

# Perfluoralkylsilan Beschichtungen für Formen und Werkzeuge in der Kunststofftechnik

---

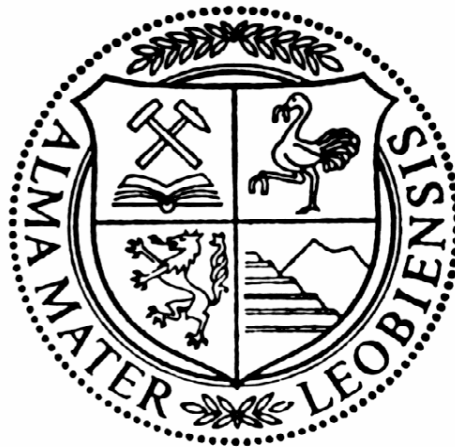
## Dissertation

M. Sc. Baris Kaynak

verfasst am

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, März 2017



Betreuung: Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2013 bis April 2016 von dem IGF-Vorhaben 17993 der Forschungsvereinigung Verfahrenstechnik über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDATIV**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Date/Datum

---

Signature/Unterschrift

# Danksagung

Herrn Univ. Prof. Mag. rer. nat. Dr. techn. Wolfgang Kern danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung des interessanten Themas, die wissenschaftliche Unterstützung und die gewährten Freiheiten in der Gestaltung meiner Arbeit.

Danke an...

... meine Kollegen am Lehrstuhl und am PCCL. Ich danke euch für die fachliche und persönliche Unterstützung. Ich habe mich bei euch immer sehr wohl gefühlt!

... meine Studienkollegen und Freunde für die zahlreichen netten und anregenden Gespräche.

... Cüneyt Alpan für sein Engagement im Zuge eines Praktikums und Beitrags mit erfolgreichen Ergebnissen.

... Denise Dörfler für die unzähligen Durchführungen der XPS Messungen.

... dem KTP (Kunststofftechnik Paderborn), insbesondere Hrn. Nikolas Focke für die Durchführung der Spritzgießversuche und die Hilfestellungen bei deren Interpretation.

... M. Sc. Stefan Waschke von der Universität Paderborn für die gemeinsame Durchführung der elektrochemischen Abscheidung von Metalloxiden und die Hilfestellungen bei deren Interpretation.

... Dr. Gisbert Rieß für die vielen inspirierenden und konstruktiven Gespräche.

... Dr. Gernot Pacher und Dr. Gerald Berger für die Durchführung der praxisnahen Reibwertversuche und die Hilfestellungen bei deren Interpretation.

... meinen Bürokollegen: Wolfgang, Andrea, Krzysztof und Rainer. Ich danke euch, dass ich immer auf euch zählen konnte und ihr mir mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite gestanden seid. Danke für eure Freundschaft und die unvergessliche Zeit in Leoben!

... meine Freunde: Ich danke euch für eure Ermutigungen und für eure Zeit. Ihr gebt mir das Gefühl, stets ein offenes Ohr und (immer) eine Lösung für meine Probleme zu haben!

... meine Freundin und meine Familie. Danke euch für eure Liebe und den starken emotionalen Rückhalt. Ohne euch hätte ich es nie soweit geschafft!

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung neuer Beschichtungen auf Basis von Perfluoralkyl-Organosilanen mit anti-adhäsiven Eigenschaften für den Einsatz auf Kunststoffwerkzeugen und -formen. Durch Synthese von dipodalen Organosilanen mit perfluorierten Kohlenstoffeinheiten wurden Beschichtungen mit anti-adhäsiven Eigenschaften sowie mit hoher thermischer und mechanischer Stabilität hergestellt.

Mittels Corona-Entladung,  $\text{HNO}_3$ -Behandlung oder Abscheidung von Nanostrukturen aus Zinkoxid wurden die Oberflächen von Stahlteilen aktiviert. Dadurch wurde die Anzahl der Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche erhöht, die für die Silanisierung notwendig sind. Darüber hinaus dienten die Aktivierungsmethoden auch als Reinigungsprozess für die Stahloberfläche und entfernten die organischen und anorganischen Kontaminationen von der Stahloberfläche.

Nach der Oberflächenaktivierung wurden Stahlproben mit kommerziell erhältlichen monopodalen Organosilanen aus einer Ethanol/Wasser- oder Toluol- Lösung modifiziert. Die Modifizierung der Stahlproben führt zu einer signifikanten Abnahme der Oberflächenspannung und der Adhäsionskräfte an der Stahloberfläche. Dabei weisen die Organosilanschichten aus perfluorierten monopodalen Organosilanen eine Temperaturstabilität über 300 °C auf.

Des Weiteren konnten dipodale Organosilane mit perfluorierten Kohlenstoffeinheiten mittels Hydrosilylierung synthetisiert werden. Die mittels Corona-Entladung,  $\text{HNO}_3$ -Behandlung oder Zinkoxid Nanostrukturen aktivierten Stahlproben wurden mit dipodalen Organosilanen modifiziert und charakterisiert. Im Vergleich zu Schichten aus monopodalen Organosilanen zeigten die Schichten aus dipodalen Organosilanen deutlich höhere thermische und mechanische Beständigkeit. Außerdem wurden die Oberflächenspannung und die Adhäsionskraft der Stahloberfläche durch Oberflächenmodifizierung mit dipodalen Organosilanen stark reduziert.

Zusätzlich wurden für die Steigerung der thermischen Stabilität „echt perfluorierte Organosilane“ mittels Grignard-Reaktion synthetisiert und erfolgreich an die aktivierten Stahloberflächen appliziert. Die Schichten aus echt perfluorierten Organosilanen auf der Stahloberfläche weisen anti-adhäsive Eigenschaften auf.

Abschließend wurden durch Kombination der monopodalen Organosilane mit den synthetisierten dipodalen Organosilane Beschichtungen hergestellt, die gegen die mechanische und thermische Belastung während des Spritzgießprozesses standhielten. Die Beschichtungen auf Basis von Perfluoralkyl-Organosilanen reduzierten die benötigten Kräfte für die Entformung von Kunststoffteilen um 25% im Vergleich zu unbeschichteten Werkzeugen. Aufgrund der erfolgreichen Spritzgießversuche wurden die Beschichtungen aus monopodalen und dipodalen Organosilanen für weitere technische Anwendungen geprüft.

# Abstract

In this PhD thesis new coatings with anti-adhesive properties have been developed for injection molding tools. Through the synthesis of dipodal organosilanes with perfluorinated carbon units, coatings with anti-adhesive properties and also with high thermal and mechanical stability were produced.

Corona discharge, nitric acid treatment or deposition of zinc oxide nanostructures were used to activate the surface of stainless steel in order to increase the number of hydroxyl groups on the steel surface, which are required for the surface modification with organosilanes. Furthermore, the activation methods also served as a cleaning process for the steel surface and during the activation of the stainless steel the organic and inorganic contaminations were removed from the surface.

After the activation of the steel samples, the surfaces were modified with commercially available monopodal organosilanes from an ethanol/water or toluene solution. The organosilane modification of stainless steel led to a significant decrease in the surface tension and adhesion forces on the steel surface. The organosilane layers with perfluorinated units also exhibited a temperature stability up to  $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Furthermore, dipodal organosilanes with perfluorinated carbon units were synthesized by means of hydrosilylation. The activated stainless steel surfaces were modified with the synthesized dipodal organosilanes and characterized thoroughly. Compared to monopodal organosilane layers, dipodal organosilane layers showed significantly higher thermal and mechanical resistance. Dipodal perfluoroalkyl organosilane modification of stainless steel leads to a significant reduction of the adhesion force on the steel surface and to an increase of the water contact angle on the surface.

Additionally, for increasing the thermal stability of the organosilane coatings, “truly perfluorinated organosilanes” were synthesized by a Grignard reaction. The layers of the “truly perfluorinated organosilanes” on the stainless steel surfaces also exhibited anti-adhesive properties.

Finally, coatings were developed by combining the monopodal organosilanes with the synthesized dipodal organosilane. These coatings proved resistant against mechanical and thermal stress during the injection molding process. Through the organosilane based coatings the required forces for the demoulding of plastic components were reduced by  $>25\%$  compared to uncoated tools. The new Organosilane based coatings were also tested for other industrial applications.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2	Grundlagen .....	4
2.1	Organosilane und Silicone .....	4
2.1.1	Organosilane als Haftvermittler .....	4
2.1.2	Silanisierung von oxidischen Oberflächen .....	5
2.1.3	Perfluorierte Alkoxysilane .....	9
2.1.4	Dipodale Organosilane .....	10
2.2	Synthese von funktionellen Organosilanen .....	11
2.2.1	Synthese von Organosilanen mittels Hydrosilylierung .....	11
2.2.2	Synthese von funktionellen Organosilanen mittels Grignard-Reaktion .....	12
2.3	Oberflächenspannung .....	13
2.3.1	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung .....	14
2.3.2	Kontaktwinkel .....	15
2.3.3	Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Benetzung .....	16
2.3.4	Bestimmung der Oberflächenenergie von Feststoffen .....	17
2.4	Adhäsion .....	19
2.5	Spritzgießen und Entformung .....	20
2.6	Entformungskräfte .....	22
2.6.1	Einflussgrößen .....	23
2.6.2	Kommerzielle Beschichtungen in der Kunststofftechnik .....	24
3	Experimenteller Teil .....	25
3.1	Materialien und Chemikalien .....	25
3.2	Synthese und Charakterisierung von neuen Organosilanen .....	26
3.2.1	Hydrosilylierung .....	26
3.2.2	Grignard-Reaktion .....	28
3.3	Herstellung von Organosilica .....	30

3.4	Synthese von elektrochemisch abgeschiedenen Oxidschichten .....	30
3.5	Corona bzw. Säure-Aktivierung .....	31
3.6	Nasschemische Applikation der Organosilane .....	32
3.7	Organosilanmodifizierung aus organischen Lösungsmitteln .....	33
3.8	Versuchswerkzeug für Entformungskraftmessungen.....	33
3.8.1	Probekörpergeometrie .....	33
3.8.2	Wechselbare Werkzeugeinsätze.....	34
3.8.3	Messtechnik und Messprinzip .....	35
4	Allgemeine Charakterisierungsmethoden.....	36
4.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	36
4.2	Kontaktwinkelmessungen .....	36
4.3	Rasterkraftmikroskop (AFM) .....	36
4.4	Force-Mapping Messungen.....	37
4.5	Thermogravimetrische Analysen .....	38
4.6	Rasterelektronenmikroskopie .....	38
4.7	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie .....	38
4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer .....	38
4.9	Nuclear magnetic resonance (NMR) .....	38
4.10	Konfokalmikroskopie .....	38
4.11	Corona-Aktivierung .....	39
4.12	Reibwertversuche beim Spritzgießen .....	39
5	Ergebnisse und Diskussion .....	40
5.1	Aktivierung und Reinigung der Stahloberfläche .....	40
5.1.1	Zusammensetzung der Werkzeugstahloberfläche .....	40
5.1.2	Aktivierung der Stahloberfläche mittels Corona-Entladung .....	41
5.1.3	Aktivierung der Stahloberfläche durch Säurebehandlung.....	45
5.1.4	Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid auf der .....	
	Stahloberfläche .....	49



5.1.5	Einfluss der Aktivierung auf die Abscheidung von Organosilanen.....	52
5.2	Oberflächenmodifizierung mit kommerziellen Organosilanen.....	54
5.2.1	Applikation von monopodalen auf Stahloberfläche.....	54
5.2.2	Oberflächenspannung der Organosilanbeschichtungen.....	55
5.2.3	Oberflächentopographie der Organosilanschicht.....	57
5.2.4	Spektroskopische Charakterisierung der Organosilanschicht.....	59
5.2.5	Chemische Zusammensetzung der Organosilanschicht.....	60
5.2.6	Force-Mapping auf Organosilanschichten.....	65
5.2.7	Thermische Eigenschaften der Organosilane.....	67
5.2.8	Temperaturstabilität der Organosilane auf der Stahloberfläche.....	69
5.2.9	Adhäsion zwischen Organosilanbeschichtungen und Kunststoffschmelze.....	73
5.2.10	Modifizierung von Zinkoxidoberflächen mit Organosilanen.....	75
5.3	Oberflächenmodifizierung mit dipodalen Organosilanen.....	81
5.3.1	Kontaktwinkelmessungen auf dipodalen Organosilanschichten.....	81
5.3.2	Oberflächentopographie der dipodalen Organosilanschichten.....	82
5.3.3	Spektroskopische Charakterisierung der dipodalen Organosilane.....	85
5.3.4	Chemische Zusammensetzung der dipodalen Organosilanschichten.....	87
5.3.5	Force-Mapping auf dipodalen Organosilanschichten.....	90
5.3.6	Thermische Eigenschaften der dipodalen Organosilane.....	91
5.3.7	Praxisnahe Reibwertversuche beim Spritzgießen.....	94
5.3.8	Applikation der dipodalen Organosilane auf Zinkoxidschichten.....	97
5.4	Oberflächenmodifizierung mit echt perfluorierten Organosilanen.....	99

5.4.1	Spektroskopische Charakterisierung der echt perfluorierten Organosilane auf Stahl .....	99
5.4.2	Chemische Zusammensetzung der echt perfluorierten Organosilanschichten.....	100
5.4.3	Oberflächenspannung von Schichten aus echt perfluorierten Organosilane.....	103
5.5	Entformungskraft während des Spritzgießprozesses.....	104
5.5.1	Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen .....	104
5.5.2	Entformungskraftmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur .....	105
5.5.3	Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Entformungskraft.....	110
5.5.4	Aktivierung der Werkzeugoberfläche.....	111
5.5.5	Einfluss der Organosilanbeschichtungen auf die Entformungskraft.....	112
5.5.6	Beschichtungen mit PFOS/F-12 Monomeren.....	118
5.5.7	Vergleich mit konventionellen Beschichtungen.....	122
5.5.8	Entformungskraftmessungen mit konischen Werkzeugeinsätzen .....	123
5.6	Technische Anwendungen der Organosilanbeschichtungen.....	124
5.6.1	Einsatz im Elastomer Spritzgießprozess.....	124
5.6.2	Hochdruckeinsatz Werkzeuge.....	126
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	127
7	Literaturverzeichnis.....	131
8	Abbildungsverzeichnis .....	139
9	Tabellenverzeichnis.....	144
10	Abkürzungen .....	146
11	Anhang.....	147

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Anforderungen an Spritzgießwerkzeuge wächst aufgrund der steigenden Ansprüche an die Produktqualität, des Kostendrucks sowie durch die Herstellung neuer Kunststoffe immer mehr und stellt sich als eine große Herausforderung dar [1–5]. Diese steigenden Anforderungen können die formgebenden Werkzeuge nicht vollständig erfüllen, und durch Verschleiß und Belagbildung auf den Formwerkzeugen wird ein schlechteres Entformungsverhalten beobachtet [5–7]. Daher gewinnen die Beschichtungen von Werkzeugen und Formen, die in der Kunststoffverarbeitung vor allem bei der Extrusion und beim Spritzgießen eingesetzt werden, in verschiedener Hinsicht Bedeutung. Beschichtungen sollen einerseits verschleißmindernde Eigenschaften aufweisen, andererseits wird in vielen Fällen ein antiadhäsives Verhalten gefordert [8–11].

Allgemein lässt sich durch Beschichtung der Oberfläche von Spritzgießwerkzeugen die Wandhaftung von Kunststoffschmelzen am Werkzeugstahl verringern. Die somit erreichbare Verringerung von Entformungskräften beim Spritzgießen ermöglicht die Reduktion der Zykluszeit um bis zu 25% [8–14]. Die Verringerung der Reibung zwischen Werkzeug und Kunststoff erlaubt eine Entformung bei höheren Temperaturen und somit die Einstellung kürzerer Kühlzeiten [15]. Neben der Verringerung der erforderlichen Auswerferkräfte können daher durch eine Verkürzung der notwendigen Kühlzeit Energieeinsparungen bei der Temperierung des Werkzeugs erzielt werden [14,16]. Außerdem wird mittels der Beschichtungen der direkte Kontakt zwischen der Werkzeugoberfläche und der Polymerschmelze verhindert und somit wird die katalytische Degradation der Polymere unterbunden.

Die Beschichtung von Werkzeugoberflächen erfolgt bislang vor allem mittels vakuumbasierten Verfahren (*PVD*-Beschichtungen; *physical vapour deposition*), um die Metalloberflächen mit dünnen anorganischen Beschichtungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich zu versehen [17–19]. In erster Linie werden dabei Beschichtungen auf Metall-Nitrid Basis, wie TiN, CrN und bevorzugt (Ti,Al)N, verwendet [20,21]. Außerdem werden Beschichtungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  angewandt, die z.B. durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (plasma-enhanced CVD) appliziert werden [22], oder Beschichtungen aus diamond-like carbon (DLC) [14,16]. Der Nachteil derartiger, bereits bekannter

## 1. Einleitung und Zielsetzung

---

Beschichtungen ist jedoch die limitierte Langzeitbeständigkeit. Des Weiteren werden mit Beschichtungen auf Oxid- oder Nitrid Basis nur begrenzte anti-adhäsive Effekte erzeugt, aufgrund der hohen Oberflächenenergien der anorganischen Oberflächen [10]. Daher wurden neue erfolgsversprechende Ansätze auf Basis ternärer PCVD abgedeckter Schichten entwickelt, jedoch ist die Prozesstechnologie sehr aufwendig und kostenintensiv (high power pulsed magnetron sputtering) [13]. Außerdem sind die PVD- und CVD- Verfahren für die Herstellung von adhäsionsvermindernden molekularen Beschichtungen auf mikro- und nanostrukturierten Werkzeugoberflächen ungeeignet, da die Schichtdicken im Mikrometerbereich liegen, wodurch gerade die Nanostrukturen verdeckt bzw. zerstört werden. Adhäsionsvermindernde molekulare Beschichtungen sind vor allem für die Herstellung von nano- und mikrostrukturierten Kunststoffbauteilen von Interesse. Obwohl die Herstellung von nano- und mikrostrukturierten Werkzeugoberflächen (bzw. -einsätzen) keine Herausforderung mehr darstellt, treten bei der Herstellung von mikrostrukturierter Kunststoffbauteilen im Spritzgießprozess besondere Probleme auf. Dabei gestaltet sich insbesondere die Entformung oftmals schwierig [23–25]. Auftretende Probleme sind zum Beispiel:

- Delamination, d.h. das Abreißen der Mikrostrukturen von der Grundplatte [26],
- Deformation der Mikrostrukturen durch Schwindung der Grundplatte oder
- große Entformungskräfte durch starke Adhäsion bei hoher Abformgüte der Mikrostrukturen (Vergrößerung der Kontaktfläche) bzw. bei ungünstiger Materialkombination von Kunststoff und Werkzeugwerkstoff [7].

Eine direkte Herstellung von nano- oder mikrostrukturierten Kunststoffoberflächen würde die Veränderung der Oberflächeneigenschaften allein durch die Oberflächentopographie ermöglichen, ohne Notwendigkeit von weiteren physikalischen oder chemischen Verarbeitungsprozessen. Dies wird vor allem dort interessant, wo ein neues Material oder eine neue Beschichtung mit aufwendigen und sehr teuren Zulassungsprozessen verbunden ist, wie z.B. in der Medizintechnik, Biotechnologie oder der Lebensmitteltechnologie [27,28]. Eigenschaften, die über die Struktur des Kunststoffs eingestellt werden können, sind Hydrophobie und Hydrophilie (und damit Eigenschaften wie „easy to clean“, wasserabweisend bzw. schmutzabweisend), adhäsives und antiadhäsives Verhalten (auch gegenüber Zellen und Geweben), Anti-Reflektivität und Lichtwellenleitung [15,29–31].

Bislang werden molekulare Beschichtungen in der Industrie für Metall-, Keramik- und anorganische Faser/Füllstoff-Oberflächen eingesetzt. In den Literaturreferenzen werden zahlreiche Methoden für die Modifizierung von oxidischen Oberflächen ( $\text{SiO}_2$  und Metalle, die eine Oxidschicht tragen) mit reaktiven Molekülen beschrieben [32,33]. Üblicherweise werden meist Organosilane für die Oberflächenmodifizierung verwendet. Die Applikation von Organosilanen an die Oberfläche kann durch Reaktion aus der Flüssig- oder Gasphase erfolgen. Je nach Reaktionsbedingungen werden Mono- bis Oligomerschichten erhalten. Typische Reagenzien, die kommerziell eingesetzt werden, sind z.B. Organosilane mit Alkyl-, Perfluoralkyl-, Vinyl-, Methacryl-, Mercapto- und Glycidylgruppen [34–36]. Für die Erzielung anti-adhäsiver Effekte sind Alkyl- und perfluoralkylierte Organosilane geeignet. In der Literatur sind bereits anti-adhäsive Beschichtungen für Metalloberflächen beschrieben worden [37–39].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese, Entwicklung und Untersuchung von molekularen Oberflächenbeschichtungen auf Basis von pefluorierten Organosilanen für metallische Werkstoffe, um die Adhäsionskräfte zwischen Kunststoffschmelze und Werkzeugoberfläche nachhaltig zu verringern. Weiterhin sollen derartige Beschichtungen vorteilhaft genutzt werden, um Entformungskräfte im Spritzgießen zu reduzieren. Im Idealfall wird ein Beschichtungsverfahren erhalten, welches

- die unerwünschte Wandhaftung von Kunststoffschmelzen signifikant reduziert,
- somit Degradationsprozesse in der Kunststoffverarbeitung verringert,
- eine hohe Langzeitbeständigkeit aufweist,
- kostengünstig und einfach zu handhaben ist und
- sich für eine im Betrieb durchführbare Regenerierung eignet.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Organosilane und Silicone

Silicone sind Polyorganosiloxanverbindungen, deren Grundstruktur aus Siloxaneinheiten (Si-O-Si) bestehen, wobei organische Reste an den Si-Atomen gebunden sind [40]. Die Monomere der Silicone werden als Organosilane bezeichnet, wenn mindestens eine Kohlenstoff-Silicium-Bindung (Si-C) im Molekül vorliegt. Formal werden die Organosilane in vier Grundkategorien aufgefasst [41]. Die Abbildung 2-1 veranschaulicht die verschiedenen Organosilane schematisch. Die Verbindungsklasse mit einer hydrolysierbaren Gruppe (als X bezeichnet) wird als monofunktionelles Organosilan bezeichnet. Die difunktionellen Moleküle hingegen können Verbindungen zu mehreren Organosilanen ausbilden und somit entstehen Polymere aus „linearen“ Siloxanketten. Die Zunahme an hydrolytisch empfindlichen Gruppen (von di- auf tri-/tetrafunktionellen Siloxanen) ermöglicht die Ausbildung von verzweigten sowie höher kondensierten Siliconen [42].

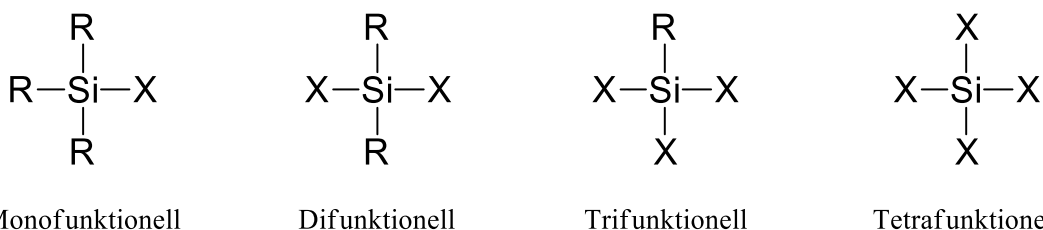


Abbildung 2-1 Baueinheiten der Organosilane: hydrolysierbare Gruppe (X) und organofunktionelle Gruppe (R) [42]

#### 2.1.1 Organosilane als Haftvermittler

Die meist verbreiteten Organosilan-Haftvermittler haben eine organofunktionelle Gruppe und drei hydrolysierbare Substituenten (Abbildung 2-2) [34,43]. Die Moleküle bestehen aus einem Silizium Atom, an das die hydrolysierbaren (X) und organofunktionellen (R) Gruppen gebunden sind. Als hydrolysierbare Gruppen werden Alkoxy, Acyloxy, Halogen oder Amine verwendet, die während der Hydrolyse Alkohole oder Säuren freisetzen. Die organofunktionelle Gruppe (R) ist ein nicht hydrolysierbarer organischer Rest, der eine Funktionalität aufweisen kann, die den Organosilanen die gewünschten Eigenschaften verleiht [44–46].

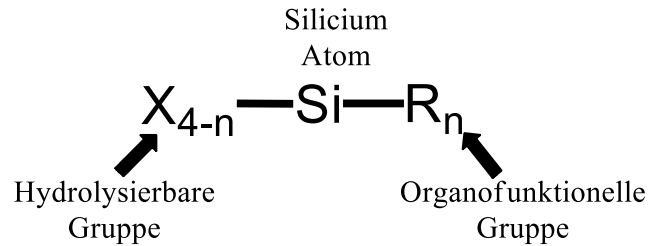


Abbildung 2-2 Die allgemeine Formel für ein Organosilankopplungsmittel [43]

Organosilane sind aufgrund ihrer hydrolytisch empfindlichen Gruppen (X) in der Lage, mit anorganischen Substraten wie Glas [47,48] oder Metall stabile kovalente Bindungen zu bilden [49–53]. Die organische Substitution (R) der Organosilane ermöglicht zusätzlich die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen der behandelten Substratoberfläche zu verändern. Die Oberflächenbehandlung von anorganischen Substraten durch die Verwendung von Organosilanen hat sich seit ihrer Entdeckung in den 1940er Jahren zu einer der wichtigsten Technologien in der Oberflächenchemie entwickelt [43]. Organosilane werden als Haftvermittler in Form von Primern für Beschichtungen und Lacke [34,36], Korrosionsschutz [44,54] oder als anti-adhäsive Beschichtung verwendet [37,55,56]. Durch Einbau in Polymergerüste werden Organosilane auch als Vernetzer für Elastomere und Thermoplaste verwendet [57].

### 2.1.2 Silanisierung von oxidischen Oberflächen

Die hydrolytische Organosilanabscheidung an geeigneten Substratoberflächen erfolgt über vier Schritte. Zu Beginn reagieren die hydrolysierbaren Gruppen der Organosilane zu Silanol (Si–OH). Daraufhin kondensieren die gebildeten Silanolgruppen untereinander und bilden Oligomere. Im dritten Schritt bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oligomeren und der Hydroxylgruppen der Substratoberfläche. Zum Schluss reagieren Oligomere mit benachbarten Oligomeren und der Substratoberfläche während des Trocknens bei Raumtemperatur oder während eines Härtungsvorganges bei erhöhter Temperatur (~120 °C). In der Abbildung 2-3 ist die Abscheidung von Alkoxy funktionalisierten Organosilanen schematisch dargestellt [43,58].

## 2. Grundlagen

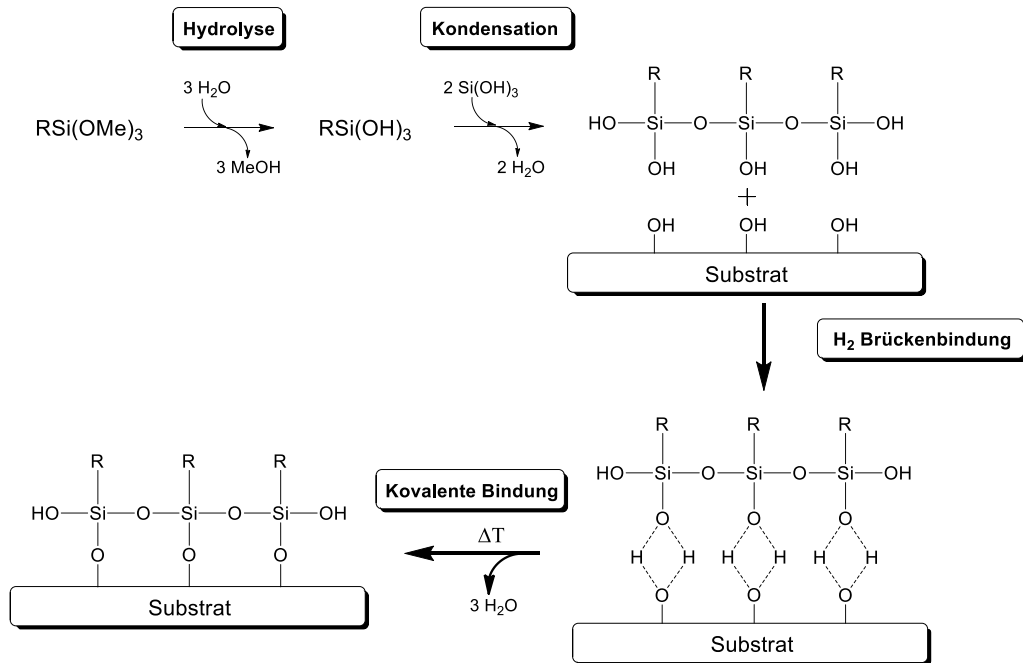


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der Organosilanabscheidung an der Substratoberfläche [43]

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Organosilane kann durch Zugabe von Säure oder Alkalien katalytisch beschleunigt werden [58,59]. Die säurekatalysierte Hydrolyse der Organosilane mit Alkoxygruppen erfolgt in drei Schritten. Die folgenden Reaktionsschritte werden in der Abbildung 2-4 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt wird die Alkoxygruppe reversibel durch die Säure protoniert. Dies führt zur Abnahme der Elektrophilie am Siliziumatom und ermöglicht einen nucleophilen Angriff durch Wasser (Schritt 2). Durch eine nucleophile Substitutionsreaktion (S<sub>N</sub>2-Reaktion) des Wassers an Silizium wird die Alkoholgruppe abgespalten. Im letzten Schritt wird das gebundene Wasser am Siliziumatom deprotoniert und eine Silanol Gruppe wird erhalten [58,60].

