
2-Octen-4-on	325	576	1017	98
1-Octanol	5321	3906	3920	8503
<i>n</i> -Octansäure	214	147	235	102

Tabelle 10: KTL-Emissionsmessungen: Ergebnisse der TD-GC-FID/MS-Analysen der Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen.

Die Konzentration wurde jeweils anhand der FID-Signalfäche als Toluol-Äquivalent bezogen auf das Volumen der Luftprobe und die in die Kammer eingeschleuste Lackmasse berechnet.

* Die mit einem Stern gekennzeichneten Messwerte wurden 15 Monate zuvor an Blechen der Abmessungen 10 cm × 10 cm bestimmt. Ein in Serie getrocknetes KTL-Blech wurde hierbei nicht untersucht („n. b.“ = nicht bestimmt).

	KTL-Einbrand unter Standardbedingungen	KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis	KTL-Unterbrand	KTL-Serien-Einbrand
Masse KTL in der Kammer	156,0 mg	164,3 mg	160,0 mg	153,0 mg
Probenvolumen	10 NI	10 NI	10 NI	10 NI
Gefundene Konzentration an	$\frac{\mu\text{g [Aldehyd]}}{\text{m}^3 \text{ g [Lack]}}$			
Formaldehyd	2372	3055	3319	1346
Acetaldehyd	7603	8746	13925	6948
Propanal	410	627	800	366
2-Propenal	109	134	231	65
<i>n</i> -Butanal	545	803	1056	562
Butenal	51	61	138	72
Benzaldehyd	295	256	306	281
<i>n</i> -Hexanal	160	158	194	72
<i>n</i> -Heptanal	96	61	69	46
<i>n</i> -Octanal	442	773	644	320

Tabelle 11: KTL-Emissionsmessungen: Ergebnisse der Aldehyd-Quantifizierung mittels HPLC-UV nach dem DNPH-Verfahren.

Die identifizierten KTL-Emissionsbestandteile lassen sich folgenden **Verbindungsgruppen** zuordnen:

1. **Lösungsmittel**, die im flüssigen KTL-Badmateriale enthalten sind: 1-Butoxy-2-propanol; Phenoxypropanol; 2-Butoxyethanol. Essigsäure dient zur pH-Wert-Einstellung und Protonierung der KTL-Polymermatrix.
2. **Verkappungsalkohole**, die zur Blockierung der Polyisocyanatkomponenten im KTL-Bindemittel verwendet wurden: 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol; 1,2-Propandiol; 1,2-Propan-diolcarbonat; 2-Ethyl-1-hexanol; 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol.^{23, 24, 90}
3. **Additive**: 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (Entschäumer); Polyethylenglycol-Verbindung (Verlaufs- und Netzmittel).
4. Abspaltungsprodukte vom **Vernetzungskatalysator** (s. S. 68 ff.): *n*-Octan; 1-Octen; 1-Octanol; *n*-Octanal; *n*-Octansäure; 2-Octen-4-on.
5. **Aldehyde**: Formaldehyd; Acetaldehyd; Propanal; 2-Propenal; *n*-Butanal; Butenal; Benzaldehyd; *n*-Hexanal; *n*-Heptanal.

Einige Verbindungen sind nur in den Emissionen des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis vorhanden: Der Entschäumer 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (auch unter dem Namen „Surfynol 104“ bekannt), das Polyethylenglycol-Additiv sowie die Lösungsmittel 1-Butoxy-2-propanol und Phenoxypropanol. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis ohne Luftwechsel sind diese Verbindungen in der KTL-Schicht verblieben, während sie bei den drei anderen Trocknungsvarianten das Lacksystem bereits während des KTL-Einbrands verlassen konnten. Offensichtlich reichten die Trocknungstemperatur und –dauer selbst beim Unterbrand aus, um diese Komponenten vollständig aus der KTL-Schicht auszutreiben.

Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis können sich hingegen Verteilungsgleichgewichte zwischen Dampfraum und Lackmatrix einstellen und so die Additive und Lösungsmittel anteilig in der KTL-Schicht zurückbleiben. Außerdem können diese Verbindungen beim Abkühlvorgang nach der Entnahme der Metallbox aus dem Labor-Trockenschrank wieder auf der Lackoberfläche der Prüfbleche kondensieren.

Die höheren Emissionskonzentrationen beim Einbrand im geschlossenen Behältnis und beim Unterbrand zeigen, dass hier im Vergleich zur Serien- und Standard-Labor-Trocknung beim KTL-Ersteinbrand größere Mengen an Essigsäure und 2-Butoxyethanol in der Beschichtung zurückgeblieben sind.

Bezüglich der organischen Lösungsmittel des KTL-Bads überrascht es, dass 1-Butoxy-2-propanol und Phenoxypropanol in den Emissionen des Serien-, Standard- und Unterbrands nicht vorhanden waren, 2-Butoxyethanol jedoch in beträchtlichen Mengen gefunden wurde. Eine Erklärung hierfür wäre, dass 2-Butoxyethanol dem KTL-Bad nicht nur als Lösungsmittel zugesetzt, sondern auch als Verkappungsalkohol zur Blockierung der Polyisocyanat-Vernetzer verwendet wird. Dafür spricht, dass beim Serien-Einbrand, beim Standard-Labor-Einbrand und beim Unterbrand die Butylglycol-Konzentration jeweils nahezu mit der gemessenen Butyldiglycol-Konzentration übereinstimmt. Damit lässt sich 2-Butoxyethanol nicht eindeutig einer der fünf genannten Kategorien zuweisen. Im Hinblick auf die Emissionen während des Decklack-Einbrands ist der Verkappungsalkohol-Anteil vermutlich sogar von größerer Bedeutung als der möglicherweise in der Lackschicht verbliebene Lösungsmittel-Anteil.

Hinzu kommt, dass 2-Butoxyethanol – zumindest anteilig – unter den Prüfbedingungen aus 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol neu entstehen kann. Dafür sprechen folgende Indizien:

1. Nach länger andauernder Temperierung von reinem 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (Butyldiglycol) bei 140 °C konnten über GC-MS-Analysen u. a. 2-Butoxyethanol (Butylglycol) und 1,2-Dibutoxyethan (Dibutyldiglycol) als anteilig entstandene Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.
2. Die Abspaltungsreaktion Butylglycol aus Butyldiglycol erklärt auch die Freisetzung von Acetaldehyd, dessen Konzentration in der Prüfkammer in der Reihenfolge Standard-Einbrand – Einbrand im geschlossenen Behältnis – Unterbrand deutlich zunimmt.
3. Den gleichen Trend zeigen die Aldehyde *n*-Butanal und Butenal, welche ebenfalls durch Abspaltung aus Butylglycol oder Butyldiglycol entstanden sein können.

Die interessantesten Unterschiede zwischen den verschiedenen KTL-Einbränden sind in den nachfolgend emittierten Verkappungsalkohol-Konzentrationen zu beobachten. 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, 2-Ethyl-1-hexanol und 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propan-diol konnten bei allen KTL-Labor-Einbränden nachgewiesen werden. Die Konzentrationen nehmen in der Reihenfolge Unterbrand – Einbrand im geschlossenen Behältnis – Standard-Einbrand jeweils deutlich ab: Das Konzentrationsverhältnis beträgt 121 : 34 : 1 (Butyldiglycol) bzw. 9 : 3 : 1 (2-Ethyl-1-hexanol) bzw. 6 : 5 : 1 (2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propan-diol). Die Verkappungsmittel 1,2-Propandiol und 1,2-Propandiolcarbonat waren nur in den Emissionen des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis und – in sogar noch deutlich höheren Konzentrationen – beim KTL-Unterbrand vorhanden.

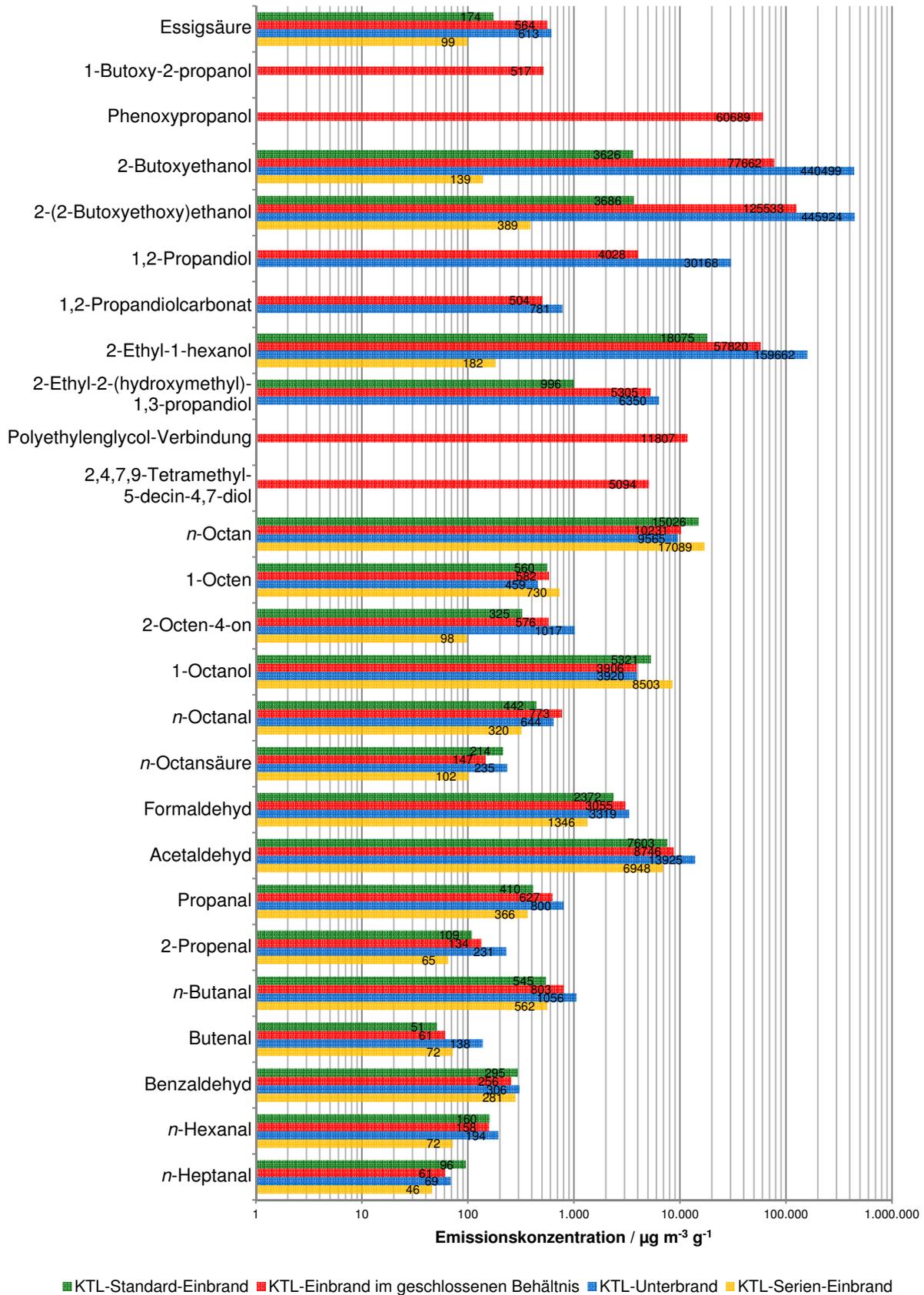


Abbildung 29: KTL-Emissionsmessungen: Graphische Auswertung der Ergebnisse der TD-GC-FID/MS-Analysen der Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen (Toluol-Äquivalente) sowie der Aldehyd-Quantifizierung mittels HPLC-UV nach dem DNPH-Verfahren (absolute Emissionskonzentrationen).

In den Emissionen des KTL-Blechs aus dem Serien-Trockner konnten von den Verkappungsalkoholen nur Butyldiglycol und 2-Ethyl-1-hexanol in vergleichsweise bemerkenswert geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Eine Erklärung dafür, dass die Emissionskonzentrationen hier einen ca. zehnfach bzw. hundertfach geringeren Wert als beim Einbrand unter Standard-Laborbedingungen einnehmen, ist im jeweils erreichten Objekttemperaturmaximum zu suchen. Die Blech-Objekttemperatur steigt im Serien-Trockner auf einen um ca. 10 – 20 K höheren Wert als im Labor-Trockenschrank unter Standard-Einbrennbedingungen (vgl. Abbildung 12: S. 35 und Abbildung 15: S. 37).

Zusammenfassend gilt festzuhalten, dass sich die Emissionen der KTL-Einbrennvarianten in ihrer relativen Zusammensetzung deutlich unterscheiden (Tabelle 12). Der KTL-Serien-Einbrand und der KTL-Standard-Labor-Einbrand setzen bei Wärmelagerung überwiegend Abspaltungsprodukte des KTL-Vernetzungskatalysators frei. Der KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis sowie der Unterbrand emittieren vor allem nachträglich abgespaltene Verkappungsalkohole und Restlösungsmittel.

	Lösungsmittel / %	Verkappungsalkohole / %	Additive / %	Vernetzungskatalysator / %	Aldehyde / %
KTL-Serien-Einbrand	1	2	0	71	26
KTL-Standard-Einbrand	6	38	0	36	20
KTL-Einbrand im geschl. Behältnis	37	51	4	4	4
KTL-Unterbrand	39	58	0	1	2

Tabelle 12: Relative Zusammensetzung der Emissionen der vier KTL-Einbrennvarianten (relative Anteile der fünf Verbindungsgruppen an der Gesamtemissionsmenge). Ein Teil der beim Serien-Einbrand, Standard-Einbrand und Unterbrand detektierten Menge an Butylglycol entsteht wahrscheinlich erst unter den Prüfbedingungen (Lagerung bei 140 °C) durch eine Abspaltungsreaktion aus Butyldiglycol (vgl. S. 65). Höchstwahrscheinlich wird Butylglycol auch als Verkappungsalkohol für die blockierten Polyisocyanate eingesetzt. Unter dieser Prämisse ändert sich die relative Zusammensetzung des KTL-Standard-Einbrands, so dass die Gesamtemissionen zu < 1 % aus Restlösungsmittel und zu 44 % aus Verkappungsalkoholen bestehen. Da weder 1-Butoxy-2-propanol noch Phenoxypropanol in den Emissionen des KTL-Unterbrands nachgewiesen werden konnten, ist auch hier davon auszugehen, dass es sich bei dem gefundenen 2-Butoxyethanol um freigesetzte Blockierungsmittel der Polyisocyanate handelt. Damit nehmen die Verkappungsalkohole an den Emissionen des KTL-Unterbrands einen Anteil von 97 % ein. Beim Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis setzt sich die gefundene Butylglycol-Menge demzufolge aus einem Anteil KTL-Restlösungsmittel, einem Anteil Verkappungsalkohol sowie einem Anteil, der aus Butyldiglycol neu gebildet wurde, zusammen. Unter dieser Annahme verschiebt sich auch beim Einbrand im geschlossenen Behältnis die relative Emissionszusammensetzung zugunsten eines höheren Anteils an Verkappungsalkoholen.

Auffällig ist die Fülle an Octylverbindungen (*n*-Octan, 1-Octen, 1-Octanol, *n*-Octanal, *n*-Octansäure, 2-Octen-4-on) in den Emissionen aller KTL-Einbrände. Als Ursprungs-
 verbindung für diese Komponenten wurde der Vernetzungskatalysator vermutet. Zur Katalyse der KTL-Vernetzungsreaktion werden häufig Alkylzinnverbindungen, beispielsweise Dioctylzinnoxid, eingesetzt.²⁴ Um diese Vermutung zu verifizieren, wurde zunächst der Zinn enthaltende Rohstoff des KTL-Badmaterials über ICP-Analysen ermittelt (Tabelle 13). Wie sich zeigte, befanden sich die Zinnverbindungen (~ 3 Gew.-% Sn) im Sediment der KTL-Pigmentpaste (nach 30 Min. Zentrifugation bei ca. 35.000 g, T = 20 °C).

	Proben- einwaage / mg	Festkörper- Anteil der Probe	Masse Sn in der Probe / mg	Massenanteil Sn am Festkörper / Gew.-%
KTL-Badmaterial	1329,0	0,220	1,75	0,60
KTL-Bindemittel- dispersion	1424,1	0,341	< 0,025	< 0,01
KTL-Pigmentpaste	1232,8	0,432	10,40	1,95
	Proben- einwaage / mg		Masse Sn in der Probe / mg	Massenanteil Sn an der Probe / Gew.-%
Zentrifugat der KTL-Pigmentpaste	1326,4		0,25	0,02
Ungetrocknetes Sediment der KTL- Pigmentpaste	1575,0		49,00	3,11

Tabelle 13: Durchgeführte ICP-Analysen zur Bestimmung des Zinn-Massenanteils an KTL-Proben.

Um im nächsten Schritt aufzuklären, welche organischen Reste am Zinnkatalysator vorhanden sind, wurde das Pigmentpasten-Sediment via Pyrolyse-GC-MS analysiert. Die Probe wurde 30 Sekunden bei einer Ofentemperatur von 600 °C in einer Helium-Atmosphäre pyrolysiert. Die unter diesen Bedingungen entstandenen Komponenten wurden gaschromatographisch aufgetrennt und mittels eines massenselektiven Detektors erfasst. Vergleicht man das Pyrolyse-Chromatogramm des KTL-Pigmentpasten-Sediments mit der unter gleichen Bedingungen gemessenen Referenz reinen Dioctylzinnoxids (DOTO) (Abbildung 30), lässt sich der Vernetzungskatalysator eindeutig als DOTO (Summenformel SnOC₁₆H₃₄) identifizieren.

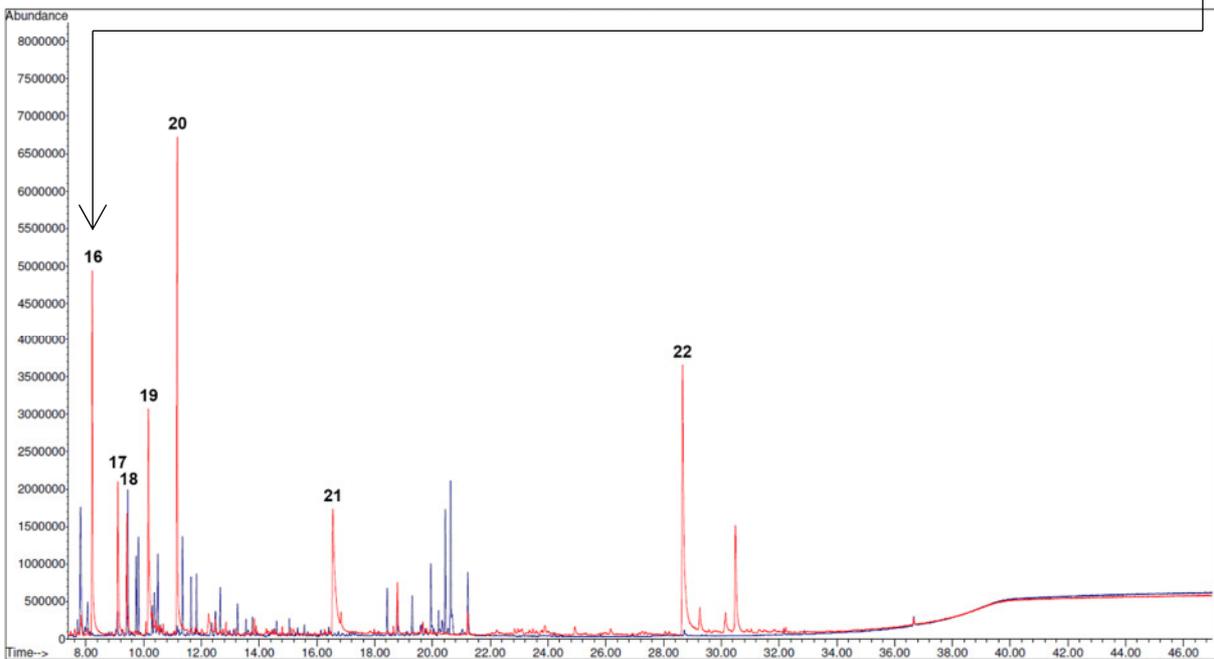
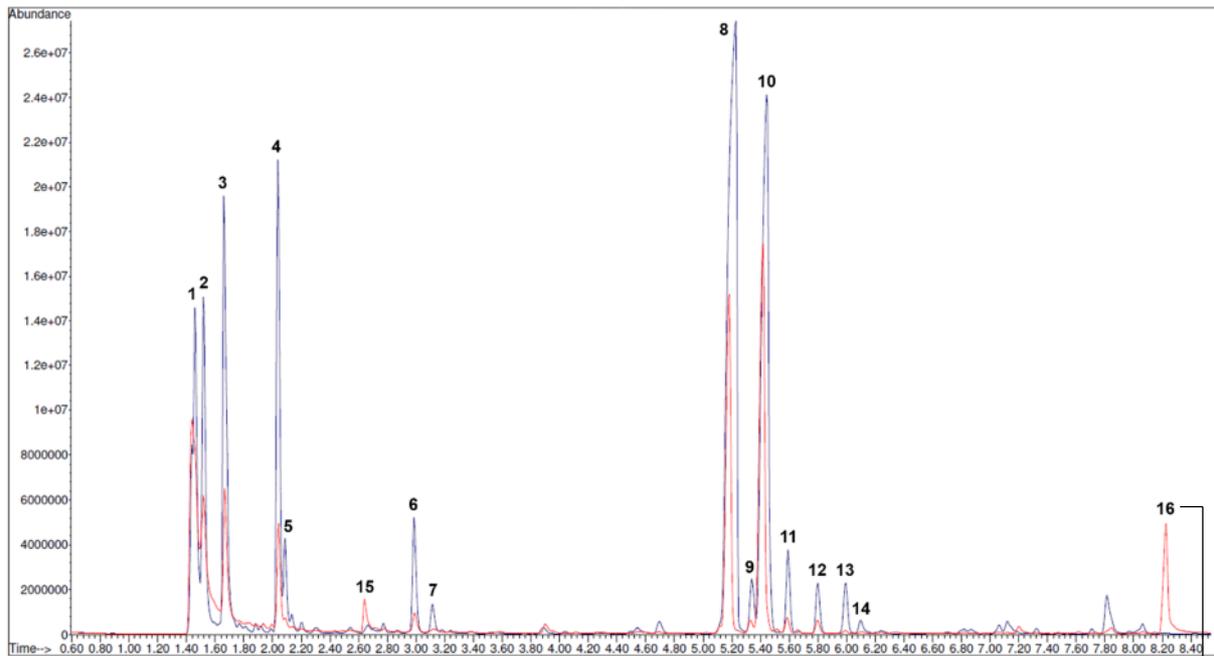


Abbildung 30: Überlagerte Pyrolyse-GC-MS-Chromatogramme (TIC) von **Diocetylzinnoxid** sowie des **KTL-Pigmentpasten-Sediments nach Zentrifugation** (Pyrolyse: 600 °C, 30 s, He).

In beiden Chromatogrammen vorhandene Signale:

Peak-Nr.	Retentionszeit	Verbindung
1	1,46 Min.	Propen
2	1,52 Min.	Buten
3	1,67 Min.	Penten
4	2,04 Min.	Hexen
5	2,09 Min.	<i>n</i> -Hexan
6	2,99 Min.	Hepten
7	3,12 Min.	<i>n</i> -Heptan
8	5,20 Min.	1-Octen
9	5,34 Min.	4-Octen
10	5,43 Min.	<i>n</i> -Octan

11	5,59 Min.	2-Octen	} E/Z-Isomere
12	5,80 Min.	2-Octen	
13	6,00 Min.	1-Octanol	
14	6,10 Min.	1,3-Octadien	

Zusätzliche Signale im Pigmentpasten-Chromatogramm:

Peak-Nr.	Retentionszeit	Verbindung
15	2,64 Min.	1-Butanol
16	8,23 Min.	2-Butoxyethanol
17	9,11 Min.	1-Butoxy-2-propanol
18	9,42 Min.	2-Ethylhexanal
19	10,17 Min.	Phenol
20	11,17 Min.	2-Ethyl-1-hexanol
21	16,56 Min.	<i>p</i> -Isopropenylphenol
22	28,66 Min.	Bisphenol A

Dominiert werden die Chromatogramme des Dioctylzinnoxids und des Pigmentpasten-Sediments von *n*-Octan und Octen. Des Weiteren sind unter den Pyrolysebedingungen kürzerkettige Kohlenwasserstofffragmente entstanden (C₃ – C₇).

Die zusätzlichen Peaks im Sediment-Chromatogramm stammen von den in der Pigmentpaste enthaltenen organischen Lösungsmitteln (2-Butoxyethanol, 1-Butoxy-2-propanol) sowie dem bisphenol-A-basierten Epoxidharz. Phenol und *p*-Isopropenylphenol entstehen unter den Pyrolysebedingungen aus Bisphenol A. Es ist davon auszugehen, dass 2-Ethyl-1-hexanol und 2-Ethylhexanal während der Pyrolyse aus der Pigmentpasten-Polymermatrix freigesetzt werden (2-Ethyl-1-hexanol = Verkappungsalkohol).

Bei den drei Labor-Einbränden bewegen sich die emittierten Mengen der Octylverbindungen im gleichen Größenbereich. Das deutet darauf hin, dass die Vernetzungskatalysator-Konzentration in Bezug auf die Gesamtlackschicht für alle Labor-Einbrände identisch ist. Dies wurde auch durch die auf S. 89 dargelegten ICP-Analyseergebnisse bestätigt: Der Zinn-Massenanteil an der Gesamtlackschicht ist bei allen KTL-Einbränden identisch.

Beim KTL-Einbrand der Automobilserienfertigung sind die in der Emissionsprüfkammer nachträglich freigesetzten Konzentrationen an *n*-Octan, 1-Octen und 1-Octanol etwas höher als bei den Labor-Einbränden. Eine mögliche Erklärung sind die an der Decke und den Wänden des Serien-Trockners im Lauf der Zeit angesammelten Zinnorganyl-Kondensate, die sich auf der Oberfläche des Prüfblechs niederschlagen und so die DOTO-Konzentration in der serien-getrockneten KTL-Beschichtung geringfügig erhöhen können.

3.2.4 Kontaktwinkelmessungen

Um die Oberflächenpolarität der verschiedenen KTL-Einbrände experimentell zu bestimmen, wurden die Randwinkel fünf verschiedener Testflüssigkeiten gemessen, die sich in ihrer Polarität unterscheiden: Wasser, Ethylenglycol, Glycerin, Diiodmethan und 1-Bromnaphthalin. Deren Hansen-Löslichkeitsparameter sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche abgesetzt, hängt der Grad der Benetzung, d. h. der messbare Kontaktwinkel, von der Stärke der attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen ab, die über die Grenzfläche Feststoff – Flüssigkeit hinweg ausgebildet werden (vgl. Einleitung, S. 16). Diese Interaktion sollte umso besser sein, je ähnlicher die Hansen-Löslichkeitsparameter von Festkörperoberfläche und Flüssigkeit sind. Starke attraktive Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Substrat bewirken einen kleinen Randwinkel, also eine gute Benetzung.

Der experimentell bestimmte Kontaktwinkel dient somit als Maß für die Übereinstimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter von Substrat und Flüssigkeit. Aus den Kontaktwinkel-Messwerten von Lösungsmitteln mit variierenden polaren und dispersen Anteilen kann geschlussfolgert werden, ob vermehrt polare oder unpolare Gruppen an der Festkörperoberfläche vorhanden sind.

Lösungsmittel	Hansen-Löslichkeitsparameter		
	Dispersionsparameter $\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	Polaritätsparameter $\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	Wasserstoffbrücken- bindungsparameter $\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$
Wasser	15,5	16,0	42,3
Ethylenglycol	17,0	11,0	26,0
Glycerin	17,4	12,1	29,3
Diiodmethan	17,8	3,9	5,5
1-Bromnaphthalin	20,3	3,1	4,1

Tabelle 14: Hansen-Löslichkeitsparameter⁹¹ für die zur Kontaktwinkelmessung verwendeten Testflüssigkeiten.

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit der Methode des liegenden Tropfens (*sessile drop*) bei 25 °C durchgeführt. Für die Tropfenkonturanalyse wurden Young-Laplace-Fits angewendet. Zur Auswertung des Kontaktwinkels wurde der Mittelwert aus 10 Bildern, die im Zeitfenster 520 ms – 880 ms (bei Glycerin 800 ms – 1160 ms) nach Absetzen des Tropfens aufgenommen wurden, gebildet.

Besonders auffällig sind die Unterschiede im Wasser-Kontaktwinkel der KTL-Einbrände (Abbildung 31). Der durchschnittliche Wasser-Randwinkel beträgt beim Standard-KTL 65,4°, beim KTL-Unterbrand 70,9° und beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis 92,3°. Die detaillierten Messergebnisse sind in Tabelle 15 aufgelistet und in Abbildung 32 graphisch dargestellt.



Abbildung 31: Liegende Wassertropfen auf den im Labor eingebrannten KTL-Blechen. Die Konturlinie, die Basislinie und der Kontaktwinkel des Tropfens sind eingezeichnet.

Substrat	Testflüssigkeit	Gemessene Kontaktwinkel				Anzahl ausgewerteter Tropfen / Bleche
		Mittelwert	Standardabweichung σ	Größter Messwert	Kleinster Messwert	
KTL-Standard-Einbrand	Wasser	65,4°	0,97	67,6°	63,6°	104 / 18
	Ethylenglycol	60,9°	0,55	62,3°	59,7°	110 / 17
	Glycerin	80,9°	0,77	82,5°	79,5°	39 / 6
	Diiodmethan	47,2°	0,49	48,3°	46,0°	98 / 15
	Bromnaphthalin	30,2°	0,65	31,8°	29,4°	32 / 9
KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis	Wasser	92,3°	1,06	94,8°	90,0°	122 / 18
	Ethylenglycol	78,3°	1,59	81,8°	76,2°	83 / 13
	Glycerin	96,5°	0,97	97,7°	93,5°	49 / 7
	Diiodmethan	49,2°	1,27	52,0°	47,1°	40 / 7
	Bromnaphthalin	36,3°	1,22	39,7°	34,5°	106 / 22
KTL-Unterbrand	Wasser	70,9°	1,07	72,9°	68,3°	92 / 14
	Ethylenglycol	61,1°	0,88	62,8°	59,5°	92 / 13
	Glycerin	84,6°	0,74	86,3°	82,9°	70 / 8
	Diiodmethan	47,3°	0,74	48,6°	45,7°	68 / 10
	Bromnaphthalin	27,4°	0,60	28,5°	26,1°	62 / 14
KTL-Serien-Einbrand, Werk am Standort A	Wasser	63,1°	0,60	64,7°	62,1°	64 / 11
	Ethylenglycol	54,3°	0,38	55,1°	53,1°	100 / 14
	Glycerin	77,6°	0,47	78,8°	76,7	64 / 9
	Diiodmethan	41,9°	0,51	43,0°	41,0°	73 / 11
	Bromnaphthalin	23,6°	0,29	24,1°	22,9°	48 / 9
KTL-Serien-Einbrand, Werk am Standort B	Wasser	63,8°	0,38	65,2°	63,1°	72 / 9
	Ethylenglycol	56,3°	0,32	56,9°	55,5°	61 / 8
	Glycerin	77,2°	0,32	77,8°	76,4°	50 / 8
	Diiodmethan	43,7°	0,36	44,8°	42,9°	70 / 9
	Bromnaphthalin	25,4°	0,50	26,2°	24,0°	52 / 8

Tabelle 15: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen für verschiedene Testflüssigkeiten auf den KTL-Einbrennvarianten.

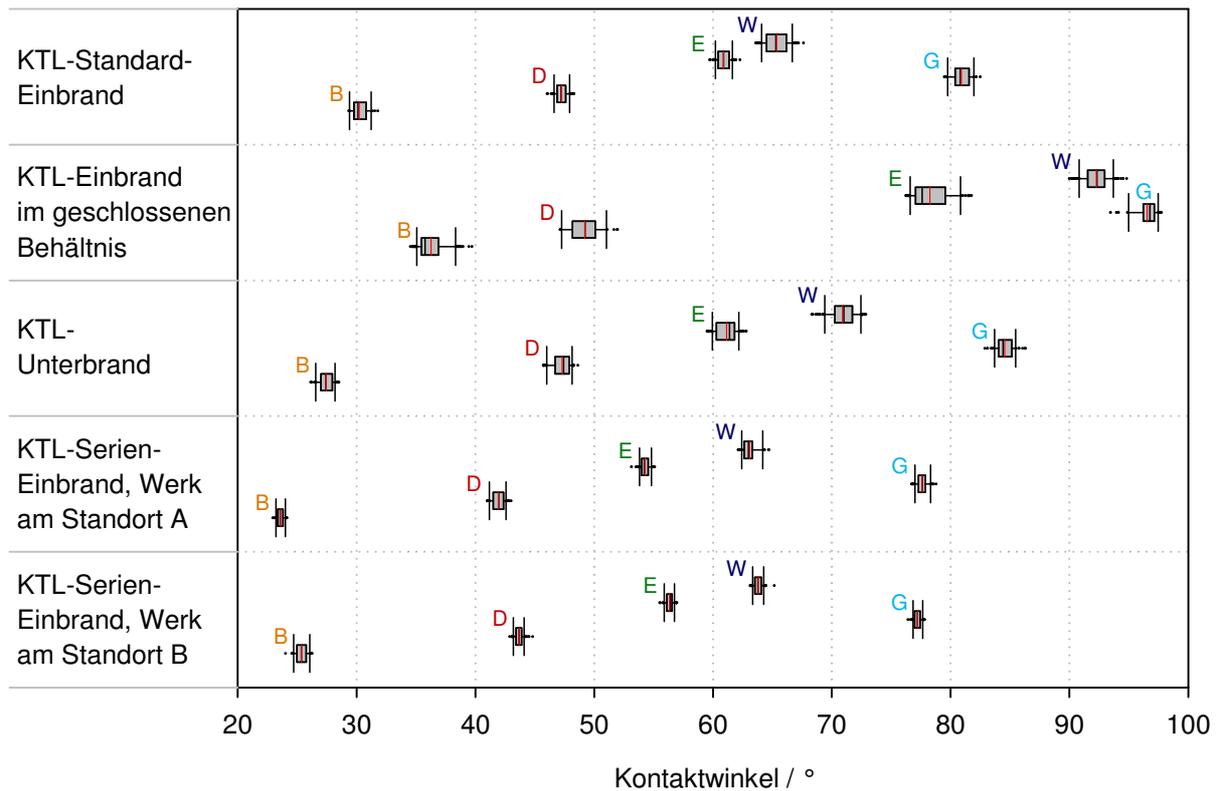


Abbildung 32: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit Wasser (W), Ethylenglycol (E), Glycerin (G), Diiodmethan (D) und 1-Bromnaphthalin (B) auf den verschiedenen KTL-Einbränden, dargestellt als Box-Plot: Der schwarze Kasten umfasst 25 – 75 % der Messwerte. Die schwarzen Balken markieren die Grenzen für 10 % und 90 % der Werte. Die übrigen Messwerte sind als Punkte aufgetragen. Die schwarze Linie innerhalb der Box zeigt den Median und die rote Linie den Mittelwert an.

Wie aus Abbildung 32 ersichtlich ist, weichen für den KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis vor allem die Kontaktwinkel-Werte der Testflüssigkeiten mit hohen Polaritäts- und Wasserstoffbrückenbindungsparametern von den übrigen KTL-Einbränden ab. Der Wasser-Winkel liegt um 27° , der Ethylenglycol-Winkel um 17° und der Glycerin-Winkel um 16° höher als beim Standard-Labor-Einbrand. Wasser und Glycerin sind beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis mit einem Kontaktwinkel $>90^\circ$ sogar schlecht benetzend. Offensichtlich ist die Oberfläche nur in geringem Maße zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigt.

Fazit: Die Randwinkelmessungen zeigen beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis die Anreicherung von unpolaren Lackbestandteilen an der Oberfläche auf.

Die Hansen-Löslichkeitsparameter sind jedoch nicht geeignet, um die Kontaktwinkel-Ergebnisse vollständig zu erklären. Ausgehend von den jeweils nahezu gleichen Hansen-Löslichkeitsparametern wären für Ethylenglycol und Glycerin einerseits sowie für Diiodmethan und 1-Bromnaphthalin andererseits jeweils sehr ähnliche Kontaktwinkel zu erwarten. Der Glycerin-Randwinkel ist jedoch bei allen KTL-Blechen deutlich – um eine Differenz zwischen 18° und 23° – größer als der von Ethylenglycol. Der Diiodmethan-Winkel ist um einen Wert zwischen 13° und 20° größer als der Randwinkel von 1-Bromnaphthalin. Über die ausgebildeten attraktiven Wechselwirkungen hinaus müssen offensichtlich auch noch andere Faktoren die Kontur des liegenden Tropfens beeinflussen. Mögliche Einflussgrößen sind Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeit (s. Tabelle 16).