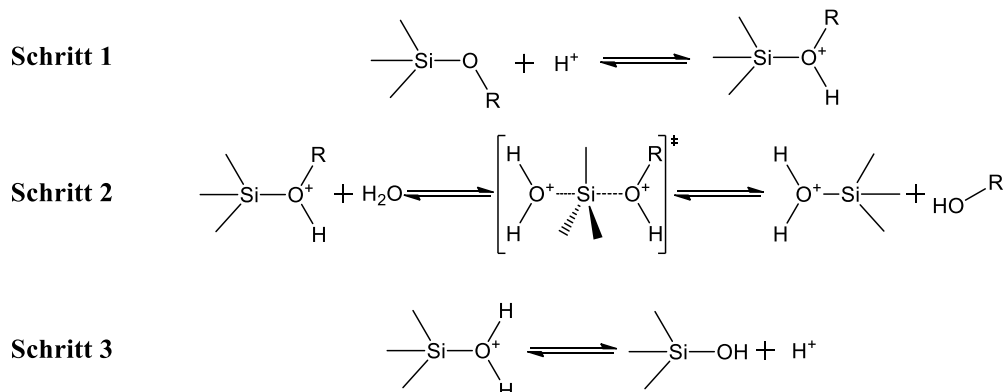


Abbildung 2-4 Schematische Darstellung der Säure katalysierten Hydrolyse von Organosilanen [58]



## 2. Grundlagen

---

Die Hydrolyse erfolgt im basischen Milieu über nucleophile Substitution durch Hydroxylionen am Siliziumatom. Dabei wird die Alkoxygruppe abgespaltet. Nachfolgend werden die abgespaltenen Alkoxygruppen durch das Wasser protoniert und der Katalysator (OH-Ion) wird zurückgewonnen [61]. Die nucleophile Substitution erfolgt nach einem S<sub>N</sub>2-Si Mechanismus [62].

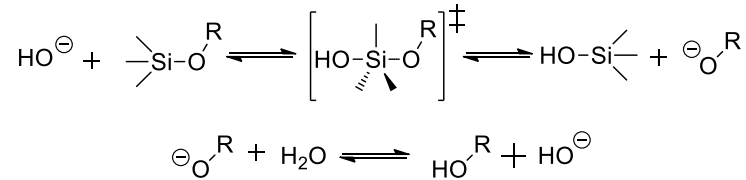


Abbildung 2-5 Reaktionsmechanismus der basischen Hydrolyse von Organosilanen [61]

Die hydrolytisch gebildeten Silanolgruppen sind sehr reaktiv und bilden durch Kondensationsreaktion untereinander Siloxane. Dabei wird Wasser oder Alkohol als Nebenprodukt freigesetzt.

Dabei wird die Reaktionskinetik der Kondensationsreaktion, der Silanole zu Oligomeren, durch die Rückreaktion der Hydrolyseprodukte kontrolliert.

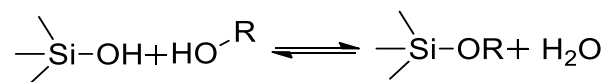


Abbildung 2-6 Schematische Darstellung der Kondensation- und Hydrolyse- Gleichgewichtsreaktion

Die Rückreaktion der Silanole ist im sauren Milieu deutlich stärker im Vergleich zum basischen Milieu, da die Silanolgruppen durch den Katalysator (Proton) direkt nach der Bildung wieder protoniert werden. Für die Rückreaktion der Silanole im basischen Milieu muss zuerst ein Alkoholmolekül deprotoniert werden [63]. Daher polykondensieren die Silanole im basischen Milieu deutlich schneller als im sauren Milieu [59]. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion wird in der Abbildung 2-7 veranschaulicht.

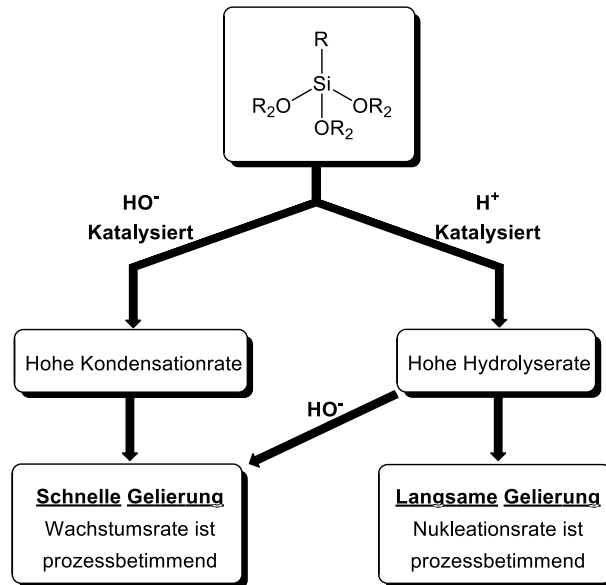


Abbildung 2-7 Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse von Alkoxysilanen [59]

Für die Modifizierung von Substratoberflächen mit Alkoxysilanen eignen sich daher pH-Werte unter sieben. Osterholz et. al. [58] und Riegel et. al. [64] untersuchten bei unterschiedlichen pH-Werten die Reaktionskinetik der Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen. Bei einem pH-Wert von vier ist die Geschwindigkeit der Hydrolyse deutlich höher als die der Kondensationsreaktion. Dadurch steigt die Anzahl der Silanolgruppen für die Reaktion mit der Substratoberfläche. Der Einfluss des pH-Wertes auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit ( $V_{rel}$ ) für Hydrolyse- und Kondensationsreaktion nach Schaefer wird in Abbildung 2-8 wiedergegeben [65].

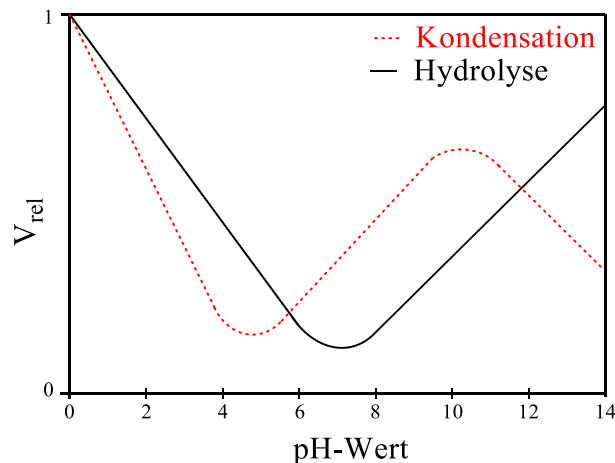


Abbildung 2-8 Relative Reaktionsgeschwindigkeit  $V_{rel}$  für Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert [65]

Die Modifizierung von Substratoberflächen mit Organosilanen kann auch unter wasserfreien Bedingungen erfolgen, wie z.B. in trockenen organi-

## 2. Grundlagen

schen Lösungsmitteln oder durch chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD) (Abbildung 2-9) [66]. Dies ermöglicht die Modifizierung von wasserempfindlichen Substraten.

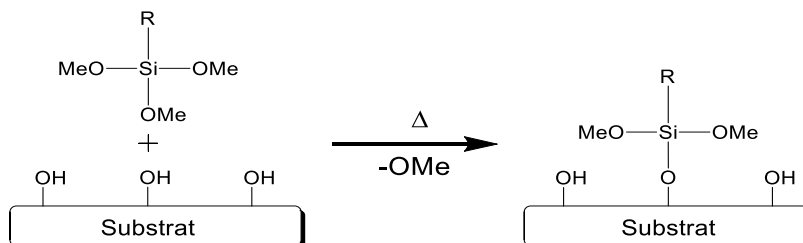


Abbildung 2-9 Wasserfreie Abscheidung von Organosilanen in Lösungsmittel

Die Organosilanabscheidung wird durch die experimentellen Bedingungen gesteuert [67]. Der Feuchtigkeitsgehalt im Lösungsmittel oder an der Probenoberfläche [68–70], die Konzentration und Löslichkeit des Organosilanmonomers im organischen Lösungsmittel [71], Modifizierungstemperatur [68] und die Modifizierungszeit [72,73] sind die signifikanten Parameter. Die Größe, Form und chemische Zusammensetzung der organofunktionellen Gruppen hat ebenfalls einen Einfluss auf die Organosilanabscheidung [74].

### 2.1.3 Perfluorierte Alkoxysilane

Perfluorierte Kohlenstoffketten sind oberflächenaktive Verbindungen. Aufgrund der hohen Differenz zwischen der Elektronegativität von Kohlenstoff (2,5) und Fluor (4,0) wird eine starke Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor (Bindungsenergie: 485,7 kJ/mol) erhalten [38,75]. Die perfluorierten Kohlenstoffketten bieten daher hervorragende Eigenschaften wie hohe Temperaturstabilität, niedrigere Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Phasen und geringes Reibungsverhalten [76–78]. Die hohe Elektronegativität von Fluoratomen reduziert die Polarisierbarkeit der Kohlenstoff–Fluor–Bindungen, dies ist für die geringere Wechselwirkung der perfluorierten Kohlenstoffketten mit anderen Substanzen verantwortlich [33,79]. Trotz der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Fluor sind die perfluorierten Kohlenstoffketten unpolar. Die Fluoratome hüllen aufgrund ihres Durchmessers (van der Waals Radius 0,135 nm gegenüber Wasserstoff mit 0,12 nm) die Kohlenstoffkette völlig ein. Gleichzeitig behindern sie sich räumlich und ordnen sich daher in einer Helixstruktur. Durch die räumliche Anordnung der Fluoratome um das Kohlenstoffgerüst wirken die Dipole in entgegengesetzte Richtungen und werden somit in ihrer Wirkung aufgehoben [80]. Die perfluorierten Kohlenstoffketten weisen auch die geringste Oberflächenenergie unter den organi-

## 2. Grundlagen

---

schen Verbindungen auf. Dies macht deren Einsatz als anti-adhäsive Beschichtung interessant. Daher werden auch perfluorierte Kohlenstoffketten an Organosilanen, als organofunktionelle Gruppe, eingebaut und eignen sich als anti-adhäsive Organosilanbeschichtungen [37–39]. Die Oberflächenmodifizierung von Metallen mit perfluorierten Organosilanen führt zu einer Abnahme der Oberflächenenergie um den Faktor von 2,5 bis 3,3 [81]. Zusätzlich sind die perfluorierten Kohlenstoffketten mit den meisten Kunststoffschmelzen unverträglich, was ihren Einsatz im Spritzgießsektor interessant macht.

### 2.1.4 Dipodale Organosilane

Seit der Entdeckung der Organosilane wurden verschiedene Arten von Organosilanen hergestellt. Zusätzlich zu den herkömmlichen und kommerziell bekannten Organosilanen für die Oberflächenmodifizierung haben sich auch Organosilane mit zwei hydrolysierbaren Siliziumatomen durchgesetzt. Organosilane, die an der Alpha- sowohl als auch an der Omega- Position hydrolysierbare Siliziumeinheiten besitzen, wurden zuerst als Bis-Silane bekannt und kamen insbesondere für Modifizierung von Metalloberflächen zum Einsatz [32,82,83]. Da die Bis-Silane die Möglichkeit haben, über zwei Siliziumatome mit der Substratoberfläche zu reagieren, etablierte B. Arkles die Bezeichnung dipodale Organosilane [84]. Die dipodalen Organosilane besitzen sechs hydrolysierbare Gruppen, die intermolekulare (Substratoberfläche) und intramolekulare (Organosilanfilm) Bindungen eingehen können (Abbildung 2-10) [44]. Daher besitzen die dipodalen Organosilane vor allem bei Oberflächen mit geringer Hydroxylgruppendichte, wie Metalloberflächen, eine Reihe von Vorteilen im Vergleich zu monopodalen Organosilanen. Im Allgemeinen besitzen die dipodalen Organosilane ein höheres Potenzial, kovalente Bindungen mit Metalloberflächen einzugehen, verglichen mit den herkömmlichen monopodalen Organosilanen. Aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte bieten die dipodalen Organosilane auch erhöhten Korrosionsschutz und Hydrolysestabilität für die modifizierte Oberfläche [84–86]. Dipodale Organosilane können zudem Schichtdicken von mehreren Nanometern erreichen und bieten dadurch erhöhte Stabilität gegen mechanische Abrasion [87].

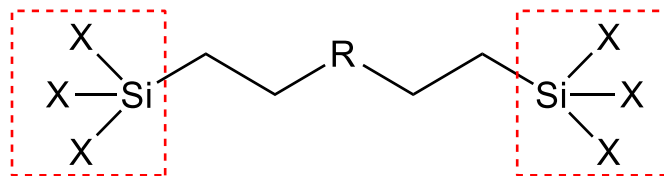


Abbildung 2-10 Schematische Darstellung von dipodalen Organosilanen [84]

### 2.2 Synthese von funktionellen Organosilanen

Für die Synthese von Organosilanen sind drei industrielle Verfahren bekannt:

1. Die Hydrosilylierung (Umsetzung von ungesättigten Kohlenwasserstoffeinheiten mit den Wasserstoffsilanen)
2. Die metallorganische Synthese (Umsetzung von Grignard-Reagenz mit Silanen in stöchiometrischen Mengen)
3. Die Direktsynthese (direkte Umsetzung von elementarem Silizium mit Organohalogeniden) [88].

In dieser Arbeit wurden nur die Hydrosilylierung und die Grignard-Reaktion für die Synthese von neuen Organosilanen verwendet. In den folgenden Unterkapiteln werden diese Methoden näher beschrieben.

#### 2.2.1 Synthese von Organosilanen mittels Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung ist seit ihrer Entdeckung im Jahre 1947 durch Sommer et. al die wichtigste Reaktion zur Herstellung von Organosilanen [89]. Bei der Hydrosilylierung findet eine katalytische Additionsreaktion zwischen Hydrosilan und ungesättigtem Kohlenwasserstoff statt. Für die Hydrosilylierung werden Lewis-Säuren, Nukleophile oder Übergangsmetalle als Katalysator verwendet. A. J. Chalk und J. F. Harrod stellten 1965 den allgemein akzeptierten Reaktionsmechanismus der homogen katalysierte Hydrosilylierung dar [90]. Die Hydrosilylierung von Olefinen erfolgt allgemein gemäß der Anti-Markovnikov-Regel und führt zu Alkylsilanen. Der Wasserstoff der Silanverbindung wird an das höher substituierte Kohlenstoffatom der Vinylgruppe addiert, während die Silangruppe an die niedrig substituierte Kohlenstoffeinheit gebunden wird. Der Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung wird in der Abbildung 2-11 schematisch dargestellt [91].

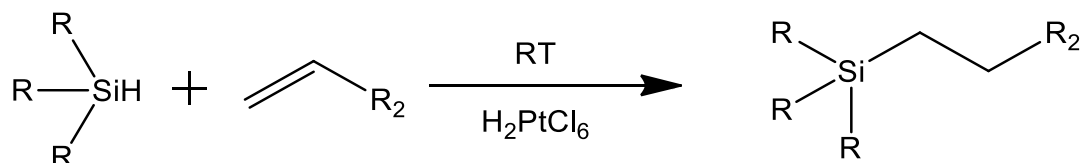


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Hydrosilylierungs-Mechanismus [90]

### 2.2.2 Synthese von funktionellen Organosilanen mittels Grignard-Reaktion

Die Entstehung der heutigen Organosilan- und Silicontechnologie basiert auf die Entdeckung der Grignard-Reaktion. F. Stanley Kipping entwickelte die erste praktische Synthesemethode von Organosilanen durch Grignard-Reaktion und ermöglichte somit die Bildung von Silizium-Kohlenstoff-Bindung [92]. Er publizierte über 50 Beiträge und schuf damit die Basis der modernen Organosilane. Basierend auf der Vorarbeit von F. Stanley Kipping synthetisierten W. Ditley und F. Eduardoff alkylierte Silane durch die Reaktion zwischen Tetrachlorsilan und Grignard-Reagenz [93]. Aus den Organosilanen, die mittels Grignard-Reaktion hergestellt wurden, entwickelte F. Hyde die ersten Silicone aus Organosilanen [94].

Die Grignard-Reaktion gehört in der Chemie zu den bekanntesten Namensreaktionen, die nach ihrem Entdecker Victor Grignard benannt wurde, und ist eine der klassischen metallorganischen Reaktionen zur Synthese von Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-, oder Kohlenstoff-Silizium-Bindungen [95,96]. Die Besonderheit der Grignard-Reaktion zeichnet sich durch die Bildung einer Zwischenstufe aus, die unter den Namen Grignard-Reagenz bekannt ist (Abbildung 2-12). Dabei reagiert Magnesium mit Alkyl- oder Arylhalogeniden in aliphatischen oder cyclischen Ethern zu einer metallorganischen Verbindung. In dem darauffolgenden Schritt reagiert das Grignard-Reagenz als Nukleophil mit einem elektrophilen Molekül (Tetrachlorsilan) und ein Organosilane wird erhalten [97].

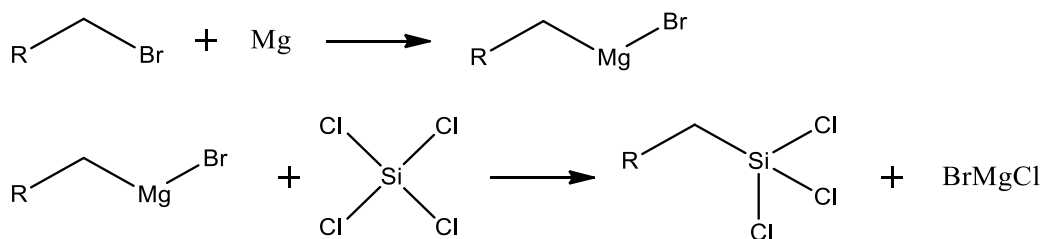


Abbildung 2-12 Schematische Darstellung der Grignard-Reaktion

## 2.3 Oberflächenspannung

Auf ein Molekül im Inneren einer flüssigen Phase wirken durch die benachbarten Moleküle attraktive Kräfte. Da die Kräfte allseitig wirken, sind diese Kräfte im Mittel null und das Molekül befindet sich im Gleichgewicht. An der Phasengrenze wirken die Kräfte aber nur ins Phaseninnere und längs der Phasengrenze (Abbildung 2-13). Die Wechselwirkungen sind zwischen den Molekülen an der Phasengrenze und im Phaseninneren größer als zwischen der Gas- bzw. Dampfphase, wodurch die Moleküle ins Innere der Phase bewegt werden, wenn dort für sie Platz vorhanden ist oder entsteht [98,99].

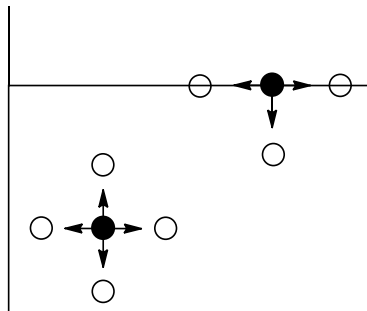


Abbildung 2-13 Schematische Darstellung der Oberflächenspannung [100]

Um ein Molekül aus dem Inneren der Phase an die Grenzfläche zu bringen, muss Arbeit entgegen den resultierenden Kräften verrichtet werden. Die verrichtete Arbeit  $\Delta W$ , bezogen auf die dabei gebildete Fläche  $\Delta A$ , wird als Grenzflächenspannung  $\gamma$  definiert (Gleichung 2-1).

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die Oberflächenspannung wirkt tangential zur Grenzfläche und wirkt in jeder Oberfläche, um die Oberfläche zu minimieren [100,101].

Die Oberflächenspannung wird thermodynamisch als die Zunahme der Gibbs-Energie des Systems interpretiert, wenn die Grenzflächenveränderung reversibel um eine infinitesimale Menge bei konstantem Druck  $p$ , konstanter Stoffmenge  $n$  und Temperatur  $T$  erfolgt [100,101].

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} dA, \quad \text{Gleichung 2-2}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} dA \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} \quad \text{Gleichung 2-3 und 2-4}$$

## 2. Grundlagen

---

Hier steht  $S$  für die Entropie,  $V$  für das Gesamtvolumen, und  $\mu_i dn_i$  für das Produkt des chemischen Potentials der Komponente  $i$  und Stoffmengenänderung steht.

Oberflächenspannung und Oberflächenenergie werden in den meisten Literaturreferenzen als synonyme Begriffe verwendet. Good et. al [102] bestand auf die Unterscheidung der beiden Begriffe. Der Begriff Oberflächenspannung wird in der Regel für Oberflächen von Flüssigkeiten verwendet. Handelt es sich um Feststoffe, wirken während der Oberflächenvergrößerung zusätzlich noch die elastischen Kräfte und die plastische Festigkeit des Festkörpers. Bei Feststoffoberflächen wird deshalb von der Oberflächenenergie gesprochen [103].

### 2.3.1 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab und geht beim Übergang der Flüssigkeit in den gasförmigen Aggregatzustand gegen null. Der Siedepunkt der Flüssigkeit wird als die kritische Temperatur bezeichnet. Um dieses Phänomen zu erklären, stellte Eötvös eine empirische Gleichung (Gleichung 2-5) auf. Die Oberflächenspannung der meisten Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur linear ab. Dabei verwendete er die molare Oberflächenspannung  $\gamma_{mol}$  zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung [104].

$$\gamma_{mol} = \gamma \cdot V_m^{2/3} N_A^{1/3} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

$\gamma_{mol}$  ermöglicht die Oberflächenspannung unterschiedlicher Stoffe zu vergleichen, wobei  $V_m$  das molare Volumen und  $N_A$  die Avogadro-Zahl darstellt. Die Oberflächenspannung nimmt demzufolge mit steigender Temperatur ab.

$$\gamma_{mol} = \gamma \cdot V_m^{2/3} N_A^{1/3} = a_E [(T_c - T_e) - T], \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Hierbei steht  $T_c$  für die kritische Temperatur,  $T_e$  ( $\approx 6$  K) für eine stoffspezifische konstante Temperatur und  $a_E$  für die Eötvös Konstante. Die  $a_E$  hat für nicht-assoziiierende Flüssigkeiten einen Wert von  $\approx 18$  J/mol K und für assoziierende Flüssigkeiten  $\approx 7,5$  J/mol K [105].



### 2.3.2 Kontaktwinkel

Die Benetzung von Flüssigkeiten auf einer Festkörperoberfläche hängt von der Oberflächenspannung der festen Phase  $\gamma_{23}$ , flüssigen Phase  $\gamma_{13}$  und von der Grenzflächenspannung  $\gamma_{12}$  bzw.  $\gamma_{23}$  zwischen der Phase 2 und 1 ab, welche in Abbildung 2-14 illustriert werden. Die Oberflächenspannungen  $\gamma_{13}$  und  $\gamma_{23}$  sind immer positiv und  $\gamma_{12}$  ist meist positiv.

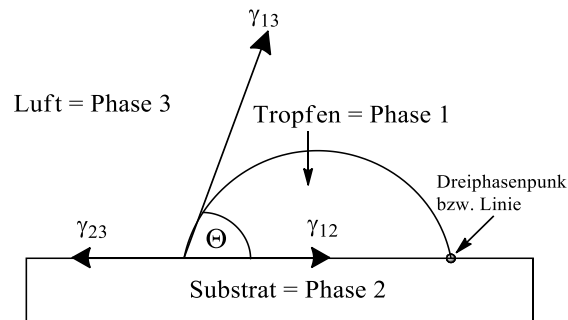


Abbildung 2-14 Tropfen auf einer Festkörperoberfläche [100]

Am Rand eines auf der Feststoffoberfläche aufsitzenden Tropfens befindet sich ein Dreiphasenpunkt bzw. eine Dreiphasenlinie, an der die drei Phasen zusammentreffen (Abbildung 2-14). Der Kontaktwinkel  $\theta$  des Tropfens, auch Kontaktwinkel oder Benetzungswinkel genannt, stellt sich nach der Young-Gleichung (Gleichung 2-7) ein, gemäß dem Kräftegleichgewicht [106–109].

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{23} - \gamma_{12}}{\gamma_{13}} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Wenn auf einer waagerechten Oberfläche kleine Mengen von einer Flüssigkeit aufgebracht werden, so bildet sich entweder ein Tropfen, oder die Oberfläche wird vollständig benetzt. Wenn die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit  $\gamma_{13}$  höher als die des Substrates  $\gamma_{23}$  ist, bildet sich in Abhängigkeit von der Oberflächenspannungsdifferenz ein unterschiedlicher Kontaktwinkel  $\theta$  aus. Eine totale Benetzung einer Oberfläche liegt dann vor, wenn der Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff gleich  $0^\circ$  ist. Geht der Kontaktwinkel  $\theta$  gegen  $0^\circ$ , so wird die Grenzflächenspannung  $\gamma_{12} = 0 \text{ mN/m}$  und somit ist  $\gamma_{13} = \gamma_{23}$ . Wenn der Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff kleiner  $90^\circ$  ist oder gegen  $0^\circ$  geht, liegt eine Benetzung vor. Es findet eine schlechte oder gar keine Benetzung statt, wenn der Kontaktwinkel größer  $90^\circ$  ist. In Abbildung 2-15 ist dies schematisch dargestellt [100,106,110].

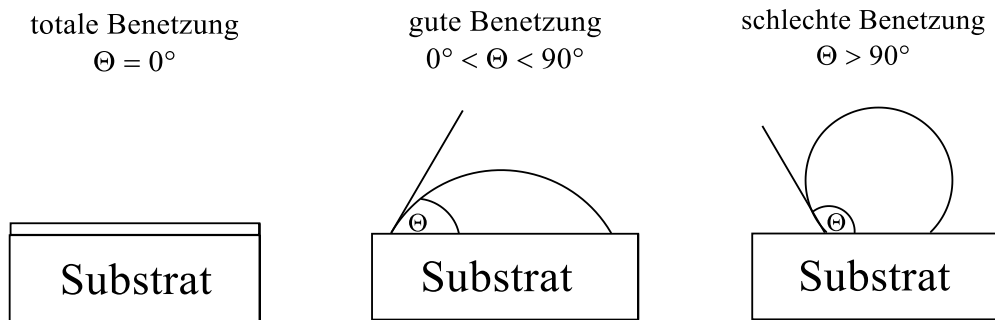


Abbildung 2-15 Schematische Darstellung typischer Benetzungsvarianten einer idealen Fläche mit einer Flüssigkeit [105]

### 2.3.3 Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Benetzung

Die einfache Young-Gleichung (Gleichung 2-7) gilt jedoch nur für glatte Oberflächen, aber nicht für Oberflächen mit Rauigkeiten. Festkörperoberflächen besitzen stets eine Oberflächenrauigkeit, die einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten ausübt. Trotz der chemisch homogenen Oberfläche der Festkörper entlang des Dreiphasenpunktes (Abbildung 2-14) bilden sich an den lokalen mikroskopischen Neigungen der Topographie lokale mikroskopische Kontaktwinkel aus. Der mikroskopische Kontaktwinkel kann signifikant vom makroskopisch sichtbaren Kontaktwinkel abweichen, allerdings ist der mikroskopische Kontaktwinkel messtechnisch nicht zugänglich [110].

Um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel zu beschreiben, wird die Benetzung in zwei grundlegenden Mechanismen unterschieden. Die Benetzung der rauen Oberflächen kann sowohl homogen nach dem Wenzel Modell [111] oder heterogen nach dem Cassie-Baxter Modell [112] erfolgen (Abbildung 2-16).

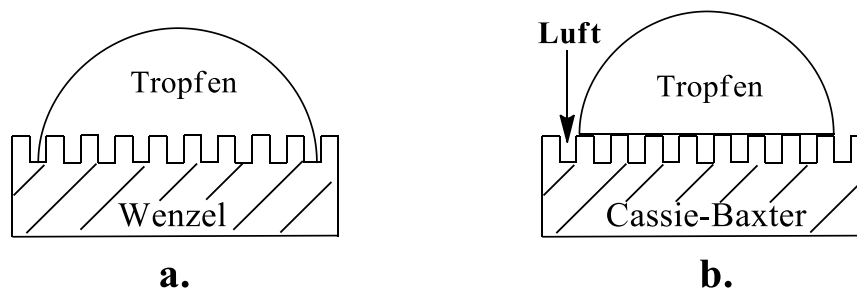


Abbildung 2-16 Schematische Darstellung der (a.) homogenen (nach Wenzel) und der (b.) heterogenen (nach Cassie-Baxter) Benetzung von rauen Oberflächen [108]

## 2. Grundlagen

---

Bei der homogenen Benetzung der rauen Oberfläche nach Wenzel dringt der Tropfen in alle Vertiefungen der Struktur ein (Abbildung 2-16 a.). Nach Wenzel hängt der mikroskopische Kontaktwinkel  $\Theta_z$  (Gleichung 2-8) von dem Rauigkeitsfaktor  $z$  und von dem beschriebenen makroskopischen Kontaktwinkel der glatten Oberfläche aus der Young-Gleichung (Gleichung 2-7) ab.

$$\cos(\Theta)_z = z \cos(\Theta) \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Der Rauigkeitsfaktor  $z$  stellt das Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche zu der zugehörigen glatten Oberfläche dar und kann bei einfachen und regelmäßigen Strukturen berechnet werden [108,111].

Im Gegensatz dazu bilden sich bei der heterogenen Benetzung (Cassie-Baxter Modell) Luftkavitäten in den Vertiefungen der Oberflächentopographie. Der Tropfen liegt somit nur auf den Spitzen der Oberflächenstruktur (Abbildung 2-16 b.). Daher liegen bei der heterogenen Benetzung sowohl benetzte und unbenetzte Oberflächenbereiche vor. Das Cassie-Baxter Modell beschreibt den resultierenden mikroskopischen Kontaktwinkel  $\Theta_R$  (Gleichung 2-9) über die Flächenanteile zwischen Lösungsmittel-Substrat ( $f_1$ ) und zwischen Luft-Substrat ( $f_2$ ) berechnet. Die Summe aus ( $f_1$ ) und ( $f_2$ ) ergibt den 100%-igen Flächenanteil des Tropfens [108,112].

$$\cos(\Theta)_R = f_1 \cos(\Theta) - f_2 \quad \text{Gleichung 2-9}$$

### 2.3.4 Bestimmung der Oberflächenenergie von Feststoffen

Obwohl für die Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zahlreiche Methoden existieren, ist eine direkte Messung der Oberflächenenergie von Feststoffen nicht möglich. Die Oberflächenenergie von Feststoffen kann nur durch indirekte Messung des Kontaktwinkels mit der Sessile-Drop-Methode von Flüssigkeitstropfen, die auf die zu untersuchende Feststoffoberfläche aufgebracht werden, ermittelt werden [104,113–116].

Für die Ermittlung der polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenspannung haben Owens, Wendt, Rabel & Kaelble (OWRK) eine Methode entwickelt, bei der sich die Oberflächenspannung jeder Phase in einen polaren und einen dispersiven Anteil aufteilen lässt. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der beiden Anteile von der Feststoffoberflächen [116–120].

## 2. Grundlagen

$$\gamma_{13} = \gamma_{13}^d + \gamma_{13}^p \quad \text{Gleichung 2-10}$$

$$\gamma_{23} = \gamma_{23}^d + \gamma_{23}^p \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Hier steht  $\gamma_{13}^d$  für den dispersiven Anteil und  $\gamma_{13}^p$  für den polaren Anteil der Oberflächenspannung. Nach dieser Methode wird die Grenzflächenspannung als geometrisches Mittel der Einzelbestandteile dargestellt.

$$\gamma_{12} = \gamma_{23} + \gamma_{13} - 2\sqrt{\gamma_{23}^d \cdot \gamma_{13}^d} - 2\sqrt{\gamma_{23}^p \cdot \gamma_{13}^p}. \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Durch Kombination der Gleichung 2-12 mit der Young-Gleichung (Gleichung 2-7) folgt eine Geradengleichung:

$$\frac{(1+\cos(\Theta))\gamma_{13}}{2\sqrt{\gamma_{13}^d}} = \sqrt{\gamma_{23}^p} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_{13}^p}}{\sqrt{\gamma_{13}^d}} + \sqrt{\gamma_{23}^d}. \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Mittels linearer Regression kann bei Kenntnis der Parameter für die Testflüssigkeiten der polare ( $\gamma_{23}^p$ ) sowie disperse ( $\gamma_{23}^d$ ) Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers berechnet werden (Abbildung 2-17).

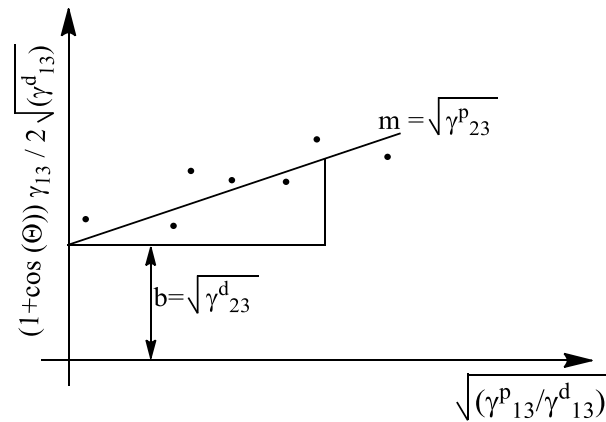


Abbildung 2-17 Bestimmung der dispersiven und polaren Anteile der Festkörperoberflächenspannung nach Owens, Wendt, Rabel & Kaelble [121]

Aus dem Quadrat der Geradensteigung  $m$  wird der polare Anteil  $\gamma_{23}^p$ , und aus dem Quadrat des y-Achsenabschnittes der disperse Anteil  $\gamma_{23}^d$  der Feststoffoberflächenspannung  $\gamma_{23}$  erhalten [117–120].

## 2.4 Adhäsion

Die Adhäsion beschreibt die wirkenden Wechselwirkungskräfte an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Phasen/Stoffen. Im Inneren der homogenen Phase wirken die Kohäsionskräfte. Im Gegensatz zu der Haftfestigkeit (Kraft pro Fläche), ist die Adhäsion eine Energie, die pro Fläche wirkt. Die Adhäsion wird in spezifische und mechanische Adhäsion unterteilt (Abbildung 2-18) [122–124].

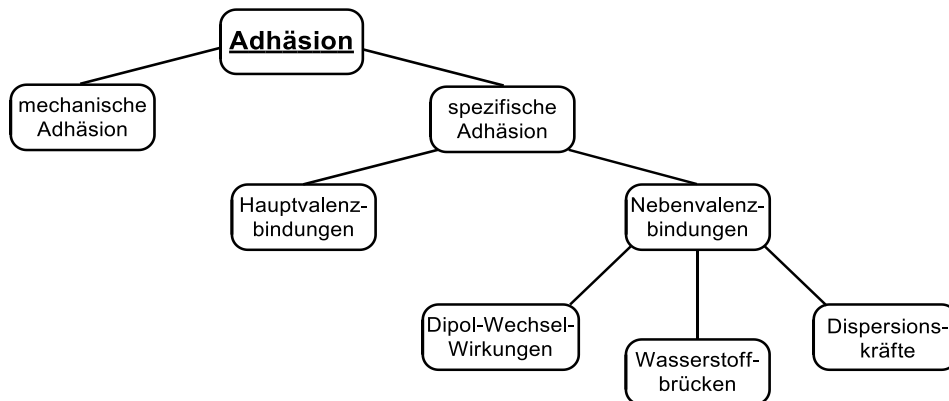


Abbildung 2-18 Die möglichen Adhäsionsarten in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen [124]

Die mechanische Adhäsion basiert auf der Grundlage des Druckknopfprinzips [100,125]. Dies wird durch Eindringen einer Phase in die Vertiefungen (Poren, Rauigkeiten) der anderen Phase hervorgerufen (Abbildung 2-19).

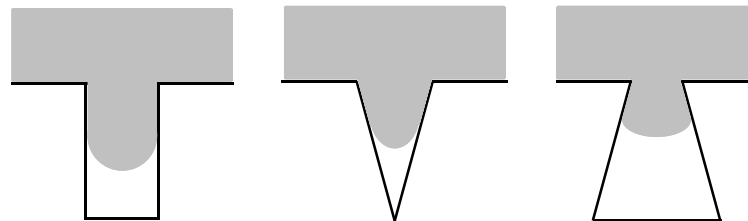


Abbildung 2-19 Mechanische Adhäsion nach dem Druckknopfprinzip [125]

Bei glatten Oberflächen hat die mechanische Adhäsion keinen Einfluss auf den Haftmechanismus. Die Adhäsion zwischen glatten Oberflächen kann durch die spezifischen Adhäsionsmodelle beschrieben werden, da die spezifische Adhäsion unabhängig von der Geometrie der Phasenoberfläche ist und nur die Grenzflächenwechselwirkung beschreibt. Die möglichen Wechselwirkungen, die der spezifischen Adhäsion zugeordnet werden, und deren Reichweite werden in der Tabelle 2-1 angegeben [126]. Die spezifischen Adhäsionskräfte sind im einzelnen Orientierungskräfte (Dipol/Dipol), Induktionskräfte (Dipol/induzierter Dipol) und Dispersionskräfte. Diese Wechselwirkungs-

## 2. Grundlagen

kräfte in den Grenzflächen sind unter dem Begriff Van-der-Waal'sche-Kräfte zusammengefasst. Abhängig von der chemischen Struktur der Phasen kommen auch Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Reichweiten der Van-der-Waal'schen-Kräfte und der Wasserstoffbrückenbindungen sind unter einem Nanometer und somit äußerst kurz. Deshalb ist für eine optimale Haftung eine gute Benetzung notwendig [123,124,126].

Tabelle 2-1 Mögliche Wechselwirkungen in den Grenzflächen zweier Phasen [124,126].

	Nebervalenzbindungen			Hauptvalenzbindungen		
	Permanente Dipole	Ind. Dipole	Dispersionskräfte	H <sub>2</sub> -Bindungen	Ionische Bindungen	Kovalente Bindungen
Reichweite [nm]		0,3-0,5			0,1-0,2	
Bindungsenergie [kJ/mol]	≤ 20 Keesom-Kräfte	≤ 2 Debye-Kräfte	0,1-40 London-Kräfte	≤ 50	600-1000	600-700

## 2.5 Spritzgießen und Entformung

Das Spritzgießverfahren gehört zu den bedeutendsten Verarbeitungsverfahren für die Herstellung von Formteilen aus Kunststoffen und Kautschuk. Schematischer Aufbau einer Spritzgießmaschine wird in Abbildung 2-20 dargestellt. Dabei werden diskontinuierliche Formteile aus makromolekularen Formmassen hergestellt. Die Fertigung der Formteile erfolgt dabei nach DIN 24450 durch Urformen unter Druck. Beim Spritzgießen wird Kunststoffgranulat in der Plastifiziereinheit durch eine Rotationsbewegung der Schnecke und gleichzeitiges Erhitzen über Heizbänder aufgeschmolzen und anschließend im Schneckenorraum auf die zur Füllung der Form benötigte Menge dosiert. Im Anschluss daran wird diese homogene Masse mithilfe einer translatorischen Bewegung der Schnecke in das formgebende Werkzeug eingespritzt. Abschließend wird das fertige Formteil aus dem Werkzeug ausgeworfen [127].

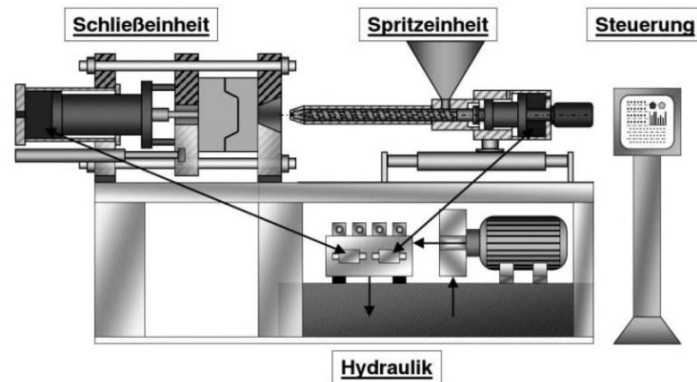


Abbildung 2-20 Schematischer Aufbau einer Spritzgießmaschine [127]

Das Spritzgießverfahren gehört zu den diskontinuierlichen Herstellungsverfahren. Der Vorgang besteht aus einzelnen Arbeitsvorgängen, die in einer bestimmten Reihenfolge ausgeführt werden. Nach Abschluss eines Zyklus beginnt der Vorgang erneut. Der prinzipielle Verfahrensablauf wird in Abbildung 2-21 dargestellt.

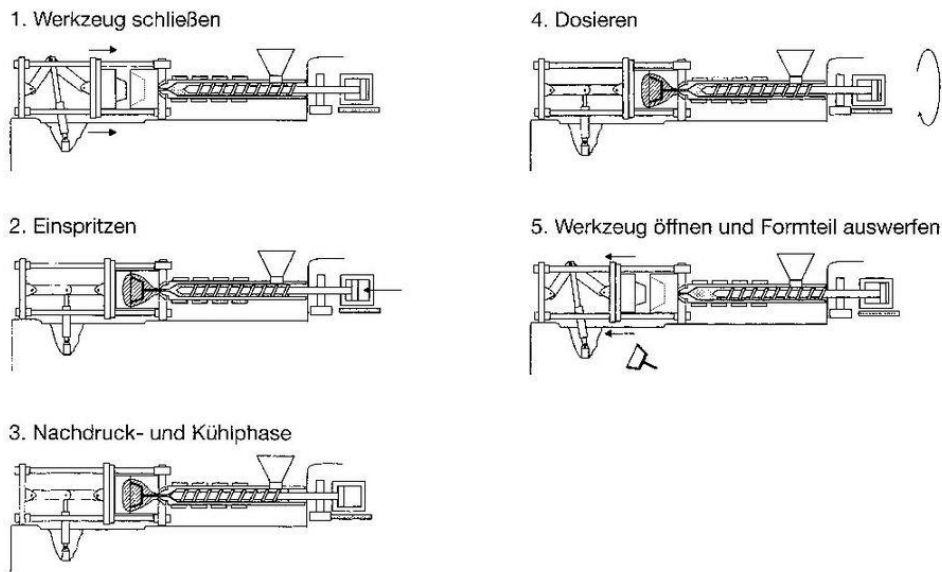


Abbildung 2-21 Verfahrensablauf des Spritzgießverfahrens [128]

Der Spritzgießzyklus beginnt damit, dass das Werkzeug geschlossen wird (1). Durch eine Rotationsbewegung der Schnecke wird das Granulat in die Plastifiziereinheit eingezogen. Über die Scherung des Materials durch die Rotationsbewegung der Schnecke und durch die Kompression aufgrund enger werdender Schneckengänge wird das Material aufgeschmolzen. Trotz der zusätzlichen Beheizung des Zylinders erfolgt der wesentliche Plastifiziervorgang durch Scherung und Kompression des Kunststoffgranulats.

Sobald das benötigte Dosiervolumen erreicht ist, wird die Schneckenrotation eingestellt. Das Aggregat liegt nun am Werkzeug an und der Einspritzvorgang wird eingeleitet (2). Die Schnecke wird mit einer definierten Geschwindigkeit axial nach vorne bewegt, wodurch die volumetrische Füllung des Formteils erreicht wird. Nachdem das Werkzeug vollständig befüllt wurde, verbleibt ein Rest der Schmelze im Schneckenorraum. Dieser wird während des Abkühlvorgangs der Schmelze im Werkzeug anhand des sogenannten Nachdrucks in das Werkzeug gespritzt. Dadurch wird der Freiraum, der durch die Kontraktion des Materials infolge der Abkühlung im Werkzeug entsteht, aufgefüllt. Sobald der Anguss versiegelt ist, kann keine Masse mehr nachgedrückt werden. Der Nachdruck wird abgeschaltet und es findet eine Restkühlung statt (3). Diese Kühlung sorgt für eine ausreichende Festigkeit des Formteils, ehe es aus dem Werkzeug entformt wird. Gleichzeitig wird die Dosierung für den nächsten Spritzgießzyklus durchgeführt (4). Dabei fährt die Schnecke in ihre Grundstellung zurück. Sobald die Kühlung abgeschlossen ist, öffnet die Schließeinheit das Werkzeug und das Formteil wird ausgeworfen (5). Die hierbei auftretenden Entformungskräfte gilt es möglichst gering zu halten, um z.B. eine Beschädigung des Formteils zu verhindern. Nachdem das Werkzeug wieder verschlossen ist, beginnt der Zyklus von vorn [129].

### 2.6 Entformungskräfte

Das Herauslösen des abgekühlten und erstarrten Formteils aus dem Spritzgießwerkzeug wird als Entformung bezeichnet. In der Regel entstehen während des Prozesses Kräfte zwischen Formteil und Werkzeug, die der Entformung entgegenwirken. Diese können aufgrund von Adhäsions- und Reibungseffekten entstehen und durch Schwindungseffekte und innere Spannungen des Formteils, je nach Formgebung, verstärkt werden. Die Einhaltung bestimmter konstruktiver Richtlinien kann dabei helfen, diese Einflüsse zu reduzieren [16,130].

Zur Entformung der Spritzgießbauteile werden besondere Einrichtungen im Spritzgießwerkzeug vorgesehen, mit deren Hilfe das Formteil aus dem Werkzeug gelöst und geschoben werden kann. Diese Entformungseinrichtungen befinden sich in der Regel in der beweglichen Werkzeughälfte und werden als Auswerfersysteme bezeichnet. Die Betätigung dieser Systeme kann je nach Werkzeug hydraulisch, pneumatisch oder mechanisch ausgeführt werden [131,132].



## 2. Grundlagen

---

Bei der Entformung werden grundsätzlich zwei Arten von Kräften unterschieden:

- *Öffnungskräfte*: Sie entstehen beim Öffnen des Werkzeugs, wenn durch zu geringe Schwindung der Forminnendruck nicht vollständig abgebaut werden konnte und deshalb unter Restdruck entformt wird [130].
- *Entformungskräfte*: Diese unterteilen sich in Losbrechkräfte und Ausschubkräfte. Losbrechkräfte entstehen durch Adhäsionseffekte zwischen Formteil und Werkzeug. Ausschubkräfte können entstehen, wenn sich das Formteil, z. B. wegen zu geringer Konizität des Kerns, noch im Reibkontakt mit dem Werkzeug befindet [130].

In der Praxis sind vor allem Entformungskräfte für Störungen und Fehlteile in der Produktion verantwortlich [132,133].

### 2.6.1 Einflussgrößen

Entformungskräfte werden durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Diese Einflussfaktoren lassen sich ihrer Herkunft nach in vier Gruppen unterteilen: Werkzeug, Spritzteil, Kunststoff und Verarbeitung [2,133,134]. In Abbildung 2-22 sind die vier Gruppen mit den jeweiligen Einflussgrößen dargestellt.

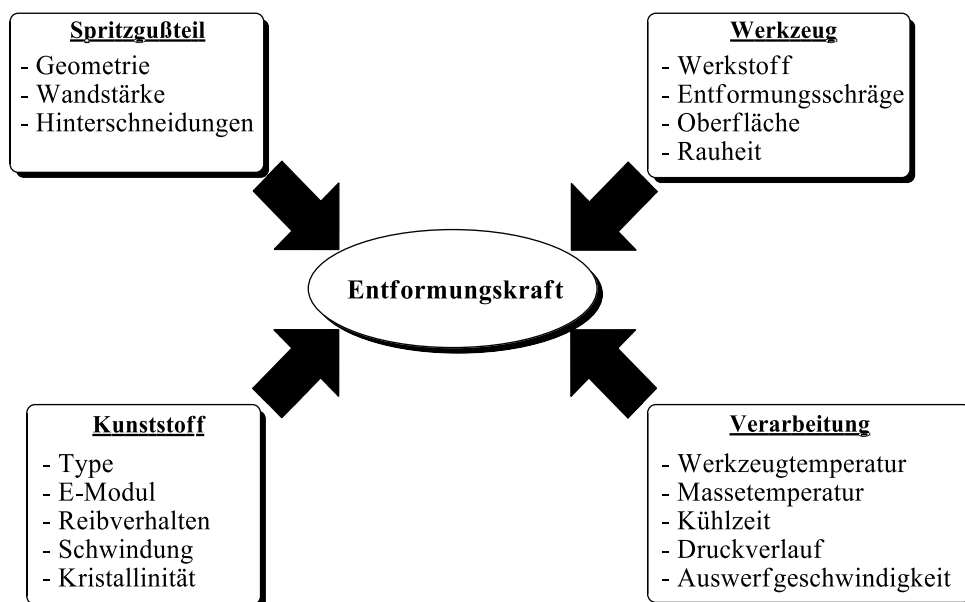


Abbildung 2-22 Einflussgrößen auf Entformungskräfte [133]

Jede dieser vier Einflussgruppen wirkt sich unterschiedlich stark auf die Entformungskräfte aus. Ein besonders für hülsenförmige Probekörper re-

## 2. Grundlagen

---

levanter Einfluss ist die Schwindung, wie im Folgenden genauer erläutert wird.

Bei Werkzeugen mit einfachen geometrischen Merkmalen, wie hülsen- bzw. kastenförmigen Formteilen, kann die Entformungskraft ( $F_E$ ) durch die Normalspannung, die während der Entformung vorhanden ist, und den Reibungsbeiwert ( $\mu$ ) ermittelt werden [135].

$$F_E = \mu \cdot p_F \cdot A_F \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Hierbei steht  $p_F$  für Flächenpressung zwischen Kern und Formteil, und  $A_F$  für die Kernmantelfläche.

### 2.6.2 Kommerzielle Beschichtungen in der Kunststofftechnik

Bislang werden die in der Kunststoffverarbeitung verwendeten Beschichtungen vor allem über vakuumbasierte Verfahren (z.B. PVD-Beschichtungen; physical vapour deposition) auf dem jeweiligen Werkzeug appliziert. Hierbei werden die meist metallischen Ausgangsstoffe thermisch durch Zerstäuben oder durch Lichtbögen verdampft, die sich im Anschluss auf dem jeweiligen Substrat niederschlagen. Über die zusätzliche Zugabe von Reaktivgasen werden die Metaldämpfe zu harten Nitriden, Carbiden oder Carbonitriden ergänzt [136]. Die dadurch erzeugten dünnen anorganischen Hartstoffbeschichtungen werden dabei mit Dicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich abgeschieden [17,18]. Dabei werden insbesondere Metall-Nitrid-Verbindungen, wie TiN, CrN oder (TiAl)N [14,20,21,136], aber auch diamond-like carbon (DLC oder Dymonic) zur Beschichtung verwendet [14,16,137].

Neben den PVD-Verfahren wird ebenfalls die chemische Gasphasenabscheidung (CVD – Chemical Vapour Deposition) zur Erzeugung der Hartstoffschichten eingesetzt. Hier erfolgt die Abscheidung über die Reaktion von gasförmigen Ausgangsstoffen mit der Werkzeugoberfläche. Diese Methode erfordert allerdings im Allgemeinen Substrattemperaturen von bis über 1000 °C. Da die Schichtmaterialien eine geringe thermische Ausdehnungsfähigkeit besitzen, werden durch die Beschichtung Druckeigenstressungen innerhalb der Schichtmaterialien erzeugt. Um ein Einbrechen des Trägerwerkstoffs zu verhindern, werden zumeist nur gehärtete Grundwerkstoffe oberhalb von 54 HRC beschichtet. Hierbei steht HRC (Hardness Rockwell) für die Rockwellhärte, die nach der Messmethode C ermittelt wurde. Eine weitere Möglichkeit ein Einbrechen der Beschichtungen zu vermeiden wäre die Abscheidung von Multilagen, die allerdings eine Dicke von 10  $\mu\text{m}$  überschreiten [136].

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Materialien und Chemikalien

In nachfolgender Tabelle 3-1 sind die in vorliegender Arbeit verwendeten Materialien und Chemikalien angeführt.

Tabelle 3-1 Übersicht der verwendeten Chemikalien

Substanz	Lieferant	CAS-Nummer	Reinheit
(Pentafluorphenyl)-triethoxysilan (PFPS)	Sigma-Aldrich	20083-34-5	97 %
Nonafluorhexyl-triethoxysilan (PFNS)	AbcR GmbH	102390-98-7	95 %
1H,1H,2H,2H-Perfluor-octyltriethoxysilan (PFOS)	Sigma-Aldrich	51851-37-7	98 %
1H,1H,2H,2H-Perfluor-decyltriethoxysilan (PFDS)	Sigma-Aldrich	101947-16-4	97 %
1H,1H,2H,2H-Perfluor-dodecyltriethoxysilan (PFDDS)	Santa Cruz Biotechnology	146090-84-8	–
Hexachlorplatinsäure	Sigma-Aldrich	26023-84-7	99,99 %
Dichlormethan	Sigma-Aldrich	26-09-2	>99,8 %
Trichlorsilan	Sigma-Aldrich	10025-78-2	99 %
1,4-Divinyloctafluorbutan	AbcR GmbH	678-65-9	97 %
1,6-Divinyl-dodecafluorhexan	AbcR GmbH	1800-91-5	97 %
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich	109-99-9	>99,9
1-Bromperfluoroctan	TCI	423-55-2	>98 %
1,8-Dibromhexa-decafluoroctan	TCI	812-58-8	>97 %
Tetrachlorsilan	Sigma-Aldrich	10026-04-7	>99,9
Ethanol	VWR	64-17-5	99,9
Stahl: X42Cr12	Wertz Autokrane GmbH & CO.	–	–
Diethylether	Sigma-Aldrich	60-29-7	>99,7 %
Magnesium	Sigma-Aldrich	7439-95-4	99,98 %
Heptan	Sigma-Aldrich	142-82-5	99 %
Toluol	Sigma-Aldrich	108-88-3	99,8 %
Ethylenglykol	Sigma-Aldrich	107-21-1	99,8 %
Diiodmethan	Sigma-Aldrich	75-11-6	–

Alle Chemikalien bzw. Substanzen wurden ohne weitere Reinigungsschritte für die Synthese, Applikation und Untersuchungen herangezogen.

## 3.2 Synthese und Charakterisierung von neuen Organosilanen

Für die Modifizierung von Stahloberflächen wurden neue und kommerziell nicht erhältliche Organosilane synthetisiert. Die neuen Organosilane sollen verbesserte thermische und mechanische Eigenschaften als die kommerziellen Organosilane aufweisen. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, haben wir uns für die Synthese von Bis-Organosilanen, auch unter dem Namen dipodale Organosilane bekannt, entschieden. Zusätzlich dazu wurden „echt perfluorierte Organosilane“ synthetisiert, die keine Kohlenwasserstoff-Linker besitzen, sondern deren organische funktionelle Gruppe nur aus perfluorierten Kohlenstoffketten besteht.

### 3.2.1 Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung ist eine direkte, effiziente und selektive Synthesemethode um Silizium-Kohlenstoff-Bindungen herzustellen, daher ist sie auch die am weitesten verbreitete Methode um Organosilane herzustellen. Aufgrund der aufgezählten Vorteile wurden dipodale Trichlorsilane mit unterschiedlichen perfluorierten Kohlenstoffketten mittels Hydrosilylierung synthetisiert.

Bei der Hydrosilylierung wurden Divinylverbindungen mit Trichlorsilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) in Gegenwart von Hexachlorplatinssäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) in einem Schlenkrohr umgesetzt, um dipodale Trichlorsilane zu erhalten. Es wurden zwei dipodale Organosilane mit unterschiedlicher Anzahl an perfluorierten Kohlenstoffketten synthetisiert.

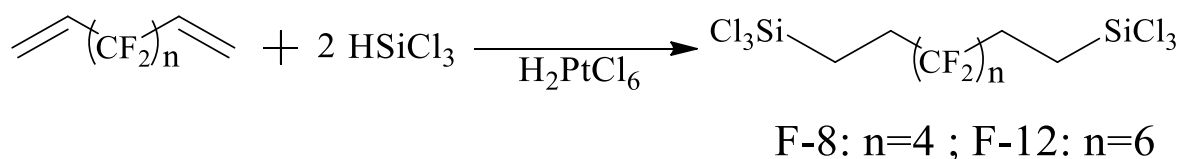


Abbildung 3-1 Reaktionsschema der Hydrosilylierung

#### 3.2.1.1 Synthese von 1,8-Bis(trichlorsilyl)-3,3,4,4,5,5,6,6-octafluorhexan

Für die Synthese von *1,8-Bis(trichlorsilyl)-3,3,4,4,5,5,6,6-octafluorhexan* (F-8) wurde in einem Schlenkkolben zuerst  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (10.0 mg, 0.02 mmol) als Katalysator und wasserfreies Dichlormethan (20 ml) als Lösungsmittel vorgelegt. Danach wurde unter Stickstoffatmosphäre 1,4-Divinyloctafluorbutan (5,0

### 3. Experimenteller Teil

---

g, 19,6 mmol), und  $\text{HSiCl}_3$  (10,6 g, 78,25 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Abschließend wurde das Gemisch unter vermindertem Druck destilliert und das erwartete Produkt (F-8) wurde in Form eines weißen Feststoffs erhalten. Die Synthese von F-8-Monomer ergab eine Ausbeute von 93 % und wurde mittels FT-IR,  $^{19}\text{F}$  - und  $^1\text{H}$ -NMR charakterisiert.

IR [ $\nu \text{ cm}^{-1}$ ]: 2950-2850 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1269, 1186, 1135 ( $-\text{CF}_2-$ ), 1065, 1026, 897 ( $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2$ ), 896, 800, 788 ( $\text{Si}-\text{CH}_2$ ), 610, 559, 451 ( $\text{Si}-\text{Cl}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{H}$ , ppm: 1.6–1.7 (m, 4 H, 2 Si- $\text{CH}_2$ ) 2.2–2.37 (m, 4 H, 2 Si $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{F}$ , ppm: –115.6 (4F, m,  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ -) –123.2 (4F, m,  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ ).

#### **3.2.1.2 Synthese von 1,10-Bis(trichlorsilyl)-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluordecane**

Die Synthese von *1,10-Bis(trichlorsilyl)-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluordecane* (F-12) erfolgte analog zum F-8 Monomer in einem Schlenkkolben. Dabei wurde wieder der  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Katalysator (10.0 mg, 0.02 mmol) und wasserfreies Dichlormethan (20 ml) im Kolben vorgelegt. Die Edukte, 1,6-Divinyl-dodecafluorhexan (5,0 g, 14,1 mmol) und  $\text{HSiCl}_3$  (7.6 g, 56.5 mmol), wurden zum Schluss unter Stickstoffatmosphäre hinzugegeben. Das Gemisch wurde unter Stickstoff über 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und das überschüssige  $\text{HSiCl}_3$  wurden durch Vakuumdestillation entfernt. Als Ergebnis wurde F-12 mit einer Gesamtausbeute von 94% als weißer Feststoff erhalten und die Charakterisierung erfolgte mittels FT-IR,  $^{19}\text{F}$  - und  $^1\text{H}$ -NMR.

IR [ $\nu \text{ cm}^{-1}$ ]: 2977-2880 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1269, 1161, 1101 ( $-\text{CF}_2-$ ), 1448 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1210, 1130, 1070 und 810 ( $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2$ ), 603 ( $\text{Si}-\text{Cl}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{H}$ , ppm: 1.6–1.7 (m, 4 H, 2 Si- $\text{CH}_2$ ) 2.25–2.37 (m, 4 H, 2 Si $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{F}$ , ppm: –115.6 (4F, m,  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ -), –121.8 (4F, m,  $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ ) –123.3 (4F, m,  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ )

#### 3.2.2 Grignard-Reaktion

Die Synthese von echt perfluorierten Organosilanen wurde mit einer Grignard Reaktion durchgeführt, da bei dieser Reaktion keine Vinylgruppen (C=C) notwendig sind. Dies ermöglicht, Organosilane mit komplett perfluorierten Kohlenstoffketten als organische funktionelle Gruppe zu synthetisieren.

##### 3.2.2.1 Synthese von Perfluorooctyltriethoxysilan (F-17)

Die Synthese von „echtem“ Perfluorooctyltriethoxysilan erfolgt in zwei Reaktionsschritten. In der ersten Stufe wird zuerst das Grignard Reagenz hergestellt.

###### 1. Stufe, Darstellung des Grignard-Reagenz

In einem trockenen Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird das Magnesium (0,31 g, 13,0 mmol) im Stickstoffgegenstrom vorgelegt. Anschließend wird wasserfreier Diethylether (10 ml) zugegeben. Im Tropftrichter wird dann das 1-Bromperfluorooctan (5 g, 10,0 mmol) in 10 ml trockenem Diethylether gelöst. Die Lösung wird dann langsam im Stickstoffgegenstrom zum Magnesium/Diethylether Gemisch zugetropft. Das Anspringen der Reaktion ist an der Farbänderung und einer Erwärmung des Reaktionsgemisches ersichtlich. Wenn die Reaktion nicht von sich aus anspringt, wird dem Gemisch ein Iod-Kristall hinzugegeben. Nach der vollständigen Zugabe der 1-Bromperfluorooctan Lösung, wird das Gemisch für drei Stunden bei 40 °C gerührt.