Lösungsmittel	Oberflächenspannung			Dichte / g ml ⁻¹
	Gesamt γ_1 / mN m ⁻¹	Disperser Anteil γ_1^D / mN m ⁻¹	Polarer Anteil γ_1^P / mN m ⁻¹	
Wasser	72,8	21,8	51,0	0,99823
Ethylenglycol	47,7	30,9	16,8	1,1088
Glycerin	63,4	37,0	26,4	1,2613
Diiodmethan	50,8	50,8	0	3,3254
1-Bromnaphthalin	44,6	44,6	0	1,4826

Tabelle 16: Gesamtoberflächenspannung, disperser und polarer Anteil (bei T = 298 K)⁹² sowie Dichte (bei T = 293 K)⁹³ der für die Kontaktwinkelmessungen eingesetzten Testflüssigkeiten.

Wie auf S. 18 dargelegt wurde, nimmt auch die Rauigkeit des Substrats Einfluss auf den Kontaktwinkel einer Flüssigkeit. Bei den untersuchten KTL-Einbrennvarianten kann dies jedoch vernachlässigt werden, da die KTL-Oberflächen topographisch keine signifikanten Unterschiede aufweisen, wie REM- und AFM-Aufnahmen zeigen (s. Abbildung 33 und Abbildung 34).

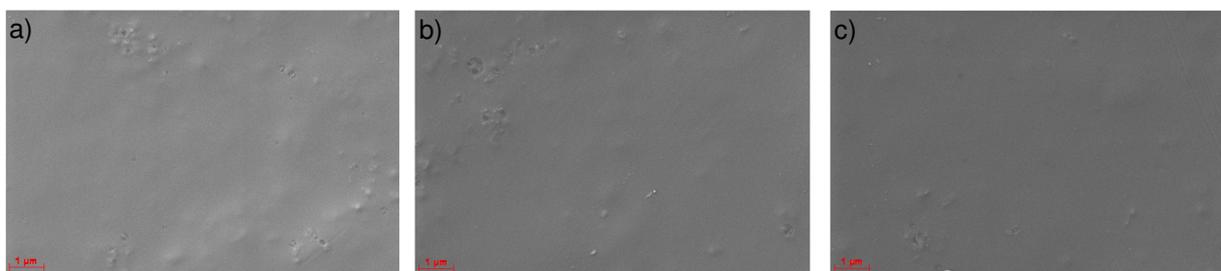


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des KTL-Standard-Einbrands (a), des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis (b) und des KTL-Unterbrands (c).

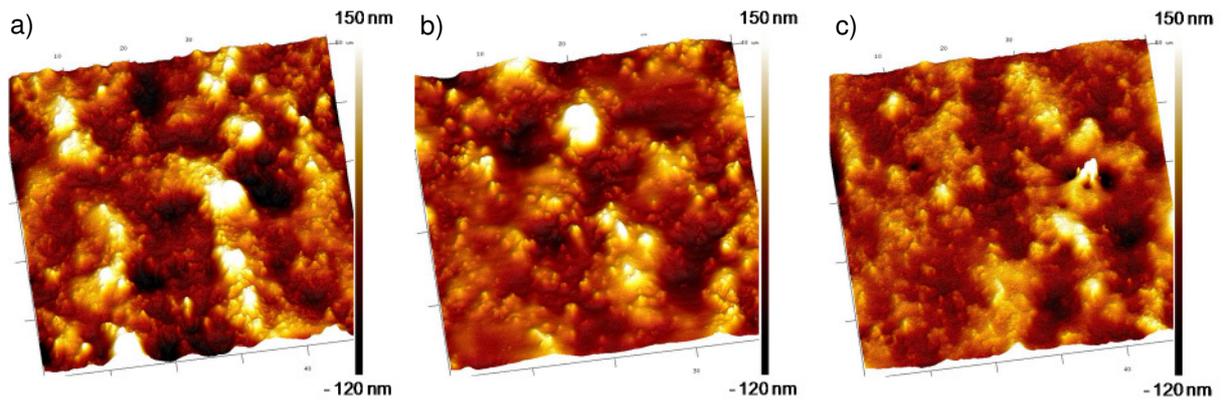


Abbildung 34: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des KTL-Standard-Einbrands (Abbildung a, Bildausschnitt $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$), des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis (Abbildung b, Bildausschnitt $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$) und des KTL-Unterbrands (Abbildung c, Bildausschnitt $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$).

3.2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um die Elementzusammensetzung an der KTL-Oberfläche zu bestimmen, wurden die lackierten Bleche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. So konnten die im obersten Nanometerbereich der Probe vorhandenen Elemente – mit Ausnahme von Wasserstoff – quantitativ bestimmt werden (Kapitel 3.2.5.1). Darüber hinaus wurde eine Tiefenprofilierung der Elementzusammensetzung im oberen Lackschichtbereich durchgeführt. Dies geschah mittels zweier Methoden: zum einen via winkelaufgelöster XPS-Messungen (*Angle Resolved XPS*, Kapitel 3.2.5.2) und zum anderen durch wiederholtes Sputtern der Probe, gefolgt von XPS-Spektrenaufnahmen der jeweils freigelegten Oberfläche (Kapitel 3.2.5.3).

3.2.5.1 Oberflächennahe Elementzusammensetzung

Die XPS-Messungen mit dem üblichen Standard-*take-off*-Winkel $\Theta = 45^\circ$ liefern für die KTL-Einbrennvarianten die in Tabelle 17 zusammengefassten Elementzusammensetzungen an der Lackoberfläche.

	KTL-Standard- Einbrand	KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis	KTL-Unterbrand	KTL-Serien- Einbrand
Element	c / Atom-%	c / Atom-%	c / Atom-%	c / Atom-%
C	77,8	78,6	76,3	78,6
O	19,4	16,1	20,9	18,9
N	2,6	1,7	2,6	2,3
Sn	0,2	3,6	0,2	0,2
Berechnetes Elementverhältnis				
C/O	4	5	4	4
C/N	30	46	29	34

Tabelle 17: Elementkonzentrationen an der Lackoberfläche, ermittelt anhand der aufgenommenen XPS-Detailspektren (C 1s, O 1s, N 1s, Sn 3d5). Messparameter: Al K α (1486,6 eV), 26,5 W, Beam Size 100 μ m, Θ = 45°, Pass Energy 23,50 eV.

Bei den Detailspektren der verschiedenen KTL-Einbrände gleichen sich jeweils die Bindungsenergie und die Peakform des Stickstoff- und des Zinnsignals. Die BE-Maxima haben die Werte 400,1 eV (N 1s) sowie 486,7 eV (Sn 3d5) und 495,1 eV (Sn 3d3). Das Kohlenstoff- und das Sauerstoffsignal weisen hingegen deutliche Unterschiede auf. Die für die verschiedenen KTL-Einbrände jeweils typischen C-1s- und O-1s-Detailspektren zeigt Abbildung 35.

Alle KTL-Bleche besitzen ein aufgespaltenes Kohlenstoffsignal mit Maxima bei 284,8 eV und 286,4 eV, wobei deren Flächenverhältnis bei den unterschiedlichen Einbränden variiert (Tabelle 18). Elektronen mit der Bindungsenergie 284,8 eV stammen von Kohlenstoffatomen, die ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff als Bindungspartner besitzen (CH-Kohlenwasserstoffe). Die Signale bei höheren Bindungsenergien im Bereich von 286,4 eV erzeugen Kohlenstoffatome mit geringerer Elektronendichte am Kern. Sie besitzen eine Einfachbindung zu einem Sauerstoff- oder zu einem Stickstoffatom. Des Weiteren zeigen die Spektren des KTL-Standard-Einbrands und des Unterbrands ein kleines Signal bei 289,5 eV, welches dem Wert der Bindungsenergie eines Urethan-Kohlenstoff-Photoelektrons N-(C=O)-O entspricht ($289,4 \pm 0,2$ eV).⁹⁴

Das Maximum des Sauerstoffsignals hat bei allen Einbrennvarianten den Wert 532,9 eV. Allerdings weist das Sauerstoffsignal des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis eine deutliche Schulter bei 531 eV auf, welche vom Sauerstoffatom im Dioctylzinnoxid stammt, wie die zum Abgleich der XPS-Signallagen durchgeführte Messung von reinem Dioctylzinnoxid zeigte. Das Maximum des DOTO-Sauerstoff-Peaks hat den Wert 531,5 eV. Die DOTO-Zinn(IV)-Peaks besitzen ihre Maxima bei 486,8 eV (Sn 3d5) sowie 495,3 eV (Sn 3d3) und stimmen folglich mit den Zinn-BE-Signallagen der KTL-Bleche überein.

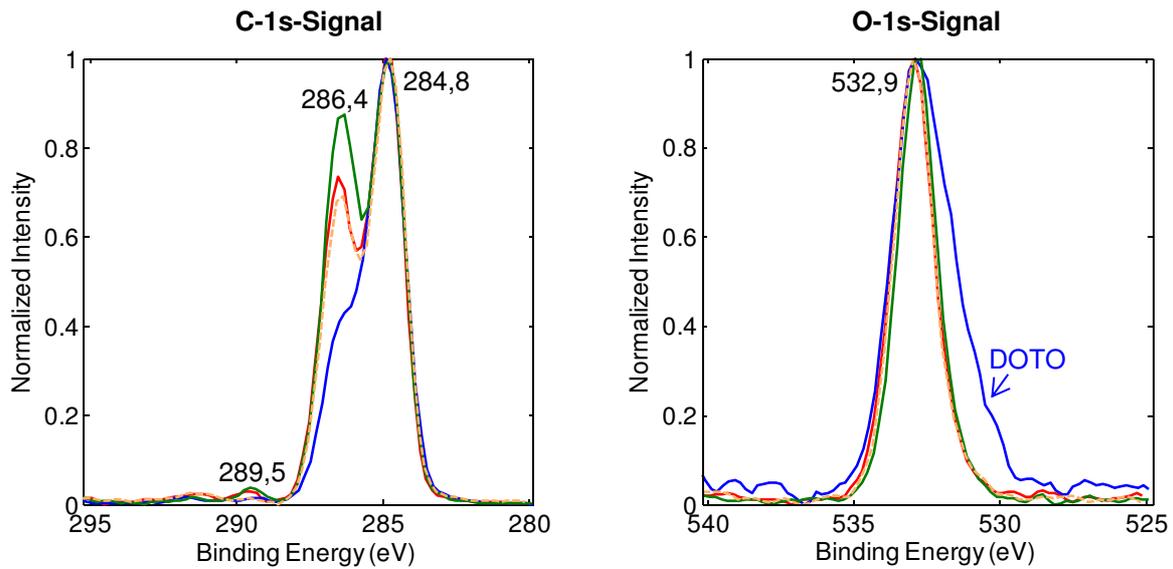


Abbildung 35: Overlay der XPS-Detailspektren der verschiedenen KTL-Einbrände: **Standard-Einbrand**, **Einbrand im geschlossenen Behälter**, **Unterbrand**, **Serien-Einbrand**. Messparameter: Al K α (1486,6 eV), 26,5 W, Beam Size 100 μ m, $\Theta = 45^\circ$, Pass Energy 23,50 eV.

	Flächenanteil C-C / %	Flächenanteil C-O + C-N / %	Position des C-C-Fits / eV	Position des C-O- + C-N-Fits / eV	χ^2
Standard-Einbrand	56	44	284,83	286,50	1,91
Einbrand im geschl. Behälter	70	30	284,80	286,36	3,87
Unterbrand	51	49	284,78	286,42	1,65
Serien-Einbrand	57	43	284,78	286,46	1,50

Tabelle 18: Ergebnisse der Curve-Fits des C-1s-Signals der verschiedenen KTL-Einbrände. Fit-Parameter: Gauß-Lorentz; Shirley; max. iterations 200; FWHM (C-C) 1,28 eV; FWHM (C-O + C-N) 1,42 eV. Der C-C-Fit erfasst sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenstoffatome.

	Flächenanteil O-C / %	Flächenanteil O-Sn / %	FWHM / eV	Position des O-C-Fits / eV	Position des O-Sn-Fits / eV	χ^2
Standard-Einbrand	95	5	1,63	532,99	531,63	1,22
Einbrand im geschl. Behälter	78	22	2,00	532,86	531,24	0,45
Unterbrand	94	6	1,56	532,84	531,47	1,25
Serien-Einbrand	94	6	1,56	532,96	531,33	0,92

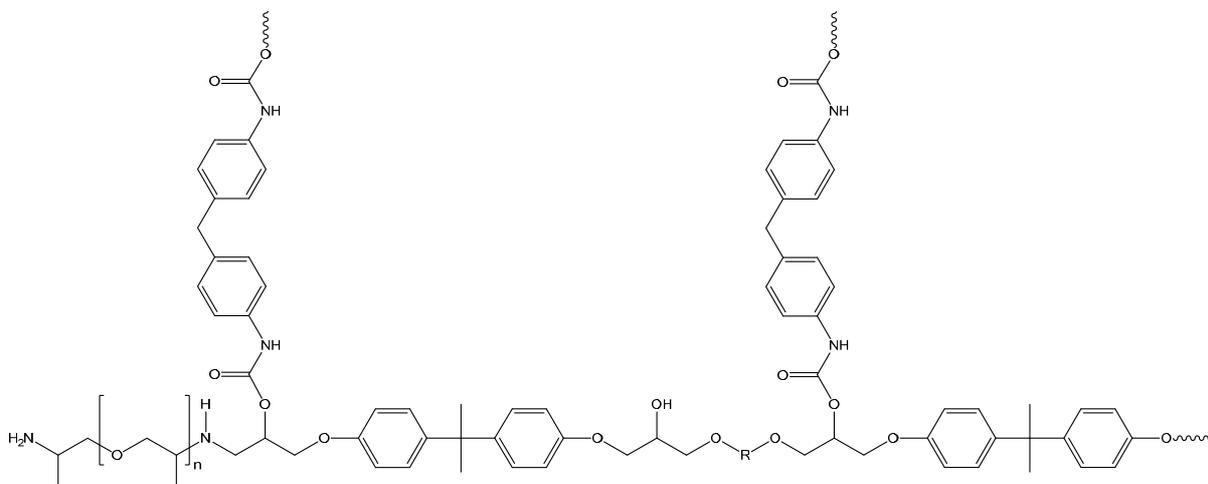
Tabelle 19: Ergebnisse der Curve-Fits des O-1s-Signals der verschiedenen KTL-Einbrände. Fit-Parameter: Gauß-Lorentz; Shirley; max. iterations 200; FWHM (O-C) = FWHM (O-Sn).

Berücksichtigt man die mittels Curve-Fits errechneten Flächenanteile (C-Signal: Tabelle 18, O-Signal: Tabelle 19), ergeben sich für die KTL-Oberflächen folgende Zusammensetzungen:

Element bzw. Bindungszustand	KTL-Standard-Einbrand	KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis	KTL-Unterbrand	KTL-Serien-Einbrand
	c / Atom-%	c / Atom-%	c / Atom-%	c / Atom-%
<u>C</u> -C/H	43,2	54,9	38,6	44,6
<u>C</u> -O/N	34,0	23,5	37,1	33,7
N-(<u>C=O</u>)-O	0,6	0,2	0,6	0,3
<u>O</u> -C	18,4	12,6	19,6	17,8
<u>O</u> -Sn	1,0	3,5	1,3	1,1
N	2,6	1,7	2,6	2,3
Sn	0,2	3,6	0,2	0,2

Tabelle 20: Ergebnisse der XPS-Analysen der KTL-Oberflächen (Messungen mit *take-off-Winkel* $\Theta = 45^\circ$): Zusammenfassung von Tabelle 17 sowie Tabelle 18 und Tabelle 19.

Der KTL-Serienfertigungs- und der KTL-Standard-Einbrand stimmen sowohl hinsichtlich der Elementzusammensetzung (vgl. Tabelle 17) als auch hinsichtlich eines jeden einzelnen Bindungszustands (vgl. Tabelle 20) ausgezeichnet überein. Der Standard-Labor-Einbrand simuliert folglich sehr gut eine „i.-O.“-KTL-Referenz aus der Serienlackiererei.



Schema 13: Exemplarisches KTL-Polymer auf Basis von Bisphenol A, Epichlorhydrin, Polyol (-O-R-O-) und Polyetheramin (z. B. „Jeffamin D“, Firma Huntsman), welches mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat vernetzt wurde (Urethanbrücken). Es ist nur ein Teil des Polymers dargestellt. Die gewellte Linie deutet den Polymerkettenfortsatz an.

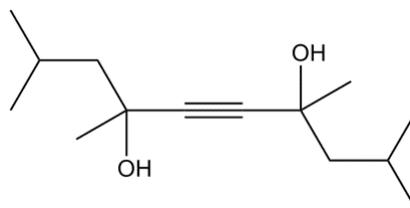
Bemerkenswert ist die mehr als zehnfach höhere Zinnkonzentration beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis im Vergleich zum Standard-Labor-Einbrand, Serien-Einbrand oder Unterbrand. Zinnverbindungen werden im KTL als Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion zwischen blockiertem Isocyanat und epoxid-basiertem Polymer eingesetzt (vgl. Einleitung, S. 12 f.). Im untersuchten Lacksystem wird Dioctylzinnoxid verwendet, wie durch Pyrolyse-GC-MS-Analysen nachgewiesen wurde (s. S. 68).

Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis stimmt der Curve-Fit für den an Zinn gebundenen Sauerstoff (3,5 Atomprozent) mit der gemessenen Zinnkonzentration überein (3,6 Atomprozent, vgl. Tabelle 20), wie es dem stöchiometrischen Verhältnis im KTL-Vernetzungskatalysator Dioctylzinnoxid entspricht. Dies belegt eine hohe Qualität und Verlässlichkeit der berechneten Curve-Fits.

Verglichen mit den anderen KTL-Einbrennvarianten ist der Anteil der an Sauerstoff oder an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis um einen Betrag von mehr als 10 Atomprozent geringer. Die Konzentration der Kohlenstoffatome mit Bindungen zu Kohlenstoff und Wasserstoff liegt hingegen mehr als 10 Atomprozent über dem Wert der anderen KTL-Einbrände.

Beim Vergleich der verschiedenen Labor-Einbrände fällt außerdem der geringere Stickstoffgehalt an der Oberfläche des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis auf. Dieser Befund steht im Einklang mit dem geringer ausgeprägten Urethan-Kohlenstoff-Signal bei 289,5 eV (Abbildung 35, Tabelle 20). Nach dem Einbrand im geschlossenen Behältnis sind folglich weniger isocyanat-vernetzte, stickstoffhaltige KTL-Polymermoleküle (Schema 13) an der Lackoberfläche vorhanden als beim Standard-Einbrand.

Fazit: Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis reichern sich an der KTL-Oberfläche organische Verbindungen an, bei denen die Kohlenstoffatome überwiegend an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden sind. Beispiele für derartige Kohlenwasserstoffverbindungen im KTL sind der Entschäumer („Surfynol 104“, Schema 14) und der Vernetzungskatalysator (Alkylzinnverbindung mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten).⁹⁵



Schema 14: Struktur des Entschäumers „Surfynol 104“ (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol).

Dass „Surfynol 104“ im untersuchten KTL-System eingesetzt wurde, wurde durch die KTL-Emissionsprüfungen und die TD-GC-MS-Analysen nachgewiesen (vgl. Tabelle 10: S. 63). Als Vernetzungskatalysator wurde Dioctylzinnoxid mittels Pyrolyse-GC-MS identifiziert (vgl. Abbildung 30: S. 69).

Beim KTL-Unterbrand fällt auf, dass der Anteil an Kohlenstoffatomen, die an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden sind, deutlich größer ist als beim Standard-Einbrand. Beim Unterbrand herrscht ein ausgewogenes Verhältnis von \underline{C} -O/N zu \underline{C} -C, während beim Standard-Einbrand der \underline{C} -C-Anteil dominiert (Verhältnis von \underline{C} -C zu \underline{C} -O/N ~ 1,3).

Offensichtlich ist der untervernetzte Lackfilm anfälliger für oberflächliche Oxidationsprozesse als der unter Standardbedingungen ausgehärtete KTL (vgl. Ergebnisse der winkelaufgelösten XPS-Messungen: S. 85).

Um über einen einfachen Elementkonzentrationsvergleich der unterschiedlich eingebrannten KTL-Oberflächen hinaus auch eine Aussage über die jeweilige vertikale Elementverteilung im oberen Lackschichtbereich treffen zu können, wurden die Probenoberflächen tiefenprofiliert: zum einen via winkelaufgelöster XPS-Messungen und zum anderen durch mehrfachen Probenabtrag mittels C_{60}^+ -Sputtern, gefolgt von einer XPS-Spektrenaufnahme.

3.2.5.2 Winkelvariierte Messungen

Die winkelaufgelösten XPS-Messungen ermöglichen einen Vergleich der Elementzusammensetzungen in den obersten Atomlagen der Probe (vgl. Einleitung, S. 22). Die verschiedenen KTL-Labor-Einbrände wurden jeweils mit einem *take-off*-Winkel Θ von 15° , 45° und 75° gemessen. Dabei besitzen die mit $\Theta = 15^\circ$ aufgenommenen Spektren die geringste und die mit $\Theta = 75^\circ$ aufgenommenen Spektren die größte Informationstiefe für die Proben. Tabelle 21 gibt die gemessenen Elementkonzentrationen wieder.

Das im geschlossenen Behältnis eingebrannte KTL-Blech zeigt mit 5 Atomprozent bei einem Messwinkel von $\Theta = 45^\circ$ einen besonders hohen Zinngehalt. Üblicherweise lag die oberflächennahe Zinnkonzentration beim Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis im Bereich von 3 – 4 Atomprozent (vgl. Tabelle 17 und Tabelle 20).

	KTL-Einbrand unter Standardbedingungen			KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis			KTL-Unterbrand			
	<i>take-off</i> -Winkel Θ	15°	45°	75°	15°	45°	75°	15°	45°	75°
Informationstiefe	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 7 nm
Element	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%
C	78,3	78,3	78,4	79,7	79,3	78,9	77,1	77,1	77,0	77,0
O	19,8	19,0	18,6	13,6	14,9	15,1	20,9	20,0	20,0	20,0
N	1,5	2,3	2,7	0,6	0,8	2,1	1,6	2,4	2,6	2,6
Sn	0,4	0,4	0,3	6,1	5,0	3,9	0,4	0,5	0,4	0,4

Tabelle 21: Ergebnisse der winkelaufgelösten XPS-Messungen an den unter variierten Trocknungsbedingungen im Labor eingebrannten KTL-Blechen. – Anm.: Die jeweils angegebene Informationstiefe stellt nur einen groben Richtwert dar.

Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis fällt zunächst der äußerst hohe Wert der Zinnkonzentration an der Lackoberfläche auf. Im obersten Nanometerbereich der Lackschicht liegt für das Element Zinn ein mit steigender Schichttiefe abnehmender Konzentrationsgradient vor. Die Zinnkonzentration sinkt von 6 Atomprozent bei $\Theta = 15^\circ$ über 5 Atomprozent bei $\Theta = 45^\circ$ auf 4 Atomprozent bei $\Theta = 75^\circ$.

Im O-1s-Spektrum wurden bei allen KTL-Einbrennvarianten Signale sowohl für Sauerstoff mit dem Bindungspartner Kohlenstoff (533 eV) als auch für Sauerstoff mit dem Bindungspartner Zinn (531 eV) detektiert. Die winkelvariierten Sauerstoffspektren des Einbrands im geschlossenen Behältnis zeigen, dass für den an Zinn gebundenen Sauerstoff ein abnehmender Konzentrationsgradient in der Schichtvertikalen vorhanden ist. Dieser Gradient wird durch die gemessenen, mit zunehmender Schichttiefe gleichermaßen sinkenden Zinnkonzentrationen bekräftigt (vgl. Abbildung 36 b und Tabelle 25).

Aufschlussreich sind auch die Kohlenstoff:Sauerstoff- sowie die Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnisse der winkelvariierten Messungen:

take-off-Winkel Θ	KTL-Standard-Einbrand			KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis			KTL-Unterbrand		
	15°	45°	75°	15°	45°	75°	15°	45°	75°
C/O	4	4	4	6	5	5	4	4	4
C/N	52	34	29	133	99	38	48	32	30

Tabelle 22: Berechnete stöchiometrische Verhältnisse aus den Messergebnissen von Tabelle 21.

Während das Kohlenstoff:Sauerstoff-Verhältnis beim Standard-Einbrand und Unterbrand im obersten Nanometerbereich der Probe nahezu konstant bleibt, nimmt beim Einbrand im geschlossenen Behältnis das C/O-Verhältnis mit zunehmender Informationstiefe vom Wert 6 auf ein C/O-Verhältnis von 5 ab. Folglich ist der Kohlenstoffanteil in der äußersten Oberflächenschicht ($\Theta = 15^\circ$) erhöht. Übereinstimmend hierzu dominiert beim C-1s-Signal der C-C/H-Peak bei der Bindungsenergie 284,8 eV gegenüber dem C-O/N-Peak bei der Bindungsenergie 286,4 eV (vgl. Abbildung 36 b, s. Curve-Fits: Tabelle 23 und Tabelle 25).

Das Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis sinkt mit fortschreitender Schichttiefe bei allen Proben, besonders deutlich beim Einbrand im geschlossenen Behältnis. Jedoch liegt es stets oberhalb des mittels Elementaranalyse für die gesamte Lackschicht experimentell bestimmten C/N-Atomverhältnisses von 23,2 (vgl. Tabelle 28, S. 90).

Das C/N-Verhältnis ist ein Indikator für die vorhandene Menge an isocyanat-vernetzten, stickstoffhaltigen Molekülen der KTL-Polymermatrix (vgl. Schema 13, S. 78). Ein relativ zur Gesamtlackschicht erhöhter Wert an der Oberfläche lässt sich durch die Anreicherung von im KTL enthaltenen stickstofffreien Kohlenwasserstoffverbindungen erklären. Damit konform detektiert man beim Einbrand im geschlossenen Behältnis an der äußersten Probenoberfläche ($\Theta = 15^\circ$) kein Urethan-Kohlenstoffsignal mit der Bindungsenergie 289,5 eV. Hier dominieren an Kohlenstoff und an Wasserstoff gebundene Kohlenstoffatome mit der Bindungsenergie 284,8 eV (63 Atomprozent). Von $\Theta = 15^\circ$ über 45° zu 75° steigt der Anteil der Kohlenstoffatome mit einer Einfachbindung zu einem Stickstoff- oder zu einem Sauerstoffatom von 17 Atomprozent über 19 Atomprozent auf 22 Atomprozent (vgl. Abbildung 36 b und Tabelle 25).

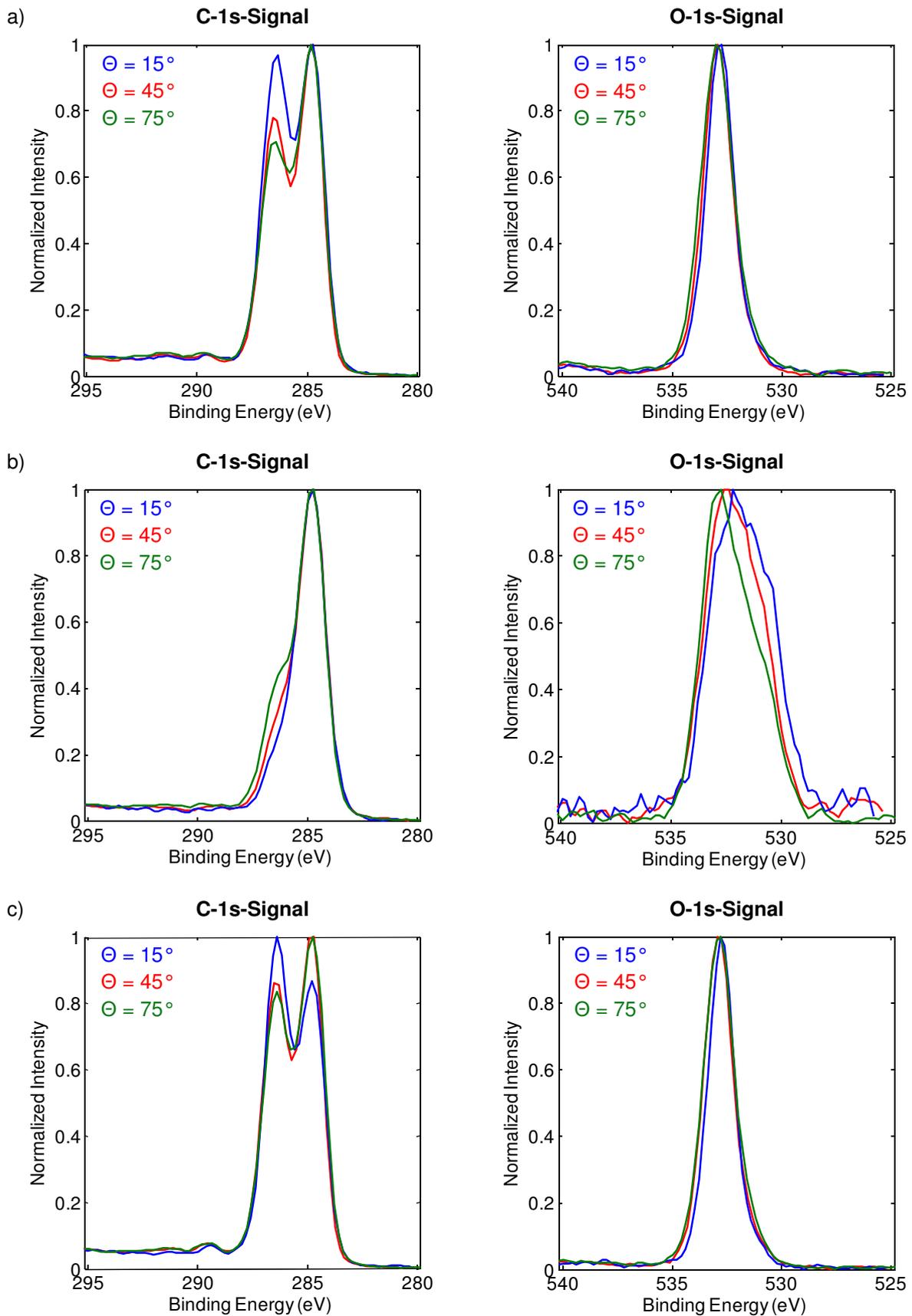


Abbildung 36: Overlay der XPS-Detailspektren des KTL-Standard-Einbrands (a), des KTL-Einbrands im geschlossenen Behälter (b) und des KTL-Unterbrands (c) bei verschiedenen *take-off*-Winkeln Θ . Messparameter: Al K α (1486,6 eV), 49,9 W bzw. 49,0 W, Beam Size 200 μ m, Pass Energy 23,50 eV.

KTL	Θ	Flächenanteil C–C / %	Flächenanteil C–O + C–N / %	Position des C–C-Fits / eV	Position des C–O- + C–N-Fits / eV	χ^2
Standard- Einbrand	15°	49	51	284,74	286,38	1,44
	45°	55	45	284,78	286,45	10,37
	75°	58	42	284,78	286,46	4,50
Einbrand im geschl. Behältnis	15°	79	21	284,71	285,98	4,43
	45°	76	24	284,71	286,14	3,88
	75°	72	28	284,74	286,28	5,76
Unter- brand	15°	45	55	284,72	286,34	3,41
	45°	52	48	284,79	286,43	9,04
	75°	54	46	284,74	286,39	4,56

Tabelle 23: Ergebnisse der Curve-Fits des C-1s-Signals der verschiedenen KTL-Einbrände unter Variation des Messwinkels Θ . Fit-Parameter: Gauß-Lorentz; Shirley; max. iterations 200; FWHM (C–C) 1,29 eV; FWHM (C–O + C–N) 1,43 eV. Der C–C-Fit erfasst sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenstoffatome.

KTL	Θ	Flächenanteil O–C / %	Flächenanteil O–Sn / %	FWHM / eV	Position des O–C-Fits / eV	Position des O–Sn-Fits / eV	χ^2
Standard- Einbrand	15°	96	4	1,45	532,81	531,29	0,96
	45°	94	6	1,54	532,94	531,63	2,44
	75°	94	6	1,71	532,96	531,28	1,14
Einbrand im geschl. Behältnis	15°	56	44	2,07	532,49	530,74	0,32
	45°	62	38	2,00	532,72	531,08	0,24
	75°	68	32	1,94	532,82	530,95	0,57
Unter- brand	15°	95	5	1,44	532,75	531,22	1,17
	45°	94	6	1,54	532,88	531,32	1,41
	75°	92	8	1,63	532,86	531,40	1,81

Tabelle 24: Ergebnisse der Curve-Fits des O-1s-Signals der verschiedenen KTL-Einbrände unter Variation des Messwinkels Θ . Fit-Parameter: Gauß-Lorentz; Shirley; max. iterations 200; FWHM (O–C) = FWHM (O–Sn).

	KTL-Standard-Einbrand			KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis			KTL-Unterbrand		
	15°	45°	75°	15°	45°	75°	15°	45°	75°
<i>take-off</i> -Winkel Θ	15°	45°	75°	15°	45°	75°	15°	45°	75°
Informationstiefe	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm
Element	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%	c/Atom-%
<u>C</u> -C/H	38,2	42,8	45,2	63,0	59,9	56,5	34,4	39,7	41,2
<u>C</u> -O/N	39,7	35,1	32,7	16,7	18,9	22,0	42,1	36,7	35,1
N- (C=O)-O	0,4	0,4	0,5	0	0,5	0,4	0,6	0,7	0,7
<u>O</u> -C	19,0	17,9	17,5	7,6	9,2	10,3	19,9	18,8	18,4
<u>O</u> -Sn	0,8	1,1	1,1	6,0	5,7	4,8	1,0	1,2	1,6
N	1,5	2,3	2,7	0,6	0,8	2,1	1,6	2,4	2,6
Sn	0,4	0,4	0,3	6,1	5,0	3,9	0,4	0,5	0,4

Tabelle 25: Ergebnisse der winkelaufgelösten XPS-Messungen: Zusammenfassung von Tabelle 21 sowie Tabelle 23 und Tabelle 24.

Fazit für den KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis:

1. Die Zinnkonzentration sowie die Konzentration des an Zinn gebundenen Sauerstoffs (O-Sn, BE 531 eV) sinken mit steigendem *take-off*-Winkel, d. h. mit zunehmender Schichttiefe.
2. Das Kohlenstoff:Sauerstoff-Verhältnis sowie das Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis nehmen mit zunehmender Schichttiefe kleinere Werte an.
3. Der Flächenanteil der an Kohlenstoff und an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatome (C-C/H, BE 284,8 eV) am C-1s-Signal sinkt mit zunehmender Schichttiefe zugunsten des Kohlenstoff-Anteils mit einer Einfachbindung zu einem Sauerstoff- oder zu einem Stickstoffatom (C-O/N, BE 286,4 eV).

Alle Ergebnisse bestätigen den Befund, dass sich der KTL-Vernetzungskatalysator Dioctylzinnoxid sowie weitere stickstofffreie Verbindungen mit hohem Kohlenwasserstoffanteil an der äußersten Lackoberfläche anreichern (vgl. S. 79).

Wie soeben dargelegt, wurde beim Einbrand im geschlossenen Behältnis eine oberflächennahe C-C-Kohlenwasserstoffanreicherung festgestellt. Mit zunehmender Schichttiefe steigt die Konzentration der an Sauerstoff oder an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome.

Die C-1s-Spektren des KTL-Standard-Einbrands und des Unterbrands zeigen einen gegensätzlichen Trend. Kohlenstoffatome mit der Bindungsenergie 286,4 eV (C-O/N) sind an der Lackoberfläche in erhöhter Konzentration vorhanden (vgl. Tabelle 25). Da die oberflächennahe Stickstoffkonzentration relativ gering ist und ein mit zunehmender Schichttiefe ansteigender N-Konzentrationsgradient vorliegt, sollte es sich hierbei überwiegend um Kohlenstoffatome handeln, die an Sauerstoff gebunden sind.

Diese Sauerstoff-Anreicherung (O–C) ist wahrscheinlich die Folge der bei organischen Proben üblicherweise beobachteten Oxidationsprozesse an der äußersten Oberfläche. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis sollten derartige Oxidationsprodukte ebenfalls in den üblichen Mengenanteilen entstehen. Ihre Konzentration ist jedoch zu gering, als dass sie sich merklich auf die bei $\Theta = 15^\circ$ gemessenen Konzentrationswerte auswirkt. Der oberflächennahe Oxidationseffekt geht in den hohen C–C-Konzentrationen unter und wird vom gegenläufigen, viel stärker ausgeprägten C–C/H-Kohlenwasserstoffgradienten überlagert.

3.2.5.3 Tiefenprofilierung durch C_{60}^+ -Sputtering

Die vertikale Elementverteilung innerhalb der Lackschicht kann auch durch Sputtern der Probe mit anschließender XPS-Spektrenaufnahme bestimmt werden. Hierzu wird die Probenoberfläche in mehreren Intervallen mit einfach positiv geladenen Buckminster-Fullerenen C_{60}^+ beschossen. Ein Zyklus mit einer Sputter-Zeit von einer Minute entspricht einem Probenabtrag von 0,7 nm Siliciumdioxid-Äquivalenten. Nach jedem Sputter-Zyklus wird ein XPS-Spektrum der freigelegten Oberfläche aufgenommen. Durch Auftragung der jeweils detektierten Atomkonzentrationen gegen die Anzahl der Sputter-Zyklen bzw. gegen die Sputter-Zeit kann ein Tiefenprofil für die Elementzusammensetzung der Lackschicht erstellt werden.