###### 2. Stufe, Darstellung des „echten“ Perfluorooctyltrichlorsilans (F-17)

Tetrachlorsilan (2,2 g; 13 mmol) wird in 10 ml trockenem Diethylether vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wird dann über eine Kanüle zum vorbereiteten Grignard-Reagenz langsam zugetropft. Während der Zugabe wird der Dreihalskolben mit einem Eisbad gekühlt. Das Gemisch wird nach der Zugabe von Tetrachlorsilan Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 40 °C für 12 Stunden gerührt. Danach werden dem Reaktionsgemisch 40 ml n-Heptan hinzugegeben, um die entstandenen Magnesiumsalze auszufällen. Die entstandenen Salze werden mithilfe einer Umkehrfritte abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel abrotiert, und das Produkt wird dann durch fraktionierte Destillation aufgereinigt.

IR [ $\nu$  cm<sup>-1</sup>]: 1367-1325, ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-}$ ) 1238, 1199, 1147, 1122, 1097 ( $\text{-CF}_2\text{-}$ ), 890-740 ( $\text{Si-C}$ ), 568 ( $\text{Si-Cl}$ ).

### 3. Experimenteller Teil

---

#### 3.2.2.2 *Synthese von perfluoriertem 1,8-Bis(trichlorsilyl)-perfluoroctan (F-16)*

Die Synthese von „echt“ perfluoriertem 1,8-Bis(trichlorsilyl)-perfluoroctan erfolgt unter analogen Reaktionsbedingungen.

##### 1. *Darstellung des Grignard-Reagenz*

Zur Synthese werden Magnesium (0,3 g 12,3 mmol) und trockener Diethylether (10 ml) unter Stickstoffatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt. Im Tropftrichter wird dann 1,8-Dibromhexadecafluoroctan (3 g, 5,4 mmol) in Diethylether (10 ml) gelöst und im Stickstoffgegenstrom langsam in das Magnesium Gemisch zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe der Lösung wird dann ein Iod-Kristall hinzugegeben, um die Reaktion zu starten. Das Gemisch wird für drei Stunden bei 40 °C gerührt.

##### 2. *Darstellung des „echt“ perfluorierten 1,8-Bis(trichlorsilyl)-perfluoroctans*

Im zweiten Reaktionsschritt wird Tetrachlorsilan (2,5 g, 15,12 mmol) in Diethylether (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Diese Lösung wird dann über eine Kanüle zum vorbereiteten Grignard-Reagenz im Stickstoffgegenstrom langsam zugetropft. Während der Zugabe wird der Dreihalskolben mit einem Eisbad gekühlt. Nach der vollständigen Zugabe der Lösung wird das Gemisch bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt und danach wird das Gemisch bei 40 °C für 12 Stunden gerührt. Danach werden dem Reaktionsgemisch 40 ml n-Heptan hinzugegeben, um die entstandenen Magnesiumsalze auszufällen. Die entstandenen Salze werden mithilfe einer Umkehrfritte abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel abrotiert und das Produkt wird dann durch fraktionierte Destillation aufgereinigt.

IR [ $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ]: 1367-1325, ( $-\text{CF}_2-$ ) 1238, 1199, 1147, 1122, 1097 ( $-\text{CF}_2-$ ), 890-740 ( $\text{Si-C}$ ), 560 ( $\text{Si-Cl}$ ).

## 3.3 Herstellung von Organosilica

Für die thermischen Stabilitätsuntersuchungen zu den perfluorierten Organosilanen wurden Organosilica Proben hergestellt und mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) charakterisiert.

### *Alkoxyfunktionalisierte Organosilane*

Organosilica eines bestimmten Organosilans wurde in einer Ethanol/Wasser (95%/5%) Lösung, die 2 Vol.-% des Organosilans enthielt, hergestellt. Der pH-Wert der Organosilanlösung wurde dabei durch Zugabe von KOH (0,1M) auf 11 erhöht, um die Kondensationsreaktion zu beschleunigen. Die Organosilanlösung wurde in einem geschlossenen Behälter über 12 Stunden bei 60 °C gelagert. Zum Schluss wurden Ethanol und Wasser bei 120 °C abgedampft.

### *Chlorfunktionalisierte Organosilane*

Organosilane mit Chlorgruppen wurden ebenfalls für die Herstellung von Organosilica verwendet. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität wurden die Organosilane in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt. Hierzu wurde das Organosilan (2 Vol.-%) in Toluol gelöst und über 12 Stunden bei atmosphärischen Bedingungen gelagert. Daraufhin wurde Toluol bei 120 °C abgedampft, und das gewünschte Organosilica erhalten.

## 3.4 Synthese von elektrochemisch abgeschiedenen Oxidschichten

Die Abscheidung wurde mit einer 3-Elektrodenanordnung bestehend aus dem X20Cr12-Substrat als Arbeitselektrode, einem V2A-Edelstahlring als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode durchgeführt. Eingesetzt wurde ein Potentiostat Ref3000 der Firma Gamry. Der experimentelle Aufbau der Abscheideapparatur ist schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt. Im Zentrum der elektrochemischen Zelle befindet sich das Substrat, welches zuvor auf eine Breite von ca. 2 cm und einer Länge von ca. 5 cm zugeschnitten wurde. Das Substrat wurde zuvor im oberen Drittel mit Tesafilm isoliert und dann bis zum Film in den Elektrolyten ( $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{NO}_3^-$ ) eingetaucht, sodass an der Elektrolyt/Umgebungsatmosphären-Grenzfläche keine Abscheidung erfolgen kann. Vor der Abscheidung wurde die genaue Beschichtungsfläche ermittelt, um gezielt die Stromdichte zur Abscheidung einzustellen.



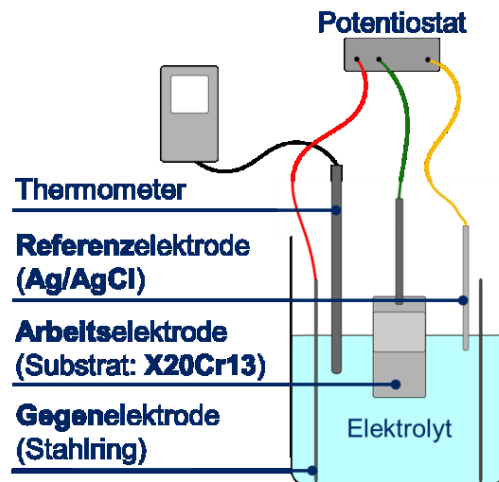


Abbildung 3-2: Experimenteller Aufbau zur elektrochemischen Abscheidung der Oxidschichten

Weiterhin wurde der Edelstahlring, welcher als Gegenelektrode dient, mittig in einem 250 ml-Becherglas platziert, die nach jeder Abscheidung erneut mit 150 ml frischem Elektrolyt befüllt wurde. Die Temperatur des Elektrolyten wurde mittels eines Regelkreises mit einer Laborheizplatte eingestellt.

### 3.5 Corona bzw. Säure-Aktivierung

Die Stahlproben wurden vor der Oberflächenaktivierung zuerst mit Schleifpapier geschliffen, mit Diamantsuspension poliert und zum Schluss im Ultraschallbad gereinigt, um homogene und glatte Stahloberflächen zu erhalten.

Zum Schleifen wurden Schleifpapiere mit unterschiedlichen Korngrößen (600, 1200, 2500 und 4000 Korngröße) verwendet. Zuerst wurde mit der niedrigsten Korngröße (600er) geschliffen und mit steigender Korngröße fortgesetzt. Zwischen jeden Korngrößenwechsel wurden die Stahlproben in einem Ultraschallbad mit Wasser für 15 Minuten gereinigt.

Nach dem Schleifen wurden die Stahlproben zusätzlich mit Diamantsuspension poliert. Dafür wurde zuerst eine Diamantsuspension (MetaDI Supreme) mit einer Korngröße von 3  $\mu\text{m}$ , zuletzt mit einer Korngröße von 1  $\mu\text{m}$  von der Firma Buehler verwendet. Die Stahlproben wurden zwischen jedem Korngrößenwechsel wieder in einem Ultraschallbad mit Wasser für 15 Minuten gereinigt.

Zum Schluss wurden die polierten Stahlproben in einem Ultraschallbad mit Chloroform, Isopropanol und Aceton für 15 Minuten in jedem Lösungsmittel gereinigt.

### 3. Experimenteller Teil

Die Corona-Behandlung der Stahlproben fand im Labormaßstab statt. Dabei wurde die Corona-Dosis ( $C_d$ ) zwischen 150–700  $\text{Wmin/m}^2$  variiert. Hierzu wird ein bench-top Gerät des Herstellers Ahlbrandt (Lauterbach, D) verwendet. In der Abbildung 3-3 ist die Corona-Anlage abgebildet.



Abbildung 3-3 Für die Oberflächenaktivierung verwendete Corona Anlage im Labormaßstab

Die Säure-Aktivierung der Werkzeugstahlflächen fand in einer Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) Lösung (20 %) bei Raumtemperatur statt, dabei wurde die Behandlungsdauer (Eintauchzeit) der Stahlproben variiert.

### 3.6 Nasschemische Applikation der Organosilane

Stahlproben wurden zuerst durch Säure- oder Corona-Behandlung aktiviert (Schritt 1.). Im zweiten Schritt wurden die aktivierten Stahlproben für zwei Stunden bei 70 °C in die Organosilanlösung eingetaucht. Die Organosilanlösung bestand aus Ethanol/Wasser Gemisch (95%/5%) mit 2 Gew.-% Organosilanmolekül. Daraufhin wurden die Proben im letzten Schritt mit Ethanol gespült und zum Ausreagieren der Beschichtung für eine Stunde bei 180 °C im Trockenschrank gelagert. In der Abbildung 3-4 ist die Modifizierung der Stahloberfläche schematisch dargestellt.

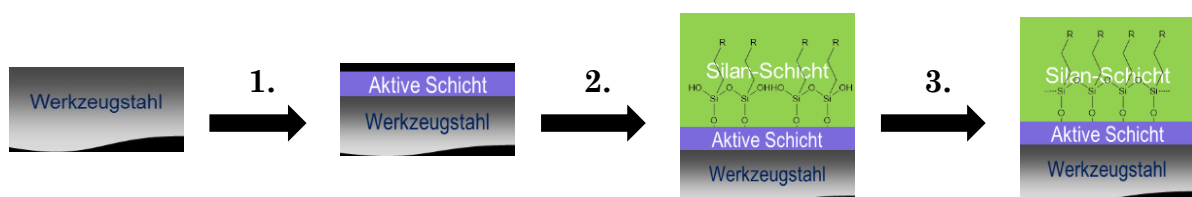


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifizierung der Stahlproben

## **3.7 Organosilanmodifizierung aus organischen Lösungsmitteln**

Chlorfunktionalisierte Organosilane sind sehr reaktiv und können nicht in einer wässrigen Lösung appliziert werden, da sie in Anwesenheit von Wasser sofort untereinander reagieren. Aus diesem Grund werden die chlorfunktionalisierten Organosilane in trockenem Toluol auf die Stahloberfläche appliziert.

Für die Applikation wird zuerst eine 0,5 Gew.-%ige Organosilanlösung in Toluol hergestellt und die aktivierten Stahlproben werden direkt in die Lösung bei Raumtemperatur unter Umgebungsbedingungen für drei Stunden eingetaucht. Danach werden die Proben im Ultraschallbad mit Toluol für 10 Minuten gereinigt. Zum Schluss werden die Proben in einem Ofen bei einer Temperatur von 120 °C für 2 Stunden gelagert.

## **3.8 Versuchswerkzeug für Entformungskraftmessungen**

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Beschichtungen muss zunächst ein Spritzgießwerkzeug konstruiert werden, das die zur Entformung notwendigen Kräfte während des typischen Verarbeitungsprozesses misst. Vor der eigentlichen Konstruktion des Werkzeugs mussten die verschiedenen Funktionen des Versuchswerkzeugs spezifiziert werden, vorwiegend um ein Konzept zur Integration der notwendigen Messtechnik zu erarbeiten. Im Folgenden sollen nun einige wichtige Funktionsmerkmale des Versuchswerkzeugs erläutert werden.

### **3.8.1 Probekörpergeometrie**

Für das Versuchswerkzeug wurde eine rotationssymmetrische Probekörpergeometrie ausgewählt (Abbildung 3-5). Die rotationssymmetrische Ausführung sorgt aufgrund der typischen Schwindung für ein gleichmäßiges Aufschumpfen des Formteils auf dem Werkzeugkern. Somit entsteht eine gleichmäßige Flächenpressung zwischen Formteil und Werkzeugkern, sodass ein vorzeitiges Ablösen des Formteils aus der Form ohne Krafteinwirkung nicht möglich ist.



Abbildung 3-5 Rotationssymmetrischer Probekörper für die Entformungskraftuntersuchungen

Ein weiterer Vorzug der rotationssymmetrischen Geometrie ist die Möglichkeit einer gleichmäßigen Krafteinleitung bei der Entformung, die z.B. über einen Ringauswerfer realisiert werden kann. Mögliche Bindenähte werden verhindert, indem der Probekörper über einen Schirmguss angespritzt wird.

#### 3.8.2 Wechselbare Werkzeugeinsätze

Um den Einfluss der Beschichtung unter verschiedenen Bedingungen untersuchen zu können, wurde das Werkzeug so ausgelegt, dass es den Austausch des Werkzeugeinsatzes ermöglicht. Die Entformungskraftmessungen wurden mit einem zylindrischen und einem konischen- Werkzeugeinsatz durchgeführt (Abbildung 3-6). Bei dem zylindrischen Werkzeugeinsatz (3-10 a.) besteht während der gesamten Entformung Kontakt zwischen Kunststoffkörper und Werkzeugeinsatz, dadurch entsteht zusätzlich ein erheblicher Anteil an Reibungskräften während der Entformung. Die entstehenden Reibungskräfte müssen während der Entformung überwunden werden, deshalb stellt der zylindrische Werkzeugeinsatz auch in Bezug auf die Beständigkeit der Beschichtung den sogenannten „Worst Case“ dar.

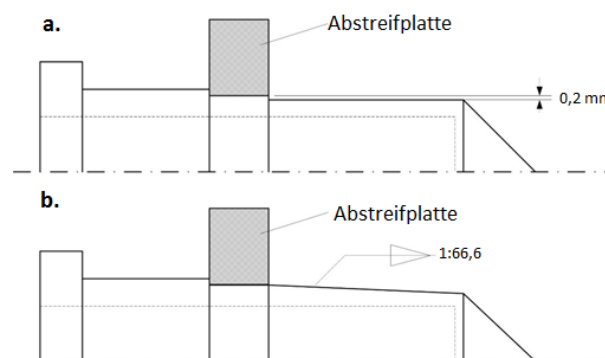


Abbildung 3-6 Schematische Darstellung des (a.) zylindrischen- und (b.) konischen- Werkzeugeinsatzes

Der konische Werkzeugeinsatz stellt einen in der Industrie etablierten Standard dar. Die Entformungsschräge (1,5%) des konischen Werkzeugeinsatzes führt, bei einer minimalen axialen Verschiebung des Kunststoffkörpers, zum Verschwinden des Kontaktes zum Werkzeugeinsatz.

### 3. Experimenteller Teil

---

Für die Untersuchung des Einflusses der Oberflächentopographie auf die Entformungskraft wurden des Weiteren Einsätze mit einer Rauigkeit ( $R_a$ ) von 0,003 und 1,6  $\mu\text{m}$  angefertigt.

#### 3.8.3 Messtechnik und Messprinzip

Zur Messung der Entformungskräfte wurde ein Kraftsensor in die Auswerfermechanik des Versuchswerkzeugs integriert. Der Sensor wurde hierfür zwischen der Auswerferplatte und der Aufnahme für die Auswerferstange platziert (Abbildung 3-7). Die Einleitung der Kraft erfolgt über eine Platte, die mit den Auswerferstiften verbunden ist und axial in einem gewissen Maß frei beweglich ist, sodass eine Kraftübertragung auf den Sensor stattfindet. Über einen Absatz in der Platte kann durch diese Konstruktion eine Zugbelastung des Kraftsensors beim Zurückfahren der Auswerferstange verhindert werden.

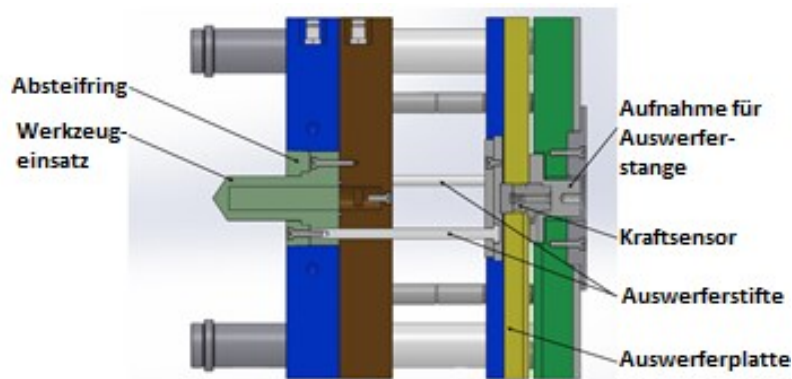


Abbildung 3-7 Darstellung des beweglichen Versuchswerkzeugs und der Auswerfermechanik

Für die Kraftmessungen wurde ein piezoelektrischer Kraftsensor (Modell 9323 A) mit einem Ladungsverstärker (Typ 5073) von der Firma Kistler verwendet. Zur Einrichtung sowie zur Steuerung des Ladungsverstärkers wurde die zugehörige Software Manuware verwendet. Diese ermöglicht die grafische Ausgabe der aufgenommenen Verläufe in Echtzeit sowie die Einstellung der jeweiligen Empfindlichkeiten des Kraftsensors im eingestellten Messbereich. Des Weiteren wird das gemessene Signal über einen zweiten Ausgang mittels eines Analog/Digital-Wandlers zur Aufzeichnung der Daten an die Software DaisyLab weitergeleitet. An der Auswerferplatte wurde zusätzlich ein Wegsensor befestigt, um die Abhängigkeit zwischen Entformungskraft und der zurückgelegten Strecke aufzuzeichnen. Hierfür wurde der Wegsensor TX2 0075-717-002-202 des Herstellers Novotechnik, inklusive des Ladungsverstärkers MUK350-1 desselben Herstellers, verwendet.

## **4 Allgemeine Charakterisierungsmethoden**

Im folgenden Abschnitt werden alle verwendeten Geräte und Apparaturen aufgelistet und in einer Kurzbeschreibung erklärt.

### **4.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine atomare Spektroskopietechnik aus der Gruppe der Photoelektronenspektroskopie, die es ermöglicht, Informationen über die atomare und molekulare Zusammensetzung von Oberflächen zu erhalten [138]. Die Technik wurde in den 1960er Jahren von K. Siegbahn entwickelt und im Jahre 1981 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [139].

Die XPS-Messungen wurden mit einem Thermo Scientific K $\alpha$  Photoelektronenspektrometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Aluminium K $\alpha$  Anode (1486,6 eV). Für das Übersichtsspektrum betrug die Spotgröße 400  $\mu\text{m}$ , die Austrittsarbeit 200 eV und die Energiestufen 1 eV. Während der hochauflösende XPS Analysen wurden eine Spotgröße von 400  $\mu\text{m}$ , eine Austrittsarbeit von 20 eV und einen Energiestufen von 1 eV verwendet. Die erhaltenen Peaks wurden unter Verwendung einer Gauß/Lorentz-Mischfunktion mittels einer Shirley-Untergrund-Korrektur (Software Thermo Advantage v5.906) gefittet. Alle Analysen wurden dabei bei Raumtemperatur durchgeführt.

### **4.2 Kontaktwinkelmessungen**

Die Kontaktwinkelmessungen auf den Probenoberflächen wurden mittels Sessile-Drop-Methode am Gerät DSA 100 der Krüss GmbH gemessen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und mit einem Tropfenvolumen von 2  $\mu\text{l}$ . Die Auswertung erfolgte über die Software DSA 1.92.0.1 der Krüss GmbH nach dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaeble [117].

### **4.3 Rasterkraftmikroskop (AFM)**

Für die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie wurde das Rasterkraftmikroskop „DI-Multimode IIIa“ der Firma Digital Instruments-Veeco verwendet. In der Basis des Rasterkraftmikroskops sind zwei Displays integriert, die zusätzliche Informationen, wie z.B. die Intensität des Lasers auf der Photodiode, darstellen können. Auf der Basis befindet sich ein piezoelektri-

scher Röhrenscanner, der einen maximalen Abbildungsbereich von  $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$  in x,y-Ebene und  $5,0\ \mu\text{m}$  z-Richtung aufweist. Wahlweise wurde mit NSG30 oder AC160TS Cantilevern gemessen. AC160TS Cantilever besitzen eine Federkonstante von  $42\ \text{N/m}$  und eine Resonanzfrequenz von  $200\text{-}400\ \text{kHz}$ . Die NSG30 Cantilever bestehen aus mit Antimon dotiertem Silizium. Ihre typische Resonanzfrequenz liegt zwischen  $240\text{-}440\ \text{kHz}$  und ihre Federkonstante beträgt  $40\ \text{N/m}$ . Laut Herstellerangaben haben alle Sonden einen Spitzenradius von weniger als  $11\ \text{nm}$ .

### 4.4 Force-Mapping Messungen

Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht nicht nur die Aufnahmen von hochauflösenden Abbildungen der Oberflächenmorphologie, sondern entwickelte sich auch zur kraftspektroskopischen Technik, mit der die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen von Grenzflächen untersucht werden können [140].

Für die Adhäsionskraftmessungen wurde ein MFP-3D-AFM von der Firma Asylum Research verwendet. Das AFM war mit einem  $85 \times 85\ \mu\text{m}^2$  geschlossenen planaren x-y-Scanner und mit einem diamantbeschichteten DCP01-AFM Cantilever von der Firma NT-MDT ausgestattet. Die Tipspitze hat einen Krümmungsradius von  $100\ \text{nm}$ . Die Kalibrierung der Federkonstante wurde nach dem Thermo-Sweep-Verfahren (typischerweise  $\sim 12\ \text{N/m}$ ) kalibriert [141]. Während der Messung wurde eine maximale Kontaktkraft von  $\sim 58\ \text{nN}$  mit einer Annäherungs- und Abzugsgeschwindigkeit von  $2\ \mu\text{m}\ \text{s}^{-1}$  verwendet. Die Adhäsionskraft wurde durch die Auswertung der Kraftdistanzkurven berechnet, dabei wurden diese an  $64 \times 64$  Punkt-Array über eine Fläche von  $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$  gemessen [142]. Die Auswertung wurde automatisch von der Asylum Research AFM-Software durchgeführt. Auf jeder Probe wurden mindestens drei verschiedene Positionen gemessen, um die Homogenität der Organosilanbeschichtung zu charakterisieren. Eine nicht-funktionalisierte Stahloberfläche wurde als Referenz verwendet und nach jeder Messung die Qualität/Stabilität der Tipspitze, durch Aufnahmen von  $32 \times 32$  Pixel-Kraftkarten, auf der Referenzprobe überprüft.

### 4.5 Thermogravimetrische Analysen

Die thermische Stabilität der kommerziellen monopodalen Organosilane und der synthetisierten Organosilane wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) charakterisiert. Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Mettler Toledo TGA/DSC 1 von der Firma STAR System durchgeführt. Die Proben wurden dabei von 25 °C auf 1000 °C mit einer Heizrate von 20 °C min<sup>-1</sup> unter Sauerstoffatmosphäre aufgeheizt.

### 4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO Kristallstruktur wurde Rasterelektronenmikroskopie (ZEIS Neon 40EsB FIBSEM) an der Universität Paderborn verwendet.

### 4.7 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) ermöglichte eine schnelle und direkte Charakterisierung der applizierten Organosilane auf der Stahloberfläche, bevor weitere Charakterisierungsmethoden (z.B. XPS und AFM) in Betracht gezogen wurden. Für die IRRAS-Spektroskopie wurde ein Vertex 70-Spektrometer von der Firma Bruker verwendet. Es wurden 256 Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> gespeichert.

### 4.8 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer

Für die Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR-Spektroskopie) wurde ein Vertex 70-Spektrometer von der Firma Bruker verwendet und 256 Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> gespeichert.

### 4.9 Nuclear magnetic resonance (NMR)

Für die <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F und <sup>13</sup>C-NMR wurden 10-20 mg Probe in deuteriertem Chloroform gelöst und die Messungen erfolgten mit dem NMR-Spektrometer 400 MR von der Firma Varian.

### 4.10 Konfokalmikroskopie

Die Oberflächenrauigkeiten der Werkzeugeinsätze für die Spritzgießversuche wurden mittels Konfokalmikroskopie (MPR 1080, *Fries Research & Technology GmbH*) ermittelt. Das Konfokalmikroskop von FRT dient als



## 4. Allgemeine Charakterisierungsmethoden

---

Messgerät und gibt Informationen über die Topographie, Struktur, Stufenhöhe, Rauheit, Verschleiß, Schichtdicke und viele andere Parameter der Proben. Das Mikroskop weist eine Auflösung von 10 nm in der Höhe und von < 2,5 nm in der Ebene auf. Über die Messrate (in Hz) und die Messgeschwindigkeit des Sensors wird die Qualität der Aufnahme eingestellt.

### 4.11 Corona-Aktivierung

Für die Aktivierung der Stahloberfläche wurde eine Benchtop-Corona Anlage (TG 3001) der Firma Ahlbrandt GmbH (Deutschland) verwendet. Mit der Steuerungseinheit kann die Intensität der Entladung in Stufen von 5 W zwischen 200 und 800 W eingestellt werden. Ein Schlitten bewegt sich über die Probenoberfläche, wobei die Geschwindigkeit beliebig eingestellt werden kann. Zwischen Probe und Keramikelektrode ist der Abstand einstellbar, der je nach Probenbeschaffenheit variiert.

Der wichtigste Parameter bei der Corona-Entladung ist die Energieeinbringung pro Behandlungsfläche, die sogenannte Corona-Dosis ( $C_d$ ) (Gleichung 4-1).

$$C_d = \frac{P}{v \times b} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Hierbei steht  $P$  für die maximale Generatorleistung,  $v$  für die maximale Bahngeschwindigkeit und  $b$  für die Bahnbreite. Mit der  $C_d$  kann die Effektivität einer Aktivierung beurteilt werden oder eine Behandlungsanlage korrekt für eine bestimmte Behandlungsaufgabe eingestellt werden.

### 4.12 Reibwertversuche beim Spritzgießen

Die Reibwertmessungen wurden mit dem beschriebenen Haft- und Entformungskraftmesswerkzeug auf einer Spritzgießmaschine der Type BA 1000/200 CDK-SE der Fa. Wittmann Battenfeld GmbH, Kottlingbrunn, Österreich, durchgeführt. Diese Versuche wurden mit Polypropylen (PP, Hostacom PPU X9067HS) bei jeweils empfohlenen Verarbeitungsbedingungen, d.h. bei Kontakttemperaturen zum Entformungszeitpunkt von etwa 30 °C durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Aktivierung und Reinigung der Stahloberfläche

Für eine erfolgreiche Organosilanmodifizierung von Substratoberflächen sind hohe Konzentrationen von Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) an der Oberfläche notwendig. Da die Stahloberfläche inert ist und sehr geringe Hydroxylgruppen Dichte aufweist, wurden unterschiedliche Vorbehandlungsprozeduren verwendet, um die Konzentration der Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche zu erhöhen und zusätzlich auch die Kontaminationen zu entfernen.

#### 5.1.1 Zusammensetzung der Werkzeugstahloberfläche

Die Stahlproben wurden nach dem Reinigungsvorgang mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) hinsichtlich ihrer Oberflächenzusammensetzung untersucht. In der Tabelle 5-1 ist die chemische Zusammensetzung der Werkzeugstahloberfläche (X42Cr12) aufgelistet (Daten aus der XPS-Messung).

Tabelle 5-1 Chemische Zusammensetzung der Werkzeugstahloberfläche

Werkstoff	Fe [At.-%]	Cr [At.-%]	O <sub>2</sub> [At.-%]	C [At.-%]
1.2083	6,3	2,2	37,3	54,2

Aufgrund der Kontamination der Oberfläche durch organische und anorganische Kohlenstoffverbindungen aus der Atmosphäre weist die Werkzeugoberfläche einen Kohlenstoffgehalt von 54,2 At.-% auf. Der hohe Sauerstoffanteil von 37,3 At% an der Oberfläche ist sowohl auf die Passivschicht an der Stahloberfläche als auch auf die Kontamination durch Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid- und -dioxid (CO und CO<sub>2</sub>) zurückzuführen [143,144]. Die Untersuchung hinsichtlich der chemischen Oberflächenzusammensetzung des Werkzeugstahls deutet auf eine inerte Oberfläche hin. Für die Modifizierung der Werkzeugstahloberfläche mit Alkoxysilanen wird eine Oberfläche benötigt, die reich an Hydroxylgruppen ist, und frei von Kontaminationen.

### 5.1.2 Aktivierung der Stahloberfläche mittels Corona-Entladung

Die polierten Stahlproben wurden vor und nach der Corona-Behandlung auf den Kontaktwinkel von Wasser, Oberflächentopographie und chemische Oberflächenzusammensetzung untersucht.

#### 5.1.2.1 Kontaktwinkelmessungen

An der Stahloberfläche wurde der Wasserkontaktwinkel vor und nach der Corona-Behandlung gemessen. An der unbehandelten Stahloberfläche wurde ein Kontaktwinkel von  $41^\circ$  gemessen und nach der Corona-Behandlung wurde eine totale Spreitung der Wassertropfen an der Oberfläche beobachtet (Abbildung 5-1).