Während beim klassischen Sputtern mit Ar^+ -Ionen Polymeroberflächen durch den Ionenbeschuss beschädigt werden und deren molekularer Aufbau zerstört wird,⁹⁶ handelt es sich bei der C_{60}^+ -Methode um ein schonenderes Verfahren. Die Polymermatrix bleibt weitestgehend intakt.^{97, 98, 99}

Bei den an den KTL-Proben durchgeführten Messungen wurden durch 60 Sputter-Intervalle schrittweise ca. 40 nm der Lackoberfläche abgetragen. Die Auswertung aller aufgenommenen XPS-Spektren ergibt das kompositionelle Tiefenprofil. In Abbildung 37 und Abbildung 38 sind die Konzentrationen der einzelnen Elemente (Atomprozent) des KTL-Standard-Einbrands sowie des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis als Funktion der Schichttiefe (Sputter-Zeit in Minuten) aufgetragen.

Bei beiden Labor-Einbränden fällt auf, dass das Zinnsignal an der äußersten Probenoberfläche, d. h. im XPS-Spektrum, das vor dem ersten Sputter-Zyklus aufgenommen wurde, eine größere Intensität besitzt als in den Spektren nach Sputtern. Beim Standard-Einbrand sinkt die Zinnsignalintensität (Sn 3d5) bereits mit dem ersten Sputter-Zyklus, d. h. einer Tiefe von 0,7 nm für SiO_2 , von 4589 c/s (0,3 Atom-%) um etwa die Hälfte auf 2319 c/s. Bei weiterem Probenabtrag durch C_{60}^+ -Sputtern bleibt die Zinnsignalintensität konstant, wobei sie um einen Wert von 2350 c/s (0,14 Atom-%) streut. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis fällt die Sn-3d5-Peak-Intensität von 17886 c/s (4,5 Atom-%) nach dem ersten Sputtern auf etwa ein Fünftel des ursprünglichen Wertes (3134 c/s, 0,8 Atom-%).

Die Intensität nimmt weiter in der Reihenfolge 1471 c/s (0,4 Atom-%) – 1214 c/s (0,3 Atom-%) – 880 c/s (0,2 Atom-%) ab und erreicht nach dem fünften Sputter-Zyklus einen konstanten Wert von ~ 710 c/s (0,2 Atom-%).

Erneut zeigt sich beim Einbrand im geschlossenen Behältnis der in der KTL-Oberfläche vorliegende, vertikal in die Tiefe sinkende Zinn-Konzentrationsgradient (vgl. Ergebnisse der winkelvariierten XPS-Messungen: Tabelle 25, S. 84).

Bemerkenswert ist, dass dieser Gradient – wenn auch aufgrund der niedrigen Zinnkonzentrationen in kleinerer Dimension – ebenfalls beim KTL-Standard-Einbrand vorhanden ist.

Die Messungen mit variierten *take-off*-Winkeln zeigten, dass sowohl beim KTL-Standard-Einbrand als auch beim Einbrand im geschlossenen Behältnis die Stickstoffkonzentration an der äußersten Lackoberfläche geringer war als in tieferliegenden Schichten. Dieser Konzentrationsunterschied ist auch im C_{60}^+ -Tiefenprofil zu sehen. Beim Standard-Einbrand steigt die Stickstoffsignalintensität (N 1s) nach dem ersten Sputter-Zyklus von 4496 c/s (3,1 Atom-%) um etwa 10 % auf 5199 c/s (4,1 Atom-%) und stagniert nach weiteren Sputter-Zyklen bei einem Wert um 5025 c/s (3,7 Atom-%). Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis verdoppelt sich die Stickstoffsignalintensität beinahe von 2626 c/s (2,0 Atom-%) auf 5103 c/s nach dem ersten Sputtern und bleibt nach den weiteren Sputter-Zyklen konstant bei einem Wert um 5000 c/s (3,5 Atom-%).

Das C/N-Atomverhältnis an der äußersten Lackoberfläche (vor Sputtern) hat beim Standard-Einbrand den Wert 25 und beim Einbrand im geschlossenen Behältnis den Wert 35. Nach wenigen Sputter-Zyklen erreicht das C/N-Verhältnis bei beiden KTL-Einbränden den Wert 23. Dieses Ergebnis stimmt exakt mit dem mittels Elementaranalyse bestimmten Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis für die Gesamtlackschicht aller KTL-Einbrände überein (vgl. Tabelle 28: S. 90) und spiegelt somit das durchschnittliche stöchiometrische Verhältnis der KTL-Polymermatrix wider. – Fazit: Die C_{60}^+ -Tiefenprofile belegen eine Kohlenwasserstoffanreicherung an der äußersten Lackoberfläche sowohl beim KTL-Standard-Einbrand (in geringer Ausprägung) als auch beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis (in deutlich stärkerer Ausprägung).

Wie bereits bei den XPS-Messungen mit variiertem *take-off*-Winkel festgestellt wurde, besitzt auch im C_{60}^+ -Tiefenprofil des KTL-Standard-Einbrands das Kohlenstoffsignal mit der Bindungsenergie 286,4 eV an der äußersten Probenoberfläche eine größere Intensität, und die Stickstoffkonzentration ist geringer als im Spektrum nach erstmaligem Sputtern und in den nachfolgenden Spektren. Die Kohlenstoffatome mit BE 286,4 eV sind folglich vor allem an Sauerstoff gebunden. Offensichtlich finden an der KTL-Schicht oberflächennahe Oxidationsprozesse statt, die zu einem erhöhten C–O-Signal führen. Dies erklärt auch den Sauerstoffkonzentrationsabfall nach dem ersten Sputter-Vorgang.

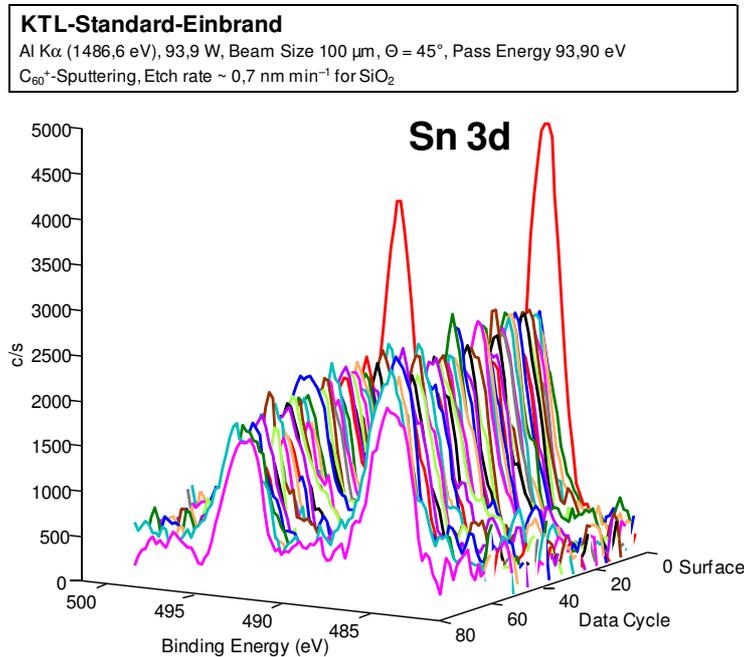
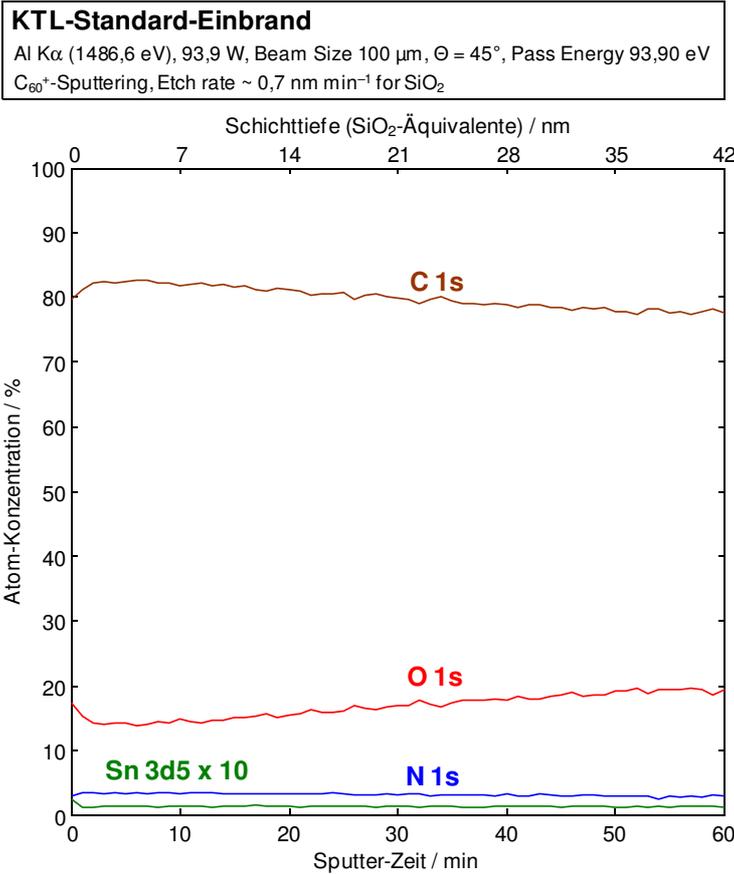


Abbildung 37: XPS-Tiefenprofil des KTL-Standard-Einbrands, generiert durch mehrfaches Sputtern der Probenoberfläche mit C₆₀⁺-Buckminster-Fullerenen und anschließende Spektrenaufnahme.

Oben: Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichttiefe (bzw. von der Sputter-Zeit, wobei 1 Minute einem Probenabtrag von 0,7 nm SiO₂-Äquivalenten entspricht).

Unten: Intensität des Sn-3d-Dublett-Signals (*counts per second*) der einzelnen Datenzyklen (1 Zyklus = 1 Min. Sputtern + Spektrenaufnahme).

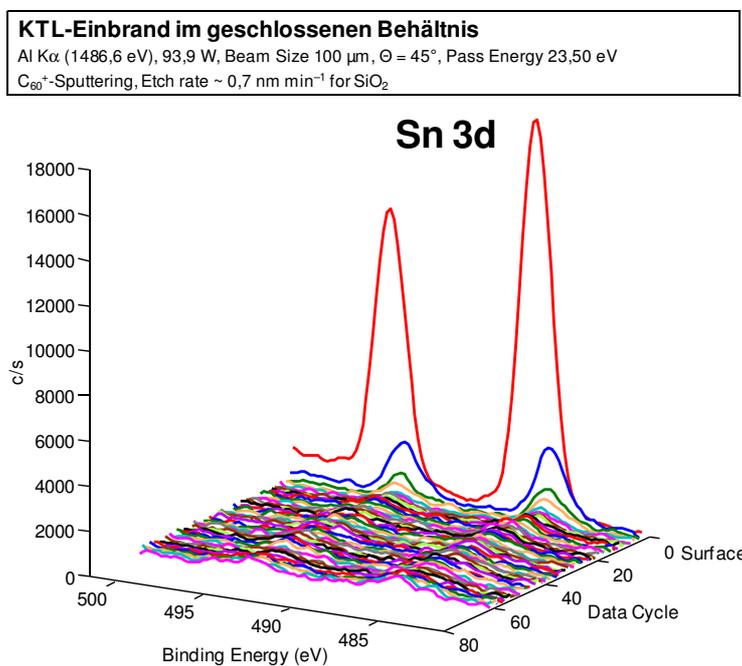
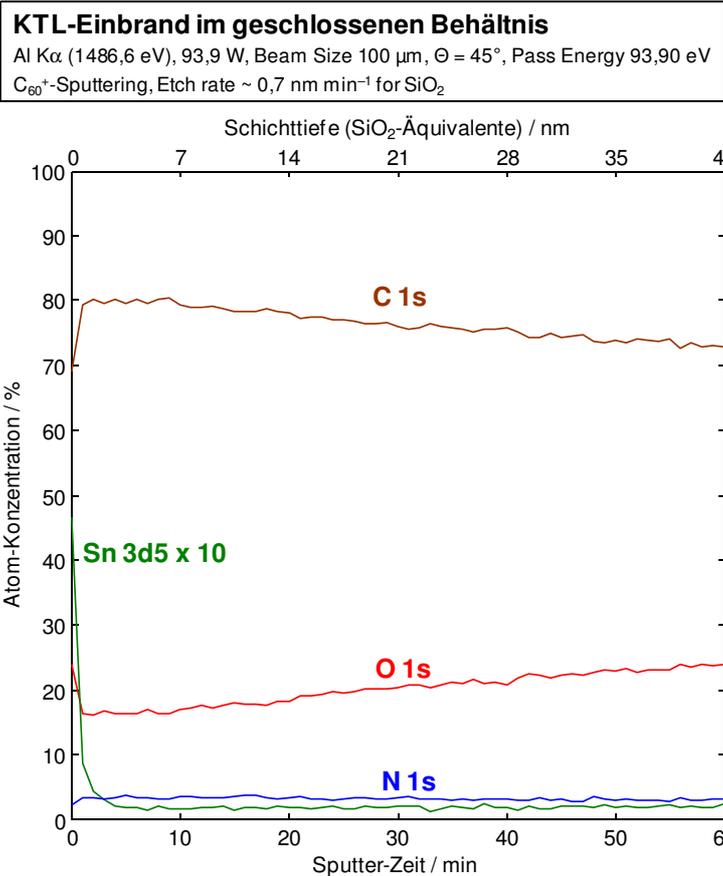


Abbildung 38: XPS-Tiefenprofil des KTL-Einbrands im geschlossenen Behältnis, generiert durch mehrfaches Sputtern der Probenoberfläche mit C₆₀⁺-Buckminster-Fullerenen und anschließende Spektrenaufnahme.

Oben: Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichttiefe (bzw. von der Sputter-Zeit, wobei 1 Minute einem Probenabtrag von 0,7 nm SiO₂-Äquivalenten entspricht).

Unten: Intensität des Sn-3d-Dublett-Signals (*counts per second*) der einzelnen Datenzyklen (1 Zyklus = 1 Min. Sputtern + Spektrenaufnahme).

Bei den Tiefenprofilen beider KTL-Einbrände erreicht das Stickstoffsignal ab dem 25. bis 30. Sputter-Zyklus nur noch eine niedrigere Zählrate, und die Sauerstoffkonzentration steigt an (vgl. Abbildung 37 o., Abbildung 38 o.), da nun eine Schichttiefe im KTL erreicht wurde, in der über die stickstoffhaltige, organische Lackmatrix hinaus anorganische Verbindungen vorhanden sind. Diese bestehen aus den Elementen Titan, Aluminium, Silicium und Sauerstoff. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um die Pigmente bzw. Füllstoffe Titandioxid und Kaolin.

3.2.5.4 Vergleich mit ICP- und Elementaranalyse-Ergebnissen

Um die mittels XPS bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse an der KTL-Oberfläche mit der Elementzusammensetzung der Gesamtlackschicht vergleichen zu können, wurden über ICP-Analysen die Zinnkonzentrationen sowohl in den eingebrannten Lackschichten als auch im KTL-Badmaterial bestimmt. Die Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff an der Gesamtlackschicht wurden durch Elementaranalyse ermittelt.

Für die ICP-Analysen wurde das Lackmaterial jeweils mit 100-%-iger Salpetersäure aufgeschlossen und anschließend mit Wasser verdünnt (vgl. experimenteller Teil, S. 138). Tabelle 26 fasst die Ergebnisse zusammen. Alle Proben weisen einen Zinn-Massenanteil von ca. 0,6 Gewichtsprozent bezogen auf den Festkörper auf. Die Gesamtkonzentration des Vernetzungskatalysators DOTO in der Lackschicht ist somit für alle KTL-Einbrände identisch. Dies deckt sich mit dem bereits beschriebenen Befund, dass für alle KTL-Einbrennvarianten ähnliche Emissionskonzentrationen der verschiedenen Octylverbindungen gemessen wurden (s. S. 70).

	Proben- einwaage / mg	Festkörper- anteil der Probe	Masse Sn in der Probe / mg	Massenanteil Sn am Festkörper / Gew.-%
KTL-Badmaterial	1329,0	0,220	1,75	0,60
Abgeschabter KTL, nicht eingebrannt	121,7	≤ 1	0,72	0,59
Abgeschabter KTL, Standard-Einbrand	110,1	≈ 1	0,71	0,65
Abgeschabter KTL, Ein- brand im geschl. Behältnis	101,0	≈ 1	0,66	0,65
Abgeschabter KTL, Unterbrand	113,8	≈ 1	0,75	0,65

Tabelle 26: Durchgeführte ICP-Analysen zur Bestimmung des Zinn-Massenanteils an KTL-Proben.

Um die via XPS gemessene Elementzusammensetzung an der KTL-Oberfläche mit dem via ICP bestimmten Zinn-Massenanteil an der Gesamtlackschicht vergleichen zu können, ist die Umrechnung von Atomprozent in Gewichtsprozent erforderlich. Zur korrekten Umrechnung der XPS-Daten fehlt die Mengeninformatio n für Wasserstoff in der Probe. Daher wurden folgende Überlegungen und Untersuchungen durchgeführt:

Die Massenanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff an der KTL-Beschichtung (Gesamtlackschicht) konnten mittels Elementaranalyse bestimmt werden. Die Ergebnisse für die drei Labor-Einbrände sowie ein im Serienprozess getrocknetes KTL-Blech fasst Tabelle 27 zusammen.

	C / Gew.-%	H / Gew.-%	N / Gew.-%
KTL-Standard-Einbrand	59,4	5,9	3,1
KTL-Einbrand im geschl. Behältnis	59,9	6,1	3,0
KTL-Unterbrand	60,0	6,2	2,9
KTL-Serien-Einbrand	59,0	5,8	2,9
Ø KTL-Bleche	59,6	6,0	3,0

Tabelle 27: Mittels Elementaranalyse bestimmte C/H/N-Massenanteile am kathodischen Elektrotauchlack (Gesamtschichtaufbau).

Berechnetes Elementverhältnis	H / C	H / N	C / N
Ø KTL-Bleche	1,2	27,8	23,2

Tabelle 28: Mittels Elementaranalyse ermittelte stöchiometrische Verhältnisse in der Gesamtlackschicht der KTL-Bleche.

Unter Berücksichtigung der Atommassen resultiert für die KTL-Gesamtschicht ein Wasserstoff:Kohlenstoff-Verhältnis von 1,2 (Tabelle 28). Basierend auf den XPS-Ergebnissen für den KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis reichern sich an der Lackoberfläche Alkane und Verbindungen mit Alkylresten an (vgl. S. 84). Das H/C-Verhältnis an der Probenoberfläche muss folglich einen etwas höheren Wert besitzen, als es experimentell für die Gesamtlackschicht bestimmt wurde. Für die Umrechnung der über XPS bestimmten Atomprozent in Massenanteile (Gewichtsprozent) wurde näherungsweise ein stöchiometrisches Verhältnis von $H/C = 2$ angenommen, wie es für langkettige Alkane zu erwarten ist.

Unter dieser Prämisse ergeben sich für die oberflächennahen Elemente in den unterschiedlichen Schichttiefen die in Tabelle 29 aufgelisteten Massenanteile, welche in Abbildung 39 graphisch aufgetragen sind.

	KTL-Standard-Einbrand			KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis			KTL-Unterbrand		
take-off-Winkel Θ	15°	45°	75°	15°	45°	75°	15°	45°	75°
Informationstiefe	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm	~ 3 nm	~ 5 nm	~ 7 nm
Element	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%	c/Gew.-%
C	63,4	63,5	64,0	46,3	48,7	51,5	62,3	62,0	62,3
O	21,4	20,5	20,2	10,5	12,2	13,1	22,5	21,4	21,6
N	1,4	2,2	2,6	0,4	0,6	1,6	1,5	2,2	2,5
Sn	3,2	3,2	2,4	35,0	30,3	25,2	3,2	4,0	3,2
H	10,6	10,6	10,8	7,8	8,2	8,6	10,5	10,4	10,4

Tabelle 29: In Massenanteile umgerechnete Ergebnisse der winkelaufgelösten XPS-Messungen (Tabelle 21) an den unter variierten Trocknungsbedingungen im Labor eingebrannten KTL-Blechen – unter der Annahme eines stöchiometrischen Wasserstoff : Kohlenstoff-Verhältnisses von 2 an der Probenoberfläche. – Anm.: Die jeweils angegebene Informationstiefe stellt nur einen groben Richtwert dar.

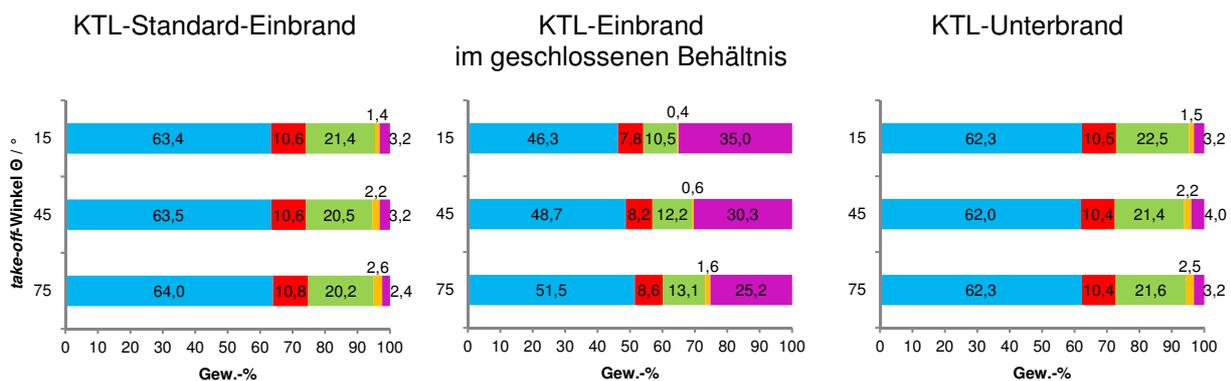


Abbildung 39: Graphische Auftragung der in Tabelle 29 aufgelisteten, aus den winkelaufgelösten XPS-Analysen berechneten Elementzusammensetzungen (Massenanteile) für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Zinn.

Die Ergebnisse bekräftigen die Befunde der mittels C_{60}^+ -Sputtering und XPS-Analysen durchgeführten Tiefenprofilierung: Auch beim Einbrand unter Standard-Laborbedingungen reichern sich Zinnverbindungen an der Oberfläche an: Der Zinn-Massenanteil beträgt an der KTL-Oberfläche ~ 3 Gewichtsprozent, während die Beschichtung gesamthaft nur eine Zinnkonzentration von 0,6 Gewichtsprozent aufweist (vgl. Tabelle 26). In besonderem Maße (> 30 Gewichtsprozent) ist die Zinnkonzentration an der Oberfläche des Einbrands im geschlossenen Behältnis erhöht.

3.2.6 Fazit aus allen zuvor behandelten Analyseergebnissen

Folgende Schlussfolgerungen wurden aus dem analytischen Vergleich der verschiedenen KTL-Einbrände im Labor (vgl. Tabelle 2: S. 34) und in der Automobilserienfertigung gezogen:

1. Der Standard-Labor-Einbrand stellt die Trocknungsbedingungen im KTL-Trockner der Serienproduktion für exponierte, gut belüftete Karossenstellen mit geringer Blechstärke sehr gut nach. Dies zeigt sich in den ähnlichen Kontaktwinkelwerten (Tabelle 15: S. 72), in der ähnlichen oberflächennahen Elementzusammensetzung (Tabelle 20: S. 78), in den übereinstimmenden, unter Decklack-Einbrennbedingungen freigesetzten Emissionsmengen (Tabelle 8: S. 57) sowie in den recht ähnlichen chemischen Zusammensetzungen der Emissionen (Tabelle 12: S. 67; Abbildung 29: S. 66).

2. Bei der Lackierung mit einem Füller auf Wasserbasis traten beim KTL-Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis Benetzungstörungen auf (Abbildung 18: S. 46). Ein gleich aussehendes Fehlerbild wurde auch gelegentlich in der Automobilserienproduktion an schlecht belüfteten Fahrzeugbereichen beobachtet (Abbildung 11: S. 30).

Um die Ursachen für die Benetzungstörungen zu ergründen, wurden diverse analytische Methoden genutzt. Der Fokus der Untersuchungen lag darauf, Unterschiede zwischen dem „i.-O.“-Fall des KTL-Labor-Einbrands unter Standardbedingungen und dem „n.-i.-O.“-lackierten Blech, dessen KTL im geschlossenen Behältnis getrocknet worden war, festzustellen.

Aus den einzelnen Analyseergebnissen lassen sich folgende Befunde resümieren:

- a) Die KTL-Bleche, die im Labor im geschlossenen Behältnis getrocknet wurden, zeigen eine höhere Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln (MEK-Test: Abbildung 23, S. 51; Anteil extrahierbarer Bestandteile: Abbildung 25, S. 54). Diese Beobachtung sowie die mittels DMA gemessenen Glasumwandlungstemperaturen (Tabelle 6: S. 52) weisen auf einen geringfügig schlechteren Vernetzungszustand der Lackierung im Vergleich zum KTL-Standard-Einbrand hin. Dies wird durch die Erkenntnis bekräftigt, dass beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis Verkappungsalkohole der vernetzenden Polyisocyanatkomponenten in signifikant höheren Mengen in der Lackschicht zurückbleiben als beim Standard-Einbrand (Emissionsanalysen: Tabelle 10, S. 63).
- b) Im Vergleich zum Standard-Labor-Einbrand ist die KTL-Oberfläche des Einbrands im geschlossenen Behältnis deutlich hydrophober (Wasser-Kontaktwinkel $> 90^\circ$: Tabelle 15, S. 72). Nach dem KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis weist die Lackoberfläche sowohl eine signifikant erhöhte Zinnkonzentration als auch eine erhöhte Konzentration an unpolaren Verbindungen mit hohem CH-Kohlenwasserstoffanteil auf (XPS-Ergebnisse: Tabelle 20, S. 78; Tabelle 25, S. 84).

Es ist davon auszugehen, dass neben dem KTL-Vernetzungskatalysator Dioctylzinnoxid mit den langen Alkylresten auch andere schwerflüchtige, unpolare Verbindungen an der Lackoberfläche angereichert sind, wie beispielsweise der Entschäumer 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol und hochsiedende Lösungsmittel mit hohem CH-Anteil (vgl. Emissionsprüfungen: Tabelle 10, S. 63).

Beide Befunde können folgendermaßen erklärt werden:

Der energetisch angestrebte Zustand einer möglichst geringen Oberflächenenergie wird durch Migrationsprozesse in der Lackschicht erreicht: Unpolare, niederenergetische Komponenten reichern sich an der Luft-Beschichtungsgrenzfläche an. Dieser Molekülwanderung steht die zunehmende Vernetzung der Lackschicht während des Trocknungsvorgangs entgegen, welche die Molekülbeweglichkeit in der Lackschicht limitiert.

Voraussetzung für die Migration von Molekülen innerhalb der Lackschicht ist eine ausreichende Mobilität. Diese wird zum einen durch die im Lack vorhandenen Lösungsmittel erzeugt. Deren Anteile variieren bei den unter verschiedenen Bedingungen eingebrannten Blechen. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis bleiben größere Mengen Lösungsmittel zurück als beim Standard-Einbrand (vgl. Emissionsmessungen: Tabelle 10, S. 63). Zum anderen steigt die molekulare Beweglichkeit innerhalb der KTL-Schicht zu Beginn des Einbrands grundsätzlich an, da die Erwärmung des Substrats die Viskosität der Beschichtung abfallen lässt und mit steigender Temperatur die Brown'sche Molekularbewegung und die Makro-Brown'schen Bewegungen zunehmen. Die Viskosität sinkt auf ein Minimum ab. Sobald eine Objekttemperatur erreicht wird, die ausreicht, dass Vernetzungsreaktionen zwischen den Polymerketten einsetzen (Härtungstemperatur des Lacks), steigt die Viskosität schnell und stark an.¹⁰⁰ Dieser sprunghafte Viskositätsanstieg schränkt die Molekülbeweglichkeit in der Lackschicht massiv ein und verhindert so weitere Migrations- und Entmischungsprozesse.

Im erwünschten Idealfall des KTL-Standard-Labor-Einbrands wird die Entmischung der Lackkomponenten rechtzeitig gestoppt (lediglich gering ausgeprägter Zinn-Konzentrationsgradient: s. u., vgl. S. 86 u. S. 91), so dass im ausgehärteten Zustand eine ausreichend polare KTL-Oberfläche vorliegt, wodurch eine gleichmäßige Benetzung mit wasserbasiertem Füller-Lackmaterial gelingt. Nach dem KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis ist die Lackoberfläche deutlich hydrophober – die Sperrwirkung für Migrationsprozesse war folglich geringer ausgeprägt.

Hierfür gibt es drei mögliche Gründe: Erstens eine geringere Vernetzungsdichte der Lackschicht oder zweitens eine zu spät einsetzende Vernetzungsreaktion oder drittens eine langsamer ablaufende Vernetzung der Lackschicht.

Auf den KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis treffen alle drei genannten Ursachen zu: Erstens ist der Vernetzungsgrad der Lackschicht im Vergleich zum Standard-Labor-Einbrand geringer (s. Befund a, S. 92), wobei dies die Folge der Gründe Nr. 2 und Nr. 3 darstellt (s. u.). Vergleicht man zweitens die Objekttemperaturkurven der beiden Labor-Einbrände

(Abbildung 12: S. 35 und Abbildung 13: S. 36), wird ersichtlich, dass die für die Vernetzungsreaktion erforderliche Temperatur beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis aufgrund der langsameren Aufheizrate erst später erreicht wird als beim Standard-Labor-Einbrand. Und drittens folgt aus dem Mechanismus der KTL-Vernetzungsreaktion, dass die Umsatzrate der Polymermoleküle im Fall des Labor-Einbrands im geschlossenen Behältnis verlangsamt wird (vgl. Schema 4 b: S. 13):

Die Abspaltung des Isocyanat-Verkappungsalkohols erfolgt zeitgleich mit der Bindungsknüpfung zum OH-funktionellen Epoxidharz in einer Gleichgewichtsreaktion. In einem geschlossenen System, wie es beim Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis der Fall ist – Metallbox mit aufliegendem Deckel –, kann sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellen. Der Verkappungsalkohol wird bei ausreichend hoher Reaktionstemperatur abgespalten und durch das OH-funktionelle Epoxidharz ersetzt. Anders als beim Einbrand unter Standardbedingungen (mit hoher Luftumwälzung und Luftabsaugung) verbleibt das freigesetzte Blockierungsmittel jedoch in räumlicher Nähe zu den neu geknüpften Urethanbindungen, da es das geschlossene System nicht verlassen kann. Die Organozinnverbindung katalysiert Umurethanisierungsreaktionen und somit gleichermaßen sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion der Epoxid-Isocyanat-Vernetzung, bis sich der Gleichgewichtszustand einstellt. Selbst unter der Annahme eines identischen Aufheizverhaltens ist daher nach der gleichen Reaktionszeit eine geringere Anzahl von Isocyanat-Vernetzer-Molekülen an Epoxid-Polymerketten gebunden als beim Standard-KTL.

Als Indikator für das Ausmaß der Entmischung eignet sich die oberflächennahe Zinnkonzentration bzw. der Zinnkonzentrationsgradient in den obersten Nanometern der KTL-Schicht, da das Zinnkation des Vernetzungskatalysators DOTO unpolare langkettige Alkylreste trägt. Die Neigung des DOTO-Katalysators, an die Luft-Grenzfläche zu migrieren, spiegelt sich bereits in den Zinnkonzentrationen des Standard-Labor-Einbrands wider. Die Zinnkonzentration im Inneren der Lackschicht ist geringer als an der Lackoberfläche (vgl. Tiefenprofilierung durch XPS-Spektrenaufnahme nach Sputtern: Abbildung 37, S. 87; erhöhte Zinnkonzentration an der KTL-Oberfläche im Vergleich zur Gesamtschicht: S. 91). Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis ist diese Entmischung deutlich stärker ausgeprägt (vgl. Abbildung 38: S. 88), da die Phase erhöhter Molekülbeweglichkeit während des Einbrennprozesses aufgrund der beeinträchtigten Vernetzungsreaktion länger andauert.

Die Tatsache, dass an der KTL-Oberfläche unpolare Moleküle in erhöhter Konzentration vorhanden sind, ist per se nicht verwunderlich. Dieses Phänomen ist unter dem Namen *Surface Segregation* bekannt: Um die Gesamtoberflächenenergie an der Grenzfläche Lackschicht – Luft zu minimieren, reichern sich an dieser unpolare, niederenergetische Verbindungen an.^{38, 101} Dieser Effekt wird beispielsweise in der Materialentwicklung von sich-selbst-organisierenden oder selbstheilenden Beschichtungen gezielt ausgenutzt (*self-stratifying coatings / self-healing materials / self-replenishing surfaces*).^{102, 103, 40}

Im Falle des kathodischen Elektrotauchlacks ist eine zu stark ausgeprägte Anreicherung von niederenergetischen Molekülen an der Oberfläche aber problematisch. Der hydrophobe Oberflächenbelag führt im nachfolgenden Lackierschritt zu Benetzungsproblemen.

Hinzu kommt, dass sich beim Einbrand im geschlossenen Behältnis hochsiedende Lösungsmittel und andere schwerflüchtige Verbindungen im Dampfraum der Metallbox anreichern, während sie beim Einbrand unter Standardbedingungen im Umlufttrockenschrank mit Absaugung stetig aus der Ofen-Atmosphäre entfernt werden. Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis können die schwerflüchtigen Substanzen in der Abkühlphase auf der Lackoberfläche der Prüfbleche kondensieren und dort einen zusätzlichen hydrophoben Schmierfilm bilden. Dieser wirkt sich dann ebenfalls negativ auf die Benetzung mit wasserbasiertem Füller-Material aus und trägt somit eine Mitschuld am beobachteten Fehlerbild.

Abbildung 40 visualisiert die beschriebenen Zusammenhänge.

Überträgt man die dargelegten Erkenntnisse zur Beeinträchtigung der Vernetzungsreaktion beim KTL-Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis auf den KTL-Prozess in der Automobilgroßserie, wird klar, wie wichtig eine gute Belüftung im KTL-Trockner ist. Neben der absoluten Menge der zugeführten Frischluft müssen besonders die Strömungsverhältnisse am individuellen Fahrzeug(modell) betrachtet werden. Ein ausreichender Luftwechsel muss an allen Stellen der Karosserie gewährleistet sein. Vor allem in Hohlräumen ist der Luftaustausch allerdings stark eingeschränkt. Derartige Geometrien sollten folglich möglichst konstruktiv vermieden bzw. deren Anzahl auf das notwendige Minimum reduziert werden. Darüber hinaus muss das für die kathodische Elektrotauchlackierung verwendete Lackmaterial durch eine auf solch kritische lokale Trocknungsbedingungen abgestimmte Rezeptur optimiert werden, um überall am Fahrzeug den bestmöglichen Korrosionsschutz zu erreichen.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse verhelfen zu einem besseren Verständnis der molekularen Vorgänge in der KTL-Schicht während des Einbrennprozesses und der Einsicht, wie wichtig ein unbeeinträchtigter, optimaler Ablauf der KTL-Vernetzungsreaktion ist. Dies gilt es sowohl bei der Konstruktion des KTL-Trockners als auch bei der Entwicklung der Fahrzeuggeometrien neuer Modelle zu berücksichtigen.

Aus akademischer Sicht stellt die vorliegende Arbeit ein „analytisches Navigationssystem“ dar, wie theoretische Überlegungen durch Nutzung geeigneter Analysetechniken experimentell überprüft und gegebenenfalls belegt werden können. Sowohl Methoden zur Überprüfung der Vernetzungsdichte der Lackschicht als auch Verfahren, die Aussagen über die chemische Zusammensetzung und die molekulare Anordnung in der Lackschicht liefern, wurden erfolgreich angewandt.

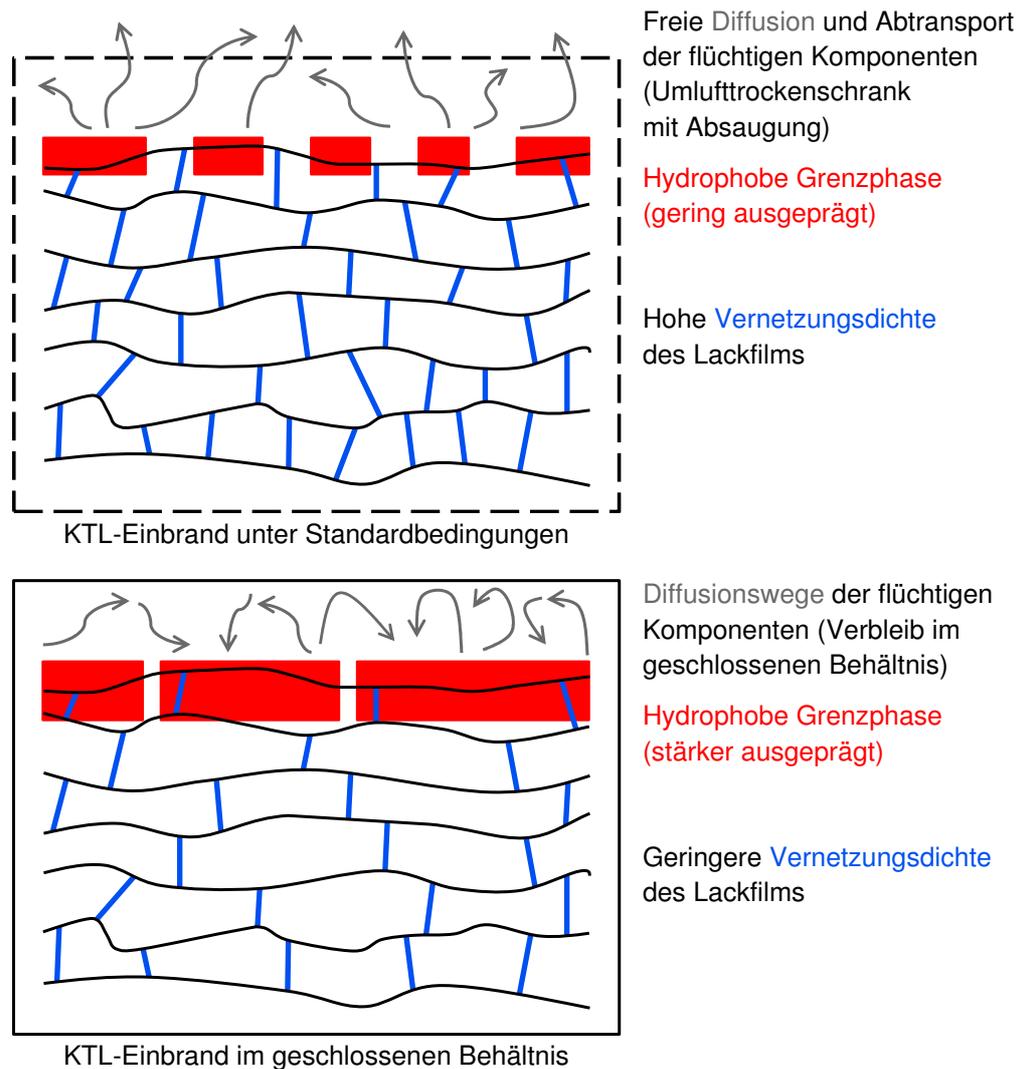


Abbildung 40: Als Resümee ergibt sich aus den einzelnen Analyseergebnissen folgendes Erklärungsmodell: Beim Einbrand im geschlossenen Behältnis können Lösungsmittel sowie abgespaltene Verkappungsalkohole der blockierten Polyisocyanate, d. h. Reaktionsprodukte der Vernetzungsreaktion, das System nicht verlassen und verbleiben in räumlicher Nähe bei oder auch in der Lackschicht. Beim Einbrand unter Standardbedingungen ist hingegen für eine ausreichende Luftumwälzung und für einen Luftaustausch gesorgt, so dass die atmosphärische Anreicherung dieser Komponenten vermieden wird. In der Darstellung sind die Diffusionswege der flüchtigen Verbindungen (v. a. Lösungsmittel und Verkappungsalkohole) als graue Pfeile angedeutet. Als Folge können sich beim Einbrand im geschlossenen Behältnis Verteilungsgleichgewichte einstellen, so dass die Vernetzungsreaktion verlangsamt abläuft. Da sich außerdem die Blechoberfläche beim Einbrand im geschlossenen Behältnis langsamer erwärmt als unter Standardbedingungen und die Vernetzungsreaktion somit verspätet einsetzt, resultiert eine geringere Vernetzungsdichte der Lackschicht. Ein hoher Lösungsmittelanteil in der Lackschicht sowie der geringere Vernetzungsgrad verlängern beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis die Phase erhöhter Molekülbeweglichkeit, so dass sich niederenergetische, unpolare Verbindungen (rot dargestellt) in gesteigertem Ausmaß an der Lackoberfläche anreichern können. In der Abbildung sind die Verknüpfungspunkte zwischen den Polymerketten blau gekennzeichnet.

3.3 Fluor-Labeling von Melamin-Formaldehyd-Harzen

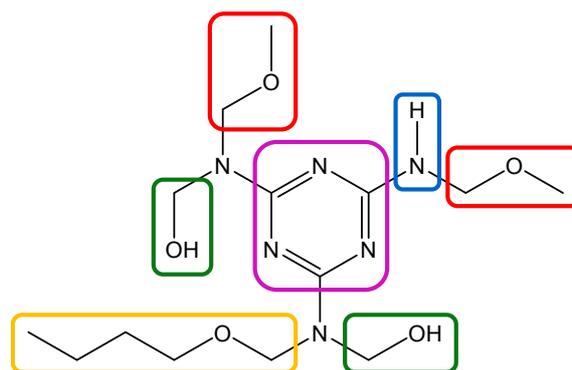
Methoden zur Detektion oberflächennaher funktioneller Gruppen stellen wichtige analytische Werkzeuge dar, um Phänomene und Fragestellungen der Themenfelder „Haftfestigkeit von Lacken und Klebstoffen“ und „Benetzung von lackierten Substraten“ untersuchen zu können.

Zur Härtung von Automobildecklacken werden üblicherweise Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt. Deren reaktive Methylolethergruppen können mit den Hydroxygruppen anderer Polymermoleküle Vernetzungsreaktionen eingehen. Melamin-Formaldehyd-Harze sind häufig Bestandteile der Basislacke 1 und 2 des integrierten Lackierprozesses. In hybridvernetzten Zwei-Komponenten-Klarlacken werden sie genutzt, um deren funktionelle Eigenschaften zu optimieren.¹⁰⁴

In der Literatur wurde bislang kein Verfahren beschrieben, um Melamin-Formaldehyd-Harze durch Heteroatom-Labeling an Oberflächen detektierbar und quantifizierbar zu machen. In der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen für eine solche Methode – die Fluor-Derivatisierung der Methylolethergruppen – geschaffen.

3.3.1 Grundlegendes zu Melamin-Formaldehyd-Harzen

Melamin-Formaldehyd-Harze werden in vielen Beschichtungen als vernetzende Komponenten eingesetzt. Auch in der Automobilindustrie finden sie im Decklackbereich Anwendung. Die Grundstruktur eines Melamin-Formaldehyd-Harzes zeigt Schema 15. Hergestellt werden die Harze aus Melamin, Formaldehyd und Monoalkoholen (z. B. Methanol, 1-Butanol).

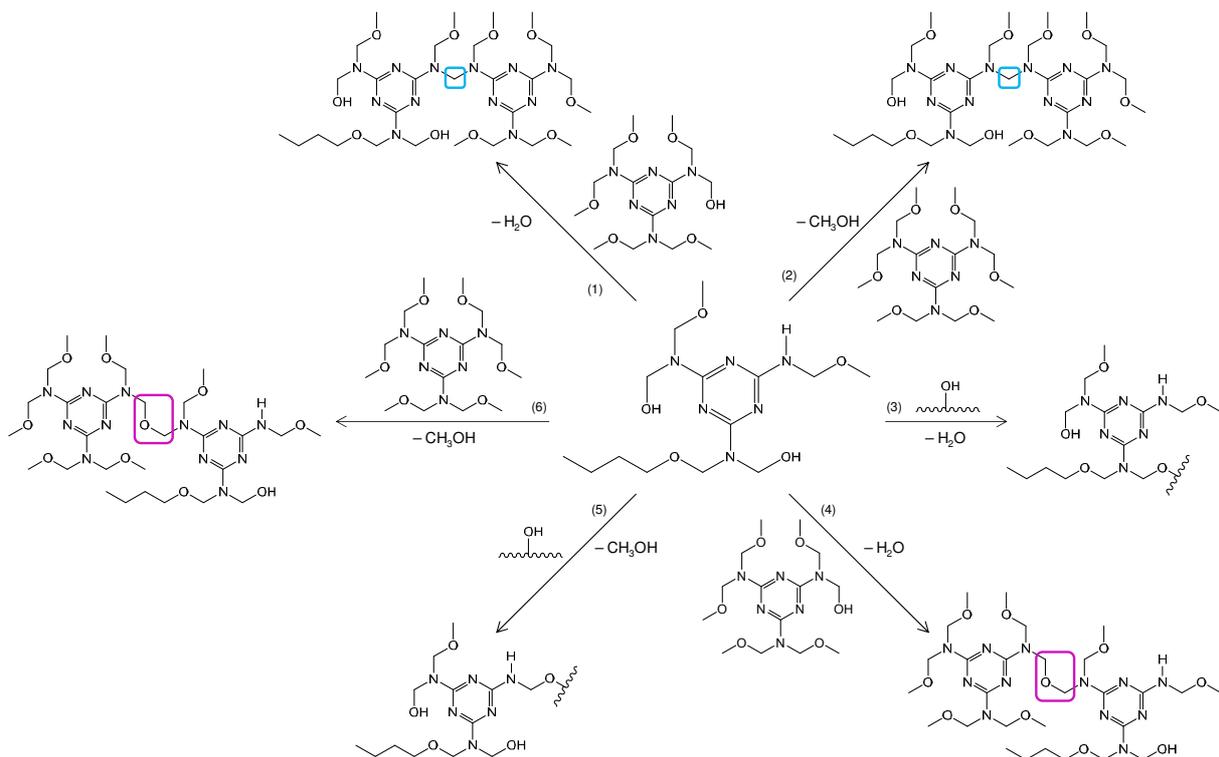


Schema 15: Exemplarisches Melamin-Formaldehyd-Harz mit folgenden funktionellen Gruppen am Triazinring-Grundgerüst: 1 NH-Gruppe, 2 Methylolgruppen, 3 Methylolethergruppen (2 × mit Methanol verethert, 1 × mit *n*-Butanol verethert).

Zur Vernetzung der Polymermatrix können Melamin-Formaldehyd-Harze unter Säurekatalyse Veretherungs- bzw. Umetherungsreaktionen mit anderen Melamin-Formaldehyd-Harz-Molekülen (Selbstkondensation) oder mit hydroxyfunktionellen Polymeren (Co-Vernetzung) eingehen (Schema 16). Bei hohen Vernetzungstemperaturen und starken Katalysatoren ist auch die Abspaltung von Formaldehyd aus Dimethylenether- und Methylolgruppen möglich, gefolgt von weiteren Reaktionen.¹⁰⁵ Melamin-Formaldehyd-Harze, die mit Methanol verethert sind, sind etwas reaktiver als die butanol-veretherten.

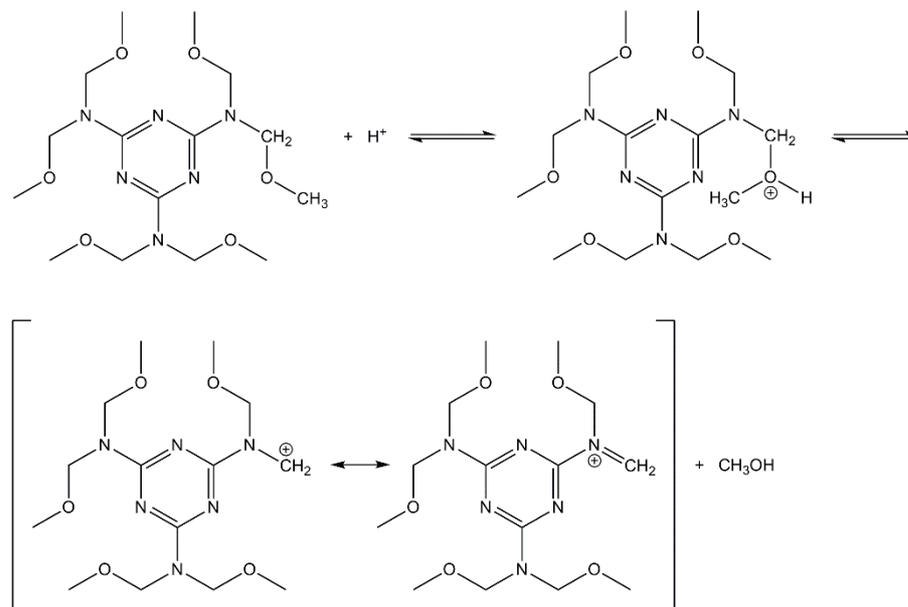
Bei der Härtung des Lackfilms laufen die Reaktionen der Co-Vernetzung und der Selbstvernetzung zueinander parallel ab. Die Co-Vernetzung verbessert die Flexibilität sowie die Chemikalien- und Wetterbeständigkeit des Lackfilms. Durch die Selbstvernetzung entstehen Härte und Lösungsmittelbeständigkeit. Die Filmeigenschaften werden empirisch durch Variation des Mischungsverhältnisses von OH-funktionellem Polymer und Melamin-Formaldehyd-Harz sowie durch die Vernetzungsbedingungen (Temperatur, Zeit, Säurekatalyse) optimiert.

Die OH-Träger:Melamin-Formaldehyd-Harz-Mischungsverhältnisse liegen in der Regel zwischen 60 : 40 und 80 : 20 (bezogen auf die Festkörper).¹⁰⁶



Schema 16: Mögliche Vernetzungsreaktionen von Melamin-Formaldehyd-Harzen, die durch Säuren katalysiert werden: Selbstkondensation (1, 2, 4, 6) oder Co-Vernetzung, d. h. Reaktion mit einer OH-funktionellen Polymerkette (3, 5). Es wird jeweils ein Wassermolekül bzw. der Veretherungsalkohol abgespalten (Veretherungs- bzw. Umetherungsreaktion). Zwei Melamin-Formaldehyd-Harz-Moleküle können über **Methylenbrücken** oder **Dimethylenetherbrücken** miteinander verknüpft sein. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten gilt: $1 > 2 > 3 > 4 > 5 > 6$.¹⁰⁵

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Co-Vernetzungsreaktion von Melamin-Formaldehyd-Harz und OH-funktionellem Polymer ist die Reaktion der *N*-Alkoxy-methylgruppe mit dem Säurekatalysator, wobei der Veretherungsalkohol abgespalten wird und ein mesomeriestabilisiertes Carbonium-Iminium-Ion entsteht (Schema 17).¹⁰⁷

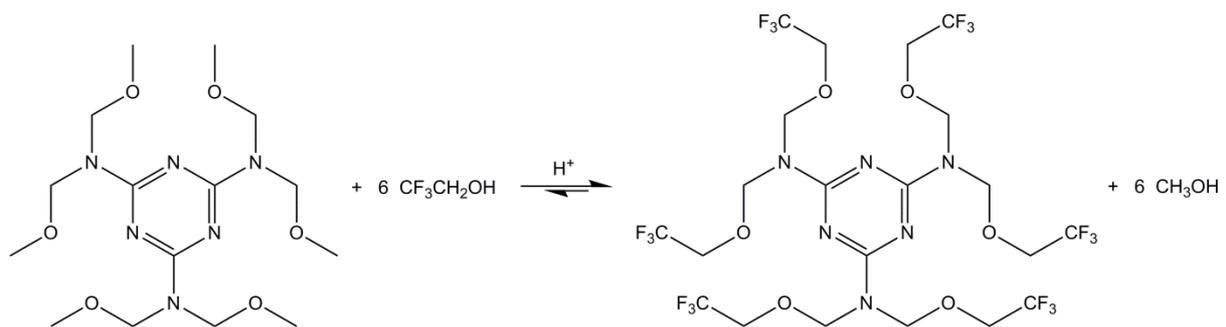


Schema 17: Geschwindigkeitsbestimmender Schritt beim Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Vernetzung von Hexamethoxymethylmelamin mit einem hydroxyfunktionellen Polymer.¹⁰⁷

3.3.2 Entwicklung eines Derivatisierungsverfahrens

Als Fremdelement-Labeling-Methode für Melamin-Formaldehyd-Harze wurde sich in der vorliegenden Arbeit für eine Fluor-Markierung entschieden. Ein Fluor-Labeling ermöglicht die Detektion und quantitative Erfassung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Molekülen an einer Probenoberfläche, beispielsweise mittels XPS.

Der einfachste Weg, Fluor in ein Melamin-Formaldehyd-Harz einzuführen, ist der Austausch der veretherten Alkohole (Methanol bzw. *n*-Butanol) durch 2,2,2-Trifluorethanol. Diese Reaktion erfordert Säurekatalyse und eine erhöhte Temperatur (Schema 18). Da es sich bei der Umethierung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muss gemäß des Le Châtelier-Braun'schen Prinzips (Prinzip des kleinsten Zwanges) ein Überschuss an 2,2,2-Trifluorethanol zugegeben werden, um einen maximalen Fluorierungsgrad des Melamin-Formaldehyd-Grundgerüsts zu erreichen. In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche mit variierten Reaktionsbedingungen durchgeführt, um die Auswirkung der stöchiometrischen Edukt-Verhältnisse sowie den Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen.



Schema 18: Reaktionsgleichung des Fluor-Labelings von Melamin-Formaldehyd-Harzen, z. B. Hexamethoxymethylmelamin. Da es sich bei den sechs Umethierungen jeweils um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wird die dargestellte vollständige Fluorierung allenfalls nur in geringem Maße erreicht. Zu einem überwiegenden Anteil entstehen Melamin-Formaldehyd-Harze, die in variierenden Verhältnissen mit Methanol und 2,2,2-Trifluorethanol verethert sind.

Folgendes Derivatisierungsverfahren erwies sich als zielführend: Eine Mischung aus Melamin-Formaldehyd-Harz und 1 Gew.-% Säurekatalysator (*p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bzw. 85-%-ige *o*-Phosphorsäure) wurde bei der Reaktionstemperatur 140 °C für eine Zeitspanne von 30 bzw. 60 Minuten einem stöchiometrischen Überschuss von 2,2,2-Trifluorethanol ausgesetzt.* Die Umsetzung erfolgte sowohl bei Atmosphärendruck als auch unter erhöhtem Reaktionsdruck bei 6 bar. Die detaillierten Reaktionsvorschriften sowie Abbildungen der Versuchsanordnungen sind im experimentellen Teil beschrieben (S. 136).

* Ein ähnliches Verfahren zur Synthese fluor-substituierter Melaminvernetzer für anti-reflektierende Beschichtungen wurde im Patent WO 2007/081057 (19.07.2007) beschrieben, allerdings ohne genauere Charakterisierung der entstandenen Produkte.

Die Versuche wurden mit technischem Hexamethoxymethylmelamin (Harz **1**) sowie mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz mit hohem Alkylierungsgrad, welches mit Methanol und *n*-Butanol im ungefähren Verhältnis 3:1 verethert war (Harz **2**), durchgeführt. Es handelte sich jeweils um großtechnisch hergestellte Produkte, die für industrielle Lacksysteme eingesetzt werden. Die genaue chemische Zusammensetzung der Edukte wurde mittels GC-FID/MS analysiert (vgl. S. 105 und Abbildung 41).

Tabelle 30 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Die Derivatisierung wurde auch unter erhöhten Druckbedingungen sowie mit einem erhöhten stöchiometrischen Trifluorethanol-Anteil durchgeführt, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung zu untersuchen.

Reaktionsansatz	Edukt-harz	Säurekatalysator	Einwaage Harz-Säure-Mischung	Volumen TFE	Stöchiometrisches Verhältnis $n_{\text{TFE}} / n_{\text{Mel.-Form.-Harz}}$	Volumen des Reaktionsgefäßes	Reaktionsdruck	Reaktionszeit
A	1	TsOH	2 g	5 ml	13	100 ml	1 bar	30 Min.
B	1	H ₃ PO ₄	2 g	5 ml	13	100 ml	1 bar	30 Min.
C	1	TsOH	0,75 g	12 ml	86	100 ml	1 bar	30 Min.
D	1	H ₃ PO ₄	0,75 g	12 ml	86	100 ml	1 bar	30 Min.
E	1	TsOH	0,5 g	8 ml	86	100 ml	1 bar	60 Min.
F	1	TsOH	0,15 g	0,3 ml	10	22 ml	6 bar	30 Min.
G	1	H ₃ PO ₄	0,15 g	0,3 ml	10	22 ml	6 bar	30 Min.
H	2	TsOH	2 g	5 ml	15	100 ml	1 bar	30 Min.
I	2	H ₃ PO ₄	2 g	5 ml	15	100 ml	1 bar	30 Min.
J	2	TsOH	0,75 g	12 ml	100	100 ml	1 bar	30 Min.
K	2	H ₃ PO ₄	0,75 g	12 ml	100	100 ml	1 bar	30 Min.
L	2	TsOH	0,5 g	9,6 ml	120	100 ml	1 bar	60 Min.
M	2	TsOH	0,15 g	0,3 ml	12	22 ml	6 bar	30 Min.
N	2	H ₃ PO ₄	0,15 g	0,3 ml	12	22 ml	6 bar	30 Min.

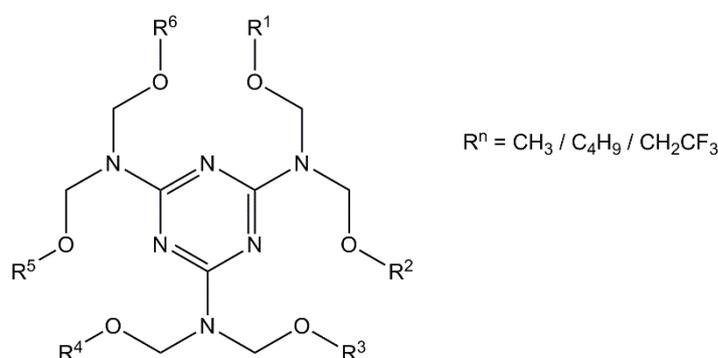
Tabelle 30: Reaktionsansätze zur Fluor-Derivatisierung von Melamin-Formaldehyd-Harzen. Die Konzentration des Säurekatalysators beträgt jeweils 1 Gew.-% bezogen auf das Melamin-Formaldehyd-Harz. Um den molaren Überschuss an 2,2,2-Trifluorethanol zu berechnen, wurden die durchschnittlichen Summenformeln der Melamin-Formaldehyd-Eduktharze mittels Elementaranalyse bestimmt (vgl. Tabelle 39 und Tabelle 40). Für Verbindung **1** ergibt sich im Mittel ein Molekulargewicht von 390 g mol⁻¹ (C₁₅H₃₀N₆O₆) und für Verbindung **2** ein Molekulargewicht von 454 g mol⁻¹ (C_{19,5}H₃₉N₆O₆). Das Reaktionsgefäß wurde jeweils auf 140 °C erhitzt. Der Reaktionsdruck der Versuche **F**, **G**, **M** und **N** wurde über die Ideale-Gas-Gleichung berechnet.

3.3.3 Charakterisierung der gelabelten Produkte via GC-FID/MS, HPLC-UV/MS, XPS, Elementaranalyse, NMR und ATR-FT-IR

Die gemäß Tabelle 30 erzeugten Produkte wurden mit verschiedenen Analysemethoden (GC-FID/MS, HPLC-UV/MS, XPS, Elementaranalyse, NMR und ATR-FT-IR) untersucht und so erstmalig umfassend charakterisiert.

Die Messergebnisse zeigen, dass mit dem beschriebenen Fluor-Derivatisierungsverfahren die Umsetzung zu einem Produktgemisch von Melamin-Formaldehyd-Harzen, die in unterschiedlichen Verhältnissen mit Methanol (bzw. bei Harz **2** mit Methanol sowie *n*-Butanol) und 2,2,2-Trifluorethanol verethert sind, erfolgt ist.

Die allgemeine Strukturformel eines solchen Harzes zeigt Schema 19.



Schema 19: Allgemeine Strukturformel eines einkernigen Melamin-Formaldehyd-Harzes. Bei den Resten ($R^1 - R^6$) handelt es sich jeweils um eine Methyl-, *n*-Butyl- oder Trifluorethylgruppe. Die in Abhängigkeit von den Derivatisierungsbedingungen erhaltenen, unterschiedlichen Substitutionsmuster wurden anhand der relativen GC-FID-Signal-Flächenanteile bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 und Abbildung 43 graphisch dargestellt.

Sowohl bei den Edukten als auch bei den Produkten handelt es sich um Stoffgemische, die sich jeweils im Substitutionsmuster am Melamin-Formaldehyd-Grundgerüst, d. h. in Anzahl und Art der veretherten Alkohole, unterscheiden. Neben den einkernigen Hauptkomponenten sind auch durch Selbstkondensation entstandene mehrkernige Harz-Oligomere vorhanden.

Die Auftrennung der Einzelbestandteile ist sowohl mittels Gaschromatographie (GC) als auch Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) möglich. Um die vorhandenen Signale chemisch zu identifizieren, wurde die Trennsäule mit einem Massenspektrometer gekoppelt (GC-EI-MS und HPLC-ESI-MS). So konnte den verschiedenen Harz-Komponenten eine Retentionszeit im Chromatogramm zugeordnet werden. Zur Abschätzung der Mengenanteile der verschiedenen Einzelkomponenten können entweder die relativen Flächenanteile des Signals im GC-Flammenionisationsdetektor (FID) berechnet oder die Signale des HPLC-UV-Detektors ausgewertet werden. Aufgrund der im Vergleich zum HPLC-Chromatogramm besseren Peak-Trennung wurde sich in der vorliegenden Arbeit für die Auswertung der GC-FID-Signalfächen entschieden.

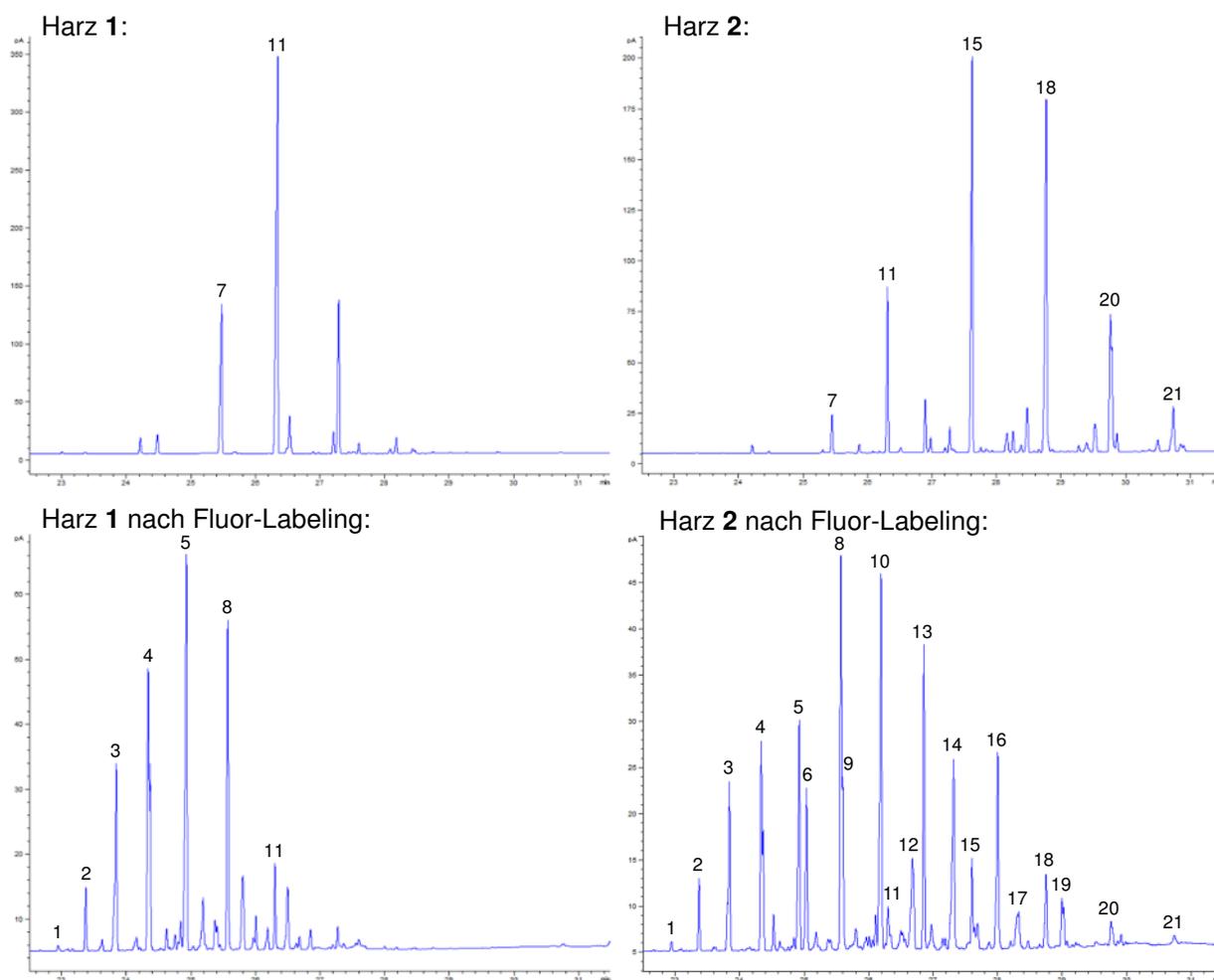


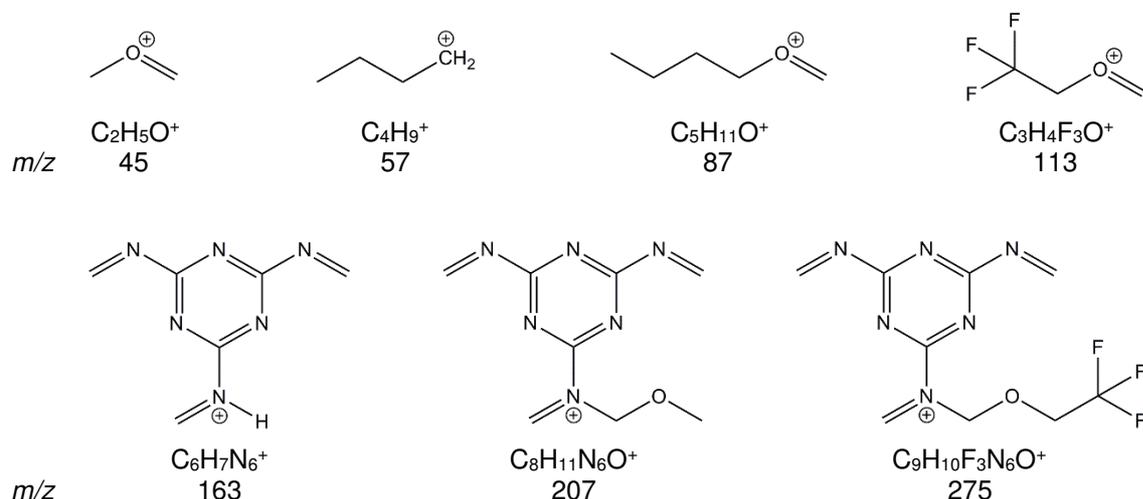
Abbildung 41: GC-FID-Chromatogramme der Melamin-Formaldehyd-Harze **1** und **2** im Ausgangszustand sowie nach phosphorsäure-katalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluor-ethanol unter einem Reaktionsdruck von 6 bar.

Peak-Nr.	Retentionszeit	Substituenten am Melamin-Formaldehyd-Grundgerüst
1	22,94 Min.	6 × CF ₃ CH ₂ O
2	23,37 Min.	1 × CH ₃ O, 5 × CF ₃ CH ₂ O
3	23,84 Min.	2 × CH ₃ O, 4 × CF ₃ CH ₂ O
4	24,36 Min.	3 × CH ₃ O, 3 × CF ₃ CH ₂ O
5	24,92 Min.	4 × CH ₃ O, 2 × CF ₃ CH ₂ O
6	25,03 Min.	1 × CH ₃ O, 1 × C ₄ H ₉ O, 4 × CF ₃ CH ₂ O
7	25,47 Min.	5 × CH ₃ O, 1 × NH
8	25,56 Min.	5 × CH ₃ O, 1 × CF ₃ CH ₂ O
9	25,60 Min.	2 × CH ₃ O, 1 × C ₄ H ₉ O, 3 × CF ₃ CH ₂ O
10	26,19 Min.	3 × CH ₃ O, 1 × C ₄ H ₉ O, 2 × CF ₃ CH ₂ O
11	26,30 Min.	6 × CH ₃ O
12	26,68 Min.	1 × CH ₃ O, 2 × C ₄ H ₉ O, 3 × CF ₃ CH ₂ O
13	26,85 Min.	4 × CH ₃ O, 1 × C ₄ H ₉ O, 1 × CF ₃ CH ₂ O
14	27,31 Min.	2 × CH ₃ O, 2 × C ₄ H ₉ O, 2 × CF ₃ CH ₂ O
15	27,60 Min.	5 × CH ₃ O, 1 × C ₄ H ₉ O
16	28,00 Min.	3 × CH ₃ O, 2 × C ₄ H ₉ O, 1 × CF ₃ CH ₂ O
17	28,32 Min.	1 × CH ₃ O, 3 × C ₄ H ₉ O, 2 × CF ₃ CH ₂ O
18	28,75 Min.	4 × CH ₃ O, 2 × C ₄ H ₉ O
19	29,10 Min.	2 × CH ₃ O, 3 × C ₄ H ₉ O, 1 × CF ₃ CH ₂ O
20	29,75 Min.	3 × CH ₃ O, 3 × C ₄ H ₉ O
21	30,73 Min.	2 × CH ₃ O, 4 × C ₄ H ₉ O

Abbildung 41 zeigt die GC-FID-Chromatogramme der Eduktharze **1** und **2** sowie der Produkte nach TFE-Derivatisierung. Indem die Proben erneut an einem MS-gekoppelten Gaschromatographen mit gleicher Trennsäule, Injektortemperatur und identischem Ofentemperaturprogramm wie beim GC-FID gemessen wurden, konnten erstmalig die einzelnen Signale den verschiedenen Alkylethervarianten zugeordnet und so die Hauptkomponenten identifiziert werden.

Die höchste Masse im detektierten Massenspektrum nach Elektronenstoßionisation entspricht jeweils dem Wert $m/z = \text{„Molekülmasse} - 15\text{“}$, wobei es sich höchstwahrscheinlich um das Fragment-Ion handelt, welches durch Abspaltung eines Methylradikals vom Molekül-Ion entstanden ist.* Als weitere charakteristische Fragment-Ionen besitzen methanol-veretherte Melamin-Formaldehyd-Harze die Massen m/z 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$), 163 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_6^+$) und 207 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}^+$). Mit *n*-Butanol veretherte Melamin-Formaldehyd-Harze weisen in den Spektren Fragment-Ionen mit den Massen m/z 57 (C_4H_9^+) und 87 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^+$) auf. Nach der TFE-Derivatisierung zeichnen sich die Massenspektren von fluorhaltigen Melamin-Formaldehyd-Harzen durch Fragment-Ionen mit den Massen m/z 113 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{O}^+$) und 275 ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}^+$) aus. Die Strukturen dieser charakteristischen Fragment-Ionen zeigt Schema 20.¹⁰⁸

Um die Molekülmassen der Hauptbestandteile zu verifizieren, wurden die Harzproben auch nach HPLC-Auftrennung über Elektrospray-Ionisation massenspektrometrisch charakterisiert. Da es sich um eine besonders schonende Ionisation handelt, wird im Spektrum jeweils das Ion des protonierten Melamin-Formaldehyd-Harz-Moleküls detektiert, d. h. ein Ion mit der Masse $m/z = \text{„Molekülmasse} + 1\text{“}$, ohne dass Fragmentierungsreaktionen auftreten. Die in Abbildung 41 dargelegte Auswertung der GC-FID-Analysen wurde durch die HPLC-ESI-MS-Ergebnisse bestätigt.



Schema 20: Charakteristische Fragment-Ionen der Melamin-Formaldehyd-Harze nach Elektronenstoßionisation. Die Ionen mit den Massen m/z 57 und 87 sind nur in den Massenspektren der butanol-veretherten Melamin-Formaldehyd-Harze vorhanden. Ionen mit den Massen m/z 113 und 275 weisen nur die Massenspektren der trifluorethanol-veretherten Harze auf.

* Eine Ausnahme stellt die Verbindung Hexa(trifluorethoxy)methylmelamin dar: Die höchste detektierte Masse im Spektrum m/z 715 dürfte dem Fragment-Ion entsprechen, welches durch Abspaltung eines Trifluorethylradikals vom Molekül-Ion entstanden ist („Molekülmasse – 83“).

Um jeweils die Mengenanteile der Einzelkomponenten im Edukt- und Produktgemisch abschätzen zu können, wurden deren relative Flächenanteile am GC-FID-Signal bestimmt. Bei der Auswertung gilt die Annahme, dass der Flammenionisationsdetektor alle Melamin-Formaldehyd-Harz-Verbindungen mit gleicher Empfindlichkeit registriert.

Für die Melamin-Formaldehyd-Eduktharze wurde die Gesamtfläche aller detektierten FID-Signale, d. h. die Signale sowohl einkerniger als auch mehrkerniger Bestandteile, als Bezugspunkt ($\hat{=}$ 100 %) gewählt.

Nach erfolgter TFE-Derivatisierung wurden für die Auswertung der Produktzusammensetzung nur die FID-Signalflächen der einkernigen, vollständig veretherten Melamin-Formaldehyd-Harz-Verbindungen ($\hat{=}$ 100 %) herangezogen (vgl. Schema 19).