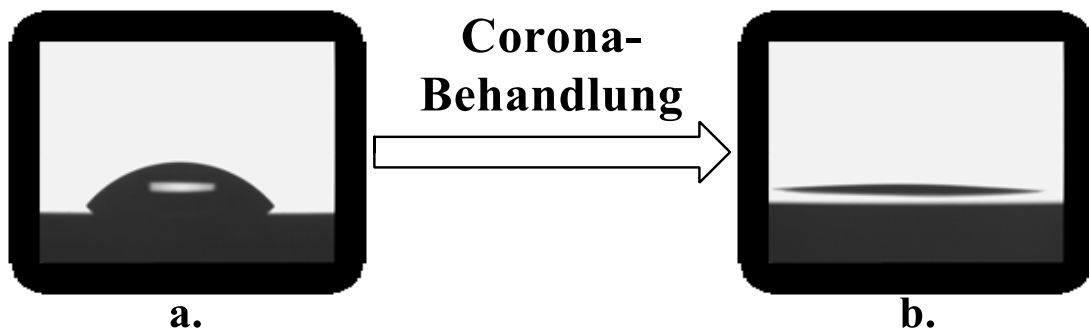


Abbildung 5-1 Wassertropfen an der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach der Corona-Behandlung

#### 5.1.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächentopographien der polierten Stahlproben wurden vor und nach der Corona-Behandlung mittels AFM ermittelt (Abbildung 5-2). Die Proben weisen vor und nach der Corona-Behandlung eine Rauigkeit ( $R_{\text{rms}}$ ) von  $2,0 \pm 0,5$  nm auf. Die Corona-Behandlung hat keinen Einfluss auf die Topographie der Stahlproben und es werden keine gravierenden Strukturveränderungen an der Stahloberfläche erkannt.

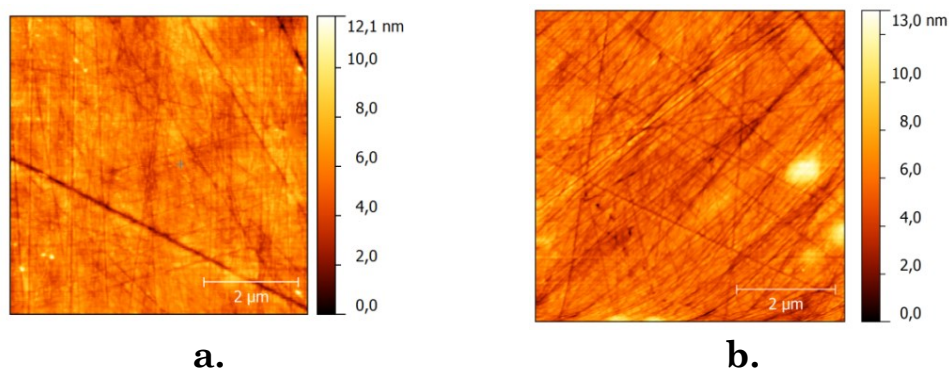


Abbildung 5-2 Topographie der Stahlproben (a.) vor und (b.) nach der Corona-Behandlung

### 5.1.2.3 XPS-Messungen

Die chemische Zusammensetzung der Stahlproben wurde vor und nach der Behandlung mit Corona-Entladung mit XPS charakterisiert. Die hochaufgelösten Kohlenstoff 1s (C 1s) Spektren der gemessenen Stahlproben wurden mit drei Komponenten gefittet (C–C-Bindungen bei 284,8 eV, C–O-Bindungen bei ~ 286,0 eV und C=O-Bindungen bei ~ 288,5 eV). Zusätzlich wurden auch mehrere Komponenten bei den Sauerstoff 1s (O 1s) Spektren detektiert und gefittet: Metalloxide bei 529,0–531,0 eV, Hydroxylgruppen bei 531,0–531,9 eV und H<sub>2</sub>O- und C=O- bei ~533 eV [145,146]. Die chemische Zusammensetzung der Stahlproben vor und nach der Corona-Behandlung ( $C_d = 277 \text{ W min/m}^2$ ) wird in der Tabelle 5-2 aufgelistet.

Tabelle 5-2 Chemische Zusammensetzung von Edelstahl vor und nach der Corona-Behandlung mit einer Corona-Dosis von  $C_d = 277 \text{ W min/m}^2$

Peak	Peak Position [eV]	Atomprozent [At.-%]	
		Stahl	Corona-aktivierter Stahl
C 1s	284-290	56,0	11,0
O 1s	529-533	36,0	62,0
Fe 2p	706-713	6,0	24,0
Cr 2p	574-580	2,0	3,0

Mit Hilfe der XPS Messungen wurden an der Stahloberfläche Metalloxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sowie auch physikalisch adsorbierte Kohlenwasserstoffverbindungen, CO und  $\text{CO}_2$  detektiert [143,144]. Die Stahloberfläche weist vor der Behandlung mit der Corona-Entladung einen Kohlenstoffgehalt über 50 At.-% auf. Anhand des hohen Kohlenstoffgehalts an der unbehandelten Stahlprobe wird die Notwendigkeit der Vorbehandlung der Stahlproben vor Organosilan-modifizierung bestätigt.

Mit zunehmender Corona-Dosis stieg der Sauerstoffgehalt an und gleichzeitig wurde der Kohlenstoffgehalt reduziert. Oberhalb einer Corona-Dosis von  $277 \text{ W min/m}^2$  stabilisiert sich sowohl der Sauerstoff- als auch der Kohlenstoffgehalt bei ca. 62 At.-% an Sauerstoff und etwa 12 At.-% an Kohlenstoff. Abbildung 5-3 stellt die Abhängigkeit des atomaren Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts von der Corona-Dosis an der Stahloberfläche graphisch dar. Durch die Corona-Behandlung wird die Konzentration an Sauerstoffgruppen erhöht („Aktivierung“) und die Menge an organischen Verunreinigungen effektiv reduziert [147–149].

Die Kohlenstoffverunreinigungen wurden durch die Corona-Behandlung weitgehend entfernt [150]. Zusätzlich wurde dabei die Sauerstoffkonzentration

## 5. Ergebnisse und Diskussion

auf der Stahloberfläche deutlich erhöht. Yamamoto et. al. [149] berichteten ebenfalls über die Reinigung und Aktivierung von Oberflächen mit der Corona-Behandlung.

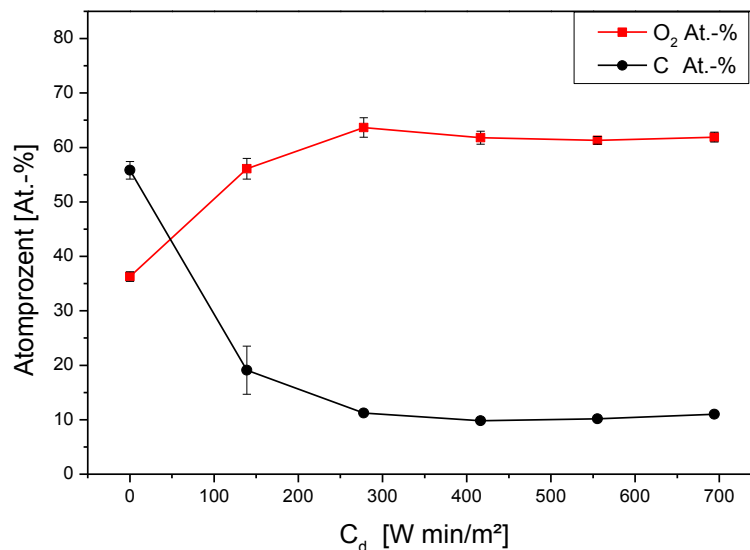


Abbildung 5-3 O 1s Spektrum a) vor der Corona-Behandlung und b) nach der Behandlung

Durch die Corona-Behandlung steigt die Konzentration der Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche, wodurch die Oberflächenspannung ebenfalls erhöht wird [147,151,152]. Dies wird auch durch die totale Spreitung des Wassertropfens nach der Corona-Behandlung bestätigt.

Die neuen Sauerstoffgruppen an der Stahloberfläche können sowohl die notwendigen Hydroxylgruppen für die Organosilanmodifizierung oder weitere passive Metalloxide sein. Für eine genauere Bestimmung der Sauerstoffgruppen an der Stahloberfläche wurden die O 1s Spektren genauer charakterisiert. Die O 1s Spektren der Stahlproben weisen nach der Corona-Behandlung zusätzlich zu den Metalloxiden neue Hydroxylgruppen auf [153,154]. In der Abbildung 5-4 werden die hochaufgelösten O 1s Spektren dargestellt. Die Vorbehandlung der Stahlproben mit der Corona-Entladung stellt sich aufgrund dieser Ergebnisse als eine geeignete Methode für die Aktivierung der Oberflächen dar.

Die hochaufgelösten O 1s Spektren von unbehandelten Stahloberflächen zeigen einen Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von 530,1 eV. Dieser Peak wurde den Metalloxiden ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) zugeordnet. Die typischen Bindungsenergien von Metalloxiden liegen zwischen 529,0-531,0 eV. Die unbehandelten Stahloberflächen weisen aufgrund der Oberflächenpassivierung einen hohen Gehalt an Metalloxiden auf. Zusätzlich wurden an der Stahlober-

## 5. Ergebnisse und Diskussion

fläche aus der Luft adsorbierte organische Sauerstoffgruppen bei einer Bindungsenergie von 532,9 eV und Wasser bei einer Bindungsenergie von 531,8 eV detektiert [145,146].

Nach der Corona-Behandlung wurden weiterhin eine passive Metalloxidschicht und organische Gruppen, die aus der Luft adsorbiert werden, mittels XPS detektiert. Bei den Corona behandelten Proben wurden zusätzlich bei ~531,5 eV Hydroxylgruppen detektiert, die an die Stahloberfläche gebunden sind [145,146].

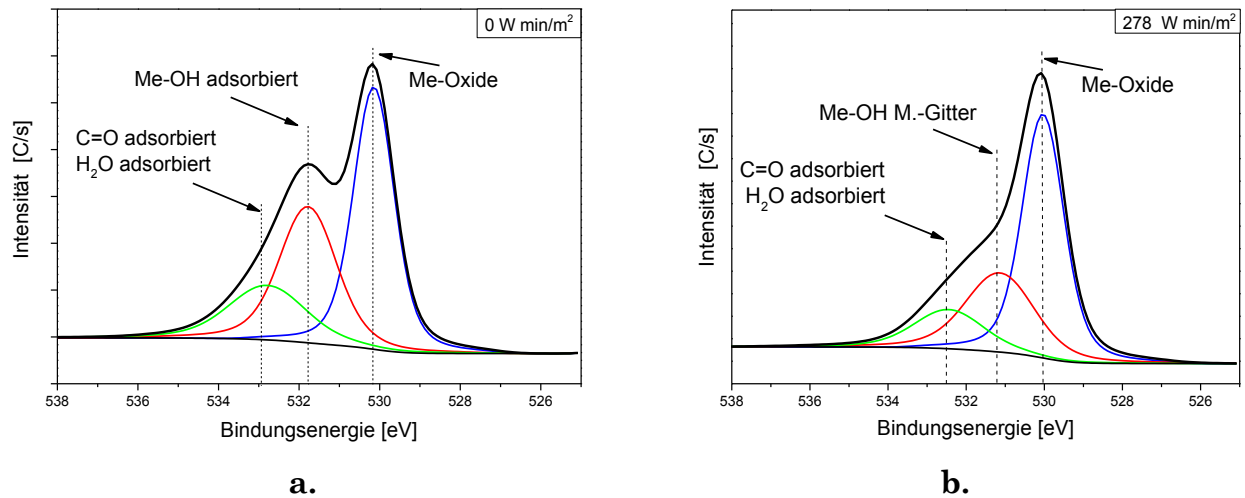


Abbildung 5-4 Hochaufgelöstes O 1s Spektrum von der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach der Corona-Behandlung ( $C_d=277 \text{ W min/m}^2$ )

### 5.1.3 Aktivierung der Stahloberfläche durch Säurebehandlung

Die Oberflächen der polierten Stahlproben wurden vor und nach der  $\text{HNO}_3$ -Aktivierung mittels Kontaktwinkelmessungen, AFM und mit XPS untersucht.

#### 5.1.3.1 Kontaktwinkelmessungen

Auf der Stahloberfläche wird nach der  $\text{HNO}_3$ -Behandlung eine totale Spreitung von Wassertropfen beobachtet, wie nach der Corona-Behandlung (Kapitel 5.1.1). Die Salpetersäurebehandlung der Stahloberfläche führt zum Anstieg der Sauerstoffgruppen an der Oberfläche und somit auch zum Anstieg der Oberflächenenergie der Stahlproben. Dies führt zur totalen Spreitung der Wassertropfen an der Oberfläche.

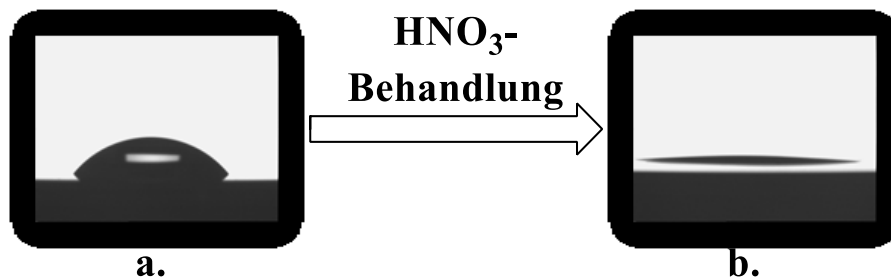


Abbildung 5-5 Wassertropfen an der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach der Säurebehandlung

Im Allgemeinen hängt die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen in einer Säurelösung von der Säurekonzentration ab und mit zunehmender Säurekonzentration steigt die Korrosionsgeschwindigkeit an. Jedoch nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen in einer  $\text{HNO}_3$  Lösung mit steigender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ab. Eisen bleibt in konzentrierter  $\text{HNO}_3$  Lösung metallisch blank und ist praktisch korrosionsfest. Dies ermöglicht sogar anodische Sauerstoffabscheidung an passiviertem Eisen. Erst in verdünnten  $\text{HNO}_3$  Lösungen wird die Stahloberfläche angegriffen und Eisen wird nach dem üblichen Säurekorrosionsmechanismus in die Lösung abgegeben [155,156]. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird zusätzlich durch den Chromgehalt beeinflusst [156].

### 5.1.3.2 Rasterkraftmikroskop

Die Oberflächentopographie der gereinigten und polierten Stahlprobe vor und nach der Säurebehandlung wurde mittels AFM ermittelt und in der Abbildung 5-6 dargestellt. Bei der unbehandelten, polierten Stahloberfläche sind vor und nach der Säurebehandlung die Polierfurchen deutlich zu erkennen. Durch den Poliervorgang wird an der gereinigten Stahloberfläche eine Rauigkeit ( $R_{\text{rms}}$ ) von  $1,7 \pm 0,5$  nm erhalten. Dieselbe Stahlprobe weist nach 40-minütiger  $\text{HNO}_3$ -Behandlung eine Rauigkeit ( $R_{\text{rms}}$ ) von  $2,0 \pm 0,4$  nm auf. Die  $\text{HNO}_3$ -Behandlung führt zu keinen gravierenden Rauigkeitsveränderungen an der Stahloberfläche. Aufgrund der sehr glatten Oberfläche und mit einem Chromgehalt über 12 At.-% sind die polierten Stahlproben korrosionsbeständig [156,157]. Daher wird die totale Spreitung der Wassertropfen nicht durch die Oberflächenmorphologie der säurebehandelten Stahloberfläche verursacht, sondern durch die anodische Sauerstoffabscheidung aus  $\text{HNO}_3$  am passiven Eisen [155].

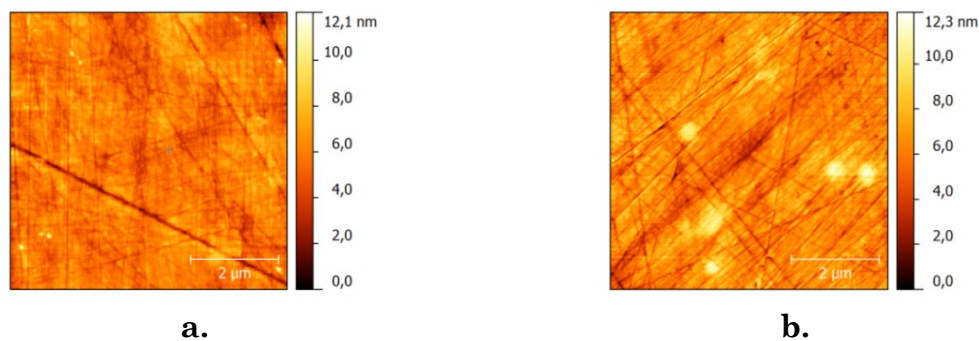


Abbildung 5-6 Oberflächentopographie der gereinigten und polierten Stahlprobe vor (a.) und nach (b.) der  $\text{HNO}_3$ -Behandlung

### 5.1.3.3 XPS-Messungen

Die  $\text{HNO}_3$ -Behandlung führt zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung an der Stahloberfläche. Um den Einfluss der Behandlungsdauer der  $\text{HNO}_3$ -Behandlung auf die Stahloberfläche zu untersuchen, wurden Stahlproben nach unterschiedlicher Behandlungszeit hinsichtlich ihrer Oberflächenzusammensetzung mittels XPS charakterisiert. Die Behandlungszeit wurde dabei von 20 Minuten bis 240 Minuten variiert. Die hochaufgelösten C 1s und O 1s Spektren wurden, wie im Kapitel 5.1.2.3 dargestellt, gefittet. In der Abbildung 5-7 ist der atomare Sauerstoffanteil an der Stahloberfläche je nach Behandlungsdauer in der Salpetersäure graphisch dargestellt.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

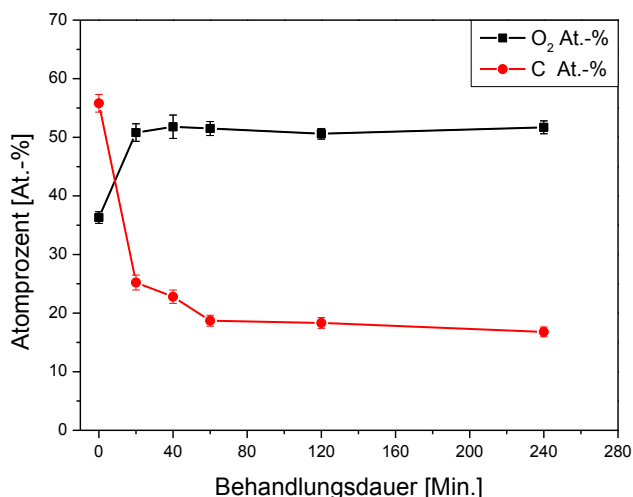


Abbildung 5-7 Sauerstoffanteil an der Stahloberfläche in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer in der Salpetersäure

Mit zunehmender Behandlungsdauer wurde ein Anstieg des Sauerstoffgehalts an der Stahloberfläche detektiert. Die HNO<sub>3</sub>-Behandlung führte zusätzlich zur signifikanten Abnahme der Kohlenstoffverunreinigungen.

Der Sauerstoffgehalt stieg nach 20 Minuten Behandlung der Oberfläche mit Salpetersäure-Lösung über 50 At%, und nach 40 Minuten wurde ein Sauerstoffgehalt von 52 At% ermittelt. Nach 40 Minuten Behandlungszeit erreichte der Sauerstoffgehalt auf der Stahlprobe ein Plateau von 52 At.-%. Deshalb wurde für die Aktivierung der Stahlprobe in der Salpetersäure 40 Minuten Behandlungszeit festgelegt. Die chemische Zusammensetzung der Stahloberfläche wird vor und nach der HNO<sub>3</sub>-Behandlung (60 Minuten) in Tabelle 5-3 angegeben. Die anodische Abscheidung von Sauerstoff in HNO<sub>3</sub>-Lösungen ist für den Anstieg des Sauerstoffgehaltes verantwortlich [156].

Tabelle 5-3 Chemische Zusammensetzung der Stahloberfläche vor und nach der HNO<sub>3</sub>-Behandlung (60 Minuten); XPS-Daten

Peak	Peak Position [eV]	Atomprozent [At.-%]	
		Stahl	HNO <sub>3</sub> -aktivierter Stahl
C 1s	284-290	56,0	18,7
O 1s	529-533	36,0	51,5
N 1s	396-410	0	1,9
Fe	706-713	6,0	13,7
Cr	574-580	2,0	14,2

An der Oberfläche wurden nach der HNO<sub>3</sub>-Behandlung außerdem noch Stickstoffverbindungen (N 1s Peak) bei einer Bindungsenergie von 397,5 und 407,1 eV detektiert. Der N 1s Peak bei 397,5 wird der Cr<sub>2</sub>N-Bindung, und der

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Peak bei 407,1 eV Nitratverbindungen ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) zugeschrieben, die sich während der  $\text{HNO}_3$ -Behandlung bilden [158–160].

Die neuen Sauerstoffgruppen an der Stahloberfläche können sowohl die notwendigen Hydroxylgruppen für die weitere Organosilanmodifizierung oder weitere passive Metalloxide sein. Für eine genauere Bestimmung der Sauerstoffgruppen an der Stahloberfläche wurde das hochaufgelöste O 1s Spektrum charakterisiert. Die hochaufgelösten O 1s Spektren der Stahlproben vor und nach der Säurebehandlung sind in der Abbildung 5-8 dargestellt.

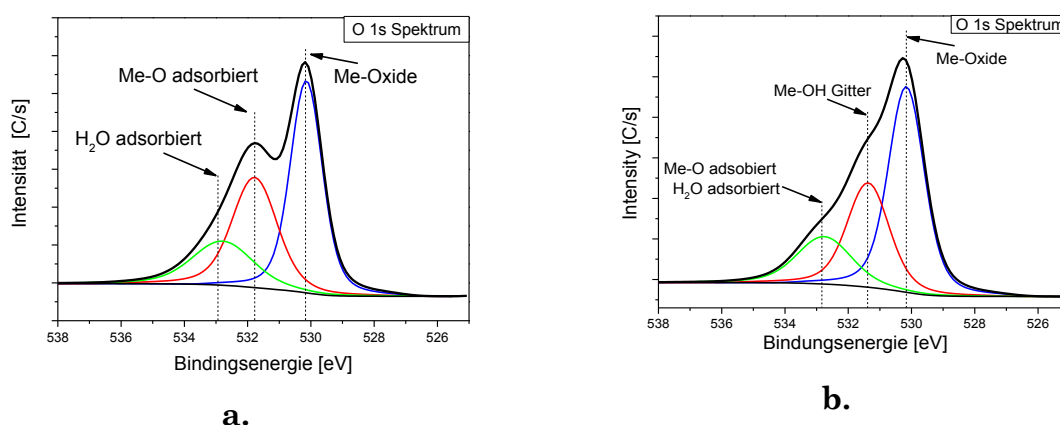


Abbildung 5-8 Hochaufgelöste O 1s Spektren der Stahloberfläche: (a.) vor und (b.) nach der Säurebehandlung

Die unbehandelten Stahloberflächen weisen einen hohen Gehalt an Metalloxiden auf. Dies ist auf die Passivierung der Stahloberfläche zurückzuführen. Zusätzlich wurden an der Oberfläche aus der Luft adsorbierte organische Sauerstoffgruppen und Wasser detektiert. Nach der  $\text{HNO}_3$ -Behandlung wurden weiterhin eine passive Metalloxidschicht und organische Gruppen, die aus der Luft adsorbiert werden, mittels XPS detektiert. Bei den  $\text{HNO}_3$  behandelten Proben werden zusätzlich bei  $\sim 531,5$  eV Hydroxylgruppen detektiert, die an die Stahloberfläche gebunden sind [145]. Die im O1s Peak detektierten funktionellen Gruppen und deren Peak Positionen sind in der Tabelle 5-4 aufgelistet.

Tabelle 5-4: Detektierte funktionelle Gruppen im hochaufgelösten O 1s Spektrum [145,146]

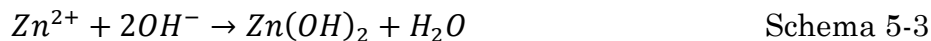
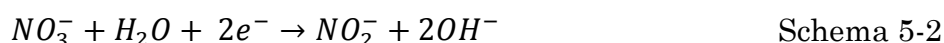
<b>Funktionelle Gruppe</b>	<b>Peak Position [eV]</b>
Metalloxide	529,0-531,0
Metall-Hydroxyl-Gruppen	531,0-531,5
Organische C=O Bindungen	$\sim 533,0$

Durch die  $\text{HNO}_3$ -Behandlung der Stahlproben werden Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche erzeugt, die für die Modifizierung der Oberfläche mit Organosilanen notwendig sind [145,161].

### 5.1.4 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid auf der Stahloberfläche

Die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid auf der Stahloberfläche erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Stefan Waschke an der Universität Paderborn.

Die elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid aus einer wässrigen Zinknitrat- und Natriumnitratlösung wurde zuerst von Izaki et. al [162,163] veröffentlicht. Das Prinzip der elektrochemischen Abscheidung beruht dabei auf der lokalen pH-Werterhöhung an der negativ polarisierten Arbeitselektrode (Kathode). Gemäß Schema 5-1 liegt das Zinknitrat in der Lösung dissoziiert vor. Das Nitrat wird nun an der Kathode durch Aufnahme von zwei Elektronen an der Kathode zum Nitrit reduziert, wobei Hydroxidionen an der Elektrode entstehen (Schema 5-2). Im nächsten Schritt (Schema 5-3) reagieren die Hydroxidionen mit Zinkionen zum Zinkhydroxid, welches direkt zum Zinkoxid umgewandelt wird (Schema 5-4) [164].



Die Morphologie des elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxids wird durch die Variation des Abscheidepotenzials, der Temperatur und der Substratoberfläche beeinflusst [165–167]. Für eine erfolgreiche Abscheidung eines homogenen Zinkoxidfilms auf der Stahloberfläche wurden die in der Tabelle 5-5 angegebenen Parameter verwendet.

Tabelle 5-5 Parametern für einer homogenen Abscheidung von ZnO auf der Stahloberfläche

Temperatur [°C]	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Konz. [mol/L]	NaNO <sub>3</sub> Konz. [mol/L]	Kath. Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]
60–90	0,001–0,005	0,1	0,1–1,0

In Abbildung 5-9 werden die resultierenden Potenzialverläufe über die Zeit bei 80 °C und einer Konzentration von 100 mmol/L Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 0,1 mol/L NaNO<sub>3</sub> für zwei verschiedene kathodische Stromdichten dargestellt. Aufgrund der Potenzialverläufe wurde es deutlich, dass die kathodische Abscheidung von Zinkoxid ein diffusionskontrollierter Prozess ist [165].

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Bei einer höheren kathodischen Stromdichte stellt sich ein niedrigeres Gleichgewichtspotenzial ein als bei der niedrigeren kathodischen Stromdichte, da hier das Potenzial durch die an der Elektrode vorherrschende Konzentration der Nitrationen bestimmt wird [165,168]. Bei beiden dargestellten Abscheidungen ist eine Ladungsmenge von  $180 \text{ mC/cm}^2$  umgesetzt worden.

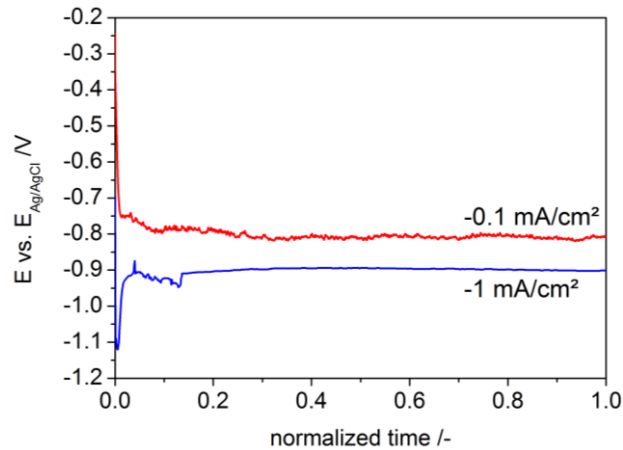


Abbildung 5-9 Potenzialverläufe für zwei verschiedene kathodische Stromdichten bei der Zinkoxidabscheidung.

Die erhaltenen ZnO Kristallstrukturen der dargestellten Potenzialverläufe (Abbildung 5-9) und zusätzlich bei einer Abscheidung mit  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die erhaltenen REM-Bilder sind in der Abbildung 5-10 dargestellt. Um den Konzentrationseinfluss des Präkursors zu untersuchen, wurde bei weiteren Versuchen die  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  Konzentration erhöht. Dabei wurden wieder drei unterschiedliche Stromstärken für die ZnO Abscheidung auf der Stahloberfläche verwendet. Die umgesetzte absolute Ladung der gezeigten REM-Aufnahmen war in jedem der gezeigten Fälle  $180 \text{ mC/cm}^2$ .

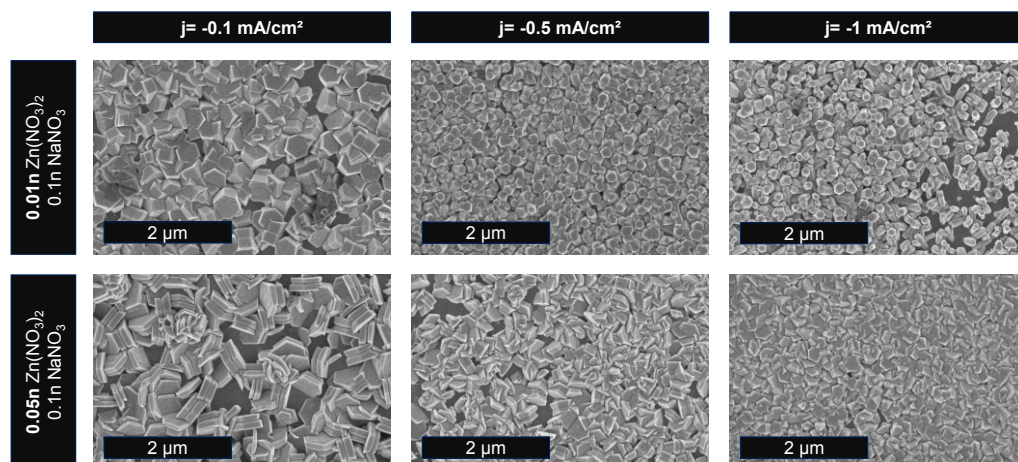


Abbildung 5-10 REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Zinkoxid-Beschichtungen für verschiedene Abscheidungsparameter.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Bei niedrigeren kathodischen Stromdichten wurden stäbchenförmige ZnO-Kristalle erhalten und mit steigender Stromdichte nahm die Größe der Stäbchen ab. Die Größe der ZnO-Kristalle ist von der kathodischen Stromdichte abhängig, wobei mit steigender Stromdichte die Kristalle kleiner werden [169]. Durch Erhöhen der  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  Konzentration wurden auch größere Kristalle erhalten. Für eine Ladungsmenge von  $180\text{mC}/\text{cm}^2$  bis ca.  $200\text{mC}/\text{cm}^2$  wurden homogene Beschichtungen erhalten, jedoch führte ein Erhöhen der Ladungsmenge bei der Abscheidung innerhalb des betrachteten Konzentrationsfensters zu inhomogenen ZnO Filmen auf der Stahloberfläche.