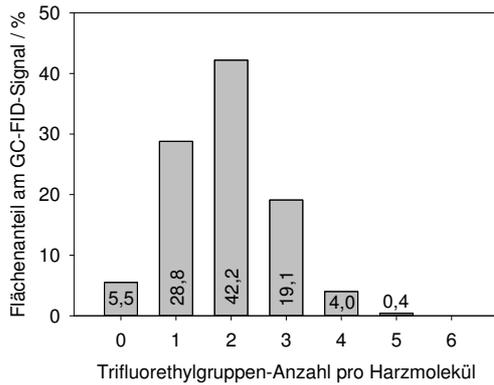
Am FID-Gesamtsignal von Edukt **1** nimmt Hexamethoxymethylmelamin einen Flächenanteil von 53 % ein. Bei 16 Flächenprozent liegt eine sekundäre Aminogruppe ($\text{N(H)-CH}_2\text{OCH}_3$) am Triazinring-Grundgerüst vor.

Der FID-Flächenanteil von Hexamethoxymethylmelamin an Edukt **2** beträgt 9 %. 24 Flächenprozent besitzen fünf Methoxygruppen und einen *n*-Butoxyrest. 25 Flächenprozent sind mit vier Methyl- und zwei *n*-Butylresten verethert. 14 Flächenprozent verfügen über drei Methoxy- sowie drei *n*-Butoxygruppen. 4 Flächenprozent besitzen zwei Methoxy- und vier *n*-Butoxyreste. Bei 2 Flächenprozent liegen fünf Methoxygruppen und eine sekundäre Aminogruppe ($\text{N(H)-CH}_2\text{OCH}_3$) am Triazinring-Grundgerüst vor (vgl. Abbildung 41).

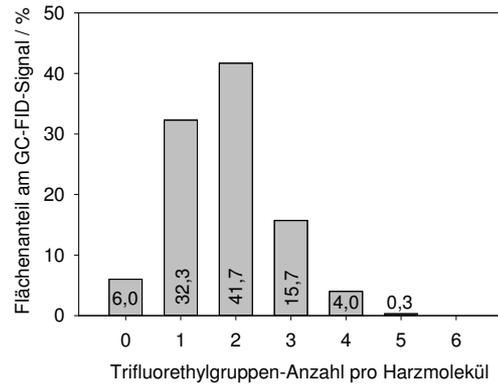
Die Auswertungen der relativen GC-FID-Signalflächenanteile für die einkernigen Melamin-Formaldehyd-Produkttharze nach Fluor-Derivatisierung, die sich jeweils im Substitutionsmuster der sechs Alkoxygruppen unterscheiden (vgl. Schema 19), sind in Abbildung 42 und Abbildung 43 graphisch aufgetragen.

Die experimentell gefundene Produktzusammensetzung gleicht bezüglich des Trifluorethylgehalts (Fluorierungsgrad) näherungsweise einer Gauß'schen Verteilung. Dies ist plausibel, da es sich bei der Umetherung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und die Umsetzung folglich nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gelingt.

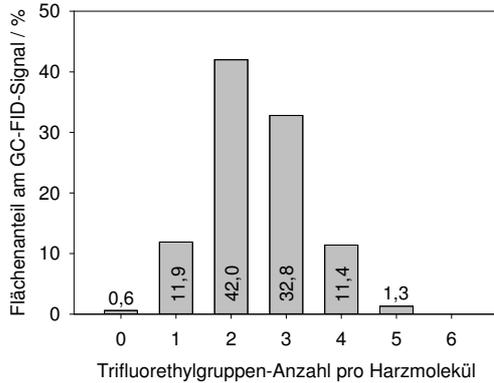
Produkt A: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 13$; 1 bar; 30 min.



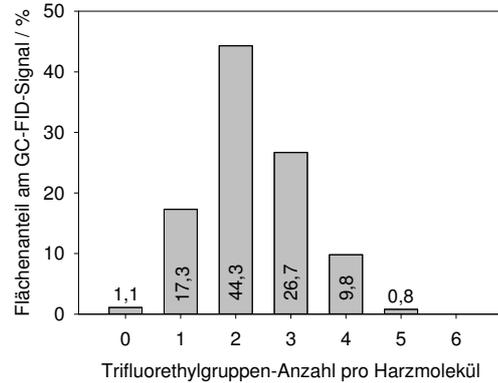
Produkt B: 1 + 1 % H₃PO₄ + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 13$; 1 bar; 30 min.



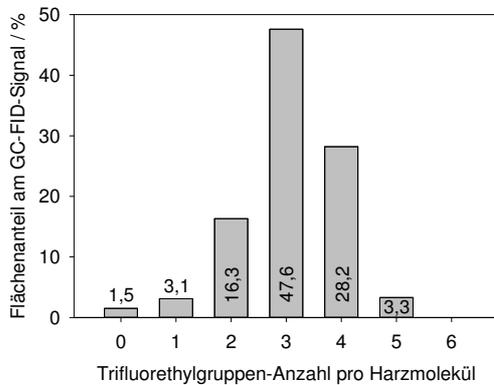
Produkt C: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 86$; 1 bar; 30 min.



Produkt D: 1 + 1 % H₃PO₄ + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 86$; 1 bar; 30 min.

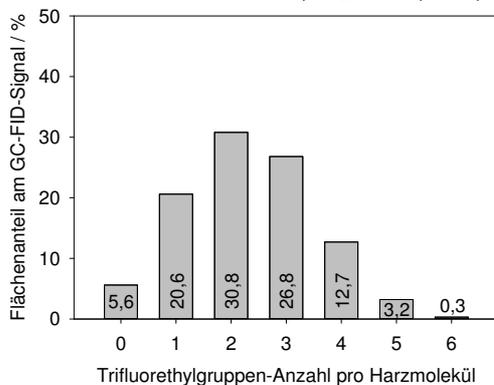


Produkt E: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 86$; 1 bar; 60 min.



Die Anzahl der am Harzmolekül vorhandenen Methylgruppen beträgt „6 – Trifluorethylgruppen-Anzahl“.

Produkt F: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 10$; 6 bar; 30 min.



Produkt G: 1 + 1 % H₃PO₄ + TFE; $n_{TFE}/n_1 = 10$; 6 bar; 30 min.

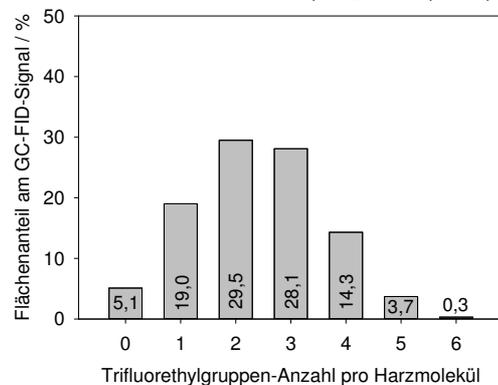
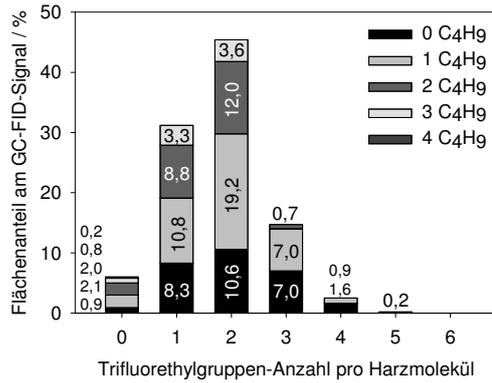
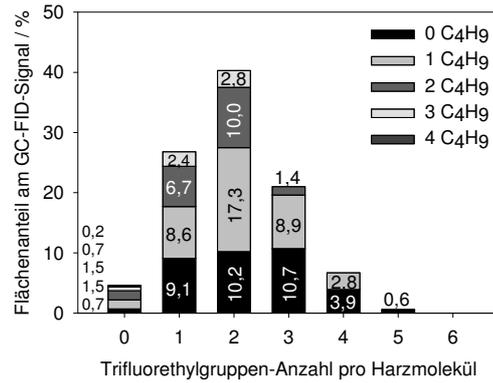


Abbildung 42: Relative Flächenanteile der GC-FID-Signale der einkernigen Melamin-Formaldehyd-Produktharze, die durch Umsetzung von Edukt 1 mit 2,2,2-Trifluorethanol erzeugt wurden und die sich im Substitutionsmuster der veretherten Alkohole unterscheiden.

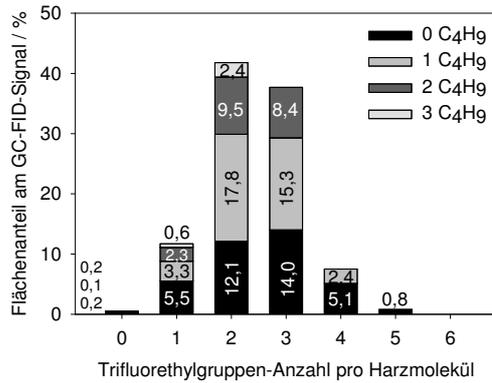
Produkt H: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 15$; 1 bar; 30 min.



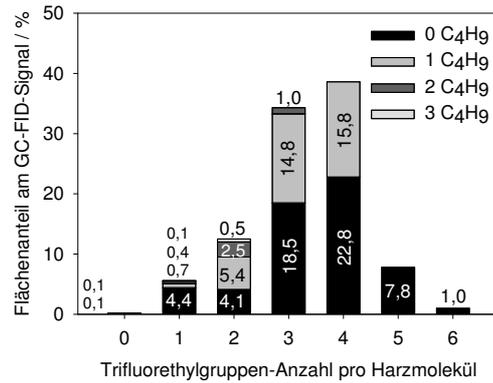
Produkt I: 2 + 1 % H₃PO₄ + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 15$; 1 bar; 30 min.



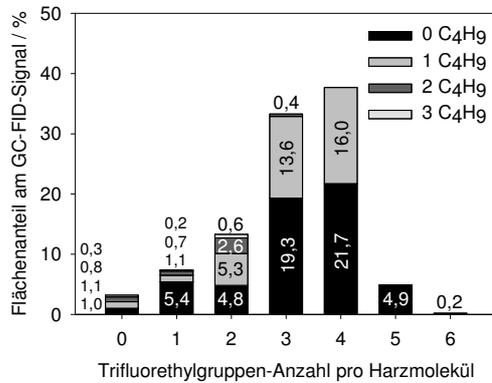
Produkt J: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 100$; 1 bar; 30 min.



Produkt K: 2 + 1 % H₃PO₄ + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 100$; 1 bar; 30 min.

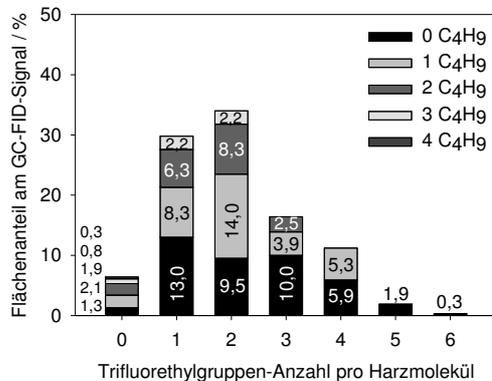


Produkt L: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 120$; 1 bar; 60 min.



Die Anzahl der am Harzmolekül vorhandenen Methylgruppen beträgt „6 – Trifluorethylgruppen-Anzahl – Butylgruppen-Anzahl“.

Produkt M: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 12$; 6 bar; 30 min.



Produkt N: 2 + 1 % H₃PO₄ + TFE; $n_{TFE}/n_2 = 12$; 6 bar; 30 min.

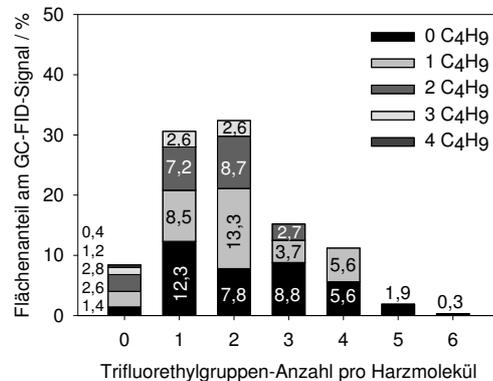


Abbildung 43: Relative Flächenanteile der GC-FID-Signale der einkernigen Melamin-Formaldehyd-Produktharze, die durch Umsetzung von Edukt 2 mit 2,2,2-Trifluorethanol erzeugt wurden und die sich im Substitutionsmuster der veretherten Alkohole unterscheiden.

Die Auswertung der *GC-FID/MS-Analysen* ermöglicht eine genaue Charakterisierung der *einkernigen* Melamin-Formaldehyd-Harze vor und nach Fluor-Derivatisierung. Die mehrkernigen Bestandteile der Produkte werden hierbei allerdings nicht berücksichtigt.

Zur Charakterisierung des *Gesamtprodukts* wurden vier weitere Analysetechniken eingesetzt.

Der Fluoranteil am kompletten Verbindungsspektrum des Produkts kann mittels *Röntgenphotoelektronenspektroskopie* (XPS) sowie durch *Elementaranalyse* bestimmt werden.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie bietet den Vorteil, dass das Element Fluor direkt *quantifiziert* werden kann. Nachteilig ist, dass das Element Wasserstoff nicht erfasst wird und dass die Proben bereits vor der Messung über einen längeren Zeitraum Vakuumbedingungen ausgesetzt waren. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Ultra-Hoch-Vakuum eine Veränderung der Probenzusammensetzung durch Abspaltung leichtflüchtiger Komponenten bewirkt.

Bei der Elementaranalyse werden ausschließlich die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff quantifiziert. Die Sauerstoff- und Fluoranteile können nur näherungsweise berechnet und somit indirekt bestimmt werden.

Der *qualitative Nachweis*, dass durch das auf S. 136 beschriebene Derivatisierungsverfahren eine Fluorierung des Melamin-Formaldehyd-Harzes erfolgreich durchgeführt wurde, kann sowohl durch *Infrarot-* als auch durch *Kernresonanzspektroskopie* erbracht werden. Bei beiden Analysemethoden ist eine exakte Quantifizierung des Fluoranteils am Produkt zwar nicht möglich, aber es kann das relative Verhältnis von Methoxyresten zu Trifluorethoxygruppen und ggf. zu *n*-Butoxygruppen bestimmt werden. Bei der Kernresonanzspektroskopie nutzt man hierzu das Integralverhältnis verschiedener Signale im ¹H-NMR-Spektrum und bei der Infrarotspektroskopie das Intensitätsverhältnis der jeweiligen charakteristischen Absorptionsbanden.

Durch mathematisches Curve-Fitting kann auch im XPS-Detailspektrum des Kohlenstoffs das stöchiometrische Verhältnis von Methoxy-, Butoxy- und Trifluorethoxyresten ermittelt werden.

Tabelle 31 fasst die genannten analytischen Messmethoden und ihr Informationspotential für die Charakterisierung von Melamin-Formaldehyd-Harzen zusammen.

Als die Messmethode mit dem höchsten Informationsgehalt zeichnet sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie aus. Hier können die absoluten Konzentrationswerte für die Elemente Fluor und Kohlenstoff bestimmt werden. Außerdem gibt ein C1s-Fit nicht nur Aufschluss über das relative stöchiometrische Verhältnis der verschiedenen Alkoholreste am Triazingrundkörper, sondern erlaubt auch die Berechnung deren absoluter Konzentration.

An der Interpretation der XPS-Ergebnisse kann bemängelt werden, dass das Element Wasserstoff nicht berücksichtigt werden kann. Abhilfe schafft hier eine Elementaranalyse des Melamin-Formaldehyd-Harzes. Anhand jener kann das stöchiometrische Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis berechnet und anschließend in die XPS-Auswertung integriert werden, so dass diese noch exakter wird.

Messmethode	Analytisch erfasste Melamin-Formaldehyd-Harze	Detektion von Fluor	Entscheidendes Messergebnis
Gaschromatographie (GC-FID/MS)	Einkernige	qualitativ	Retentionszeit + Massenspektrum.
		quantitativ (relativ, direkt bestimmbar)	Verhältnisse der FID-Signalflächen.
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	Ein- und mehrkernige	qualitativ	Fluor-Signal (F 1s).
		quantitativ (absolut, direkt bestimmbar)	Fluor-Atomkonzentration. C-1s-Fit zur Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse von Methoxy- (BE 286,2 eV) zu Butoxy- (BE 284,8 eV) zu Trifluorethoxyresten (BE 292,6 eV).
Elementaranalyse (EA)	Ein- und mehrkernige	quantitativ (absolut, indirekt bestimmbar)	Indirekte Bestimmung des Fluor-Massenanteils unter den Prämissen eines konstanten Stickstoff : Sauerstoff-Verhältnisses und der alleinigen Anwesenheit der Elemente C/H/N/O/F.
Kernresonanzspektroskopie (NMR)	Ein- und mehrkernige (Voraussetzung: ausreichende Löslichkeit z. B. in CDCl ₃)	qualitativ	¹⁹ F-NMR-Signale.
		quantitativ (relativ, direkt bestimmbar)	¹ H-NMR: Verhältnis der Signalflächen von Methoxy- (3,32 ppm) zu Butoxy- (3,47 bzw. 1,53 bzw. 1,34 bzw. 0,89 ppm) zu Trifluorethoxygruppen (3,98 ppm). Verhältnis der Signalflächen von Methylolethergruppen mit Trifluorethylresten (5,27 ppm) zu Methylolethergruppen mit <i>n</i> -Alkylresten (5,10 ppm).
Infrarotspektroskopie (ATR-FT-IR)	Ein- und mehrkernige	qualitativ	Charakteristische Absorptionsbanden (830 cm ⁻¹ , 960 cm ⁻¹ , 1151 cm ⁻¹ , 1277 cm ⁻¹).
		quantitativ (relativ, indirekt bestimmbar)	Verhältnis der Absorptionsbandenhöhen von Methoxy- und Trifluorethoxygruppen zur Triazinring-Absorptionsbandenhöhe.

Tabelle 31: Übersicht über die analytischen Messmethoden, die für die Charakterisierung von fluorierten Melamin-Formaldehyd-Harzen geeignet sind, sowie über deren Aussagekraft.

Nachfolgend wird ausführlich dargelegt, welche Beiträge die genannten weiteren Analysemethoden über die GC-FID/MS-Ergebnisse hinaus zur umfassenden Charakterisierung der Melamin-Formaldehyd-Harze vor und nach Fluor-Derivatisierung leisten.

Die XPS-Detailspektren ermöglichen einerseits, die Konzentrationen der verschiedenen Elemente (Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor) zu bestimmen. Darüber hinaus lassen sich andererseits unterschiedlich gebundene Kohlenstoff- und Stickstoffatome im hochaufgelösten Messsignal unterscheiden. Die verschiedenen Atomspesies und funktionellen Gruppen können somit zusätzlich separat quantifiziert werden.

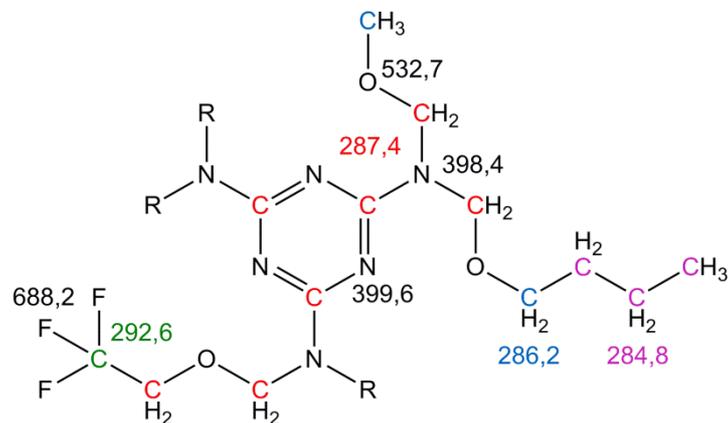


Abbildung 44: Übersicht über die XPS-Bindungsenergien (eV) der verschiedenen Atomsorten der untersuchten Melamin-Formaldehyd-Harze (C 1s, N 1s, O 1s, F 1s).

Für die untersuchten Melamin-Formaldehyd-Harze gibt Abbildung 44 eine Übersicht über die Bindungsenergiemaxima der verschiedenen Atomsorten.

Der Ether-Sauerstoff besitzt die 1s-Bindungsenergie 532,7 eV. Beim N-1s-Signal können der aromatische Stickstoff des Triazinrings bei 399,6 eV und der Stickstoff der tertiären Aminogruppe bei 398,4 eV unterschieden werden. Das Fluor-1s-BE-Maximum des Trifluorethoxyrestes hat den Wert 688,2 eV. Die sechs unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im fluor-gelabelten methanol-butanol-veretherten Melamin-Formaldehyd-Harz weisen vier verschiedene Bindungsenergiemaxima auf. Die gesättigten Kohlenwasserstoff-C-1s-Photoelektronen der *n*-Butylreste besitzen die Bindungsenergie 284,8 eV und die Elektronen des Trifluorethyl-CF₃-Kohlenstoffs die Bindungsenergie 292,6 eV. Kohlenstoffatome, die neben C/H-Bindungen nur eine Einfachbindung zu einem Sauerstoffatom besitzen, haben die Bindungsenergie 286,2 eV. Die Kohlenstoffatome des Triazinrings und der Methylolgruppe sowie der Trifluorethoxy-CH₂-Kohlenstoff können mittels XPS nicht unterschieden werden (BE 287,4 eV), da sie jeweils mit zwei bzw. drei stark elektronenziehenden Bindungspartnern (O, N, CF₃) verknüpft sind. Die Pauling-Elektronegativität von Sauerstoff hat den Wert 3,5 und die von Stickstoff den Wert 3,0. Die Elektronegativität einer CF₃-Gruppe liegt mit dem Wert 3,4 nahe beim Sauerstoff.¹⁰⁹ Die am Kohlenstoff resultierende positive Partialladung hat somit bei den genannten C-Spezies einen ähnlichen Wert. Dies erklärt die ähnliche C-1s-Bindungsenergie.

Vergleicht man die XPS-Detailspektren vor und nach dem Fluor-Labeling, wird die unterschiedliche Substitution am Melamin-Formaldehyd-Grundkörper ersichtlich. Diese äußert sich in den verschiedenen Elementzusammensetzungen sowie in der voneinander abweichenden Kohlenstoff-Signalform (vgl. Abbildung 45 und Abbildung 46).

Die jeweils für Harz **1** gemessenen Elementkonzentrationen sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Einzelwerte für Harz **2** enthält Tabelle 34. Außerdem wurden über mathematische Curve-Fits die Flächenanteile der unterschiedlichen Kohlenstoff-Spezies am C-1s-Signal berechnet. Die Ergebnisse für Harz **1** sind in Tabelle 33 und für Harz **2** in Tabelle 35 zusammengefasst.

Methanol-verethertes Melamin-Formaldehyd-Harz 1:

unbehandelt, nach 30-minütiger Lagerung bei 140 °C

nach *p*-toluolsulfonsäure-katalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol

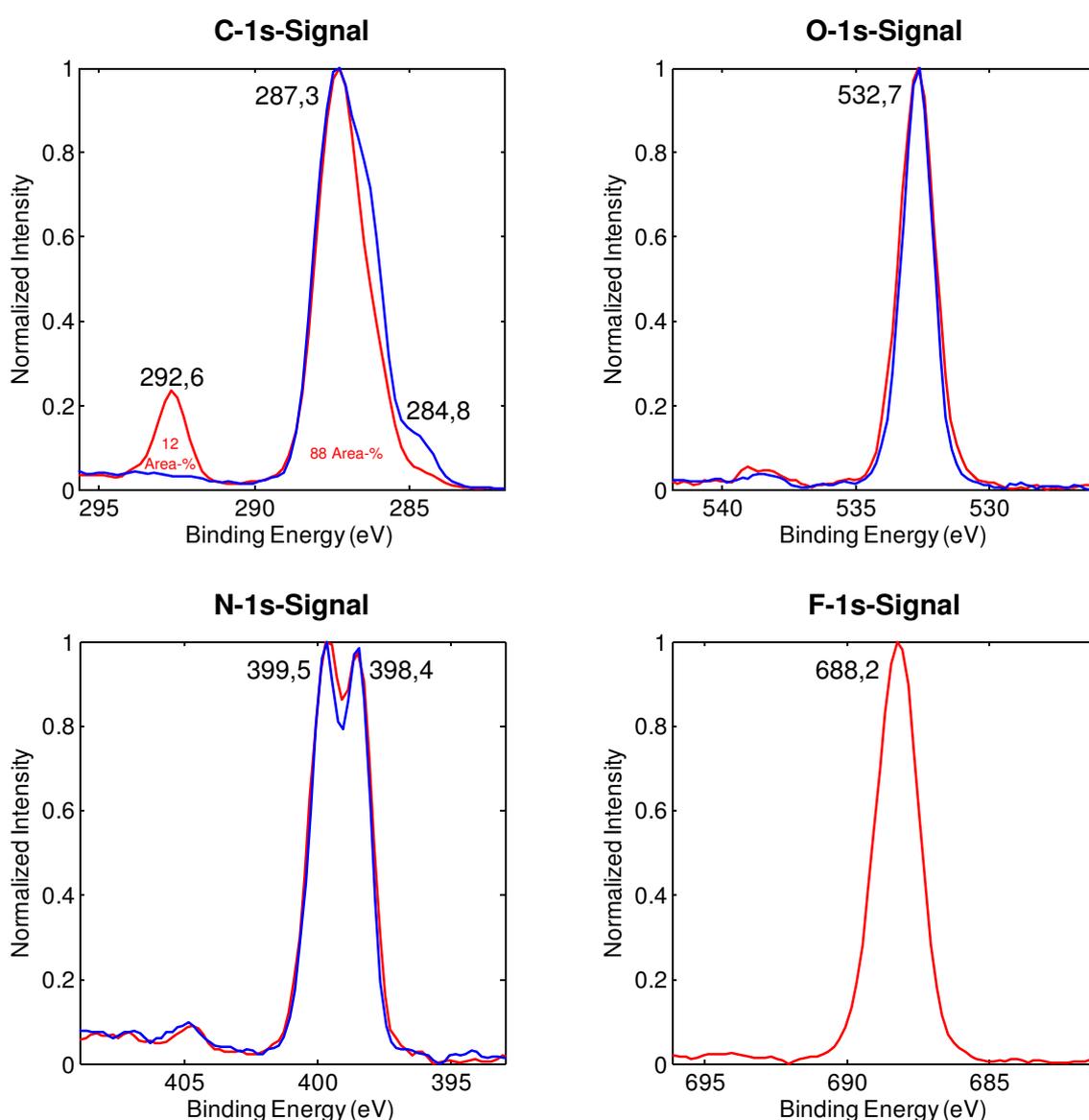


Abbildung 45: Overlays der XPS-Detailspektren des Melamin-Formaldehyd-Harzes **1** vor und nach Fluor-Labeling. XPS-Messparameter: Al K α (1486,6 eV), 26,5 W, Beam Size 100 μ m, $\Theta = 45^\circ$, Pass Energy 23,50 eV.

Eduktharz; Säurekatalysator; stöchiometrisches TFE: Harz-Verhältnis; Reaktionsdruck; Reaktionszeit	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%	F / Atom-%
Edukt 1	57,0	22,0	21,0	0
Produkt A: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 13$; 1 bar; 30 min.	49,8	17,6	16,4	16,2
Produkt B: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 13$; 1 bar; 30 min.	49,9	17,9	16,7	15,5
Produkt C: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 30 min.	48,6	16,5	15,1	19,8
Produkt D: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 30 min.	49,1	16,6	15,9	18,3
Produkt E: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 60 min.	45,3	15,8	14,8	24,1
Produkt F: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 10$; 6 bar; 30 min.	47,9	18,8	14,9	18,4
Produkt G: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 10$; 6 bar; 30 min.	49,1	18,4	14,7	17,8

Tabelle 32: Elementzusammensetzung (Atomprozent) der Melamin-Formaldehyd-Harz-Proben, quantifiziert anhand der C-1s-, O-1s-, N-1s- und F-1s-Signalintensitäten der XPS-Detailspektren.

	C-1s-Signal		C-1s-Curve-Fit			
	Flächen- anteil mit BE 284,8 eV, 286,2 eV und 287,4 eV	Flächen- anteil mit BE 292,6 eV	Flächen- anteil mit BE 284,8 eV	Flächen- anteil mit BE 286,2 eV	Flächen- anteil mit BE 287,4 eV	χ^2
Edukt 1	100	0	7	28	65	1,17
Produkt A	88,1	11,9	3	21	76	0,78
Produkt B	89,1	10,9	3	21	76	1,62
Produkt C	85,2	14,8	2	18	80	1,52
Produkt D	86,7	13,3	4	17	79	2,55
Produkt E	82,0	18,0	2	14	84	0,61
Produkt F	87,1	12,9	2	20	78	1,72
Produkt G	87,0	13,0	2	19	79	0,46

Tabelle 33: Flächenanteil des CF₃-Peaks bei BE 292,6 eV am C-1s-Signal. Der restliche Peak wurde mittels Curve-Fit in drei Signale untergliedert. Fit-Parameter: Gauß-Lorentz; Shirley; max. iterations 200; FWHM (284,8 eV) 1,15 eV; FWHM (286,2 eV) 1,15 eV; FWHM (287,4 eV) 1,43 eV.

Methanol-butanol-verethertes Melamin-Formaldehyd-Harz 2:

unbehandelt, nach 30-minütiger Lagerung bei 140 °C

nach *p*-toluolsulfonsäure-katalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol

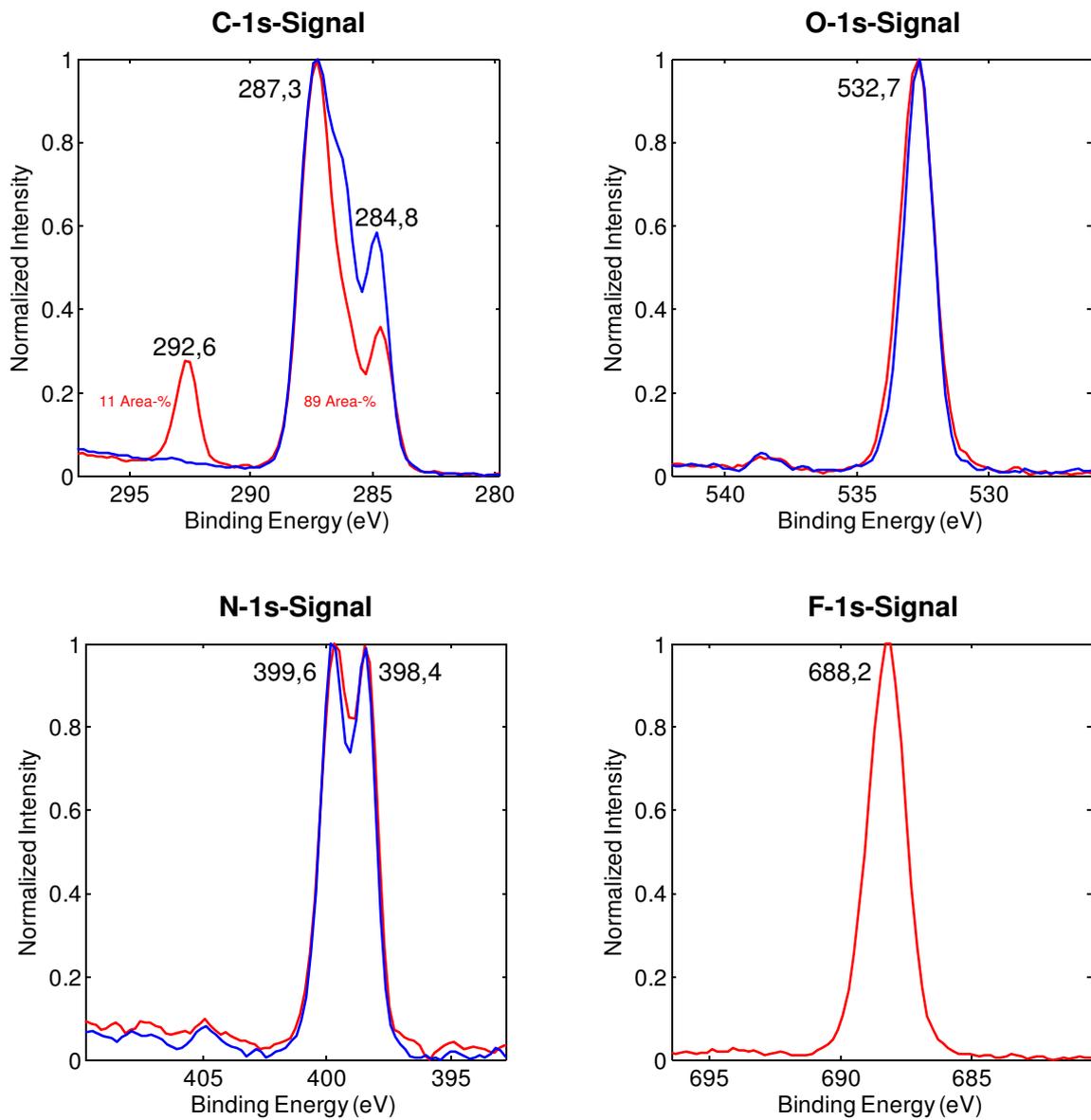


Abbildung 46: Overlays der XPS-Detailspektren des Melamin-Formaldehyd-Harzes **2** vor und nach Fluor-Labeling. XPS-Messparameter: Al K α (1486,6 eV), 26,5 W, Beam Size 100 μ m, $\Theta = 45^\circ$, Pass Energy 23,50 eV.

Eduktharz; Säurekatalysator; stöchiometrisches TFE: Harz-Verhältnis; Reaktionsdruck; Reaktionszeit	C / Atom-%	N / Atom-%	O / Atom-%	F / Atom-%
Edukt 2	62,3	19,3	18,4	0
Produkt H : 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 15$; 1 bar; 30 min.	53,3	16,6	14,6	15,5
Produkt I : 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 15$; 1 bar; 30 min.	52,6	16,1	14,6	16,7
Produkt J : 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 100$; 1 bar; 30 min.	50,9	15,7	13,9	19,5
Produkt K : 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 100$; 1 bar; 30 min.	48,5	14,5	13,5	23,5
Produkt L : 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 120$; 1 bar; 60 min.	48,7	15,3	13,4	22,6
Produkt M : 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 12$; 6 bar; 30 min.	52,0	16,9	14,1	17,0
Produkt N : 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 12$; 6 bar; 30 min.	52,3	17,4	13,8	16,5

Tabelle 34: Elementzusammensetzung (Atomprozent) der Melamin-Formaldehyd-Harz-Proben, quantifiziert anhand der C-1s-, O-1s-, N-1s- und F-1s-Signalintensitäten der XPS-Detailspektren.

	C-1s-Signal		C-1s-Curve-Fit			
	Flächen- anteil mit BE 284,8 eV, 286,2 eV und 287,4 eV	Flächen- anteil mit BE 292,6 eV	Flächen- anteil mit BE 284,8 eV	Flächen- anteil mit BE 286,2 eV	Flächen- anteil mit BE 287,4 eV	χ^2
Edukt 2	100	0	23	24	53	1,91
Produkt H	89,0	11,0	17	16	67	2,08
Produkt I	88,3	11,7	16	16	68	3,14
Produkt J	87,0	13,0	15	14	71	1,95
Produkt K	83,2	16,8	11	11	78	1,08
Produkt L	84,1	15,9	14	11	75	2,07
Produkt M	88,5	11,5	16	16	68	1,39
Produkt N	88,3	11,7	16	17	67	0,75

Tabelle 35: Flächenanteil des CF₃-Peaks bei BE 292,6 eV am C-1s-Signal. Der restliche Peak wurde mittels Curve-Fit in drei Signale untergliedert. Fit-Parameter: Gauß-Lorentz; Shirley; max. iterations 200; FWHM (284,8 eV) 1,15 eV; FWHM (286,2 eV) 1,15 eV; FWHM (287,4 eV) 1,43 eV.

Wie bereits erörtert, kann das Element Wasserstoff bei XPS-Messungen nicht erfasst werden. Zur Wasserstoff-Bestimmung wurden daher Elementaranalysen durchgeführt (vgl. S. 118). Indem die Messergebnisse beider Analysemethoden kombiniert wurden, konnten die stöchiometrischen Verhältnisse der verschiedenen Atomsorten in den Melamin-Formaldehyd-Harzen vollständig aufgeklärt werden.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalysen (Tabelle 39) muss zunächst das stöchiometrische Wasserstoff:Kohlenstoff-Verhältnis berechnet werden. Dieses wird dann in die XPS-Auswertung einbezogen. Anhand der z. T. mittels Curve-Fit berechneten Flächenanteile können die Atomkonzentrationen für die verschiedenen Kohlenstoffspezies bestimmt werden. Die resultierenden Werte sind für alle untersuchten Melamin-Formaldehyd-Harze in Tabelle 36 zusammengefasst.

Die Melamin-Formaldehyd-Harze weisen nach der TFE-Umsetzung deutliche Fluorsignale auf. Bei allen fluorierten Harzen ist die Fluorkonzentration jeweils dreifach höher als die Trifluormethyl-Kohlenstoffkonzentration (BE 292,6 eV), wie es dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

Die Fluorkonzentration hat bei allen derivatisierten Harz-Proben einen Wert, der nahe an der Sauerstoffkonzentration liegt oder diese übertrifft. Daraus leitet sich für die Melamin-Formaldehyd-Harze ein durchschnittlicher Fluorierungsgrad von mindestens sechs Fluoratomen pro sechs Sauerstoffatomen, d. h. von mindestens zwei CF_3CH_2 -Gruppen je Triazinring, ab.