Für die Herstellung von homogenen ZnO Beschichtungen mit hoher Schichtdicke auf der Stahloberfläche wurden gezielte Strompulse angelegt. Diese ermöglichen es ZnO Beschichtungen auf der Stahloberfläche elektrochemisch bei Abscheidungstemperaturen unter  $80\text{ }^\circ\text{C}$  herzustellen [170–172]. Die Morphologie der hergestellten ZnO Beschichtung mit 900 Zyklen bei einer Stromdichte von  $-1\text{ mA}/\text{cm}^2$  sowie einer Pulsdauer von einer Sekunde und einer Zyklusdauer von fünf Sekunden wurde mittels REM untersucht (Abbildung 5-11).

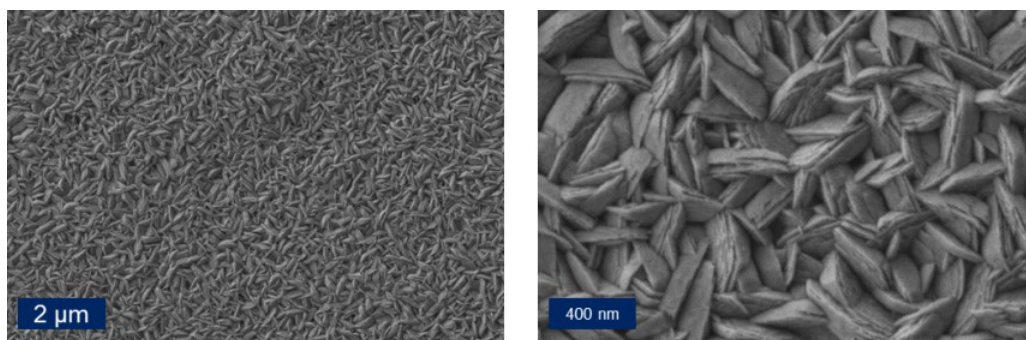


Abbildung 5-11 REM-Aufnahmen in zwei Vergrößerungen der resultierenden Morphologie des Zinkoxids bei einer gepulsten Abscheidung.

Die gepulste Abscheidungsmethode ermöglicht es auch bei einer niedrigeren Temperatur des Elektrolyten ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) und bei einer größeren Ladungsmenge als  $200\text{mC}/\text{cm}^2$  homogene ZnO Beschichtungen herzustellen. Für die ZnO Beschichtungen in der Abbildung 5-11 wurden eine Ladungsmenge von  $900\text{mC}/\text{cm}^2$  während der elektrochemischen Abscheidung verwendet. Die sich bei der gepulsten Abscheidungsmethode erhaltenen ZnO-Kristalle sind ineinander verwachsen und ergeben somit dichte und kompakte Schichten für die weitere Modifizierung mit perfluorierten Organosilanen.

### 5.1.5 Einfluss der Aktivierung auf die Abscheidung von Organosilanen

Für die Oberflächenmodifizierung mit Organosilanen sind Hydroxylgruppen an der Substratoberfläche notwendig. Die Organosilane können mit den Hydroxylgruppen eine Reaktion eingehen woraus sich kovalente Bindungen zwischen Organosilanmolekülen und Substratoberfläche ergeben [145]. Die Stahloberfläche enthält Metalloxide wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie Hydroxylgruppen, die für Reaktionen mit Organosilanen notwendig sind. Trotzdem ist die Anzahl der Hydroxylgruppen für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung an der Stahloberfläche nicht ausreichend und in vielen wissenschaftlichen Arbeiten wird eine Vorbehandlung der Stahloberfläche empfohlen [50,52,53].

Die Stahlproben wurden vor und nach der  $\text{HNO}_3$ - bzw. Corona-Behandlung nasschemisch mit Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOS) modifiziert. Nach der Modifizierung wurden die Proben mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) charakterisiert, um die Auswirkungen der Aktivierung der Oberfläche zu untersuchen. Die Stahlproben werden nach der Modifizierung im Ultraschallbad mit Dichlormethan gereinigt. In Abbildung 5-12 ist das IRRAS-Absorptionsspektrum der Organosilanbeschichtung auf der Stahlprobe dargestellt.

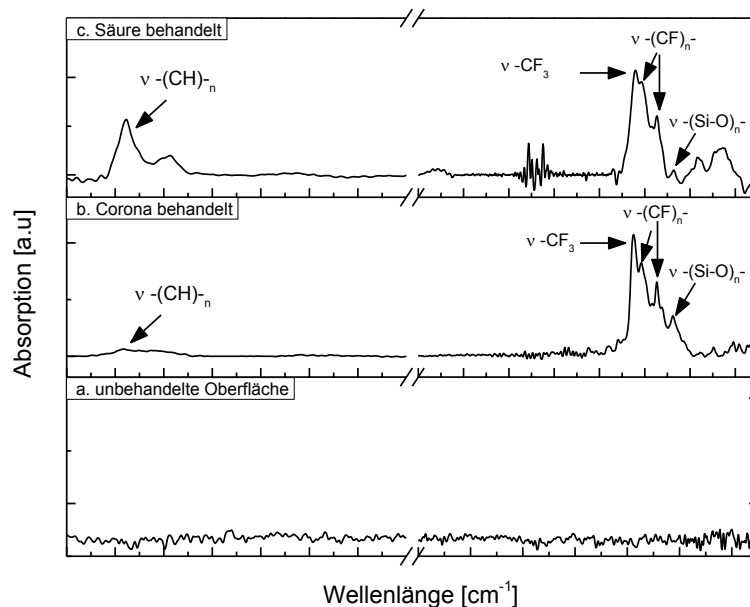


Abbildung 5-12 IR-Absorptionsspektrum der Organosilanbeschichtung auf Säure und Corona behandeltem Stahl und sowohl auch unbehandelte Stahloberfläche.

Bei den unbehandelten Stahlproben (Abbildung 5-12 a.) wurden die charakteristischen Moleküleinheiten nicht detektiert. Dies ist ein Indiz dafür, dass die PFOS Moleküle nicht kovalent an der Stahloberfläche gebunden waren und während der Reinigung im Ultraschallbad von der Stahloberfläche leicht abgespült wurden. Dies kann durch die zu geringe Anzahl der Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche, die eine kovalente Bindung mit Organosilanen eingehen können, oder durch die physisorbierten Verunreinigungen an der Oberfläche hervorgerufen werden.

Die charakteristischen Moleküleinheiten der PFOS-Moleküle, darunter die  $-\text{CF}_2-$  ( $1400-1100\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Si-O-Si}$  ( $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ ) und  $-\text{CF}_3$  ( $1420-1200\text{ cm}^{-1}$ ) Gruppen, wurden sowohl auf der mit Säure als auch auf der mit Corona aktivierten Stahloberfläche eindeutig detektiert [173–175]. Durch die Vorbehandlung der Stahlproben wird die Anzahl der Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche erhöht. Zusätzlich werden auch die Verunreinigungen an der Oberfläche entfernt, was zu einer erfolgreichen Modifizierung der Stahlproben mit PFOS Molekülen führt.

## 5.2 Oberflächenmodifizierung mit kommerziellen Organosilanen

Die herkömmlichen monopodalen Organosilane wurden aus Ethanol/Wasser oder Toluol Lösung auf die aktivierte Stahloberfläche appliziert. Die Einflüsse der monopodalen Organosilane auf die Oberflächenspannung, Oberflächenmorphologie, Adhäsionseigenschaften und chemische Zusammensetzung der Oberfläche von modifizierten Stählen wurden untersucht. Zusätzlich dazu wurde auch die thermische Stabilität der Schichten in Abhängigkeit von den Schichtdicken charakterisiert. Des Weiteren wurden Organosilicaproben aus den herkömmlichen Organosilanen hergestellt und mittels TGA untersucht.

### 5.2.1 Applikation von monopodalen auf Stahloberfläche

Die für die Modifizierung von Stahloberflächen verwendeten monopodalen Organosilane sind in der Abbildung 5-13 schematisch dargestellt. Diese Organosilane wurden nasschemisch (Ethanol/Wasser Gemisch) auf Corona- oder HNO<sub>3</sub>-aktivierte Oberflächen appliziert.

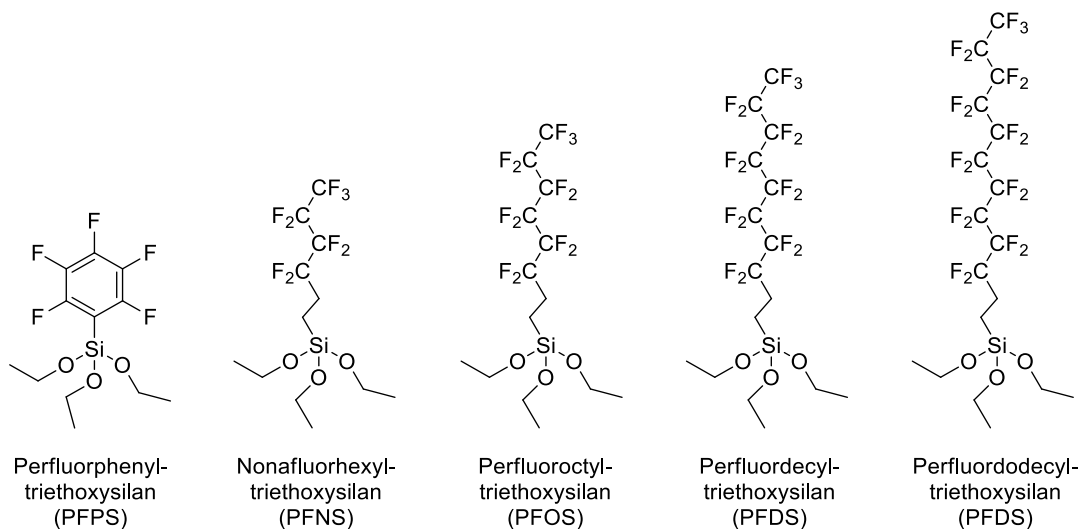


Abbildung 5-13 Für die Modifizierung von Stahloberflächen verwendete monopodale Organosilane



## 5. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 5-6 werden die erfolgreich (✓) bzw. nicht erfolgreich (✗) applizierten Organosilane aufgelistet.

Tabelle 5-6 Aus Ethanol/Wasser Gemisch applizierbare und nicht applizierbare Organosilane

Aktivierung	PFPS	PFNS	PFOS	PFDS	PFDDS
Corona akt. Oberfläche	✓	✓	✓	✓	✗
HNO <sub>3</sub> akt. Oberfläche	✓	✓	✓	✓	✗

Die Applikation von PFDDS aus Ethanol/Wasser Gemisch war nicht möglich, da es nicht in Ethanol/Wasser Gemisch löslich ist. Mit steigender Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Polarität der Organosilanmoleküle ab, und somit auch deren Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. Deshalb wurden die PFDDS Moleküle in einem unpolaren Lösungsmittel (Toluol) auf aktivierte Stahloberflächen appliziert.

### 5.2.2 Oberflächenspannung der Organosilanbeschichtungen

Die Oberflächenspannung der (reinen) Stahlproben und der Organosilanbeschichtungen auf den Stahloberflächen wurde mit Kontaktwinkelmessungen ermittelt. Die für die Kontaktwinkelmessungen verwendeten Prüfflüssigkeiten sind in der Tabelle 5-7 aufgelistet.

Tabelle 5-7 Die verwendeten Prüfflüssigkeiten und deren Oberflächenspannungen [115]

Flüssigkeit	Oberflächen- spannung [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]
Wasser	72,8	51,0	21,8
Diiodmethan	50,8	0	50,8
Ethylenglykol	47,7	16,8	30,9

Die Oberflächenspannung der Proben wurde aus den gemessenen Kontaktwinkeln (Wasser, Diiodmethan, Ethylenglykol) nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) berechnet [117–119]. Als Beispiel sind die ermittelten Kontaktwinkel (polierte Stahloberfläche) in der Auftragung nach OWRK in Abbildung 5-14 dargestellt. Die berechneten Oberflächenspannungen der Stahlproben vor und nach der Modifizierung mit Organosilanen sind in der Tabelle 5-8 wiedergegeben.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

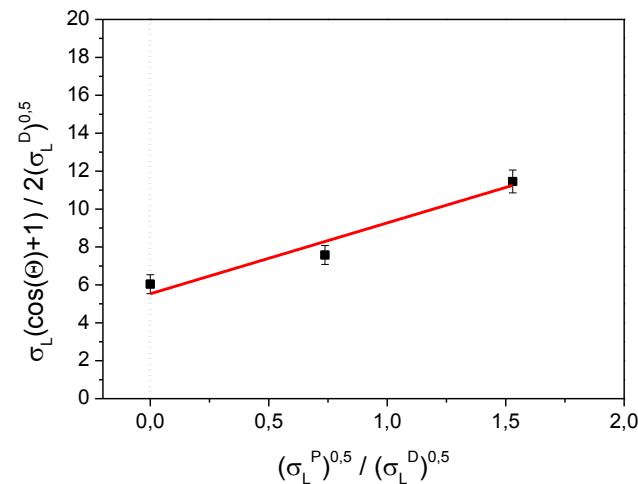


Abbildung 5-14 Auftragung der Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeiten auf der polierten Stahloberfläche nach der OWRK Methode

Tabelle 5-8 Oberflächenspannung der Stahlproben nach der Modifizierung mit

Probe	$\gamma$ [mN/m]	$\gamma_p$ [mN/m]	$\gamma_d$ [mN/m]
Stahl	$42,2 \pm 2,0$	$13,1 \pm 2,0$	$29,1 \pm 1,0$
PFPS	$20,0 \pm 2,0$	$3,9 \pm 1,0$	$16,5 \pm 0,5$
PFNS	$14,0 \pm 2,0$	$1,5 \pm 0,06$	$12,5 \pm 1,0$
PFOS	$13,0 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,02$	$12,0 \pm 1,0$
PFDS	$12,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,05$	$11,0 \pm 0,5$
PFDDS	$11,5 \pm 1,0$	$0,5 \pm 0,05$	$11,0 \pm 0,5$

Die Oberflächenspannungen der Stahlproben nehmen durch die Organosilanmodifizierung signifikant ab. Während der Kontaktwinkelmessungen wurde bei den Organosilan modifizierten Oberflächen ein Wasserkontaktwinkel größer als  $100^\circ$  ermittelt, was auf eine hydrophobe Oberfläche hindeutet (Abbildung 5-15). Dies wird auch durch die berechneten polaren Anteile der Oberflächenspannung ( $\gamma_p$ ) der Organosilanschichten bestätigt (Tabelle 5-8). Für die erhöhte Hydrophobie der modifizierten Stahloberflächen sind die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der Organosilane verantwortlich [37,38,81,176,177]. Dies deutet darauf hin, dass die Organosilanmoleküle dicht gepackt an der Stahloberfläche vorliegen (als geschlossener Film) und die perfluorierten Kohlenstoffe sich zur Oberfläche orientierten, wodurch hauptsächlich die  $-CF_3$  -Gruppen exponiert auf der Oberfläche vorliegen. Die Oberflächenspannung der Organosilanschichten nimmt mit zunehmender Länge der perfluorierten Kohlenstoffketten ab. Daraus wird geschlossen, dass die Orientierung der perfluorierten Kohlenstoffketten zur Oberfläche von der Kettenlänge abhängig ist [176–179].

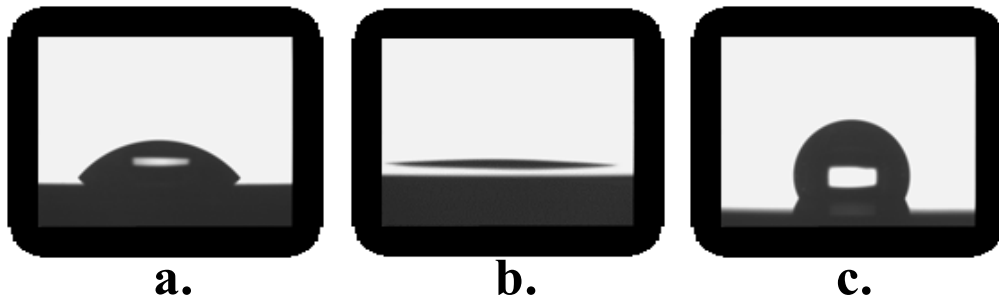


Abbildung 5-15 Kontaktwinkel von Wassertropfen auf der Stahloberfläche (a.) vor- und (b.) nach der Corona-behandlung und (c.) nach der Modifizierung mit PFOS

### 5.2.3 Oberflächentopographie der Organosilanschicht

Die AFM-Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Markus Kratzer vom Institut für Physik der Montanuniversität Leoben.

Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde verwendet, um die Oberflächentopographie des Stahls vor und nach der Aktivierung und auch nach der Modifizierung mit monopodalen Organosilanen zu charakterisieren. Für die Charakterisierung der Rauigkeitswerte wurden drei unabhängige  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM Messungen pro Probe durchgeführt. Die Topographieaufnahmen der (a.)  $\text{HNO}_3$  behandelten, (b) PFPS- und (c.) PFOS- modifizierten Proben sind exemplarisch in der Abbildung 5-16 dargestellt.

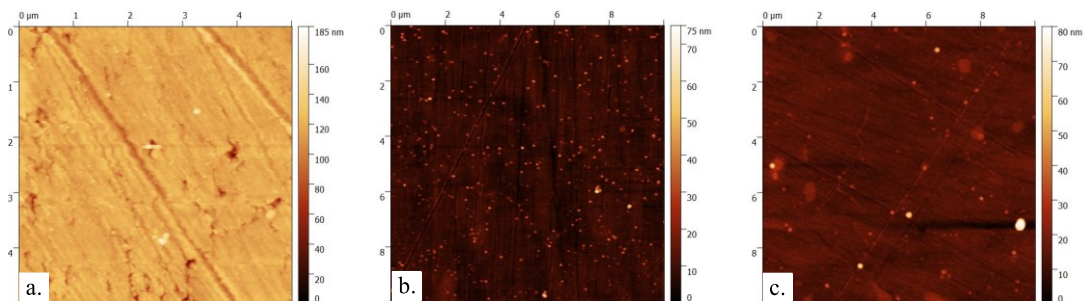


Abbildung 5-16 AFM-Aufnahmen der Stahloberfläche nach der  $\text{HNO}_3$  Aktivierung (a.) und nach der Abscheidung von PFPS (b.) und PFOS (c.)

Auf Basis der eindimensionalen Höhenkorrelationsfunktion - abgeleitet aus den AFM-Topographiebildern - wurde eine umfassende Oberflächenrauigkeitsanalyse durchgeführt [180,181]. Die Berechnung der Rauheitsparameter (root mean square (rms) Rauigkeit ( $R_{\text{rms}}$ )), der lateralen Korrelationslänge ( $\xi$ ) und des Hurst-Parameters ( $\alpha$ ) erfolgte mit Hilfe einer nichtlinearen Korrelationsfunktion (Gleichung 5-1). Hierbei steht der  $\alpha$ -Parameter für die „Zackigkeit“ der Oberfläche. Ein  $\alpha$ -Wert von  $\sim 0,5$  deutet auf eine zackige und kantige Oberfläche hin, und ein  $\alpha$ -Wert von nahe 1,0 beschreibt eine abgerundete

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Oberfläche. Die entsprechenden Werte ( $R_{\text{rms}}$ ,  $\xi$ , und  $\alpha$ ) sind in Tabelle 5-9 aufgelistet.

$$C(x) = \sigma^2 e^{-\left(\frac{x}{\xi}\right)^{2\alpha}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Die Rauigkeitsmessungen ergaben für die  $\text{HNO}_3$  behandelte Stahloberfläche einen Rauigkeitswert ( $R_{\text{rms}}$ ) von etwa  $7,7 (\pm 2,5)$  nm. In Abbildung 5-16 (a.) wird deutlich, dass die Oberflächenmorphologie der  $\text{HNO}_3$  behandelten Stahloberfläche homogen und glatt war. An den Oberflächen sind die Polierfurchen deutlich zu erkennen.

Tabelle 5-9 Ergebnisse der Rauheitsanalyse der Stahloberfläche nach der  $\text{HNO}_3$  Aktivierung und nach der Abscheidung von PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS-, und PFDDS- Schichten.

Probe	$\sigma$ [nm]	$\xi$ [nm]	$\alpha$
Stahl	$7,7 \pm 2,5$	$234 \pm 58$	$0,50 \pm 0,10$
PFPS	$14,6 \pm 1,4$	$238 \pm 24$	$0,65 \pm 0,15$
PNFS	$9,4 \pm 1,5$	$248 \pm 37$	$0,65 \pm 0,10$
PFOS	$7,8 \pm 1,7$	$232 \pm 64$	$0,65 \pm 0,05$
PFDS	$7,4 \pm 1,9$	$241 \pm 32$	$0,65 \pm 0,10$
PFDDS	$6,6 \pm 2,2$	$267 \pm 52$	$0,65 \pm 0,15$

An den Organosilan modifizierten Oberflächen wurde anhand der AFM-Messungen keine signifikante Veränderung der Oberflächenrauigkeitsparameter und der lateralen Korrelationslängen ( $\xi$ ) ermittelt. Die Schichtdicken der Organosilanbeschichtungen, die mittels Ellipsometrie ermittelt wurden, sind alle unter 5 nm. Die Organosilanschichten spiegeln die Topographie der Stahloberfläche wider und haben aufgrund der geringen Schichtdicken keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenrauigkeitsparameter und lateralen Korrelationslängen ( $\xi$ ). Die AFM-Aufnahmen bestätigen die geringen Schichtdicken der monopodalen Organosilane auf der Stahloberfläche und deuten auf eine dicht gepackte Organosilanschicht hin[182].

Im Gegensatz dazu wurde nach der Oberflächenmodifizierung mit den monopodalen Organosilanen ein Anstieg des  $\alpha$ -Parameters ermittelt. Die  $\text{HNO}_3$  behandelte Stahloberfläche weist einen  $\alpha$ -Parameter von  $\sim 0,5$  auf, was auf eine zackige und kantige Oberfläche hinweist. Ein Anstieg des  $\alpha$ -Parameters deutet auf eine Abrundung der Oberfläche hin, die durch die Modifizierung von Organosilanen verursacht wird [181,183].

### 5.2.4 Spektroskopische Charakterisierung der Organosilanschicht

Die perfluorierten monopodalen Organosilanschichten (PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS) auf der Stahloberfläche wurden mittels IRRAS-Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 5-17 werden die IR-Spektren (Wellenlänge von 1800-800  $\text{cm}^{-1}$ ) von PFPS und PFOS Schichten auf Stahl dargestellt. Die charakteristischen Siloxan (Si–O–Si) und perfluorierten Kohlenstoffeinheiten ( $-(\text{CF}_2)_n-$ ;  $-\text{CF}$ ;  $-\text{CF}_3$ ) der verwendeten Organosilane wurden eindeutig detektiert.

Die detektierten Spektren von PFNS-, PFDS- und PFDDS- Schichten weisen dieselben funktionellen Gruppen wie die von PFOS Schichten auf (Abbildung 5-17). Bei den PFPS Schichten werden zusätzlich zu den Si-O und C-F Bindungen, die Valenzschwingungen für die C=C- Bindungen (1645  $\text{cm}^{-1}$  und 1625–1440  $\text{cm}^{-1}$ ) des aromatischen Rings, detektiert [184]. Die mittels IRRAS-Spektroskopie detektierten funktionellen Gruppen für Organosilanschichten aus PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS sind in der Tabelle 5-10 aufgelistet.

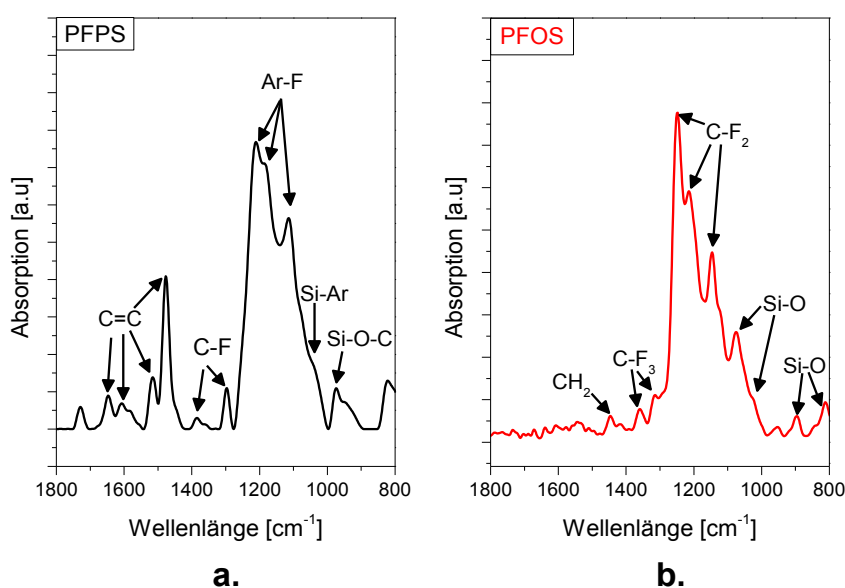


Abbildung 5-17 Repräsentative IRRAS-Spektren von PFPS (a) und PFOS-Schichten (b) auf der Stahloberfläche

Die IRRAS-Spektren belegen eindeutig die Anwesenheit von Siloxan und perfluorierten Kohlenstoff-Gruppen auf der Stahloberfläche nach der Modifizierung mit den verwendeten Organosilanen. Dies korreliert mit den erhöhten Wasserkontaktwinkeln auf der Stahloberfläche. Anhand der IRRAS-Messungen wird die erfolgreiche Abscheidung der monopodalen Organosilane bestätigt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5-10 Liste der funktionellen Gruppen, die zu den IRRAS-Absorptionsbanden der PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS- und PFDDS- Schichten auf Stahl zugeordnet wurden [66,173,173–175,177,184,185]

Wellenlänge [cm <sup>-1</sup> ]	Funktionelle Gruppe
1645	C=C aromatische Valenzschwingung
1625–1440	C=C aromatische Valenzschwingungen
1485–1445	–CH <sub>2</sub> – Deformationsbande
1420–1205	C–F Schwingung in –CF <sub>3</sub>
1350–1120	C–F Schwingung in –CF <sub>3</sub>
1400–1100	C–F Schwingung in –CF <sub>2</sub> –
1365–1325	C–F Schwingung in –CF <sub>2</sub> –CF <sub>3</sub>
1225–1090	C–F Schwingung in –CF <sub>2</sub> –CF <sub>3</sub>
1110–1000	Asymmetrische Si–O–C Schwingung
1135	C–F Schwingung in fluorierten Aromaten
1095	Si-Aromaten Schwingung
1090–1010	Si–O–Si Schwingung
990–945	Si–O–C Schwingung
955–830	Si–O Schwingung
810–600	Si–C Schwingung

### 5.2.5 Chemische Zusammensetzung der Organosilanschicht

Die chemische Zusammensetzung der Stahloberfläche wurde vor und nach der Modifizierung mit kommerziellen monopodalen Organosilanen mittels XPS charakterisiert. Die Elementaranalysen der XPS-Übersichtsspektren zeigten nach der Applikation der monopodalen Organosilane die Anwesenheit von beträchtlichen Mengen an Fluor an der Stahloberfläche. In Abbildung 5-18 wird das XPS-Übersichtsspektrum der Stahloberfläche vor und nach der Applikation von PFOS dargestellt. Auf den mit monopodalen Organosilanen modifizierten Stahloberflächen wurden die typischen Photoelektronensignale (Si 2p, C 1s, O 1s und F 1s) der Organosilanmoleküle detektiert. Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung ist ein weiterer Beleg für die erfolgreiche Modifizierung der aktivierten (Corona- oder HNO<sub>3</sub>-) Stahlproben mit den kommerziellen monopodalen Organosilanen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

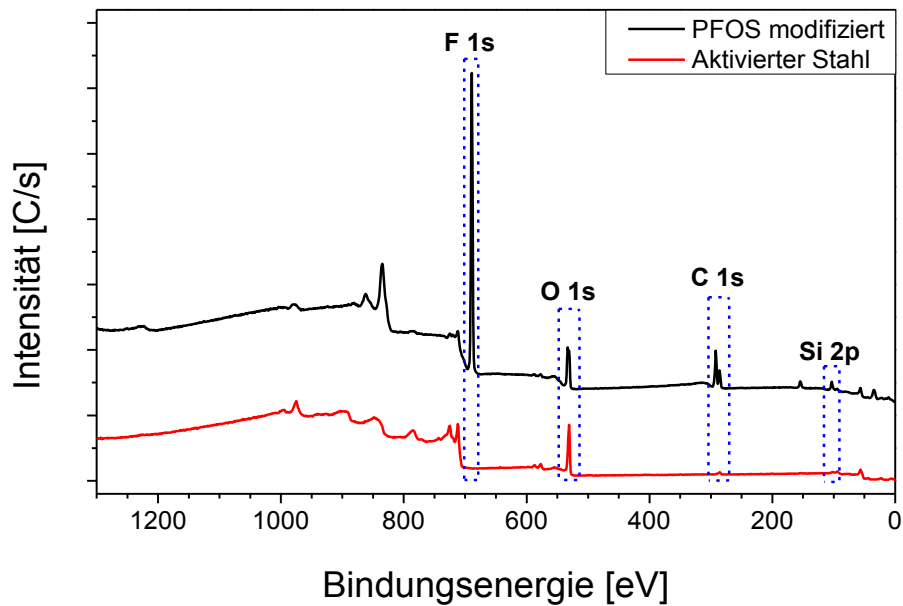


Abbildung 5-18 XPS-Übersichtsspektrum der mittels Corona-Entladung aktivierten Stahloberfläche vor- und nach- der Modifizierung mit PFOS

Die hochaufgelösten Signale der detektierten Elemente wurden herangezogen, um die Organosilanbindungen an der Stahloberfläche genauer zu charakterisieren. In der Abbildung 5-19 werden die hochaufgelösten C 1s und O 1s Spektren von PFOS Schichten auf Corona- und HNO<sub>3</sub> dargestellt. Die C 1s Spektren wurden entsprechend der spezifischen funktionellen Gruppen mit unterschiedlichen Peaks gefittet.