Mit der Fluorierung geht eine Konzentrationsabnahme der gesättigten Kohlenwasserstoffreste am Triazin-Grundkörper einher. Die C-1s-Signalintensität der *n*-Butylreste bei der Bindungsenergie 284,8 eV sinkt von 6 Atomprozent beim methanol-*n*-butanol-veretherten Melamin-Formaldehyd-Harz **2** nach dem Fluor-Labeling auf 3 – 4 Atomprozent ab.

Das Kohlenstoffatom, welches über eine Etherbrücke mit dem Melamin-Formaldehyd-Grundgerüst verbunden ist, emittiert sowohl bei einem Methylrest als auch bei einem *n*-Butylrest Elektronen mit der Bindungsenergie 286,2 eV. Das Elektron des Kohlenstoffatoms einer Trifluormethylgruppe besitzt die Bindungsenergie 292,6 eV. Dividiert man die Atomkonzentrationen beider Bindungsenergien jeweils durch die Sauerstoffkonzentration, kann berechnet werden, wie hoch der prozentuale Anteil der Sauerstoffatome ist, die mit halogenfreien Kohlenwasserstoff-Alkylresten bzw. mit Trifluorethylgruppen verethert sind (s. Tabelle 37).

Der Quotient aus den Konzentrationen des 286,2 eV-Kohlenstoffs und des 292,6 eV-Kohlenstoffs gibt das stöchiometrische Verhältnis von halogenfreien $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -Alkylresten, d. h. Methyl- und *n*-Butylgruppen, zu Trifluorethylgruppen wieder (s. Tabelle 37).

	284,8 eV- C/ Atom-%	286,2 eV- C/ Atom-%	287,4 eV- C/ Atom-%	292,6 eV- C/ Atom-%	N/ Atom-%	O/ Atom-%	F/ Atom-%	H/ Atom-%
Edukt 1	1,8	7,4	17,2	0	10,2	9,7	0	53,7
Produkt A	0,7	5,1	18,5	3,3	9,8	9,1	9,0	44,5
Produkt B	0,7	5,2	18,8	3,0	9,9	9,3	8,6	44,5
Produkt C	0,5	4,3	19,0	4,1	9,4	8,6	11,3	42,8
Produkt D	1,0	4,1	18,8	3,7	9,3	8,9	10,3	43,9
Produkt E	0,4	3,1	18,7	4,9	9,5	8,9	14,5	40,0
Produkt F	0,5	4,8	18,5	3,5	10,7	8,5	10,5	43,0
Produkt G	0,5	4,6	19,0	3,6	10,4	8,3	10,1	43,5
Edukt 2	6,3	6,6	14,5	0	8,5	8,1	0	56,0
Produkt H	4,3	4,0	16,9	3,1	8,8	7,8	8,2	46,9
Produkt I	4,0	4,0	17,0	3,3	8,7	7,9	9,0	46,1
Produkt J	3,7	3,5	17,6	3,7	8,8	7,8	10,9	44,0
Produkt K	2,6	2,6	18,4	4,8	8,5	7,9	13,8	41,4
Produkt L	3,4	2,6	18,0	4,6	9,0	7,9	13,3	41,2
Produkt M	4,0	4,0	17,0	3,3	9,2	7,7	9,3	45,5
Produkt N	4,0	4,2	16,7	3,3	9,4	7,5	8,9	46,0

Tabelle 36: Elementzusammensetzung (Atomprozent) der Melamin-Formaldehyd-Harz-Proben, quantifiziert anhand der C-1s-, O-1s-, N-1s- und F-1s-Signalintensitäten der XPS-Detaillspektren sowie der Flächenanteile der verschiedenen Kohlenstoffspezies (Zusammenfassung von Tabelle 32, Tabelle 33, Tabelle 34 und Tabelle 35). Die Wasserstoffkonzentration wurde durch Elementaranalyse bestimmt und über das aus Tabelle 39 resultierende H/C-Verhältnis in die XPS-Auswertung eingerechnet.

	Sauerstoffanteil mit Bindung an		Stöchiometrisches Verhältnis $\frac{286,2 \text{ eV-C}}{292,6 \text{ eV-C}}$		Sauerstoffanteil mit Bindung an		Stöchiometrisches Verhältnis $\frac{286,2 \text{ eV-C}}{292,6 \text{ eV-C}}$
	Trifluorethylrest	C _n H _{2n+1} -Alkylrest			Trifluorethylrest	C _n H _{2n+1} -Alkylrest	
Edukt 1	0 %	76 %		Edukt 2	0 %	81 %	
Produkt A	36 %	56 %	1,56	Produkt H	40 %	52 %	1,30
Produkt B	33 %	56 %	1,72	Produkt I	42 %	51 %	1,21
Produkt C	48 %	49 %	1,04	Produkt J	48 %	45 %	0,94
Produkt D	41 %	46 %	1,11	Produkt K	60 %	33 %	0,54
Produkt E	55 %	35 %	0,64	Produkt L	58 %	34 %	0,58
Produkt F	41 %	56 %	1,35	Produkt M	43 %	52 %	1,23
Produkt G	43 %	55 %	1,27	Produkt N	44 %	57 %	1,29

Tabelle 37: Prozentualer Anteil der CF₃CH₂-Gruppen und der CH₃-/C₄H₉-Gruppen am Gesamtsauerstoffsignal, berechnet nach folgenden Formeln:

Sauerstoffanteil mit Bindung an Trifluorethylrest: $\frac{c(292,6 \text{ eV-Kohlenstoff})}{c(\text{Sauerstoff})} \times 100$.

Sauerstoffanteil mit Bindung an C_nH_{2n+1}-Alkylrest: $\frac{c(286,2 \text{ eV-Kohlenstoff})}{c(\text{Sauerstoff})} \times 100$.

Stöchiometrisches Verhältnis von C_nH_{2n+1}-Alkylresten zu Trifluorethylresten.

Die drei Varianten des veretherten Alkohols bei Harz **2** können gemäß Formel 7 noch genauer differenziert werden. Die auf diese Weise berechneten stöchiometrischen Verhältnisse sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Konzentration der Trifluorethylsubstituenten:

$$c(\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}) = c(292,6 \text{ eV-Kohlenstoff})$$

Konzentration der Methylsubstituenten:

$$c(\text{CH}_3\text{O}) = c(286,2 \text{ eV-Kohlenstoff}) - \frac{1}{3} c(284,8 \text{ eV-Kohlenstoff})$$

Konzentration der *n*-Butylsubstituenten:

$$c(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = \frac{1}{3} c(284,8 \text{ eV-Kohlenstoff})$$

Formel 7: Formeln zur Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse von Trifluorethoxy-, Methoxy- und *n*-Butoxysubstituenten am Melamin-Formaldehyd-Grundgerüst aus den XPS-Messergebnissen (basierend auf dem jeweiligen Flächenanteil am Kohlenstoffsignal des C-1s-Detailspektrums).

	Stöchiometrischer Anteil der			Stöchiometrischer Anteil der		
	Trifluor-ethoxy-reste	Methoxy-reste		Trifluor-ethoxy-reste	Methoxy-reste	<i>n</i> -Butoxy-reste
Edukt 1	0	6	Edukt 2	0	4,1	1,9
Produkt A	2,4	3,6	Produkt H	2,6	2,2	1,2
Produkt B	2,3	3,7	Produkt I	2,7	2,2	1,1
Produkt C	3,0	3,0	Produkt J	3,1	1,9	1,0
Produkt D	3,0	3,0	Produkt K	3,9	1,4	0,7
Produkt E	3,7	2,3	Produkt L	3,8	1,3	0,9
Produkt F	2,6	3,4	Produkt M	2,7	2,2	1,1
Produkt G	2,7	3,3	Produkt N	2,6	2,3	1,1

Tabelle 38: Anhand von Formel 7 berechnete stöchiometrische Verhältnisse für die Melamin-Formaldehyd-Harze vor und nach Fluor-Derivatisierung. Bei Eduktharz **1** und dessen Derivatisierungsprodukten wurde der Signalfächenanteil bei 284,8 eV nicht berücksichtigt, da es sich um unerwünschte Verunreinigungen handeln muss.

Zur Ermittlung der Massenanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff an den Melamin-Formaldehyd-Harzen wurden die Edukte und Produkte mittels Elementaranalysen charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Eduktharz; Säurekatalysator; stöchiometrisches TFE : Harz-Verhältnis; Reaktionsdruck; Reaktionszeit	C / Gew.-%	H / Gew.-%	N / Gew.-%	O / Gew.-% (berechnet)	F / Gew.-% (berechnet)
Edukt 1	45,2	7,7	22,3	24,8	0
Produkt A: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 13$; 1 bar; 30 min.	38,6	5,2	17,4	19,4	19,4
Produkt B: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 13$; 1 bar; 30 min.	39,2	5,3	17,5	19,5	18,5
Produkt C: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 30 min.	37,2	4,8	16,2	18,0	23,8
Produkt D: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 30 min.	37,2	5,0	16,3	18,1	23,4
Produkt E: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 60 min.	35,7	4,4	14,8	16,5	28,6
Produkt F: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 10$; 6 bar; 30 min.	37,1	4,9	17,4	19,4	21,2
Produkt G: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 10$; 6 bar; 30 min.	37,2	4,9	17,6	19,6	20,7
Edukt 2	50,3	8,6	20,1	21,0	0
Produkt H: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 15$; 1 bar; 30 min.	41,8	5,8	16,5	17,2	18,7
Produkt I: 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 15$; 1 bar; 30 min.	41,2	5,6	15,7	16,4	21,1
Produkt J: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 100$; 1 bar; 30 min.	39,1	5,1	15,7	16,4	23,7
Produkt K: 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 100$; 1 bar; 30 min.	36,8	4,5	14,0	14,6	30,1
Produkt L: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 120$; 1 bar; 60 min.	37,2	4,5	14,7	15,3	28,3
Produkt M: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 12$; 6 bar; 30 min.	40,8	5,5	16,5	17,2	20,0
Produkt N: 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 12$; 6 bar; 30 min.	41,2	5,6	17,3	18,0	17,9

Tabelle 39: Mittels Elementaranalyse bestimmte Kohlenstoff-/Wasserstoff-/Stickstoff-Massenanteile an den verschiedenen Melamin-Formaldehyd-Harzen (Edukte und Produkte des Fluor-Labelings). Unter der Annahme, dass sich das stöchiometrische Stickstoff:Sauerstoff-Verhältnis (für Harz 1: 1,027; für Harz 2: 1,095) durch den Derivatisierungsprozess nicht ändert, konnten auch die Sauerstoff- und Fluor-Massenanteile berechnet werden.

Das anteilig mit *n*-Butanol veretherte Melamin-Formaldehyd-Harz **2** besitzt einen um 5 Gewichtsprozent höheren Kohlenstoffgehalt als das methanol-veretherte Harz **1**. Dies spiegelt sich auch im berechneten stöchiometrischen Kohlenstoff:Stickstoff-Verhältnis wider: Beim Eduktharz **1** hat es den Wert 2,4 und beim Eduktharz **2** den Wert 2,9. Der Einfluss des zugegebenen Säurekatalysators (1 Gew.-%) ist vernachlässigbar. Durch das Fluor-Labeling steigt das C/N-Verhältnis für Harz **1** auf einen Wert zwischen 2,5 und 2,8, weil Methylreste (1 C) durch Trifluorethylgruppen (2 C) ausgetauscht wurden. Bei Harz **2** werden sowohl Methyl- (1 C) als auch *n*-Butylgruppen (4 C) durch Trifluorethylreste (2 C) ersetzt. Nach der Fluor-Derivatisierung hat das C/N-Verhältnis einen Wert zwischen 2,8 und 3,1.

Unter Annahme der folgenden Prämissen können auch die Sauerstoff- und Fluor-Massenanteile berechnet werden (Tabelle 39):

1. Als weitere Elemente neben Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff sind für die Eduktharze ausschließlich Sauerstoff und für die Produktharze nach TFE-Derivatisierung nur Sauerstoff und Fluor zu erwarten.
2. Da bei dem Derivatisierungsprozess ausschließlich Umetherungsreaktionen stattfinden sollten, sollte sich das Stickstoff:Sauerstoff-Verhältnis nicht ändern.

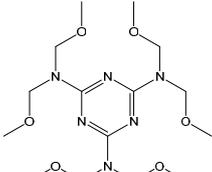
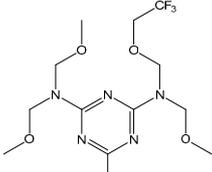
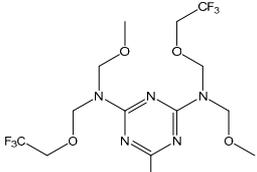
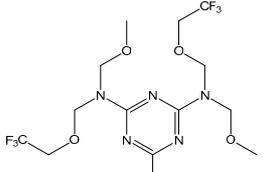
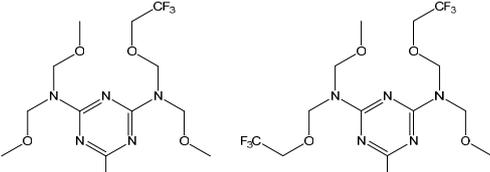
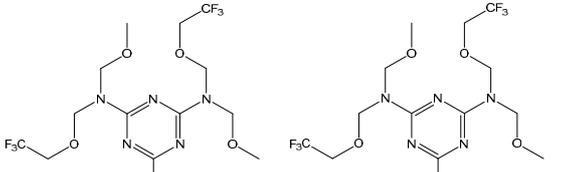
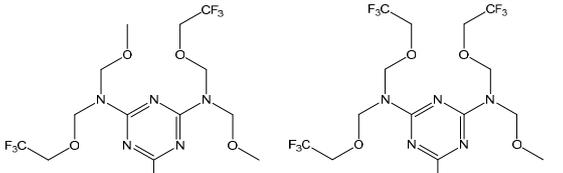
Der Sauerstoff-Massenanteil der Melamin-Formaldehyd-Eduktharze entspricht dem zum 100 %-Wert fehlenden Betrag. Indem man den Stickstoff- und den Sauerstoff-Massenanteil durch die jeweilige Atommasse dividiert und anschließend deren Quotient bildet, kann das stöchiometrische N/O-Verhältnis bestimmt werden.

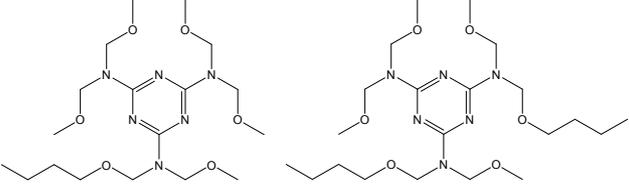
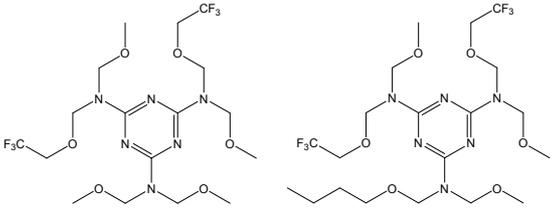
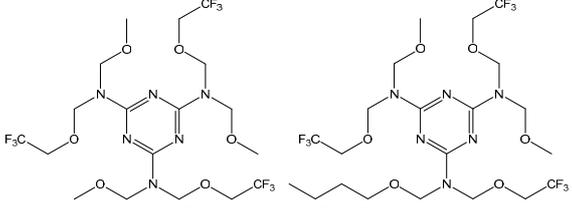
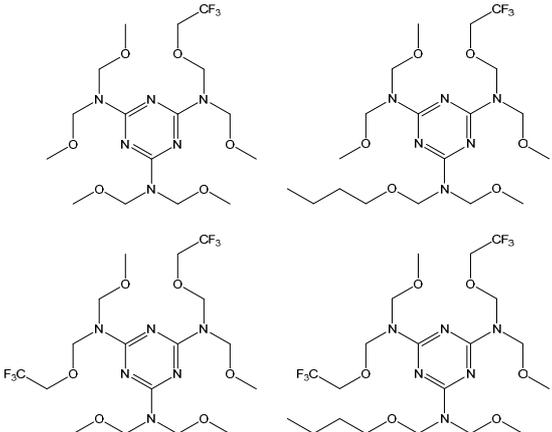
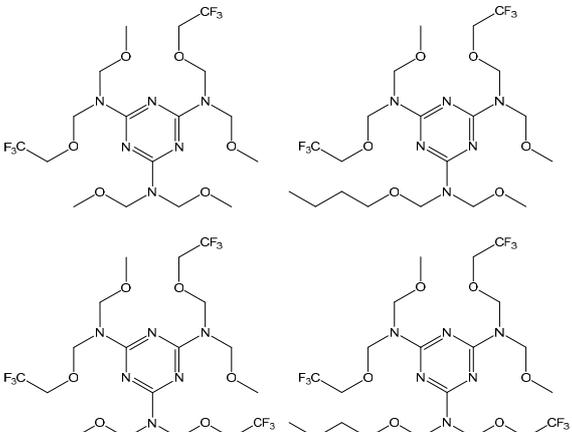
Das resultierende Stickstoff:Sauerstoff-Verhältnis wird zur Berechnung des Sauerstoff-Massenanteils an den fluor-gelabelten Melamin-Formaldehyd-Harzen herangezogen. Der experimentell bestimmte Stickstoff-Massenanteil des Derivatisierungsprodukts wird durch die Stickstoffatommasse sowie das N/O-Verhältnis des Edukts dividiert und mit der Sauerstoffatommasse multipliziert. Bei den restlichen, zum 100 %-Wert fehlenden Massenanteilen handelt es sich um das Element Fluor.

Durch Division mit der jeweiligen Atommasse können die teilweise experimentell bestimmten und teilweise berechneten Werte von der Einheit Gewichtsprozent in die Einheit Atomprozent umgerechnet werden. Lässt man Wasserstoff hierbei außer Acht, können die Elementkonzentrationen direkt mit den XPS-Messergebnissen verglichen werden.

Die Daten zeigen jeweils eine recht gute Übereinstimmung. Das während der XPS-Analysen herrschende Ultra-Hoch-Vakuum hat folglich keinen „verfälschenden“ Einfluss auf die Probenzusammensetzung, und es ist von keiner vakuumbedingten nachträglichen Veränderung der Elementkonzentrationen auszugehen.

Für einen Vergleich der gemessenen Elementkonzentrationen mit theoretisch zu erwartenden Werten sind in Tabelle 40 die berechneten Massenanteile für einige ausgewählte Melamin-Formaldehyd-Harze aufgelistet.

Strukturformel und Summenformel	Berechnete Elementaranalyse	Ähnliche Werte gefunden bei
 $C_{15}H_{30}N_6O_6$	C 46,14 % H 7,75 % N 21,52 % O 24,59 %	Edukt 1
 $C_{16}H_{29}N_6O_6F_3$	C 41,92 % H 6,38 % N 18,33 % O 20,94 % F 12,43 %	
 $C_{17}H_{28}N_6O_6F_6$	C 38,79 % H 5,36 % N 15,96 % O 18,23 % F 21,65 %	Produkt A , Produkt B
 $C_{18}H_{27}N_6O_6F_9$	C 36,37 % H 4,58 % N 14,14 % O 16,15 % F 28,76 %	
 $C_{33}H_{57}N_{12}O_{12}F_9$	C 40,24 % H 5,83 % N 17,07 % O 19,49 % F 17,36 %	
 $C_{35}H_{55}N_{12}O_{12}F_{15}$	C 37,51 % H 4,95 % N 15,00 % O 17,13 % F 25,42 %	Produkt C , Produkt D , Produkt F , Produkt G
 $C_{37}H_{53}N_{12}O_{12}F_{21}$	C 35,36 % H 4,25 % N 13,37 % O 15,28 % F 31,74 %	Produkt E

Strukturformel und Summenformel	Berechnete Elementaranalyse	Ähnliche Werte gefunden bei
 <p style="text-align: center;">C₃₉H₇₈N₁₂O₁₂</p>	<p>C 51,64 % H 8,67 % N 18,53 % O 21,16 %</p>	Edukt 2
 <p style="text-align: center;">C₃₇H₆₂N₁₂O₁₂F₁₂</p>	<p>C 40,59 % H 5,71 % N 15,35 % O 17,53 % F 20,82 %</p>	Produkt I, Produkt M, Produkt N
 <p style="text-align: center;">C₃₉H₆₀N₁₂O₁₂F₁₈</p>	<p>C 38,05 % H 4,91 % N 13,65 % O 15,60 % F 27,78 %</p>	
 <p style="text-align: center;">C₇₂H₁₂₆N₂₄O₂₄F₁₈</p>	<p>C 42,10 % H 6,18 % N 16,37 % O 18,69 % F 16,65 %</p>	Produkt H
 <p style="text-align: center;">C₇₆H₁₂₂N₂₄O₂₄F₃₀</p>	<p>C 39,25 % H 5,29 % N 14,45 % O 16,51 % F 24,50 %</p>	Produkt J

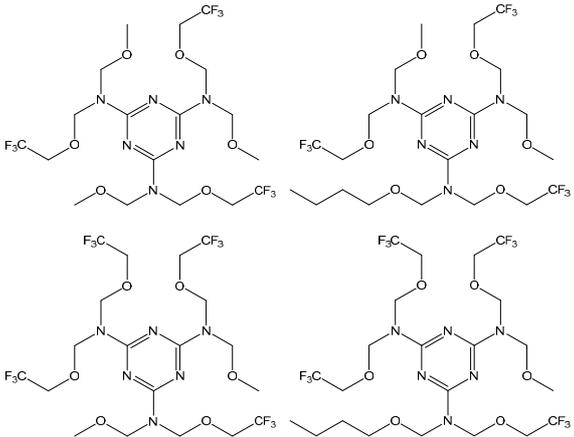
Strukturformel und Summenformel	Berechnete Elementaranalyse	Ähnliche Werte gefunden bei
 <p style="text-align: center;">$C_{80}H_{118}N_{24}O_{24}F_{42}$</p>	<p>C 36,99 % H 4,58 % N 12,94 % O 14,78 % F 30,71 %</p>	<p>Produkt K, Produkt L</p>

Tabelle 40: Berechnete elementare Zusammensetzungen unterschiedlicher Melamin-Formaldehyd-Harze. Die Edukte und Produkte des Fluor-Derivatisierungsverfahrens wurden gemäß ihrer experimentell bestimmten C/H/N-Massenanteile zugeordnet (vgl. Tabelle 39).

Der Erfolg der Fluor-Derivatisierung kann auch über Kernresonanzspektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR) nachgewiesen werden.

Die Melamin-Formaldehyd-Harz-Spektren weisen nach erfolgtem Fluor-Labeling sowohl Signale für Methyl- bzw. Methyl- und *n*-Butyl-Methylolethergruppen als auch für Trifluoethyl-Methylolethergruppen auf (Abbildung 47).

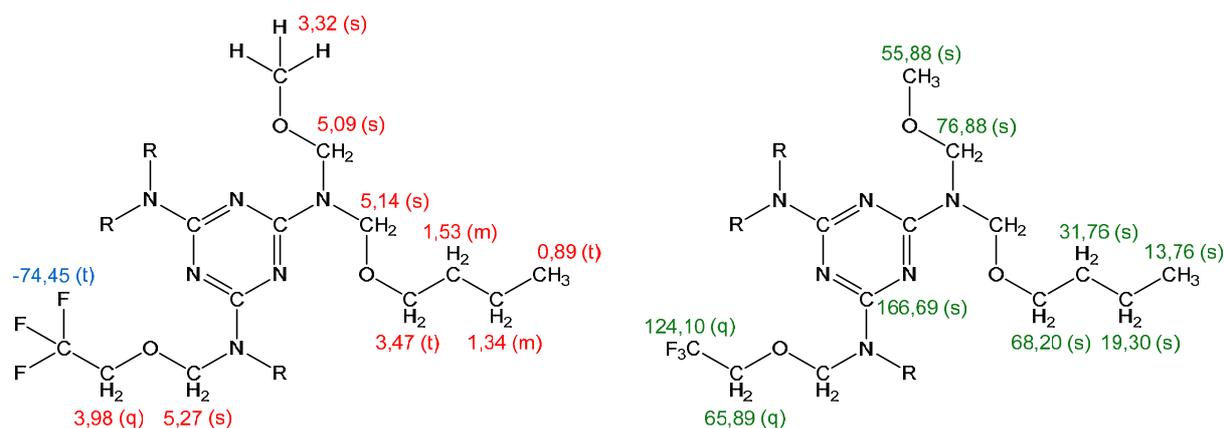


Abbildung 47: Übersicht über die chemische Verschiebung δ (ppm) der verschiedenen Atomsorten in den ^{19}F -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Melamin-Formaldehyd-Harze.

Sowohl bei den Edukten als auch bei den Produkten handelt es sich nicht um Reinstoffe, sondern um Stoffgemische mit jeweils unterschiedlichen Alkyl-Substitutionsmustern an den sechs Methylolgruppen (vgl. Schema 19).

Für die einzelnen Atomsorten kann sich die chemische Verschiebung in Abhängigkeit von den benachbarten Substituenten geringfügig ändern, so dass in den NMR-Spektren anstelle von scharfen Singulets, Triplets oder Quartets überlagerte Signale vorhanden sind. Im Edukt- ^1H -NMR-Spektrum des Harzes **1** zeigen beispielsweise die Protonen der Methoxygruppe ein scharfes Singuletsignal bei 3,29 ppm. Im Produkt-Spektrum nach Fluor-Derivatisierung beobachtet man hingegen ein überlagertes Signal, welches sich aus mehreren Einzel-Singulets mit nur geringfügig voneinander abweichenden chemischen Verschiebungen zusammensetzt. Analog weisen im ^1H -NMR-Spektrum des Eduktharzes **1** die Protonen der an die Methylreste gebundenen Methylolgruppen ein scharfes Singuletsignal bei 5,06 ppm auf. Im Produktspektrum sind mehrere Einzel-Singulets überlagert (vgl. Abbildung 48).

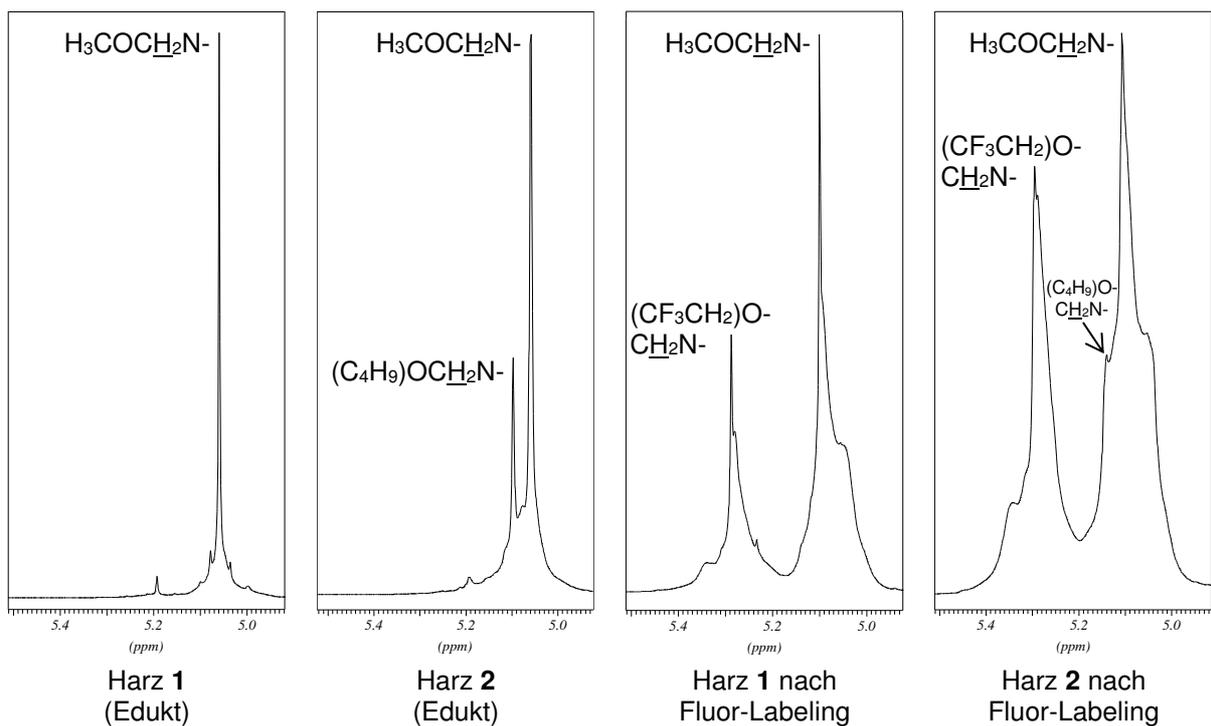
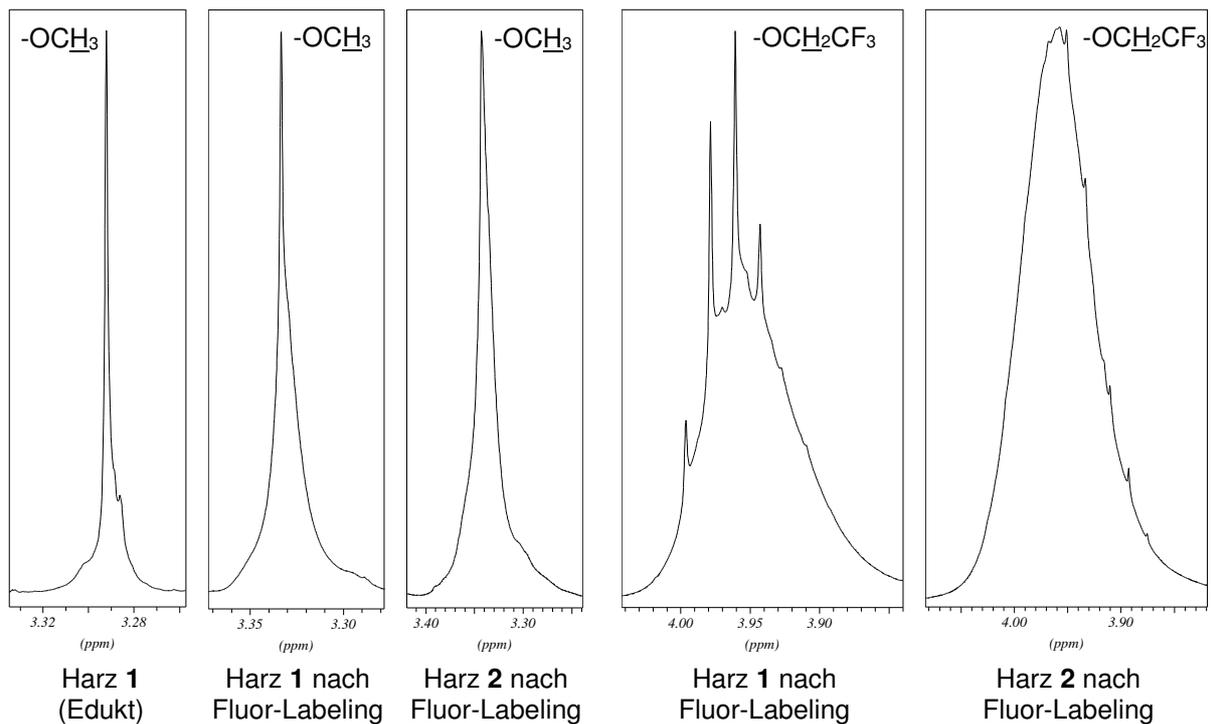


Abbildung 48: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Melamin-Formaldehyd-Harze **1** und **2** vor und nach Fluor-Derivatisierung.

Nachfolgend sind die chemischen Verschiebungen (δ) der einzelnen Signale in den NMR-Spektren der Harze **1** und **2** sowohl im Ausgangszustand als auch nach Fluor-Derivatisierung aufgelistet.

Methanol-verethertes Melamin-Formaldehyd-Harz 1:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,29 (s, OCH_3 , 3 H); 5,06 (s, NCH_2O , 2 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 55,89 (s, OCH_3); 76,82 (s, NCH_2O); 166,79 (s, $\text{N}=\text{C}(\text{N})-\text{N}$) ppm.¹¹⁰

Harz 1 nach säurekatalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,32 (m aus s^* , OCH_3 , 3 H); 3,98 (m aus q^* , OCH_2CF_3 , $^3J_{\text{H,F}} = 9$ Hz, 2 H); 5,09 (m aus s^* , NCH_2OCH_3 , 2 H); 5,27 (m aus s^* , $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 55,88 (m aus s^* , OCH_3); 65,89 (m aus q^* , OCH_2CF_3 , $^2J_{\text{C,F}} = 34$ Hz); 76,88 (s, NCH_2O); 124,10 (m aus q^* , OCH_2CF_3 , $^1J_{\text{C,F}} = 278$ Hz); 166,69 (m aus s^* , $\text{N}=\text{C}(\text{N})-\text{N}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ - 74,45 (m aus t^* , OCH_2CF_3) ppm.

Methanol-butanol-verethertes Melamin-Formaldehyd-Harz 2:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,84 (m aus t^* , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3 H); 1,30 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 H); 1,48 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 H); 3,29 (m aus s^* , OCH_3 , 3 H); 3,43 (m aus t^* , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2 H); 5,06 (m aus s^* , NCH_2OCH_3 , 2 H); 5,10 (s, $\text{NCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 13,79 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 19,30 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 31,80 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 55,87 (m aus s^* , OCH_3); 68,06 (m aus s^* , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 76,82 (s, NCH_2O); 166,75 (m aus s^* , $\text{N}=\text{C}(\text{N})-\text{N}$) ppm.

Harz 2 nach säurekatalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,89 (m aus t^* , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 3 H); 1,34 (m, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 H); 1,53 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 H); 3,34 (m aus s^* , OCH_3 , 3 H); 3,47 (m aus t^* , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, 2 H); 3,97 (m aus q^* , OCH_2CF_3 , 2 H); 5,10 (m aus s^* , NCH_2OCH_3 , 2 H); 5,14 (s, $\text{NCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, 2 H); 5,29 (m aus s^* , $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 13,76 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 19,30 (s, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 31,76 (m aus s^* , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 55,90 (m aus s^* , OCH_3); 65,92 (m aus q^* , OCH_2CF_3 , $^2J_{\text{C,F}} = 34$ Hz); 68,20 (m aus s^* , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 76,82 (s, NCH_2O); 124,07 (m aus q^* , OCH_2CF_3 , $^1J_{\text{C,F}} = 279$ Hz); 166,63 (m aus s^* , $\text{N}=\text{C}(\text{N})-\text{N}$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ - 74,43 (m aus t^* , OCH_2CF_3) ppm.

* Das Multipllett resultiert aus der Signalüberlagerung verschiedener Produktkomponenten, die sich im Substitutionsmuster der Alkoxyreste am Melamin-Formaldehyd-Grundgerüst unterscheiden.

Wie bereits beschrieben (vgl. Tabelle 31, S. 109), kann anhand der Flächenverhältnisse im ¹H-NMR-Spektrum das relative Verhältnis von Trifluorethoxy- zu Methoxy- zu *n*-Butoxygruppen direkt bestimmt werden. Hierfür eignen sich die Protonen-Signale der genannten Reste bei 3,98 ppm, 3,32 ppm und 1,34 ppm (alternativ auch 3,47 ppm, 1,53 ppm oder 0,89 ppm). Die einzelnen Integrale müssen durch die jeweilige Anzahl an Protonen (zwei bzw. drei) dividiert und anschließend zueinander ins Verhältnis gesetzt werden.

Alternativ kann man die Signalfächen der Methylol-Protonen bei 5,27 ppm und 5,10 ppm zur Auswertung des stöchiometrischen Verhältnisses von fluorhaltigen und halogenfreien Alkylsubstituenten heranziehen. Allerdings kann hier nicht zwischen Methoxy- und *n*-Butoxy-Substituenten unterschieden werden, da sich deren Signale im ¹H-NMR-Spektrum überlagern.

Tabelle 41 fasst die Ergebnisse der beiden Berechnungsweisen für die unterschiedlichen Fluor-Labeling-Reaktionsansätze mit Harz **1** und Harz **2** zusammen.