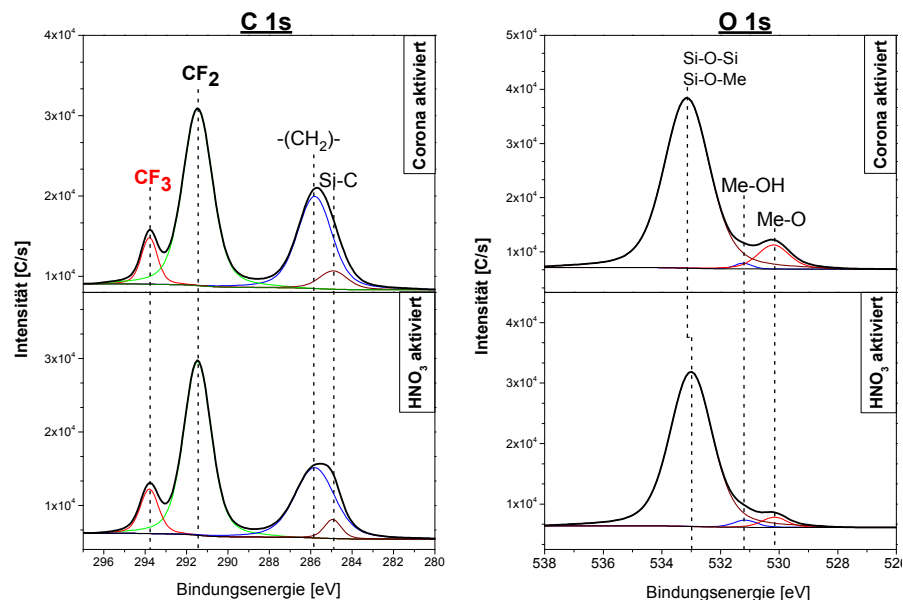


Abbildung 5-19 Hochaufgelöste C 1s Spektren von PFOS Schicht auf Corona- und HNO<sub>3</sub>-aktivierte Stahloberfläche

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die hochaufgelösten C 1s Spektren von PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS Schichten weisen einen Hauptpeak bei einer Bindungsenergie zwischen 291,0 – 292,0 eV auf, welcher der perfluorierten Kohlenstoffkette ( $-\text{CF}_2-$ ) der Organosilanmoleküle zugeordnet werden kann. Die typischen Bindungsenergien von ( $-\text{CF}_2-$ ) Gruppen liegen zwischen 291–292,4 eV. Zusätzlich zu der ( $-\text{CF}_2-$ ) Gruppe wurde auf den PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS Schichten bei einer Bindungsenergie von  $\sim 294,0 (\pm 0,5)$  eV eine weitere fluorhaltige Gruppe detektiert, die der Trifluormethyleinheit ( $-\text{CF}_3$ ) zugeordnet wurde. Die charakteristischen Bindungsenergien von  $-\text{CF}_3$  Gruppen liegen zwischen 292,6 und 294,6 eV. Zum anderen wurde ein weiterer Peak detektiert, welcher zwei charakteristische Einheiten der perfluorierten monopodalen Organosilane beinhaltet. Dieser Peak besteht aus den Kohlenwasserstoffketten ( $-\text{CH}_2-$ ), die zwischen 285,0 – 286,0 eV gefunden wurden, und Silizium-Kohlenstoff-Bindungen, die bei einer Bindungsenergie von 284,0 – 284,7 eV detektiert wurden [66,173,174,185,186]. Die zugeordneten chemischen Funktionalitäten des hochaufgelösten C 1s Spektrums von PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS sind in der Tabelle 5-11 angegeben.

Der Hauptpeak bei den hochaufgelösten C 1s Spektren von PFPS Schichten wurde der Perfluorphenylgruppe zugeordnet, die bei einer Bindungsenergie von  $\sim 298,0$  eV detektiert wurde. Zusätzlich zu der Perfluorphenylgruppe wurden zwei weitere Gruppen, wie ( $-\text{C}-\text{O}-$ ) bei 286,5 eV und Silizium-Kohlenstoff-Bindung bei 284,9 eV, detektiert.

Tabelle 5-11 Zugeordnete chemische Gruppen im hochaufgelösten C 1s Spektrum von PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS [177]

<b>Funktionelle Gruppe</b>	<b>Bindungsenergie [eV]</b>
$-\text{Si}-\text{C}$	284,0 – 284,9
$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ ; $-\text{C}-\text{O}$	286,0 – 286,8
$-\text{C}-\text{C}-$ , $-\text{C}-\text{H}$	284,0 – 286,0
$-\text{C}-\text{CF}$	287,9 – 288,1
$-\text{CF}_2-$	291,0–291,7
$-\text{CF}_3$	292,6-294,6

Das hochaufgelöste O 1s Spektrum der PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDS Lagen weist auf drei charakteristische funktionelle Gruppen hin. Die detektierten Peaks bei einer Bindungsenergie von  $\sim 532,9$  eV wurden der Siloxan- und Siloxan-Metal-Bindungen zugeordnet. Auf der Oberfläche wurden nach der Modifizierung mit Organosilanen weiterhin Metall-Hydroxylgruppen ( $\text{Me}-\text{OH}$ ) und Metalloxide ( $\text{Me}-\text{O}-$ ) bei einer Bindungsenergie zwischen 531,5 – 532,0 eV und 530 – 531 eV detektiert. Die Informationstiefe der XPS



## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Spektroskopie liegt bei wenigen Nanometern. Aufgrund der detektierten Metalloxide auf der Organosilan modifizierten Oberfläche kann davon ausgegangen werden, dass die Schichtdicke der applizierten Organosilane unter 10 nm beträgt [187,188].

Die Abscheidung von Organosilanen in wässrigen Lösungen verläuft über mehreren Stufen. Im Anfangsstadium erfolgt die sogenannte Inselbildung. Dabei reagieren die Organosilane in der wässrigen Lösung untereinander und bilden Oligomere. Im nächsten Schritt werden diese Oligomere auf der Stahloberfläche adsorbiert und reagieren mit den Hydroxylgruppen der Stahloberfläche und mit den benachbarten Organosilanoligomeren [189]. Dies führt auch zu einer ungleichmäßigen Abscheidung von Silanen. Zwischen den Oligomeren können sowohl auch Lücken entstehen und die Stahloberfläche wäre nicht vollständig mit Organosilanen beschichtet. Die mittels XPS-Messungen detektierten Metalloxide können auch diesen Lücken entstammen [190].

Die chemische Zusammensetzung der beschichteten Stahloberfläche wurde anhand der hochaufgelösten XPS Spektren ermittelt und in der Tabelle 5-12 aufgelistet. Zusätzlich wurden die Werte von Corona aktivierter Stahloberfläche als Referenz eingefügt. Die chemische Zusammensetzung ist in Atomprozent (At.-%) angegeben.

Tabelle 5-12 Relative chemische Zusammensetzung von mit PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS modifizierten Stahloberflächen

	Relative Konzentration [At.-%]					
	Fe	Cr	C	O	F	Si
<b>Corona-aktiviert</b>	24,0	3,0	11,0	62,0	–	–
<b>PFPS</b>	2,0	0,5	38,1	23,3	27,3	8,8
<b>PFNS</b>	2,9	0,5	32,0	16,3	41,3	7,0
<b>PFOS</b>	3,8	0,5	29,1	15,9	44,7	6,0
<b>PFDS</b>	0,8	0,3	29,9	17,2	46,1	5,7
<b>PFDDS</b>	3,9	0,3	28,2	17,1	45,6	4,9

Die experimentell ermittelten Daten für die Sauerstoff-, Fluor- und Silizium Anteile wurden in Verhältnis zum Kohlenstoff gesetzt und mit den theoretischen Verhältnissen der verwendeten Organosilane verglichen. Für die Berechnung des experimentell ermittelten Sauerstoff/Kohlenstoff Verhältnisses wurden nur die Peaks bei einer Bindungsenergie von  $\sim 532,9$  eV in Be-

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

tracht gezogen, da sonst die Sauerstoffgruppen der Metalloxide auf der Oberfläche bei der Berechnung die Werte verfälschen würden. In Tabelle 5-13 werden die experimentellen und theoretischen Verhältnisse für die monopodalen Organosilane zusammengefasst.

Tabelle 5-13 Vergleich der theoretischen mit den experimentell ermittelten SiO/C, F/C, und Si/C -Verhältnissen

	SiO/C	F/C	Si/C
<b>PFPS (theoretisch)</b>	0,50	0,80	0,20
<b>PFPS (experimentell)</b>	0,50	0,70	0,20
<b>PFNS (theoretisch)</b>	0,50	1,50	0,20
<b>PFNS (experimentell)</b>	0,30	1,30	0,20
<b>PFOS (theoretisch)</b>	0,35	1,60	0,10
<b>PFOS (experimentell)</b>	0,30	1,50	0,20
<b>PFDS (theoretisch)</b>	0,30	1,70	0,10
<b>PFDS (experimentell)</b>	0,25	1,50	0,20
<b>PFDDS (theoretisch)</b>	0,25	1,75	0,10
<b>PFDDS (experimentell)</b>	0,20	1,60	0,20

Die ermittelten Verhältnisse für die verwendeten monopodalen Organosilane auf der Stahloberfläche sind mit den theoretischen Werten vergleichbar. Die geringen Abweichungen der experimentellen Werte von den theoretischen Werten können durch die nicht vollständige Hydrolyse der Alkoxygruppen der Organosilane und durch die organischen und anorganischen Kontaminationen der Oberfläche zustande kommen. Der Anstieg des Fluor/Kohlenstoff-Verhältnisses mit der Zunahme der Länge der perfluorierten Kohlenstoffketten von monopodalen Organosilanen wird auch experimentell detektiert. In Abbildung 5-20 werden die theoretisch und experimentell ermittelten F/C Verhältnisse der verwendeten Organosilane verglichen. Bei den experimentellen Werten werden geringere F/C Verhältnisse ermittelt, da die organischen Kontaminationen den Kohlenstoffgehalt erhöhen. Zusätzlich hat die XPS Anlage einen Standardmessfehler von 5%, was zur Abweichung der experimentellen Werte beiträgt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

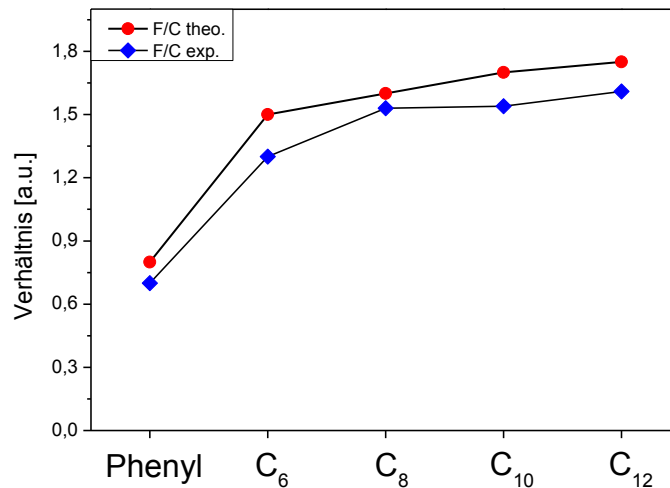


Abbildung 5-20 Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten F/C Verhältnisse

### 5.2.6 Force-Mapping auf Organosilanschichten

Die perfluorierten monopodalen Organosilane müssen auf der Stahloberfläche homogen appliziert werden, um chemische und physikalische lokale Unterschiede an der Oberfläche zu vermeiden. Um Informationen über die lokale Homogenität der abgeschiedenen Organosilane zu erhalten, wurden Adhäsionskraftkarten auf den perfluorierten Organosilanschichten mittels AFM aufgezeichnet.

In Abbildung 5-21 werden die aufgezeichneten  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Topographien und die entsprechenden Adhäsionskraftkarten für die Stahloberfläche (a. und d.), mit PFOS (b. und e.) und PFDS (c. und f.) modifizierte Stahloberfläche exemplarisch dargestellt. Die Topographiebilder wurden während der Adhäsionskraftmessungen gleichzeitig aufgezeichnet und haben daher eine Auflösung von  $32 \times 32$  bzw.  $64 \times 64$  Pixel.

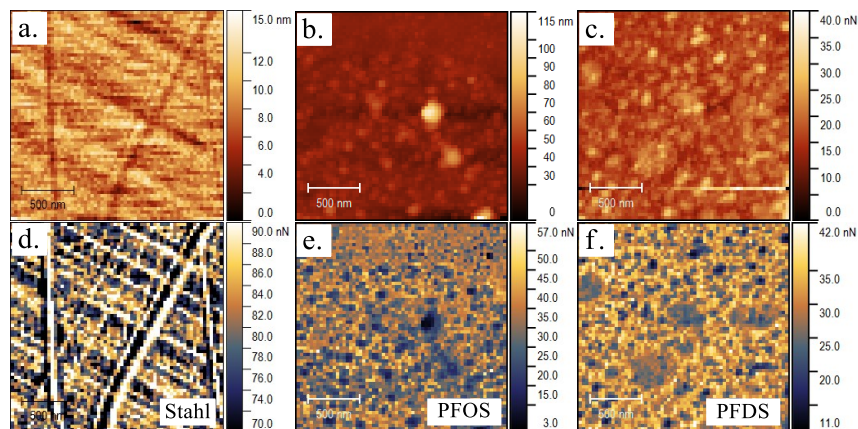


Abbildung 5-21 Die ermittelte Oberflächentopographie und Adhäsionskraftkarte für den Corona aktivierten Stahl (a. und d.), den mit PFOS (b. und e.), und den mit PFDS (c. und f.) modifizierten Stahl

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Adhäsionskräfte wurden an drei verschiedenen Positionen auf den Probenoberflächen gemessen. Die Mittelwerte der Messungen werden in der Abbildung 5-22 dargestellt. Die Oberflächenmodifizierung mit perfluorierten monopodalen Silanen von Stahl führte zu einer deutlichen Reduktion der Adhäsionskraft um den Faktor drei gegenüber der blanken Stahloberfläche. Für die signifikante Reduktion der Adhäsionskräfte sind die perfluorierten Kohlenstoffketten der Organosilane verantwortlich [183,191].

Qualitativ sind die Ergebnisse in vollem Einklang mit den Kontaktwinkelmessungen und deuten darauf hin, dass die PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS Moleküle homogene und geschlossene Filme auf der Stahloberfläche bilden und die Oberflächenspannung senken. Die hohe Standardabweichung der Adhäsionskraft auf der blanken Stahloberfläche wird durch die unterschiedliche Oberflächenzusammensetzung (Eisenoxide, Chromoxide und organische und anorganische Kontamination) verursacht.

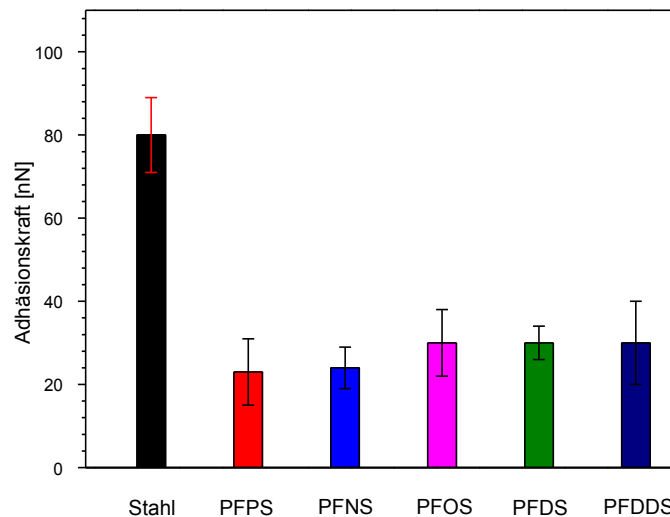


Abbildung 5-22 Mittelwert der gemessenen Adhäsionskräfte an der Stahloberfläche und an der mit PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS- und PFDDS- beschichteten Oberfläche

### 5.2.7 Thermische Eigenschaften der Organosilane

Die Untersuchungen der thermischen Stabilität von perfluorierten Organosilanen erfolgten mit Hilfe von TGA Messungen. Für die TGA Messungen wurden Organosilica aus den verwendeten monopodalen Organosilanen hergestellt. In Abbildung 5-23 wird Organosilica aus Alkoxysilanen schematisch dargestellt.

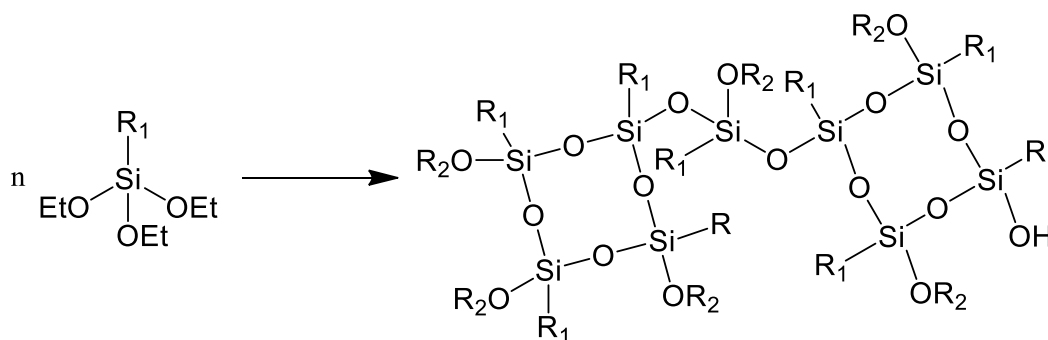


Abbildung 5-23 Schematische Darstellung von Organosilica aus Alkoxysilanen

Anhand der thermischen Stabilitätsmessungen der Organosilica mittels TGA wird ein direkter Vergleich mit den Organosilan Beschichtungen auf der Stahloberfläche ermöglicht. Die TGA-Messungen erfolgten daher unter Sauerstoffatmosphäre. Dabei wurden die Proben mit einer Heizrate von 20 K/min von 25 °C bis 1000 °C erhitzt. Die erhaltenen Thermogramme aus den TGA-Messungen für die Organosilica aus PFNS und PFOS werden repräsentativ in der Abbildung 5-24 dargestellt.

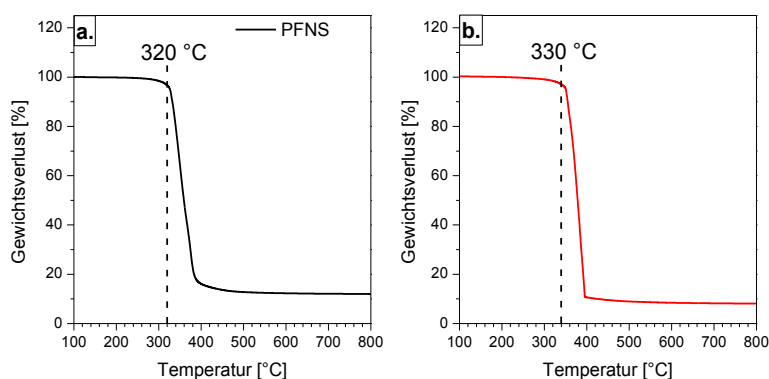


Abbildung 5-24 TGA-Kurven der Organosilica, die aus PFNS- (a.) und PFOS- (b.) Monomeren hergestellt wurden

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Die hergestellten Organosilica aus PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS zeigten eine thermische Stabilität bis zu Temperaturen oberhalb von 300 °C. Die ermittelten Ergebnisse aus den TGA-Messungen entsprechen den Literatordaten [192–194]. Nach den TGA-Messungen wurden Gewichtsverluste von ~90 Gew.-% für Organosilica aus PFNS und PFOS beobachtet, für Organosilica aus PFDS und PFDDS betrug der Gewichtsverlust ~96 Gew.-% (Tabelle 5-14). Die Kohlenwasserstoffeinheiten (-CH<sub>2</sub>-) der monopodalen Organosilanmoleküle besitzen die niedrigste thermische Stabilität und werden während der thermischen Belastung zuerst zersetzt. Der Gewichtsverlust wird jedoch durch die thermische Degradation der organischen Fluorkohlenstoffketten der monopodalen Organosilane hervorgerufen. Der Rückstand besteht aus thermisch stabilen anorganischen Siloxanbindungen  $-(\text{SiO}_2)_n-$ . Mit zunehmender Kettenlänge innerhalb der Organosilane nimmt der Gewichtsanteil der Siloxaneinheit ab. Daher wird bei der Organosilica aus PFNS ein geringerer Gewichtsverlust beobachtet als bei der Organosilica aus PFDDS. Zusätzlich hat die Kettenlänge einen Einfluss auf die Packungsdichte der Organosilica. Da mit steigender Kettenlänge auch die Kristallinität der Ketten steigt, haben Organosilica aus PFDDS höhere Temperaturstabilität als die Organosilica aus PFNS [178]. Anhand der TGA Ergebnisse kann für die Beschichtungen aus perfluorierten monopodalen Organosilanen eine thermische Stabilität bis zu 300 °C vorhergesagt werden.

Tabelle 5-14 Thermische Eigenschaften der Organosilica von PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS-, und PFDDS- Monomeren

Molekül	T-Start [°C]	T-Ende [°C]	Gew.-Verlust [%]
PFPS	440	530	86
PFNS	320	500	90
PFOS	330	500	94
PFDS	330	500	96
PFDDS	330	500	97

### 5.2.8 Temperaturstabilität der Organosilane auf der Stahloberfläche

Die modifizierten Stahlproben wurden bei einer Temperatur von 290 °C behandelt (Lagerung im Ofen unter atmosphärischen Bedingungen), um die Temperaturstabilität der Organosilanschichten zu ermitteln. In Absprache mit den Kooperationspartnern wurde für die Modifizierung der Stahloberflächen PFOS oder PFDS verwendet.

Die Organosilanbeschichtungen wurden mit Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen, IRRAS, sowie mit XPS charakterisiert. Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten bei Raumtemperatur, wobei die Proben vor jeder Messung im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und getrocknet wurden.

#### *Schichtdicken um 5 nm*

Die Schichtdicken der Beschichtungen wurden ermittelt, um den Einfluss der Organosilanschichtdicke auf die Temperaturstabilität zu bestimmen. Mit Hilfe der Ellipsometrie wurden für die PFOS und PFDS Organosilanbeschichtungen an der Stahloberfläche Schichtdicken im Bereich von ~5 nm gemessen. Die Wasserkontaktwinkel auf der beschichteten Stahloberfläche, die nach der Temperaturbehandlung bei 290 °C ermittelt wurden, sind in Abbildung 5-25 dargestellt.

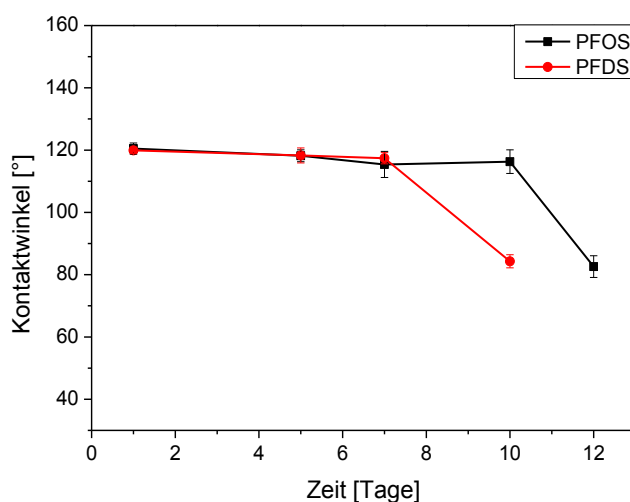


Abbildung 5-25: Wasserkontaktwinkel auf den PFOS und PFDS beschichteten Stahlproben, mit Schichtdicken von ~5 nm nach der Temperaturbehandlung bei 290°C

Nach einer Wärmebehandlung über 8 Tage wiesen die PFOS und PFDS Proben den gleichen Kontaktwinkel (>115°) auf, wie zu Beginn des Experi-

## 5. Ergebnisse und Diskussion

ments. Nach 10 Tagen Temperaturbehandlung nahm die Stabilität der PFDS Schicht auf der Stahloberfläche ab. Dies wird durch eine deutliche Abnahme des Wasserkontaktwinkels auf  $90^\circ$  erkenntlich (Abbildung 5-25). Im Gegensatz dazu wird die Abnahme des Wasserkontaktwinkels der PFOS Schicht erst nach 12 Tagen beobachtet. Der Reinigungsschritt mit dem Ultraschallbad hat auch einen Einfluss auf die Stabilität der Organosilanschichten, da sie durch die Ultraschallbehandlung außerdem mechanisch belastet werden [49].

### *Schichtdicken über 100 nm*

Für weitere Versuche wurden neue Stahlproben mit PFOS und PFDS beschichtet und die Abscheidungszeit auf 24 Stunden erhöht. Mit Hilfe der Ellipsometrie konnten Schichtdicken von 100 - 150 nm ermittelt werden. Die beschichteten Stahlproben wurden wieder bei  $290^\circ\text{C}$  Temperatur behandelt und anhand der Wasserkontaktwinkelmessungen deren Temperaturstabilität ermittelt. Die gemessenen Wasserkontaktwinkel werden in der Abbildung 5-26 dargestellt.

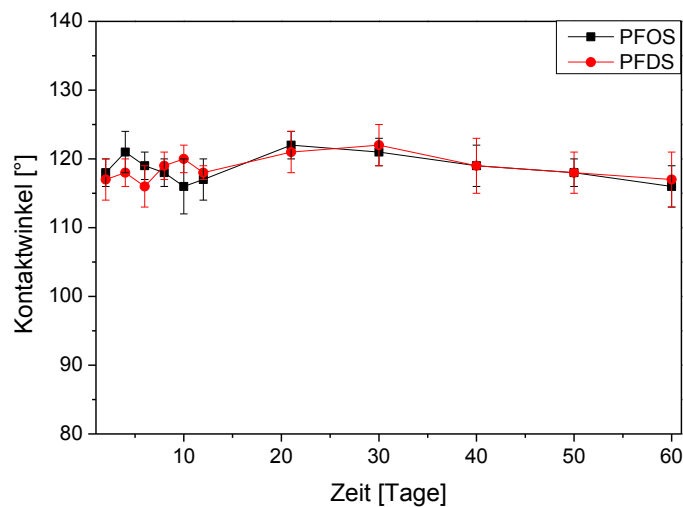


Abbildung 5-26: Wasserkontaktwinkel auf den PFOS und PFDS beschichteten Stahlproben mit Schichtdicken von 100 - 200 nm nach der Temperaturbehandlung bei  $290^\circ\text{C}$

Als wesentliches Ergebnis wurde keine signifikante Veränderung des Kontaktwinkels von Wasser auf den Organosilan modifizierten Stahlproben nach 60 Tagen beobachtet [49,150]. Dies zeigt, dass die Temperaturstabilität der Organosilanschichten von den Schichtdicken abhängig ist. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Vernetzungsdichte der Organosilanschichten und somit wird auch die Temperaturstabilität der Beschichtungen signifikant erhöht.



**XPS-Untersuchungen**

Die PFOS und PFDS Beschichtungen auf der Stahloberfläche wurden vor und nach der Temperaturbehandlung (bei 290 °C) mit XPS charakterisiert. Die charakteristischen Struktureinheiten ( $-\text{CF}_2-$  und  $-\text{SiO}-$ ) der PFOS und PFDS Moleküle wurden auch nach der Temperaturbehandlung deutlich detektiert. Abbildung 5-27 zeigt exemplarisch das C 1s Spektrum der PFOS Beschichtung vor und nach der Temperaturbehandlung bei 290 °C über 60 Tage [150].

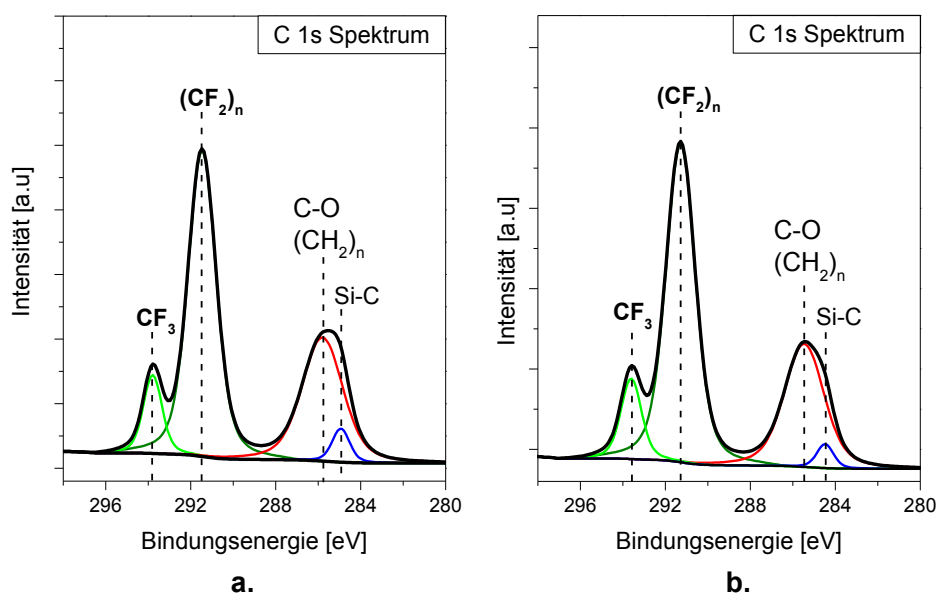


Abbildung 5-27 Hochaufgelöste C 1s Spektrum der PFOS Beschichtungen (a.) vor und (b.) nach der Temperaturbehandlung bei 290 °C (60 Tage)

In Tabelle 5-15 sind die mit der hochaufgelösten XPS-Messung (C 1s Bereich) detektierten funktionellen Gruppen aufgelistet. Als Ergebnis wird festgehalten, dass die Strukturelemente der PFOS- und PFDS- Beschichtung, trotz einer Temperaturbehandlung bei 290 °C über 60 Tage, mit der XPS Messung eindeutig detektiert werden können. Auch dieses Ergebnis weist auf eine hohe Temperaturstabilität der Organosilanbeschichtungen hin [150].