	Berechnung gemäß Formel	Stöchiometrischer Anteil der			Berechnung gemäß Formel	Stöchiometrischer Anteil der		
		Trifluorethoxyreste	Methoxyreste			Trifluorethoxyreste	Methoxyreste	<i>n</i> -Butoxyreste
Edukt 1	I	0	6	Edukt 2	I	0	4,2	1,8
Produkt A	I	1,9	4,1	Produkt H	I	2,0	3,0	1,0
	II	2,0	4,0		II	2,1	3,9	
Produkt B	I	1,8	4,2	Produkt I	I	2,2	2,9	0,9
	II	2,0	4,0		II	2,3	3,7	
Produkt C	I	2,5	3,5	Produkt J	I	2,7	2,5	0,8
	II	2,5	3,5		II	2,7	3,3	
Produkt D	I	2,4	3,6	Produkt K	I	3,6	1,8	0,6
	II	2,4	3,6		II	3,5	2,5	
Produkt E	I	3,3	2,7	Produkt L	I	3,5	1,9	0,6
	II	3,3	2,7		II	3,5	2,5	
Produkt F	I	2,2	3,8	Produkt M	I	2,2	2,8	1,0
	II	2,5	3,5		II	2,4	3,6	
Produkt G	I	2,1	3,9	Produkt N	I	2,2	2,8	1,0
	II	2,4	3,6		II	2,4	3,6	

Tabelle 41: Stöchiometrische Verhältnisse der Trifluorethoxy-, Methoxy- und *n*-Butoxy-Substituenten bei den Melamin-Formaldehyd-Harzen vor und nach Fluor-Derivatisierung, berechnet nach folgenden Formeln:

- I. $n(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \times \text{Integral der Signalfäche bei 3,98 ppm}$
 $n(\text{CH}_3\text{O}) = \frac{1}{3} \times \text{Integral der Signalfäche bei 3,32 ppm}$
 $n(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = \frac{1}{2} \times \text{Integral der Signalfäche bei 1,34 ppm}$
- II. $n(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \times \text{Integral der Signalfäche bei 5,27 ppm}$
 $n(\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = \frac{1}{2} \times \text{Integral der Signalfäche bei 5,10 ppm}$

Abbildung 49 und Abbildung 50 zeigen jeweils die ATR-FT-IR-Spektrenüberlagerung von 2,2,2-Trifluorethanol, dem Melamin-Formaldehyd-Eduktharz **1** bzw. **2** und dem nach Fluor-Labeling (Umsetzung mit TFE) erhaltenen Reaktionsprodukt.

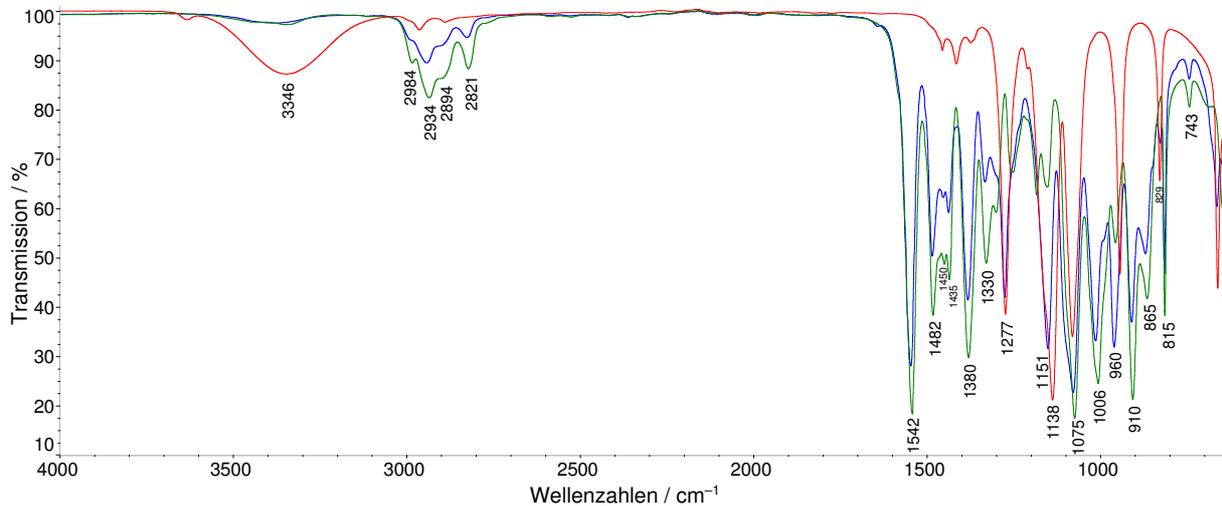


Abbildung 49: ATR-FT-IR-Spektren des methanol-veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzes **1**, des Harzes **1** nach *p*-toluolsulfonsäure-katalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol und von 2,2,2-Trifluorethanol.

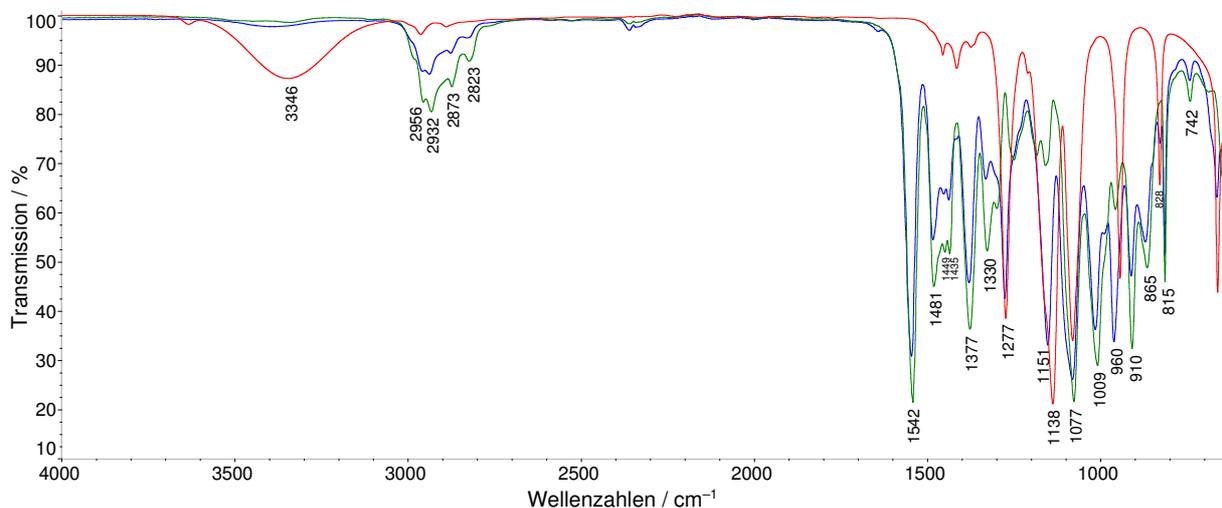


Abbildung 50: ATR-FT-IR-Spektren des methanol-*n*-butanol-veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzes **2**, des Harzes **2** nach *p*-toluolsulfonsäure-katalysierter Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol und von 2,2,2-Trifluorethanol.

Das FT-IR-Spektrum jedes Melamin-Formaldehyd-Harzes zeigt eine Absorptionsbande bei der Wellenzahl 815 cm^{-1} . Es handelt sich um die nicht-ebene Deformationsschwingung des Triazinrings.¹¹¹ Sie ist sowohl im Spektrum des unbehandelten als auch des fluor-gelabelten Melamin-Formaldehyd-Harzes als scharfe Bande vorhanden.

Im Vergleich zum Edukt-Spektrum weisen die Melamin-Formaldehyd-Harze nach der Fluor-Derivatisierung zusätzliche Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 830 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} und 1277 cm^{-1} auf. Die beiden Letzteren liegen im Fingerprint-Bereich von Fluor-Kohlenstoff-Schwingungen.¹¹² Diese Banden sind auch im Transmissionsspektrum von reinem 2,2,2-Trifluorethanol vorhanden. Das 2,2,2-Trifluorethanol-IR-Spektrum besitzt weiterhin die für Alkohole charakteristische OH-Schwingungsbande im Bereich von 3350 cm^{-1} .¹¹³ Diese fehlt in den FT-IR-Spektren der fluor-gelabelten Melamin-Formaldehyd-Harze, da die Trifluorethoxygruppe nach der Umsetzung mit dem Harzmolekül als Ether kovalent gebunden vorliegt.

Vergleicht man das IR-Spektrum des Eduktharzes mit dem IR-Spektrum des Produkts, fällt auf, dass die Absorptionsbanden bei 910 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} und 1542 cm^{-1} nach dem Fluor-Labeling eine geringere Intensität besitzen. Für die analytische Auswertung ist besonders die Absorptionsbande bei 910 cm^{-1} von Bedeutung. Es handelt sich um die Methoxy-C-H-Pendelschwingung der $-\text{NCH}_2\text{OCH}_3$ -Gruppe.¹¹⁴

Um eine quantitative Aussage über den Methylierungsgrad eines Melamin-Formaldehyd-Harzes treffen zu können, muss die gemessene Bandenintensität auf einen Bezugspunkt im aufgenommenen IR-Transmissionsspektrum normiert werden. Hierfür eignet sich die Triazinring-Absorption bei der Wellenzahl 815 cm^{-1} . Das Verhältnis der Absorptionsbandenhöhen bei 910 cm^{-1} und 815 cm^{-1} ist ein Maß für die Anzahl der am Melamin-Formaldehyd-Grundgerüst vorhandenen Methoxygruppen.¹¹¹ Analog gibt der Quotient aus den Bandenhöhen bei 960 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} sowie 1277 cm^{-1} und der Bandenhöhe der internen Referenz bei 815 cm^{-1} Auskunft über die Anzahl der am Triazin-Grundkörper vorhandenen Trifluorethoxygruppen.

Für die einzelnen Reaktionsansätze sind in Tabelle 42 die Bandenhöhen-Verhältnisse der genannten, für die Edukt- und Produktharze charakteristischen Absorptionsbanden aufgelistet. Anhand dieser lässt sich der unter den jeweiligen Derivatisierungsbedingungen erreichte Umsetzungsgrad abschätzen.

Eduktharz; Säurekatalysator; stöchiometrisches TFE: Harz-Verhältnis; Reaktionsdruck; Reaktionszeit	T_{910}/T_{815}	T_{960}/T_{815}	T_{1151}/T_{815}	T_{1277}/T_{815}
Edukt 1	1,26			
Produkt A: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 13$; 1 bar; 30 min.	1,20	1,22	1,20	1,02
Produkt B: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 13$; 1 bar; 30 min.	1,21	1,21	1,19	1,01
Produkt C: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 30 min.	1,17	1,32	1,30	1,12
Produkt D: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 30 min.	1,18	1,29	1,27	1,10
Produkt E: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 86$; 1 bar; 60 min.	1,10	1,39	1,36	1,19
Produkt F: 1 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 10$; 6 bar; 30 min.	1,13	1,28	1,30	1,16
Produkt G: 1 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_1} = 10$; 6 bar; 30 min.	1,13	1,28	1,30	1,16
Edukt 2	1,25			
Produkt H: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 15$; 1 bar; 30 min.	1,13	1,28	1,27	1,09
Produkt I: 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 15$; 1 bar; 30 min.	1,12	1,32	1,30	1,13
Produkt J: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 100$; 1 bar; 30 min.	1,09	1,38	1,37	1,20
Produkt K: 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 100$; 1 bar; 30 min.	1,04	1,47	1,45	1,28
Produkt L: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 120$; 1 bar; 60 min.	1,02	1,45	1,42	1,25
Produkt M: 2 + 1 % TsOH + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 12$; 6 bar; 30 min.	1,07	1,32	1,33	1,18
Produkt N: 2 + 1 % H ₃ PO ₄ + TFE; $n_{\text{TFE}/n_2} = 12$; 6 bar; 30 min.	1,07	1,32	1,33	1,19

Tabelle 42: Verhältnis der Signalintensitäten (Absorptionsbandenhöhe) in den ATR-FT-IR-Transmissionsspektren un behandelter und fluor-gelabelter Melamin-Formaldehyd-Harze. Die Basislinie wurde jeweils von 1800,25 cm⁻¹ bis 766,10 cm⁻¹ gezogen.

Durch die Derivatisierung mit 2,2,2-Trifluorethanol nimmt der Anteil an Methoxygruppen ab. Das Verhältnis $T_{910} : T_{815}$ sinkt vom Wert 1,3 auf Werte zwischen 1,2 und 1,0.

Die intensitätsstärksten Fluor-Absorptionsbanden zeigen die Reaktionsansätze **E, J, K** und **L**.

Fazit: In der vorliegenden Arbeit wurden Melamin-Formaldehyd-Harze unter Säurekatalyse mit 2,2,2-Trifluorethanol umgesetzt. Es wurde untersucht, inwiefern die Produktzusammensetzung abhängig von dem stöchiometrischen Eduktverhältnis und von den Druckbedingungen während der Umsetzung variiert. Die Analyseergebnisse aller verwendeten Messmethoden stimmen in Bezug auf folgende Deutung überein:

1. Bei der Derivatisierungsreaktion handelt es sich um eine Umetherung und demzufolge um eine Gleichgewichtsreaktion. Der Fluorierungsgrad der Produktverbindungen zeigt einen Kurvenverlauf mit Gauß'scher Verteilung (vgl. GC-FID/MS-Analysen: Abbildung 42 und Abbildung 43). Welches Reaktionsprodukt bevorzugt gebildet wird, hängt dabei von den Reaktionsbedingungen ab.
2. Eine Erhöhung des Fluorgehalts im Derivatisierungsprodukt kann durch eine Mengenerhöhung von 2,2,2-Trifluorethanol und eine ausreichend lange Reaktionszeit herbeigeführt werden. Der höchste Fluoranteil am Gesamtprodukt wurde in den Reaktionsansätzen mit einem ca. 100-fachen stöchiometrischen TFE-Überschuss erhalten (Produkte **E**, **K** und **L**). Dies belegen die XPS-Analyseergebnisse, welche eine Fluorkonzentration von 13 – 14,5 Atomprozent ausweisen (vgl. Tabelle 36). Die durchschnittliche Anzahl an Trifluorethoxygruppen pro Triazin-Grundkörper kann sowohl aus den XPS- als auch aus den NMR-Messdaten ermittelt werden (vgl. Tabelle 38 und Tabelle 41). Die Ergebnisse zeigen mit durchschnittlich 3,5 – 4 CF₃CH₂O-Resten für die Produkte **E**, **K** und **L** eine gute Übereinstimmung. Außerdem stehen sie im Einklang mit den GC-FID-Analysen der einkernigen Harzbestandteile: Bei den Hauptkomponenten der Produkte **E**, **K** und **L** handelt es sich um Melamin-Formaldehyd-Harze mit drei bis vier Trifluorethoxy substituenten (vgl. Abbildung 42 und Abbildung 43).

Bei einem 10- bis 15-fachen stöchiometrischen TFE-Überschuss (Reaktionsansätze **A**, **B**, **H** und **I**) wird eine Fluorkonzentration von 8 – 10,5 Atomprozent erreicht (vgl. kombinierte XPS- und Elementaranalyse-Messergebnisse: Tabelle 36). Hauptsächlich entstehen Melamin-Formaldehyd-Harze mit zwei Trifluorethoxyresten (vgl. XPS-Curve-Fits: Tabelle 38, NMR-Flächenverhältnisse: Tabelle 41, GC-FID-Analysen der einkernigen Komponenten: Abbildung 42 und Abbildung 43).

3. Als Katalysator kann gleichermaßen Phosphorsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure gewählt werden. Ein Einfluss auf das Fluorierungsergebnis war bei gleicher Katalysatorkonzentration nicht erkennbar.
4. Bei gleichen stöchiometrischen Eduktverhältnissen führte die Erhöhung des Reaktionsdrucks auf 6 bar in der Gesamtsumme nicht zu einer Erhöhung der Fluorgruppen-Anzahl (Reaktionsansätze **F**, **G**, **M** und **N**). Die über XPS-Analysen bestimmte Fluorkonzentration hat einen Wert von 9 – 10,5 Atomprozent und stimmt diesbezüglich mit den Produkten **A**, **B**, **H** und **I** überein (vgl. Tabelle 36).

Allerdings unterscheidet sich die Produktzusammensetzung hinsichtlich der prozentualen Verteilung der Produktverbindungen mit 0 – 6 Trifluorethylgruppen am Triazin-Grundkörper: Bei der Umsetzung mit einem 10- bis 15-fachen stöchiometrischen TFE-Überschuss unter Atmosphärendruck hatte die Gauß'sche Verteilung der Trifluorethyl-

gruppen-Zahl einen deutlich schmaleren Kurvenverlauf als nach Umsetzung mit einem 10- bis 12-fachen stöchiometrischen TFE-Überschuss bei 6 bar.

Unter Atmosphärendruck entstand als favorisiertes Produkt ein Melamin-Formaldehyd-Harz mit zwei Trifluorethylsubstituenten (s. o.: Produkte **A**, **B**, **H** und **I**). Einkernige Harze mit einer davon abweichenden Trifluorethylgruppen-Anzahl wurden nur zu einem Anteil von 55 % – 60 % gebildet.

Dagegen besitzen 66 % – 71 % der unter erhöhten Druckbedingungen entstandenen Verbindungen eine von zwei abweichende Anzahl an Trifluorethylsubstituenten. Die Produkte **F**, **G**, **M** und **N** weisen eine deutlich breiter gestreute Produktverteilung als die Produkte **A**, **B**, **H** und **I** auf. Durch die Umsetzung bei 6 bar entstand zu einem geringen Prozentsatz sogar Hexa(trifluorethoxy)methylmelamin, welches unter Atmosphärendruck erst bei einem etwa zehnfach höheren TFE-Überschuss nachgewiesen werden konnte (vgl. GC-FID-Analysen: Abbildung 42 und Abbildung 43).

5. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die gaschromatographischen Analysen (GC-FID/MS) haben sich als die analytischen Methoden mit dem höchsten Informationsgehalt erwiesen.

Aus den XPS-Messdaten kann die Fluorkonzentration im Gesamtprodukt ermittelt werden. Um das Element Wasserstoff nicht außer Acht zu lassen, empfiehlt es sich, zusätzlich das stöchiometrische H/C-Verhältnis durch Elementaranalyse zu bestimmen (vgl. Tabelle 36).

Das Kohlenstoff-XPS-Detailspektrum (C 1s) weist ein ausreichend getrenntes Signal auf, so dass mit Hilfe von Cuve-Fits zwischen Triazin- bzw. Methylol-, CH₂-Alkyl-, Methoxy- und CF₃-Kohlenstoff gut und verlässlich unterschieden werden kann. Auf diese Weise lässt sich das stöchiometrische Verhältnis der verschiedenen veretherten Alkohole berechnen (vgl. Tabelle 38).

Noch exakter kann die Mengenverteilung der einkernigen Produktkomponenten mit einer GC-FID-Analyse erfasst werden. Die prozentualen Anteile der Verbindungen mit jeweils 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Trifluorethylgruppen können einzeln aufgeschlüsselt werden (vgl. Abbildung 42 und Abbildung 43).

Nachteilig ist, dass die mehrkernigen Harzkomponenten unberücksichtigt bleiben. Allerdings handelt es sich bei den durchgeführten Versuchen offensichtlich um eine vernachlässigbare Ungenauigkeit, da die XPS-Interpretation, welche das gesamte Produktspektrum inklusive mehrkerniger Oligomere umfasst, mit der GC-FID/MS-Auswertung ausgezeichnet übereinstimmt: Das Kurvenmaximum der Gauß'schen Verteilung (GC-FID-Analysen) steht im Einklang mit der aus den XPS-Messdaten berechneten durchschnittlichen Anzahl an Trifluorethylresten (vgl. Tabelle 38 mit Abbildung 42 und Abbildung 43).

Die Infrarotspektroskopie eignet sich vor allem für den qualitativen Nachweis einer gelungenen Fluorierung und lässt sich schnell und einfach durchführen. Die Abschätzung des Fluorgehalts ist zwar tendenziell möglich, besitzt allerdings bei weitem nicht die Aussagekraft der XPS-Messungen oder der gaschromatographischen Analysen.

3.3.4 Ausblick: Labeling von Klarlack-Systemen mit Melamin-Formaldehyd-Harzen

Erste TFE-Labeling-Versuche mit industriell gebräuchlichen melamin-formaldehyd-harz-haltigen Decklacksystemen, die auch hydroxyfunktionelle Polymerketten enthalten, deuten darauf hin, dass die OH-Gruppen der Polymermoleküle mit den OH-Gruppen der Trifluorethanol-Moleküle darum konkurrieren, eine Bindung zum Melamin-Formaldehyd-Harz-Molekül auszubilden.

Bei der Derivatisierungsreaktion handelt es sich um eine Umetherung und folglich um eine Gleichgewichtsreaktion. 2,2,2-Trifluorethanol ist eine leicht flüchtige Verbindung und kann daher die Lackschicht einfach und schnell verlassen – vor allem gegen Ende des Derivatisierungsprozesses, wenn die Probenoberfläche, beispielsweise bei einem lackierten Stahlprüfblech, langsamer abkühlt als die Umgebungstemperatur. Die nicht flüchtigen OH-Gruppen der Polymermoleküle verbleiben hingegen in unmittelbarer Nähe der reaktiven Melamin-Formaldehyd-Harz-Methylolethergruppen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Melamin-Formaldehyd-Harz-Moleküle mit der Polymerkette eine Etherbindung eingehen, ist somit deutlich höher als die Bindungsknüpfung zu einem Trifluorethanol-Molekül.

Für eine erfolgreiche Umsetzung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Moleküle mit TFE müssen deshalb zuvor die Hydroxygruppen der Polymermatrix blockiert werden.

Bei zukünftigen Untersuchungen sollten für ein erfolgreiches Fluor-Labeling von Melamin-Formaldehyd-Harzen in reaktiven Lacksystemen folgende Vorkehrungen getroffen werden:

1. Vor der TFE-Derivatisierung müssen die freien Hydroxygruppen in der Lackschicht durch Reaktion mit Silylierungsreagenzien wie BSA und TMCS blockiert werden. Die thermodynamisch stabile Silicium-Sauerstoff-Bindung sollte gegenüber der Etherbindungsknüpfung mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz-Molekül inert sein.
2. Es konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der je Triazinring eingeführten Fluoratome vom stöchiometrischen Verhältnis von 2,2,2-Trifluorethanol zu Harzmolekülen abhängt (vgl. S. 130: Fazit, Punkt 2). Bei einer unbekannt Probe muss daher für einen maximalen molaren TFE-Überschuss gesorgt werden, um von der Melamin-Formaldehyd-Harz-Konzentration unabhängig zu werden. Die maximale Trifluorethylgruppen-Anzahl pro Triazinring zu erreichen, ist auch erstrebenswert, weil dies die Nachweisempfindlichkeit der XPS-Analyse für Melamin-Formaldehyd-Harz-Moleküle steigert. Die Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur muss ausreichen, dass sich für die Umetherungsreaktionen mit 2,2,2-Trifluorethanol der Gleichgewichtszustand einstellen kann. Die Lackprobe bzw. das lackierte Blech sollte in Gegenwart der TFE-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

3. Die Derivatisierung einer lackierten Blechprobe sollte über die Gasphase erfolgen. Um die erforderlichen TFE-Konzentrationen zu erreichen, muss die Reaktion in einem Autoklaven durchgeführt werden, der auf 140 °C erhitzt wird. Bei der Befüllung kann die Lackprobe in einem Glaseinsatz vor dem Kontakt mit flüssigem 2,2,2-Trifluorethanol geschützt werden.

Fazit: Die Fluor-Markierung von Melamin-Formaldehyd-Harz-Molekülen durch Umsetzung mit 2,2,2-Trifluorethanol unter Säurekatalyse sollte Gegenstand weiterer Versuche sein.

Zunächst sollten Laboransätze aus zwei Modellharzsystemen, einem Melamin-Formaldehyd-Harz (beispielsweise technisches Hexamethoxymethylmelamin, Edukt **1**) und einem hydroxyfunktionellen Polymer (beispielsweise Polyesterharz mit freien OH-Gruppen), in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen nach Zugabe eines Säurekatalysators ausgehärtet und anschließend derivatisiert werden. Neben der alleinigen Fluor-Derivatisierung sollte auch die Kombination von Silylierung mit anschließendem Fluor-Labeling durchgeführt werden.

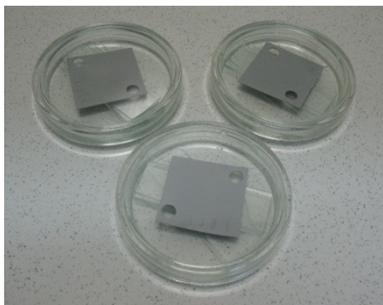
Die Charakterisierung der Produkte sollte mittels XPS und ATR-FT-IR erfolgen. Es gilt zu prüfen, ob sich bei der Umsetzung mit einem maximalen stöchiometrischen TFE-Überschuss ein Fluorierungsgrad von 3,5 – 4 Trifluorethoxygruppen pro Melamin-Formaldehyd-Harz-Molekül (wie beim reinen Edukt **1**, vgl. S. 130: Fazit, Punkt 2) bestätigt.

Der nächste Schritt sollten Versuche an industriell gebräuchlichen Decklackproben, beispielsweise an hybridvernetzten Zwei-Komponenten-Klarlacken der Automobilindustrie, sein. Aus der detektierten Fluorkonzentration sollte sich die Konzentration an oberflächennahem Melamin-Formaldehyd-Harz berechnen lassen. Darüber hinaus könnte durch ein XPS-Mapping der Fluorkonzentration nach lokalen Domänen mit Melamin-Formaldehyd-Harz-Anreicherung gesucht werden. Die Resultate wären eine aufschlussreiche Ergänzung zu den Analyseergebnissen der konfokalen Raman-Mikroskopie:^{79, 80} Während bei der konfokalen Raman-Mikroskopie Bandenintensitäten gemessen werden, die nur eine relative Mengeninformaton bereitstellen können, liefern die XPS-Spektren absolute Konzentrationswerte.

4 Experimenteller Teil

4.1 Anleitungen zur Derivatisierung (Heteroatom-Labeling) von KTL-Blechen

Labeling mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA):



Ein KTL-beschichtetes Blech der Abmessungen 4,5 cm × 4,5 cm wurde in einer Petrischale aus Glas auf fünf Objektträger gelegt. Auf den Boden der Petrischale wurden 1 – 2 ml Trifluoressigsäure pipettiert. Das Reaktionsgefäß wurde abgedeckt und bei Raumtemperatur stehen gelassen, so dass sich die Atmosphäre um das KTL-Blech mit TFAA-Dampf sättigen konnte. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurde das Blech entnommen.

Labeling mit Ammoniak:



Im Anschluss an die Trifluoressigsäureanhydrid-Derivatisierung wurde das KTL-beschichtete Blech in einen Exsiccator auf ein umgedrehtes Becherglas gelegt. Auf den Exsiccatorboden wurden mit einem Glasrichter 5 – 10 ml 25%-ige wässrige Ammoniaklösung zugegeben. Der Exsiccator wurde abgedeckt, wobei eine Öffnung im Deckel dem Druckausgleich diente. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurde das KTL-Blech entnommen.

Labeling mit Pentafluorbenzaldehyd (PFBA):



Ein KTL-beschichtetes Blech der Abmessungen 4,5 cm × 4,5 cm wurde in einer Petrischale aus Glas auf fünf Objektträger gelegt. Die Glasschale wurde auf eine 45 °C-temperierte Heizplatte gestellt. Nach Zugabe von 1 – 2 ml Pentafluorbenzaldehyd auf den Gefäßboden wurde die Petrischale abgedeckt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde das KTL-Blech entnommen.

Labeling mit Chlorwasserstoffgas:



Ein gelochtes, KTL-beschichtetes Blech der Abmessungen $4,5\text{ cm} \times 4,5\text{ cm}$ wurde auf einen Glasstab aufgefädelt und über einem Becherglas, das als Spritzschutz diente, in einem Exsiccator platziert. Um das Becherglas herum wurden ca. 3 g Natriumchlorid auf dem Exsiccatorboden verteilt, auf das mit Hilfe eines Glattrichters 5 – 10 ml konzentrierte Schwefelsäure getropft wurden, so dass die aufsteigenden HCl-Dämpfe das KTL-Blech umströmten. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen, wobei eine Öffnung im Exsiccatordeckel dem Druckausgleich diente. Nach 15 Minuten wurde das KTL-Blech entnommen.

Labeling mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und Chlortrimethylsilan (TMCS):

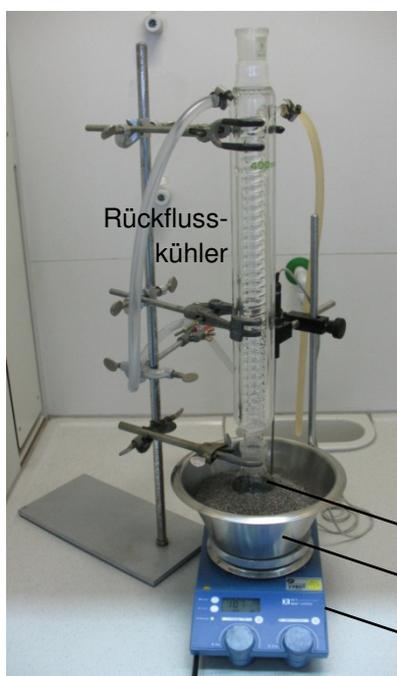


Um Nebenreaktionen mit Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, wurden das Reaktionsgefäß und die Probe vor und nach dem Labeling mit Argon gespült. Die Derivatisierungsreaktion erfolgte somit unter Inertgasbedingungen. Die kreisförmige KTL-Blechprobe (Durchmesser 1 cm) wurde in eine 60-ml-EPA-Gewindeflasche auf drei umgedrehte 1,5-ml-Glas-Vials, die als Abstandhalter (32 mm) dienten, gelegt. Auf den Gefäßboden wurden 1 ml *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid sowie 1 ml Chlortrimethylsilan pipettiert. Die Gewindeflasche wurde verschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten bei Raumtemperatur wurde die Blechprobe im Argon-Strom entnommen.

4.2 Anleitungen zur Derivatisierung (Fluor-Labeling) von Melamin-Formaldehyd-Harzen

Zur Fluor-Markierung wurden die Melamin-Formaldehyd-Harze **1** (Hexamethoxymethylmelamin, „Cymel 303“, Firma Allnex) und **2** (mit Methanol und *n*-Butanol im ungefähren Verhältnis 3:1 verethertes Melamin-Formaldehyd-Harz, „Cymel 1130“, Firma Allnex) unter Säurekatalyse mit 2,2,2-Trifluorethanol umgesetzt. Das Melamin-Formaldehyd-Eduktharz wurde jeweils mit 1 Gew.-% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bzw. 85-%-iger *o*-Phosphorsäure, welche als Katalysator dienen, versetzt. Nach Zugabe der Phosphorsäure wurde das Eduktgemisch milchig-trüb. Die Melamin-Formaldehyd-Harz-Toluolsulfonsäure-Mischung blieb hingegen klar.

Fluor-Derivatisierung bei Atmosphärendruck:



2 g (ca. 4,5 mmol) bzw. 750 mg (ca. 1,7 mmol) einer Mischung aus Melamin-Formaldehyd-Harz und 1 Gew.-% Säurekatalysator (*p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bzw. 85-%-ige *o*-Phosphorsäure) wurden in einem 100-ml-Kolben mit 5 ml (69 mmol) bzw. 12 ml (165 mmol) 2,2,2-Trifluorethanol 30 Minuten im Wärmebad bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Umsetzung wurden die flüchtigen Bestandteile (überschüssiges 2,2,2-Trifluorethanol und Methanol bzw. 1-Butanol) im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C entfernt. Bei einem Teil der Versuche wurde der Säurekatalysator nach erfolgter Umsetzung durch wässrige Aufarbeitung entfernt (s. u.).

Reaktionsgefäß: 100-ml-Rundkolben

Wärmebad mit Metallspänen

Heizplatte mit Kontaktthermometer

Fluor-Derivatisierung bei erhöhtem Reaktionsdruck (ca. 6 bar):



In ein 22-ml-Headspace-GC-Vial wurden 150 mg (ca. 0,3 mmol) einer Mischung aus Melamin-Formaldehyd-Harz und 1 Gew.-% Säurekatalysator (*p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bzw. 85-%-ige *o*-Phosphorsäure) eingewogen. Nach Zugabe von 0,3 ml 2,2,2-Trifluorethanol (4,1 mmol) wurde das Vial mit einer Bördelkappe mit Septum aus PTFE-beschichtetem Silikon fest verschlossen und 30 Minuten in einem Trockenschrank bei 140 °C gelagert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile (überschüssiges 2,2,2-Trifluorethanol und Methanol bzw. 1-Butanol) im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C entfernt.

Entfernung des Säurekatalysators nach erfolgter Fluor-Derivatisierung:¹¹⁵

Nachdem die Harz-Säure-Mischung mit 2,2,2-Trifluorethanol unter Rückfluss erhitzt wurde, ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen. Unter Rühren wurden 250 µl Triethylamin (1,8 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Mischung mit 60 ml Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt. Der Säurekatalysator wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit 1 × 100 ml und 2 × 70 ml wässriger Kochsalzlösung (200 g NaCl pro Liter) entfernt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die Ethylacetat-Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

4.3 Verwendete Analysegeräte und Messparameter

Die im Serienprozess nassbeschichteten KTL-Bleche wurden im Labor in einem Umlufttrockner mit Absaugung eingebrannt (Labor-Einbrände Standard, im geschlossenen Behältnis, Unterbrand): **Trockenschrank** „FDL 115“, Firma Binder. Innenraum-Volumen 115 l, Luftwechsel $\sim 3 \text{ min}^{-1}$, Luftumwälzung $\sim 40 \text{ min}^{-1}$, Abluftvolumenstrom $\sim 400 \text{ l min}^{-1}$.

Für mikroskopische Aufnahmen wurden folgende Geräte eingesetzt:

- **Fokusvariierendes Mikroskop:** „Infinite Focus“, Firma Alicona.
- **Rasterelektronenmikroskop:** „Crossbeam NEON 40“, Firma Zeiss.
- **Rasterkraftmikroskop:** „Dimension Icon mit ScanAsyst“, Firma Bruker, Messmodus „PeakForce QNM“.

Die KTL-Bleche wurden an dem **Extraktionssystem** „B-811“ der Firma Büchi Labortechnik GmbH mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln extrahiert.

Die **dynamisch-mechanischen Analysen** wurden mit einem „TMA 402 F1 Hyperion“ (Quarzglassystem) der Firma Netzsch durchgeführt. Aus dem KTL-Blech wurde eine kreisförmige Probe mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und im Messmodus „Parallele Platte“ (Kompression) analysiert: Stempel mit kreisförmiger Geometrie und einem Durchmesser von 1 mm; statische Last 1,2 MPa; dynamische Belastung mit 1 MPa und einer Frequenz von 1 Hz; Heizrate 10 K min^{-1} . Zur Bestimmung der **Glasumwandlungstemperatur** wurde die Peaktemperatur des Verlustmoduls ausgewertet.

Die **thermogravimetrischen Analysen** wurden an dem Messgerät „TG 209 F1 LIBRA ASC“ der Firma Netzsch durchgeführt.

Die **Kontaktwinkelmessungen** erfolgten an dem Tropfenkonturanalysegerät „DSA 100“ der Firma Krüss.

Infrarotspektren wurden an einem „Nicolet iS50 FT-IR“ mit Diamantkristall-ATR-Technik „Smart iTR“ der Firma Thermo Scientific aufgenommen.

Die ICP-Analysen (**induktiv gekoppeltes Hochfrequenz-Plasma**) wurden an dem Gerät „IRIS Advantage“ der Firma Thermo Jarrell Ash durchgeführt. Ca. 100 mg eingebrannter Lack (KTL), der mit einem Skalpell vom Blech geschabt worden war, bzw. 1 g Badmaterial (Nassmuster) wurden mit 20 ml 100%-iger Salpetersäure sowie wenigen Körnchen Natriumchlorid versetzt und so lange am Sieden gehalten, bis keine braunen Dämpfe mehr entwichen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einen 50-ml-Kolben überführt. Dieser wurde bis zum Eichstrich mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wurde im Verhältnis 1:10 verdünnt. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und die erhaltene Lösung am ICP gemessen. Die Kalibration erfolgte mit Standards der Konzentrationen 0 ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,5 ppm, 1,0 ppm und 10,0 ppm (Multikomponentenstandard mit den Elementen Sn, Y, Zr, Ce, Firma Merck).

In der KTL-Schicht sowie in den Melamin-Formaldehyd-Harzen wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel mit dem **Elementaranalysator** „EuroEA 3000“ der Firma HEKAtech quantifiziert. Hierzu wurden mit einem Skalpell 1 – 1,5 mg eingebrannter Lack (KTL) vom Blech geschabt und in einen Zinntiegel eingewogen. Für die Analyse der Melamin-Formaldehyd-Harz-Proben wurde ca. 1 mg Substanz in den Zinntiegel eingewogen. Bei fluorhaltigen Proben wurde die Einwaage auf ca. 0,5 mg reduziert. Die Probe wurde in einer konzentrierten Sauerstoff-Atmosphäre erhitzt (dynamische Spontanverbrennung bei einer Ofentemperatur von 1010 °C). Die gasförmigen Verbrennungsprodukte CO₂, H₂O, NO_x und SO₂/SO₃ wurden über das Trägergas Helium durch ein Katalysatorrohr geleitet, in dem die Reduktion von NO_x zu N₂ und von SO₃ zu SO₂ stattfand, und anschließend gaschromatographisch aufgetrennt sowie mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst und quantifiziert.

Für die Emissionsanalysen wurden die KTL-Bleche in einer **Emissionsprüfkammer** der Firma MUC Products (BMW-Sonderanfertigung) gelagert. Als Spülgas diente Druckluft, die zur Entfernung organischer Komponenten katalytisch nachgereinigt war. Der an die Prüfkammer angeschlossene **Flammenionisationsdetektor** („Testa FID 2010T“) wurde vor jeder Messung mit den beiden Standards Kammerspülgas (\cong 0 ppm) und Propan (\cong 26,1 ppm) kalibriert. Für die Probenahme zur TD-GC-FID/MS-Analyse wurden die **Adsorptionsröhrchen** „Carbotrap 300“ der Firma Supelco verwendet. Die Desorption und Auftrennung der adsorbierten Verbindungen erfolgten an dem **Gaschromatographen**

„Clarus 680“ mit **Flammenionisationsdetektor** und dem **massenselektiven Detektor** „Clarus 600 T“ sowie dem TD-Probenaufgabesystem „Turbomatrix ATD 650“ der Firma Perkin Elmer. Messparameter: Trägergas Helium. **Thermodesorption** des Adsorptionsröhrchens 10 Min. bei 250 °C; Kryofokussierung bei –30 °C Trap-Temperatur; Ausheizen der Kühlfalle bei 280 °C (10 Min.). GC-Kapillarsäule: Zebron ZB-1MS (100 % Dimethylpolysiloxan), Länge 60 m, Innendurchmesser 250 µm, Filmdicke 1,00 µm, Firma Phenomenex. Temperaturprogramm des GC-Ofens: 8 Min. isotherm 40 °C, Aufheizen auf 200 °C mit Heizrate 4 K min⁻¹, Aufheizen auf 280 °C mit Heizrate 10 K min⁻¹, 24 Min. isotherm 280 °C.

Die in der Emissionsprüfkammer vorhandenen Aldehyde wurden an DNPH-Kartuschen der Firma Waters („Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge“) adsorbiert. Die mit 5 ml Acetonitril eluierten 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden durch HPLC an dem **Flüssigchromatographen** „1100 HPLC“ mit **UV-Detektor** der Firma Hewlett Packard aufgetrennt und quantifiziert. Messparameter: Injektionsvolumen 2 µl. Trennsäule: XBridge C18, Reversed Phase, Länge 50 mm, Innendurchmesser 3 mm, Partikelgröße 2,5 µm, Firma Waters; Säulentemperatur 40 °C. Lösungsmittelgradient: Start mit 55 % Eluent 1 (Wasser) und 45 % Eluent 2 (Acetonitril/Methanol/Tetrahydrofuran im Verhältnis 45:45:10); Anstieg in 9 Min. auf 100 % Eluent 2; Fluss 0,8 ml min⁻¹. UV-Detektion bei Wellenlänge $\lambda = 365$ nm.

Für die **Pyrolyse-GC-MS**-Messungen wurde der Gaschromatograph „GC 7890 A“ mit dem massenselektiven Detektor „MSD 5975 C“ der Firma Agilent Technologies und das Pyrolyse-Aufgabesystem „EGA/PY-3030D“ der Firma Frontier Lab verwendet. Messparameter: Pyrolyse 30 Sekunden bei 600 °C in Helium-Atmosphäre. Interface-Temperatur 320 °C. Trägergas Helium; Constant Flow 0,93 ml min⁻¹. GC-Kapillarsäule: HP-5MS (5%-Phenyl-Methyl-Polysiloxan), Länge 30 m, Innendurchmesser 250 µm, Filmdicke 0,25 µm, Firma Agilent Technologies. Temperaturprogramm des GC-Ofens: 4 Min. isotherm 40 °C, Aufheizen auf 320 °C mit Heizrate 8 K min⁻¹, 8 Min. isotherm 320 °C.

Die Melamin-Formaldehyd-Harze wurden vor und nach dem Fluor-Labeling mittels GC-FID, GC-MS sowie HPLC-UV/MS charakterisiert.

Für die GC-Analysen wurden ca. 50 mg Melamin-Formaldehyd-Harz in 5 ml Dichlormethan gelöst. Die Flächenanteile der Einzelkomponenten wurden durch Messung an dem **Flüssig-aufgabe-Gaschromatographen** „GC HP 6890“ mit **Flammenionisationsdetektor** der Firma Hewlett Packard mit dem **Kaltaufgabesystem** „KAS 4“ der Firma Gerstel bestimmt. Messparameter: Trägergas Helium; Constant Flow 1,6 ml min⁻¹. Split-Injektion im Verhältnis 25:1; Injektionsvolumen 1 µl; Injektortemperaturprogramm: Injektion bei –10 °C, Aufheizen auf 280 °C mit Heizrate 10 K s⁻¹. GC-Kapillarsäule: Rxi-5ms (5%-Phenyl-Methyl-Polysiloxan), Länge 30 m, Innendurchmesser 250 µm, Filmdicke 0,25 µm, Firma Restek. Temperaturprogramm des GC-Ofens: 4 Min. isotherm 40 °C, Aufheizen auf 300 °C mit Heizrate 10 K min⁻¹, 10 Min. isotherm 300 °C.

Die gleichen Proben wurden außerdem an dem **Flüssigaufgabe-Gaschromatographen** „GC 7890 A“ mit dem **massenselektiven Detektor** „MSD 5975 C“ (EI, 70 eV) der Firma Agilent Technologies gemessen. Messparameter: Trägergas Helium; Constant Flow 1,7 ml min⁻¹. Split-Injektion im Verhältnis 25:1; Injektionsvolumen 1 µl; Injektortemperatur 280 °C. GC-Kapillarsäule: HP-5MS (5%-Phenyl-Methyl-Polysiloxan), Länge 30 m, Innendurchmesser 250 µm, Filmdicke 0,25 µm, Firma Agilent Technologies. Temperaturprogramm des GC-Ofens: 4 Min. isotherm 40 °C, Aufheizen auf 300 °C mit Heizrate 10 K min⁻¹, 10 Min. isotherm 300 °C.

Für die HPLC-Analysen wurden ca. 50 mg Melamin-Formaldehyd-Harz in 8 ml Ethanol gelöst. Die Messung erfolgte an dem **Flüssigchromatographen** „1200 HPLC“ mit **UV-Detektor** und **ESI-Massenspektrometer** der Firma Agilent Technologies. Messparameter: Injektionsvolumen 5 µl. Trennsäule: Pursuit C18, Reversed Phase, Länge 150 mm, Innendurchmesser 2 mm, Partikelgröße 5 µm, Firma Agilent Technologies; Säulentemperatur 30 °C. Lösungsmittelgradient: Start mit 90 % Eluent 1 (25 mM wässrige Ammoniumformiatlösung) und 10 % Eluent 2 (Acetonitril); Anstieg in 15 Min. auf 100 % Eluent 2; Fluss 0,6 ml min⁻¹.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie: Die XPS-Spektren wurden mit dem Messgerät „PHI 5000 VersaProbe II“ der Firma Ulvac-Phi aufgenommen und mit der Software „MultiPak“ (Version 9.0, Firma Ulvac-Phi) ausgewertet. Der Spektren-Shift erfolgte auf das Maximum des C–C-Kohlenstoffs bei 284,8 eV (C-1s-Signal).

Kernresonanzspektroskopie: Die NMR-Spektren wurden mit dem Messgerät „Avance 500“ der Firma Bruker im Lösungsmittel CDCl₃ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ (ppm) der Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beziehen sich auf Tetramethylsilan als Referenzverbindung. Für die ¹⁹F-Spektren dient Trichlorfluormethan als Referenzsubstanz. Die Messfrequenz der ¹H-NMR-Spektren hatte den Wert 500,13 MHz, die ¹³C-NMR-Spektren wurden bei $\nu = 125,757789$ MHz mit ¹H-Breitband-Entkopplung und die ¹⁹F-NMR-Spektren bei $\nu = 282,404346$ MHz aufgenommen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden etablierte Methoden adaptiert und neue Verfahren entwickelt, um molekulare Strukturen von Lackoberflächen zu charakterisieren. Darüber hinaus wurden die molekularen Prozesse während der Filmbildung untersucht. Als Untersuchungsmaterial wurden praxisrelevante Lacksysteme der Automobilindustrie gewählt: ein epoxid-basierter, isocyanat-vernetzter kathodischer Elektrotauchlack (KTL) sowie ein hybridvernetzter Zwei-Komponenten-Klarlack, bei dem die hydroxyfunktionellen Acrylatharze mit Polyisocyanaten und Melamin-Formaldehyd-Harzen härten.

Im Fokus stand zunächst die Erfassung von funktionellen Gruppen an der Lackoberfläche. Deren Art und Anzahl sind bei einer Mehrschichtlackierung oder Klebstoffapplikation maßgebliche Parameter für die Benetzung und Haftfestigkeit, da sie sowohl das Wesen als auch die Stärke der physikalischen Wechselwirkungen bestimmen, die an der Kontaktfläche von Substrat und nachfolgend appliziertem Lack bzw. Klebstoffmaterial herrschen. Außerdem stellen sie potentielle Anknüpfungspunkte für grenzflächen-überschreitende kovalente Bindungen zwischen der Substratlackschicht und der Folgelackschicht bzw. der Klebstoffschicht dar.

Verfahren zur chemischen Markierung von Oberflächenfunktionalitäten sind bereits literaturbeschrieben. Das sogenannte „Labeling“ basiert auf der gezielten Umsetzung der funktionellen Gruppen mit einem Derivatisierungsreagens, wodurch ein Fremdelement neu eingeführt wird. Durch anschließende XPS-Analyse kann die Anzahl der eingebrachten Heteroatome quantifiziert werden. Die etablierten Derivatisierungsverfahren für Hydroxygruppen sowie für primäre und sekundäre Aminogruppen wurden an KTL-Oberflächen angepasst und angewendet, welche unter variierten Trocknungsbedingungen im Labor präpariert worden waren. Durch Einsatz verschiedener Analysemethoden konnte aufgeklärt werden, dass die KTL-Matrix für die gängigen Derivatisierungsmethoden nicht geeignet ist, da Nebenreaktionen mit dem Organozinn-Vernetzungskatalysator auftreten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die molekularen Prozesse während der KTL-Filmbildung genauer analysiert. Ziel war, den Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit des Lackfilms und den Einbrennbedingungen zu untersuchen und aufzuklären, da eine Variante der KTL-Labor-Einbrände beim Überlackieren mit wasserbasiertem Füller-Lackmaterial Benetzungsstörungen aufwies. Nach der Füller-Applikation lag großflächig die KTL-Schicht in Form von millimeter-großen Löchern frei.

Ein derartiges Erscheinungsbild gehört auch zum Fehlerspektrum des kathodischen Elektrotauchlacks in der Automobilserienproduktion. Das Phänomen tritt hier an Fahrzeugstellen auf, die im KTL-Trockner einer nur geringen Luftzirkulation ausgesetzt sind.

Bei den unter Laborbedingungen hergestellten Prüfblechen mit Benetzungsstörungen war die KTL-Schicht in einem geschlossenen Behältnis im Labor-Trockenschrank eingebrannt worden.

Durch Wahl geeigneter Analysetechniken (Lösungsmittelbeständigkeitsprüfung, DMA, Lösungsmittelextraktion, TGA, Emissionsanalyse, TD-GC-FID/MS, Kontaktwinkelmessung, XPS, Pyrolyse-GC-MS, ICP, Elementaranalyse) und durch den Vergleich mit KTL-Labor-Einbrennvarianten, die bei der nachfolgenden Füller-Lackierung nicht auffällig waren, konnten die molekularen Prozesse während des Trocknungsvorgangs für den Einbrand im geschlossenen Behältnis aufgeklärt werden.

Die i.-O.-KTL-Labor-Einbrennvariante simulierte ein lackiertes Blech, welches unter Idealbedingungen, d. h. optimierter Temperaturkurve und optimaler Belüftung, getrocknet wurde.

Als dritte Variante wurden im Labor-Trockenschrank Prüfbleche angefertigt, die durch eine massiv untervernetzte KTL-Schicht gekennzeichnet waren. Dieser simulierte KTL-Unterbrand stellt einen übertriebenen Extremfall dar, der durch entsprechende Trocknereinstellungen (Heizleistung, Luftzufuhr und Bandgeschwindigkeit) in der Automobilserienfertigung vermieden wird und daher normalerweise nicht auftritt.

Aus den analytischen Einzelergebnissen wurden folgende Zusammenhänge abgeleitet:

In der Lackschicht finden zu Beginn des Einbrennvorgangs mit steigender Temperatur, welche einen Viskositätsabfall der Beschichtung und die Zunahme der Brown'schen Molekularbewegungen bewirkt, Entmischungsprozesse statt. Unpolare Bestandteile wandern an die Oberfläche der Lackschicht, um die Grenzflächenenergie zu minimieren. Dieser Prozess wird durch die einsetzende Vernetzungsreaktion gestoppt, da die neu verknüpften Polymerketten als Sperre für die Molekülwanderung fungieren. Wird die Zeitspanne der erhöhten Molekülbeweglichkeit in der Lackschicht durch die Einbrennbedingungen – beispielsweise beim KTL-Labor-Einbrand im geschlossenen Behältnis – verlängert, migrieren unpolare Lackkomponenten verstärkt zur Luft-Grenzfläche. Überschreitet die Entmischung in der Lackschicht ein gewisses Maß, resultiert eine Lackoberfläche mit zu geringer Polarität. Der nachfolgend aufgebrauchte wasserbasierte Füller-Lack benetzt die KTL-Oberfläche dann nicht flächendeckend.

Verglichen mit dem KTL-Einbrand unter Idealbedingungen ist bei der Labor-Einbrennvariante im geschlossenen Behältnis die Migration der unpolaren Komponenten an die Lackoberfläche zu stark ausgeprägt, da drei Faktoren die Phase der erhöhten Molekülbeweglichkeit in der Lackschicht verlängern:

Erstens setzt die KTL-Vernetzungsreaktion durch die langsamere Aufheizrate im geschlossenen Behältnis verspätet ein. Zweitens stellen sich während des Trocknungsvorgangs Verteilungsgleichgewichte ein, so dass die Vernetzungsreaktionen langsamer ablaufen. Beides bewirkt drittens einen geringeren Vernetzungsgrad der Lackschicht.

Beim KTL-Einbrand im geschlossenen Behältnis setzt die Barriere-Wirkung der verknüpften Bindemittel-Polymerketten somit später ein als beim i.-O.-KTL-Einbrand und ist gesamthaft geringer ausgeprägt, woraus eine erhöhte Beweglichkeit und folglich eine verstärkte Wanderung der unpolaren Moleküle an die Oberfläche der Beschichtung resultieren.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse verhelfen zu einem besseren Verständnis der molekularen Vorgänge während des KTL-Einbrennprozesses. Die getätigten Untersuchungen leisten somit auch einen wertvollen Beitrag zur Qualitätssicherung und Vermeidung von Nacharbeitskosten in der Automobilserienproduktion,

da Maßnahmen zur Abstellung des Fehlerbildes „Füller-Benetzungsstörung“ abgeleitet werden können. Die Konstruktion des KTL-Trockners, insbesondere dessen Dimensionierung und Luftströme, müssen auf die Fahrzeuggeometrie und das eingesetzte Lackmaterial abgestimmt werden, so dass an allen Stellen der Karosserie eine möglichst unbeeinträchtigte Vernetzungsreaktion gewährleistet ist. Nur so wird überall ein optimaler Korrosionsschutz erreicht.

Aus akademischer Sicht liefert die vorliegende Arbeit ein „Rezept“, wie theoretische Überlegungen durch Nutzung geeigneter analytischer Methoden experimentell überprüft und gegebenenfalls belegt werden können.

Möchte man zukünftig andere Fragestellungen zur Überlackierbarkeit, zu Haftungs- oder Benetzungsproblemen bei Automobildecklacken untersuchen, sind der Mengenanteil und die molekulare Anordnung der enthaltenen vernetzenden Komponenten entscheidende Kenngrößen für die Ursachenfindung. Üblicherweise werden als Vernetzer in Decklacken Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt. Für das Heteroatom-Labeling der darin enthaltenen reaktiven Methylolethergruppen existiert bisher kein Verfahren. Dies stellt jedoch die Voraussetzung dar, um die Melamin-Formaldehyd-Harze über XPS-Messungen an einer Lackoberfläche quantifizieren zu können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden industriell gebräuchliche Melamin-Formaldehyd-Harze mit 2,2,2-Trifluorethanol umgesetzt, um die Methylolethergruppen mit Fluor zu markieren. Die chemische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde mittels verschiedener Analysetechniken (GC-FID/MS, HPLC-UV/MS, XPS, Elementaranalyse, NMR, ATR-FT-IR) aufgeklärt und erstmalig beschrieben: Durch die säurekatalysierte Umsetzung mit 2,2,2-Trifluorethanol bei 140 °C entstand ein Produktgemisch von Melamin-Formaldehyd-Harzen, die sich in der Anzahl der am Triazinring vorhandenen Trifluorethoxyreste unterscheiden. Erstmalig wurden die Auswirkungen des stöchiometrischen Eduktverhältnisses und der Einfluss des Reaktionsdrucks auf die Produktzusammensetzung, d. h. auf den erreichten Fluorierungsgrad, aufgezeigt.

Für ein erfolgreiches Fluor-Labeling industriell eingesetzter Decklackproben muss ein maximaler stöchiometrischer TFE-Überschuss in der Gasphase vorliegen. Außerdem müssen die in der Lackmatrix vorhandenen, konkurrierenden Hydroxygruppen der Polymermatrix durch Einführung einer Schutzgruppe, beispielsweise durch Silylierung, blockiert werden. Anschließend kann aus der detektierten Fluorkonzentration die Konzentration an oberflächennahem Melamin-Formaldehyd-Harz berechnet werden. Die Resultate stellen eine aufschlussreiche Ergänzung zu Analysen der Decklackoberflächen beispielsweise mittels konfokaler Raman-Mikroskopie dar: Durch ein XPS-Mapping der Fluorkonzentration können möglicherweise vorhandene lokale Domänen mit Melamin-Formaldehyd-Harz-Anreicherung identifiziert werden. Während man bei der konfokalen Raman-Mikroskopie Bandenintensitäten misst und damit nur eine relative Mengeninformaton erhält, liefern die XPS-Spektren absolute Konzentrationswerte. Derartige mögliche Anwendungen, beispielsweise im Bereich von Automobil-Zwei-Komponenten-Klarlacken, sollten Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein – die notwendige präparative und analytische Basis wird in der vorliegenden Arbeit bereitgestellt.

6 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
Anm.	Anmerkung
Atom-%	Atomprozent
ATR-FT-IR	Abgeschwächte Totalreflexion-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
BC	<i>Base Coat</i>
BE	Bindungsenergie
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
c	Konzentration
CC	Klarlack (<i>clear coat</i>)
<i>c/s</i>	<i>counts per second</i> (Zählrate)
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DOTO	Diocetylzinnoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
ICP	Induktiv gekoppeltes Hochfrequenz-Plasma
i. O.	in Ordnung
KTL	Kathodische(r) Elektrotauchlack(ierung)
μ	Chemisches Potential
Me	Methyl
MEK	Methylethylketon (Butan-2-on)
Min.	Minute(n)
MS	Massenselektiver Detektor

n	Stoffmenge
n. b.	nicht bestimmt
n. i. O.	nicht in Ordnung
Nl	Normliter
Nml	Normmilliliter
NMR	Kernresonanzspektroskopie
n. v.	nicht vorhanden
p	Druck
PFBA	Pentafluorbenzaldehyd
R	Organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde(n)
T	Temperatur
TD	Thermodesorption
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
T _g	Glasumwandlungstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Totalionenstrom
TMCS	Chlortrimethylsilan
TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
V	Volumen
VOC	<i>Volatile Organic Compound</i>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In Abbildungen symbolisiert eine Wellenlinie die Fortsetzung einer Polymerkette.

7 Literaturverzeichnis

- 1 DIN EN ISO 4618 (März 2007), S. 14.
- 2 DIN EN ISO 4618 (März 2007), S. 3.
- 3 T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke: Lehrbuch der Lacktechnologie, Hannover ³2009, S. 16 f.
- 4 Verändert nach: DIN EN ISO 4618 (März 2007), S. 4 f.; J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): Römpp Chemielexikon, Band 3, ⁹1995, Stichwort „Lacke“, S. 2424.
- 5 D. Gagro: Autolacke im Fokus, in: Farbe und Lack, 2014, 120, 2, 10–15.
- 6 Ch. Hilger, W. Tobisch, R. van Gelder, P. Saling: Lackierprozesse – Ökoeffizienzanalyse, in: Farbe und Lack, 2014, 120, 2, 38–43.
- 7 H.-J. Streitberger, K.-F. Dössel (Hrsg.): Automotive Paints and Coatings, Weinheim ²2008, S. 208, S. 480.
- 8 N. Löw, F. Hezel: Wie sich Wasserbasislacke entwickeln, in: Farbe und Lack, 2012, 118, 2, 15–17.
- 9 C. Borchard-Tuch: Damit der Lack dran bleibt, in: Chem. Unserer Zeit, 2004, 38, 209–211.
- 10 U. Poth: Autolacke formulieren. Chemie, Physik und Praxis, Hannover 2007, S. 44 f., S. 71.
- 11 H.-J. Streitberger, K.-F. Dössel (Hrsg.): Automotive Paints and Coatings, Weinheim ²2008, S. 102, S. 105.
- 12 A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger: BASF-Handbuch Lackiertechnik, Hannover 2002, S. 725.
- 13 H.-J. Streitberger, K.-F. Dössel (Hrsg.): Automotive Paints and Coatings, Weinheim ²2008, S. 175, S. 181 f.
- 14 U. Poth: Autolacke formulieren. Chemie, Physik und Praxis, Hannover 2007, S. 167 – 173.
- 15 Patent US 4,891,111 (02.01.1990).
- 16 A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger: BASF-Handbuch Lackiertechnik, Hannover 2002, S. 497 – 505, S. 724.
- 17 B. Müller, U. Poth: Lackformulierung und Lackrezeptur, Hannover ³2009, S. 222.
- 18 Offenlegungsschrift DE 10226926 (05.02.2004).
- 19 Patent US 3,947,339 (30.03.1976).
- 20 Offenlegungsschrift DE 2701002 (21.07.1977).
- 21 Patent US 6,417,292 (09.07.2002).
- 22 Patent US 6,017,432 (25.01.2000).
- 23 Patent US 3,799,854 (26.03.1974).
- 24 Patent US 7,497,936 (03.03.2009).
- 25 A. Davies: Organotin Chemistry, Weinheim ²2004, S. 193.

- 26 J. Rego, M. Pastor, J. Campo: Influence of the Catalyst on the Kinetics of a RIM Formulation, in: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 38, 2, 237–248.
- 27 S. Luo, H. Tan, J. Zhang, Y. Wu, F. Pei, X. Meng: Catalytic Mechanisms of Triphenyl Bismuth, Dibutyltin Dilaurate, and Their Combination in Polyurethane-Forming Reaction, in: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 65, 6, 1217–1225.
- 28 G. Sankar, A. Nasar: Amine-Blocked Polyisocyanates. I. Synthesis of Novel *N*-Methylaniline-Blocked Polyisocyanates and Deblocking Studies Using Hot-Stage Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in: *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, 2007, 45, 8, 1557–1570.
- 29 Verändert nach: A. Issam, G. Sankar: Catalysis of Secondary Alcohol Blocked Isocyanate-Hydroxyl Terminated Polybutadiene Cure Reaction, in: *Polymer Science, Ser. B*, 2011, 53, 1–2, 52–56.
- 30 G. Dyckerhoff, P.-J. Sell: Über den Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Haftfestigkeit, in: *Angew. Makromol. Chem.*, 1972, 21, 312, 169–185.
- 31 H.-D. Otto (Hrsg.): H. Kittel. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Band 10: Analysen und Prüfungen, Stuttgart ²2006, S. 262 f.
- 32 T. Cosgrove: *Colloid Science. Principles, methods and applications*, Chichester ²2010, S. 200.
- 33 C. Dahlquist: The Theory of Adhesion, in: A. Tracton (Hrsg.): *Coatings Technology Handbook*, Boca Raton ³2006, S. 5-2.
- 34 H.-D. Otto (Hrsg.): H. Kittel. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Band 10: Analysen und Prüfungen, Stuttgart ²2006, S. 188 – 191.
- 35 H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, Weinheim 1994, S. 13 – 17.
- 36 H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl: *Physics and Chemistry of Interfaces*, Weinheim ²2006, S. 8.
- 37 H.-D. Otto (Hrsg.): H. Kittel. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Band 10: Analysen und Prüfungen, Stuttgart ²2006, S. 259.
- 38 D. Pan, W. Prest: Surfaces of polymer blends: X-ray photoelectron spectroscopy studies of polystyrene/poly(vinyl methyl ether)blends, in: *J. Appl. Phys.*, 1985, 58, 8, 2861–2870.
- 39 Q. Bhatia, D. Pan, J. Koberstein: Preferential Surface Adsorption in Miscible Blends of Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether), in: *Macromolecules*, 1988, 21, 7, 2166–2175.
- 40 T. Dikić, W. Ming, R. van Benthem, A. Esteves, G. de With: Self-Replenishing Surfaces, in: *Adv. Mater.*, 2012, 24, 27, 3701–3704.
- 41 H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl: *Physics and Chemistry of Interfaces*, Weinheim ²2006, S. 125.
- 42 H.-J. Butt, M. Kappl: *Surface and Interfacial Forces*, Weinheim 2010, S. 5 – 14.
- 43 P. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*, Weinheim ⁴2006, S. 697.
- 44 Ch. Hansen: *Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook*, Boca Raton ²2007, S. 2.
- 45 J. Hildebrand: A Critique of the Theory of Solubility of Non-Electrolytes, in: *Chem. Rev.*, 1949, 44, 1, 37–45.

- 46 Ch. Hansen: Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook, Boca Raton ²2007, S. 1 – 6, S. 18.
- 47 T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke: Lehrbuch der Lacktechnologie, Hannover ³2009, S. 29 f.
- 48 G. Hauser: Hygienische Produktionstechnologie, Weinheim 2008, S. 150 f.
- 49 K. Siegbahn: Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter, Nobel lecture 1981, in: G. Ekspung (Hrsg.): Nobel Lectures Physics 1981–1990. Singapur 1993, S. 63 – 92.
- 50 D. Pleul, F. Simon: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: M. Stamm (Hrsg.): Polymer Surfaces and Interfaces, Berlin/Heidelberg 2008, S. 71 f.
- 51 D. Briggs: Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge 1998, S. 29.
- 52 Firma PHI: SmartSoft-VersaProbe II Operator's Guide, 2011, S. 9-36 f.
- 53 D. Briggs: Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge 1998, S. 48 f.
- 54 C. Powell: Formal Databases for Surface Analysis: the Current Situation and Future Trends, in: Surf. Interface Anal., 1991, 17, 6, 308–314.
- 55 J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Chigasaki/Chanhassen 1995, S. 33.
- 56 D. Pleul, F. Simon: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: M. Stamm (Hrsg.): Polymer Surfaces and Interfaces, Berlin/Heidelberg 2008, S. 77 – 81.
- 57 D. Pleul, F. Simon: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: M. Stamm (Hrsg.): Polymer Surfaces and Interfaces, Berlin/Heidelberg 2008, S. 74 f.
- 58 Firma PHI: SmartSoft-VersaProbe II Operator's Guide, 2011, S. 1-5.
- 59 Ch. Batch: Chemical Derivatization and Surface Analysis (Review), in: Appl. Surf. Sci., 1988, 32, 1–2, 57–73.
- 60 D. Everhart, C. Reilley: The Effects of Functional Group Mobility on Quantitative ESCA of Plasma Modified Polymer Surfaces, in: Surf. Interface Anal., 1981, 3, 3, 126–133.
- 61 D. Pleul, F. Simon: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: M. Stamm (Hrsg.): Polymer Surfaces and Interfaces, Berlin/Heidelberg 2008, S. 82 f.
- 62 V. Povstugar, S. Mikhailova, A. Shakov: Chemical Derivatization Techniques in the Determination of Functional Groups by X-ray Photoelectron Spectroscopy (Review), in: J. Anal. Chem., 2000, 55, 5, 405–416.
- 63 U. a.: R. Dickie, J. Hammond, J. deVries, J. Holubka: Surface Derivatization of Hydroxyl Functional Acrylic Copolymers for Characterization by X-ray Photoelectron Spectroscopy, in: Anal. Chem., 1982, 54, 12, 2045–2049.
- 64 A. Chilkoti, D. Castner, B. Ratner, D. Briggs: Surface characterization of a poly(styrene/*p*-hydroxystyrene)copolymer series using x-ray photoelectron spectroscopy, static secondary ion mass spectrometry, and chemical derivatization techniques, in: J. Vac. Sci. Technol. A, 1990, 8, 3, 2274–2282.

- ⁶⁵ A. Chilkoti, B. Ratner, D. Briggs: Plasma-Deposited Polymeric Films Prepared from Carbonyl-Containing Volatile Precursors: XPS Chemical Derivatization and Static SIMS Surface Characterization, in: *Chem. Mater.*, 1991, 3, 1, 51–61.
- ⁶⁶ S. Zeggane, M. Delamar: XPS study of the penetration and reaction speed of polymer derivatization reagents, in: *Appl. Surf. Sci.*, 1988, 31, 1, 151–156.
- ⁶⁷ Y. Nakayama, K. Takahashi, T. Sasamoto: ESCA Analysis of Photodegraded Poly(ethylene terephthalate) Film Utilizing Gas Chemical Modification, in: *Surf. Interface Anal.*, 1996, 24, 10, 711–717.
- ⁶⁸ A. Holländer, F. Pippig, M. Dubreuil, D. Vangeneugden: Distinguishing Surface OH and NH_x Using TFAA Derivatization and XPS, in: *Plasma Process. Polym.*, 2008, 5, 4, 345–349.
- ⁶⁹ A. Chilkoti, B. Ratner: An X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Selectivity of Hydroxyl Derivatization Reactions, in: *Surf. Interface Anal.*, 1991, 17, 8, 567–574.
- ⁷⁰ P. Kazaryan, S. Avakyan, É. Simonyan, A. Gevorkyan: Noncatalytic substitutive O-acylation of oxiranes with trifluoroacetic anhydride, in: *Chem. Heterocycl. Comp.*, 1990, 26, 2, 146–148.
- ⁷¹ Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, K. Hatada, S. Nagaoka, J. Suzuki, A. Ishitani: XPS Analysis of NH₃ Plasma-Treated Polystyrene Films Utilizing Gas Phase Chemical Modification, in: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1988, 26, 2, 559–572.
- ⁷² A. Choukourov, H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova, A. Holländer: Properties of Amine-Containing Coatings Prepared by Plasma Polymerization, in: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92, 2, 979–990.
- ⁷³ M. Okamoto, R. Yakawa, M. Wakasa, T. Wakisaka: Functional-group analysis on a polymer surface by X-ray photoelectron spectroscopy preceded by selective chemical derivatization, in: *Bunseki Kagaku*, 1998, 47, 5, 261–265.
- ⁷⁴ A. Holländer, F. Pippig, M. Dubreuil, D. Vangeneugden: Distinguishing Surface OH and NH_x Using TFAA Derivatization and XPS, in: *Supporting Information for Plasma Process. Polym.*, 2008, 5, 4, 345–349.
- ⁷⁵ F. Pippig, S. Sarghini, A. Holländer, S. Paulussen, H. Terryn: TFAA chemical derivatization and XPS. Analysis of OH and NH_x polymers, in: *Surf. Interface Anal.*, 2009, 41, 5, 421–429.
- ⁷⁶ A. Choukourov, J. Kousal, D. Slavinska, H. Biederman, E. Fuoco, S. Tepavcevic, J. Saucedo, L. Hanley: Growth of primary and secondary amine films from polyatomic ion deposition, in: *Vacuum*, 2004, 75, 3, 195–205.
- ⁷⁷ J. Friedrich, G. Kühn, R. Mix, W. Unger: Formation of Plasma Polymer Layers with Functional Groups of Different Type and Density at Polymer Surfaces and their Interaction with Al Atoms, in: *Plasma Process. Polym.*, 2004, 1, 1, 28–50.
- ⁷⁸ D. Knapp: *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, New York 1979, S. 8 – 10.
- ⁷⁹ W. Zhang, R. Smith, Ch. Lowe: Confocal Raman microscopy study of the melamine distribution in polyester-melamine coil coating, in: *J. Coat. Technol. Res.*, 2009, 6, 3, 315–328.

- 80 W. Zhang, T. Zhu, R. Smith, Ch. Lowe: An investigation on the melamine self-condensation in polyester/melamine organic coating, in: *Prog. Org. Coat.*, 2010, 69, 4, 376–383.
- 81 Ch. Batich, A. Yahiaoui: Surface Modification. I. Graft Polymerization of Acrylamide onto Low-Density Polyethylene by Ce^{4+} -Induced Initiation, in: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 1987, 25, 12, 3479–3488.
- 82 G. Kühn, St. Weidner, R. Decker, A. Ghode, J. Friedrich: Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction, in: *Surf. Coat. Tech.*, 1999, 116–119, 796–801.
- 83 Offenlegungsschrift DE 2246193 (22.03.1973): Dibutylzinnoxid reagiert mit Trifluoressigsäureanhydrid unter Rückflussbedingungen (1 Stunde) zu 1,1,3,3-Tetrabutyl-1,3-di(trifluoracetat)di(stannoxan).
- 84 Offenlegungsschrift DE 3915232 (15.11.1990): Durch Reaktion von Trifluoressigsäure mit Dibutylzinnoxid im Molverhältnis 2:1 entsteht Dibutylzinnbis(trifluoracetat) $(C_4H_9)_2(CF_3COO)_2Sn$.
- 85 H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga: Decomposition of Environmentally Persistent Trifluoroacetic Acid to Fluoride Ions by a Homogeneous Photocatalyst in Water, in: *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 418–422.
- 86 Patent US 4,031,050 (21.06.1977).
- 87 Patent Application Publication US 2004/0069637 (15.04.2004).
- 88 Patent US 6,190,525 (20.02.2001).
- 89 VDI 3862 (Richtlinie des Vereins Deutscher Ingenieure), Blatt 3, 2000.
- 90 Patent US 5,767,191 (16.06.1998).
- 91 Werte aus Ch. Hansen: Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook, Boca Raton ²2007, S. 361, S. 418, S. 424, S. 447, S. 482.
- 92 G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius: Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface, in: *J. Colloid Interf. Sci.*, 1987, 119, 2, 352–361.
- 93 R. Weast (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ohio ⁵⁸1977/1978, S. C-294, C-318, C-374, C-384, F-11.
- 94 G. Beamson, D. Briggs (Hrsg.): The XPS of Polymers Database, CD-Rom, Firma SurfaceSpectra Ltd.
- 95 B. Müller, U. Poth: Lackformulierung und Lackrezeptur, Hannover ³2009, S. 224 f.
- 96 D. Briggs: Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, Cambridge 1998, S. 85.
- 97 N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa, Y. Ohashi: Extremely low sputtering degradation of polytetrafluoroethylene by C_{60} ion beam applied in XPS analysis, in: *Surf. Interface Anal.*, 2004, 36, 3, 280–282.
- 98 G. Fisher, M. Dickinson, S. Bryan, J. Moulder: C_{60} sputtering of organics: A study using TOF-SIMS, XPS and nanoindentation, in: *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 255, 4, 819–823.
- 99 T. Nobuta, T. Ogawa: Depth profile XPS analysis of polymeric materials by C_{60}^+ ion sputtering, in: *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 7, 1800–1812.

- ¹⁰⁰ B. Müller: Additive kompakt, Hannover 2009, S. 81 f.
- ¹⁰¹ J. Koberstein: Molecular Design of Functional Polymer Surfaces, in: J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 2004, 42, 16, 2942–2956.
- ¹⁰² Patent US 8,492,001 (05.04.2012).
- ¹⁰³ Patent US 8,691,342 (08.04.2014).
- ¹⁰⁴ U. Röckrath, K. Brockkötter, Th. Frey, U. Poth, G. Wigger: Investigation of the crosslinking mechanism of etch-resistant clearcoats, in: Prog. Org. Coat., 1997, 32, 1–4, 173–182.
- ¹⁰⁵ B. Müller, U. Poth: Lackformulierung und Lackrezeptur, Hannover ³2009, S. 134.
- ¹⁰⁶ U. Poth: Autolacke formulieren. Chemie, Physik und Praxis, Hannover 2007, S. 90.
- ¹⁰⁷ H. Petersen: Advances in the Chemistry of N-Containing Cross-Linking Agents, in: Text. Res. J., 1971, 41, 3, 239–254.
- ¹⁰⁸ S. Leadley, J. Watts, C. Blomfield, C. Lowe: The Use of High-resolution XPS and ToF-SIMS to Investigate Segregation Phenomena of Minor Components of a Model Coil Coating Formulation, in: Surf. Interface Anal., 1998, 26, 6, 444–454.
- ¹⁰⁹ P. Wells: Group Electronegativities, in: A. Streitwieser, R. Taft (Hrsg.): Progress in Physical Organic Chemistry. Volume 6, New York 1968, S. 127.
- ¹¹⁰ R. Subrayan, F. Jones: ¹³C-NMR Studies of Commercial and Partially Self-Condensed Hexakis(methoxymethyl)melamine (HMMM) Resins, in: J. Appl. Polym. Sci., 1996, 62, 8, 1237–1251.
- ¹¹¹ W. Blank, V. Tramontano: Properties of crosslinked polyurethane dispersions, in: Prog. Org. Coat., 1996, 27, 1–4, 1–15.
- ¹¹² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart ⁷2005, S. 58.
- ¹¹³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart ⁷2005, S. 49.
- ¹¹⁴ S. Gan, K. Teo: Curing and film properties of palm stearin alkyds, in: Pigment Resin Technol., 1999, 28, 5, 283–292.
- ¹¹⁵ Verändert nach: Patent WO 2007/081057 (19.07.2007).