Tabelle 5-15 Detektierte funktionelle Gruppen im hochaufgelösten C 1s Spektrum [177]

Funktionelle Gruppen	Peak Position [eV]
$-\text{Si}-\text{C}$	283,6 – 284,3
$-\text{C}-\text{O}$	286,0 – 286,7
$-\text{C}-\text{C}, -\text{C}-\text{H}$	284,0 – 286,0
$-\text{CF}_2$	291,4–291,7
$-\text{CF}_3$	292,6–294,1

### ***IRRAS-Untersuchungen***

Darüber hinaus wurden die beschichteten Stahlproben nach 60-tägiger Temperaturbehandlung (290 °C) auch mit Hilfe der IRRAS-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 5-28 ist das IR-Absorptionsspektrum der Beschichtung auf der Stahlprobe dargestellt.

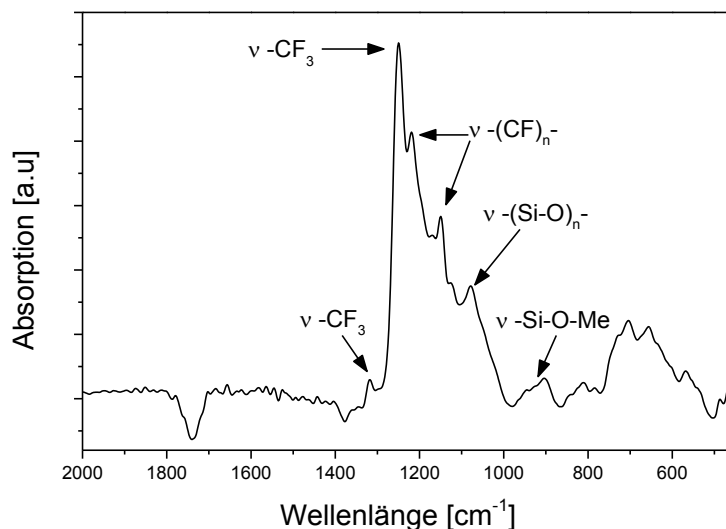


Abbildung 5-28: IR-Absorptionsspektrum der PFOS Beschichtung (nach 60 Tagen bei 290°C)

Die charakteristischen Moleküleinheiten der PFOS- und PFDS- Beschichtungen, darunter die  $\text{-CF}_2\text{-}$ , Si-O- und  $\text{-CF}_3$  Gruppen, waren auch nach 60-tägiger Temperaturbehandlung bei 290 °C deutlich detektierbar. Auch anhand der IRRAS Messungen wird die hohe Temperaturstabilität der Organosilanbeschichtungen bestätigt.

Aufgrund der Abscheidungszeit von 24 Stunden für die Organosilane werden höhere Schichtdicken und somit auch eine höhere Vernetzungsdichte unter den Organosilanmolekülen erhalten als bei einer Abscheidungszeit von zwei Stunden. Durch die höhere Schichtdicke (Vernetzungsdichte) wird die Langzeitstabilität der Organosilanbeschichtungen signifikant erhöht (von 10 auf >60 Tage).

### 5.2.9 Adhäsion zwischen Organosilanbeschichtungen und Kunststoffschmelze

Die Untersuchungen der Oberflächenspannungen der Organosilanbeschichtungen dienten in erster Linie der Gewinnung von Anhaltspunkten vor der Verwendung der Schichten während des Spritzgießprozesses. Die Oberflächenspannungsmessungen erfolgten jedoch bei Raumtemperatur und mit herkömmlichen Prüfflüssigkeiten (Kapitel 5.2.2). Um genaue Aussagen über die Adhäsionseigenschaften zwischen den Organosilanbeschichtungen und der Polymerschmelze während des Spritzgießprozesses machen zu können, wurde der Kontaktwinkel zwischen den Beschichtungen und der Polyamid 6 Schmelze bestimmt. Der Kontaktwinkel zwischen der Schmelze und der Organosilanbeschichtung soll zunächst als erster Orientierungspunkt dienen, und nicht mit dem Kunststoffverarbeitungsprozess gleichgesetzt werden.

Die Kontaktwinkelmessungen wurden auf vier verschiedenen Organosilanbeschichtungen und auf hochglanzpoliertem Werkzeugstahl X42Cr12 durchgeführt. Die verwendeten Organosilanmoleküle für die Beschichtungen sind in der Abbildung 5-29 schematisch dargestellt.

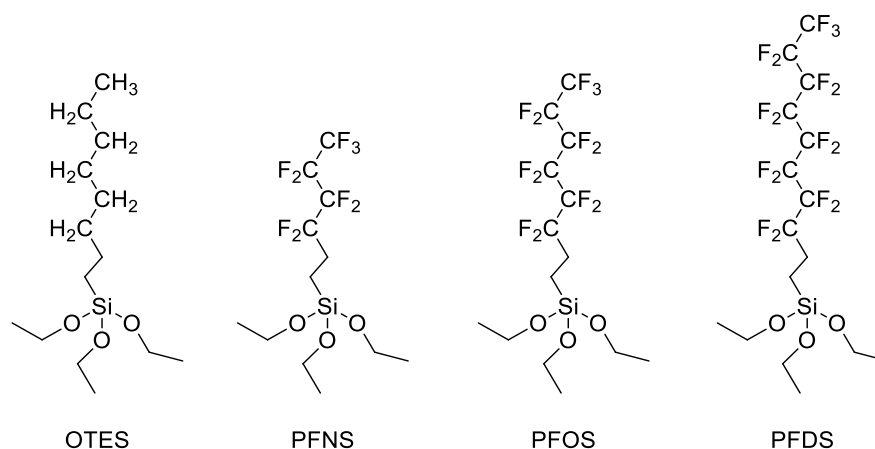


Abbildung 5-29 Schematische Darstellung der verwendeten Organosilane für die Kontaktwinkelmessungen der PA 6 Schmelze

Dabei wurde Polyamid 6 (Ultramid B3K) als Schmelze verwendet, da es auch für die Entformungskraftmessungen während des Kunststoffverarbeitungsprozesses verwendet wurde. Für die Kontaktwinkelmessung wurden die Heizzelle und die Spritze für die Schmelze auf 235 °C erhitzt. Die Messung erfolgte so lange, bis sich ein konstanter Randwinkel einstellte. Die ermittelten Kontaktwinkel zwischen der Substratoberfläche und der Kunststoffschmelze (PA 6) sind in der nachfolgenden Abbildung 5-30 dargestellt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

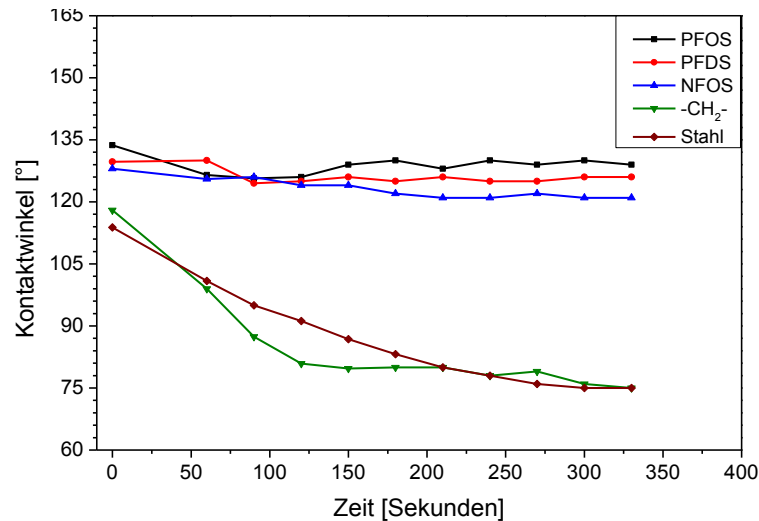


Abbildung 5-30 Kontaktwinkel von PA 6 Schmelze auf verschiedenen Oberflächen

Die Polyamid 6 Schmelze weist im Vergleich zum hochglanzpolierten Stahl die höchsten Kontaktwinkel auf den mit perfluorierten Organosilanen beschichteten Stahloberflächen auf. Die niedrige Oberflächenspannung der perfluorierten Kohlenstoffketten der verwendeten Organosilane ist für die hohen Kontaktwinkel verantwortlich. Dadurch kann die PA 6 Schmelze die perfluorierten Organosilanbeschichtung nicht benetzen. Die perfluorierten Kohlenstoffketten sind zusätzlich nicht verträglich mit anderen Polymeren und gehen keine Wechselwirkung mit diesen ein. Die Beschichtung aus OTES Molekülen besitzt nur Kohlenwasserstoffketten, deren Wechselwirkung mit der PA 6 Schmelze zu deutlich geringeren Kontaktwinkeln führt. Anhand der Kontaktwinkelmessungen der Schmelze wird der Einsatz von perfluorierten Organosilanbeschichtungen für Kunststoffverarbeitungsprozesse interessant.

### 5.2.10 Modifizierung von Zinkoxidoberflächen mit Organosilanen

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nach der elektrochemischen Abscheidung von Zinkoxid an der Stahloberfläche wurde mittels XPS charakterisiert. Abbildung 5-31 stellt die XPS-Übersichtsspektren der mit Zinkoxid modifizierten und der unmodifizierten Stahloberfläche dar. Auf den ZnO modifizierten Stahloberflächen wurden die typischen Photoelektronensignale des Zink 2p (Zn 2p) bei einer Bindungsenergie von  $\sim 1022,5$  eV detektiert [195,196].

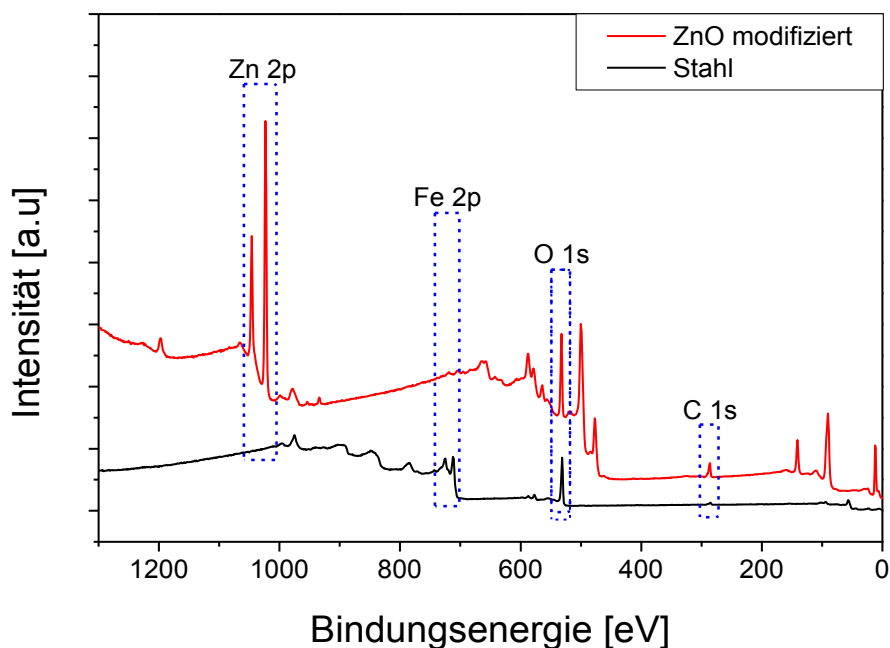


Abbildung 5-31 XPS- Übersichtsspektren der Stahloberfläche vor und nach der elektrochemischen Abscheidung von ZnO

In der Tabelle 5-16 wird die chemische Zusammensetzung der  $\text{HNO}_3$  aktivierten Stahloberfläche vor und nach der elektrochemischen Abscheidung von ZnO aufgelistet.

Tabelle 5-16 Chemische Zusammensetzung von Stahl vor und nach der ZnO Abscheidung

Probe	Relative Konzentration [At.-%]					
	Zn	Fe	Cr	O <sub>2</sub>	C	N <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub> aktiviert	–	13,7	14,2	51,5	18,7	1,9
Nach der ZnO Abscheidung	37,1	–	–	45,0	17,9	–

Nach der ZnO Abscheidung wird an der Oberfläche kein Eisen (Fe) und Chrom (Cr) detektiert, was auf eine ZnO Schichtdicke über zehn Nanometer

## 5. Ergebnisse und Diskussion

hinweist. Die ZnO Oberfläche weist einen Sauerstoffgehalt von 45 At.-% auf. Um zu klären, in welcher Form Sauerstoffatome an der Oberfläche eingebaut sind, wurden die hochaufgelösten O 1s Spektren genauer analysiert. In Abbildung 5-32 wird das hochaufgelöste O 1s Spektrum von der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO Schicht dargestellt.

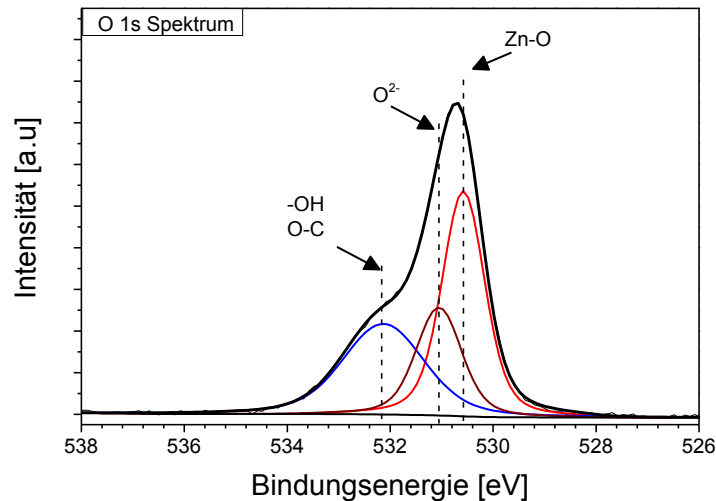


Abbildung 5-32 Hochaufgelöste O 1s Spektrum für die ZnO Schichten auf der Stahloberfläche

Bei den hochaufgelösten O 1s Spektren der mit ZnO modifizierten Stahloberfläche wurden drei charakteristische Gruppen detektiert (Abbildung 5-32). Der detektierte Peak bei einer Bindungsenergie von  $\sim 530,5$  eV wurde dem  $O^{2-}$ -Ion in ZnO zugeordnet. Der schwächere Peak bei einer Bindungsenergie von  $\sim 531,1$  eV wird den Sauerstoff-Ionen zugeordnet, die sich in sauerstoffarmen Zonen innerhalb der ZnO-Matrix befinden [197]. Die Komponenten, die bei einer Bindungsenergie von  $\sim 532,2$  eV lokalisiert wurden, werden den organischen und anorganischen sauerstoffhaltigen Kontaminationen (wie zum Bsp.  $H_2O$ ,  $CO_2$  oder  $-C-O$ -Bindungen) zugeordnet [195–199].

An der Stahloberfläche wurde der Wasserkontaktwinkel vor und nach der elektrochemischen Abscheidung von ZnO ermittelt. An der unbehandelten Stahloberfläche wurde ein Kontaktwinkel von  $41 \pm 2,0^\circ$  gemessen. Nach der ZnO Abscheidung wurde ein Kontaktwinkel von  $125 \pm 1,4^\circ$  ermittelt (Abbildung 5-33).

## 5. Ergebnisse und Diskussion

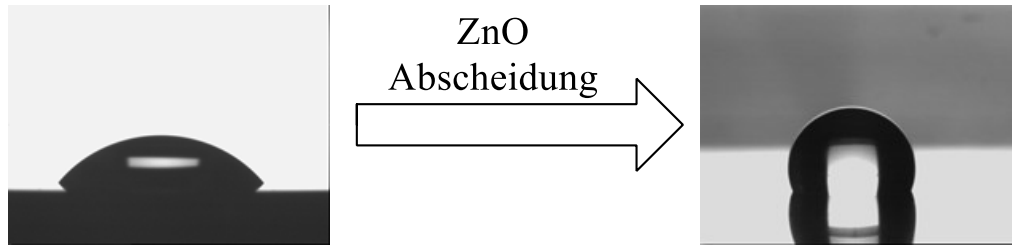


Abbildung 5-33 Kontaktwinkel von Wasser auf der Stahlfläche vor und nach der ZnO Abscheidung

Die Oberfläche der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO Schichten weist auf eine hydrophobe Oberfläche hin (Kontaktwinkel von  $125 \pm 1,4^\circ$ ), obwohl in der Literatur für glatte ZnO Schichten ein Kontaktwinkel von  $40 \pm 2$  angegeben wird [200]. Für den Anstieg der Kontaktwinkel sind die nanostrukturierten und nanoporösen Netzwerkstrukturen der ZnO Schicht an der Stahlfläche (Abbildung 5-10) verantwortlich. Dies kann mit der heterogenen Benetzung nach Cassie-Baxter Modell [112] beschrieben werden (Kapitel 2.3.3). In den Nanoporen der ZnO Schicht bilden sich Luftkavitäten und der Wassertropfen liegt somit nur auf den Spitzen der ZnO Stäbchen [108,112]. Daher werden auf den nanostrukturierten ZnO Schichten höhere Kontaktwinkel als bei den glatten ZnO Schichten gemessen [201].

Aufgrund der Wasserkontaktwinkelmessungen wurde eine Aktivierung der ZnO Schichten mittels Corona-Entladung gewählt, bevor die ZnO Oberfläche mit perfluorierten monopodalen Organosilanen modifiziert werden. Die chemische Zusammensetzung der ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung ist in Tabelle 5-17 angegeben.

Tabelle 5-17 Die chemische Zusammensetzung der ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung

Probe	Relative Konzentration [At.-%]					
	Zn	Fe	Cr	O <sub>2</sub>	C	N <sub>2</sub>
ZnO Schicht	37,1	–	–	45,0	17,9	–
ZnO Schicht Corona aktiviert	45,4	–	–	49,2	5,4	–

Durch die Corona-Aktivierung werden die physisorbierten Kontaminationen (Kohlenstoffbindungen) an der ZnO Oberfläche verringert und der Gehalt an Zink steigt auf 45 At.-%. Der ermittelte Sauerstoffgehalt von 49,2 At.-% kommt ausschließlich aus der ZnO-Bindung zustande. Nach der Corona-Aktivierung der ZnO Oberfläche wurde ein Wasserkontaktwinkel unter  $10^\circ$  ermittelt, was auf eine hydrophile Oberfläche hindeutet (Abbildung 5-34).

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Durch die Corona-Aktivierung findet eine Veränderung der Benetzung der ZnO Oberfläche vom Cassie-Baxter Stadium zum Wenzel Stadium statt [111]. Hierbei dringt der Wassertropfen in alle Vertiefungen der Nanostruktur ein und bedeckt die ZnO Oberfläche somit ganz. An der ZnO Oberfläche findet eine homogene Benetzung statt und kann daher nach dem Wenzel Modell beschrieben werden [111].

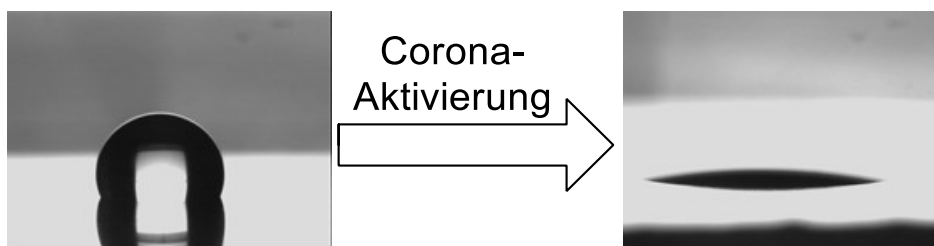


Abbildung 5-34 Wassertropfenwinkel auf ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung

Die Modifizierung von ZnO Oberflächen mit perfluorierten monopodalen Organosilanen erfolgte in einer organischen Lösung (Toluol), da sich ZnO im sauren Milieu auflöst. Für die Modifizierung der ZnO Oberflächen wurden wieder PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS verwendet. Anschließend wurden die applizierten Organosilanschichten mittels XPS und Kontaktwinkelmessungen charakterisiert.

Auf den mit monopodalen Organosilanen modifizierten ZnO Schichten wurden die typischen Photoelektronensignale der Si 2p, C 1s, O 1s und F 1s für die Organosilanmoleküle detektiert (Abbildung 5-35). Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung ist ein Beleg für die erfolgreiche Modifizierung der aktivierten ZnO Schichten mit monopodalen Organosilanen aus Toluol Lösung. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nach der Modifizierung von Zinkoxid mit perfluorierten monopodalen Organosilanen ist in Tabelle 5-18 angegeben.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

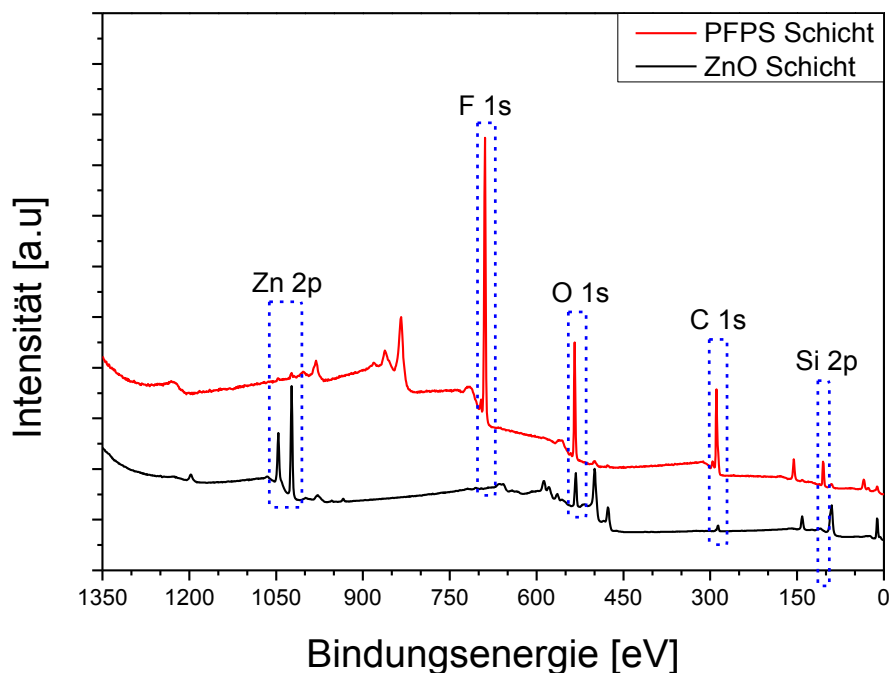


Abbildung 5-35 XPS Übersichtsspektrum der ZnO Schicht vor und nach der Modifizierung mit PFPS

Tabelle 5-18 Relative chemische Zusammensetzung der Corona aktivierten ZnO Oberfläche, PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS modifizierten ZnO Oberfläche

	Relative Konzentration [At.-%]				
	Zn	C	O	F	Si
<b>Corona-aktivierte ZnO Oberfläche</b>	45,4	5,4	49,2	–	–
<b>PFPS</b>	0,3	36,9	18,4	31,5	13,9
<b>PFNS</b>	0,4	33,5	10,2	47,2	8,7
<b>PFOS</b>	0,4	32,0	9,6	51,5	6,5
<b>PFDS</b>	0,3	32,6	7,2	54,2	5,7
<b>PFDDS</b>	0,5	33,5	5,8	55,7	4,5

Bei allen Organosilanschichten wurde zusätzlich zu den charakteristischen Photoelektronensignalen das Zn 2p Signal detektiert. Dies weist auf eine Schichtdicke unter 10 nm für alle applizierten Organosilane hin, da die Informationstiefe der XPS-Spektroskopie bei ~10 Nanometern liegt.

Die Organosilan modifizierten ZnO Oberflächen wurden auf Wasserkontaktwinkel untersucht. Die auf diese Weise hergestellten Schichtsysteme (Stahl–ZnO–Organosilan–Schicht) weisen besondere Eigenschaften bezüglich

## 5. Ergebnisse und Diskussion

ihrer Benetzbarkeit mit Wasser auf. In Tabelle 5-19 sind die gemessenen Kontaktwinkel für die verschiedenen Systeme aufgelistet.

Tabelle 5-19: H<sub>2</sub>O-Kontaktwinkel auf Werkzeugstahl, ZnO Schicht und auf mit perfluorierten Organosilanen beschichtetem Zinkoxid im Vergleich zu PTFE.

Substrat	H <sub>2</sub> O-Kontaktwinkel
Werkzeugstahl	41 ± 2,0°
Werkzeugstahl/Zinkoxid	125 ± 1,4°
ZnO-PFPS	145 ± 1,8°
ZnO-PFNS	144 ± 2,4°
ZnO-PFOS	145 ± 0,8°
ZnO-PFDS	145 ± 1,1°
ZnO-PFDDS	147 ± 1,5°
PTFE	125 ± 0,9°

ZnO Schichten, die mit perfluorierten monopodalen Organosilanen modifiziert wurden, weisen einen sehr hohen Randwinkel von ~145° auf. In Abbildung 5-36. Als Referenz wurde auf Polytetrafluorethylenplatten (PTFE; Teflon) ein Wasserkontaktwinkel von ~125° ermittelt. Mit der Organosilanmodifizierung der Corona aktivierten ZnO Oberfläche verändert sich die Benetzung der Oberfläche vom Wenzel Stadium (nach der Corona-Aktivierung) zum Cassie-Baxter Stadium (nach der Organosilanmodifizierung).

Die Organosilanschichten weisen aufgrund der sehr dünnen Schichtdicken dieselbe Oberflächentopographie wie die ZnO Schicht auf, wodurch wieder Luft in den nanoporösen Netzwerkstrukturen eingeschlossen wird (Cassie-Baxter-Modell) [112]. Dabei verbessern die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der Organosilanschicht zusätzlich die Hydrophobie der ZnO Oberfläche. Die Kombination der nanostrukturierten ZnO Oberfläche mit perfluorierten Organosilanen führt zu einer superhydrophoben Oberfläche, wodurch auch der Unterschied des Kontaktwinkels gegenüber einer chemisch ähnlichen Oberfläche (PTFE) entsteht [201].

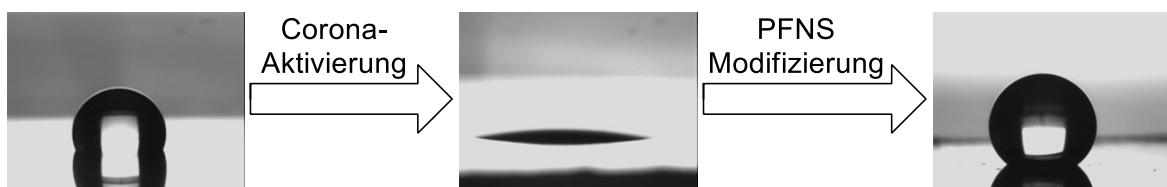


Abbildung 5-36 Wasserkontaktwinkel auf ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung und nach der Modifizierung mit PFNS

## 5.3 Oberflächenmodifizierung mit dipodalen Organosilanen

Bei den experimentellen Arbeiten dieses Kapitels wirkte Cüneyt Alpan im Zuge eines Praktikums an der MU Leoben mit. Teilergebnisse dieser Tätigkeiten wurden bereits veröffentlicht [Journal: Applied Surface Science].

Die synthetisierten dipodalen Organosilane (F-8 und F-12) wurden aus einer Toluol Lösung auf die aktivierte Stahloberfläche appliziert. In Abbildung 5-37 werden die F-8 und F-12 Organosilane schematisch dargestellt. Die Einflüsse der dipodalen Organosilane auf die Oberflächenspannung, Oberflächenmorphologie, Adhäsionseigenschaften und chemische Zusammensetzung der Oberfläche von modifizierten Stählen wurden untersucht. Zusätzlich wurde auch die thermische Stabilität der dipodalen Organosilane mittels TGA charakterisiert und mit herkömmlichen monopodalen Organosilanen verglichen.

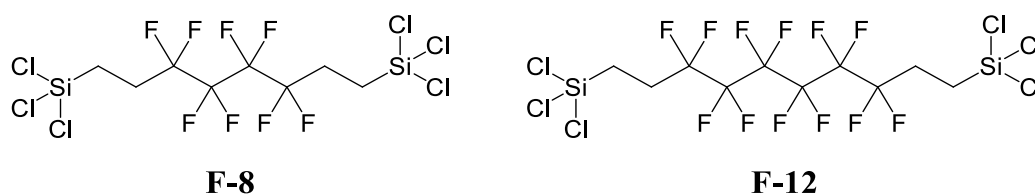


Abbildung 5-37 Schematische Darstellung der F-8 und F-12 Organosilane

### 5.3.1 Kontaktwinkelmessungen auf dipodalen Organosilanschichten

Die Stahlproben wurden mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht, um den statischen Wasserkontaktwinkel auf poliertem Stahl vor und nach der Aktivierung, und nach der Modifizierung mit den synthetisierten dipodalen Organosilanen (F-8 und F-12) zu ermitteln. Auf der gereinigten und polierten Stahloberfläche wurde ein Wert für den Wasserkontaktwinkel von  $47^\circ$  erhalten. Die Aktivierung der Stahloberfläche führte zu einer signifikanten Abnahme des Wasserkontaktwinkels ( $<10^\circ$ ). Durch den Aktivierungsprozess wird die Oberflächenenergie der Stahlproben erhöht, da die Verunreinigungen entfernt und die Anzahl der Metall-Sauerstoff-Gruppen auf der Stahloberfläche erhöht werden [202,203]. Nach der Oberflächenmodifizierung mit den synthetisierten dipodalen Organosilanen nimmt der Wasserkontaktwinkel der aktivierten Stahlproben einen Wert über  $110^\circ$  an. Die Formen der Wassertropfen auf der Stahloberfläche werden vor und nach der Organosilanmodifizierung in Abbildung 5-38 gezeigt. Anhand der Abbildung 5-38 a. und b. wird die erhöhte

Hydrophilie der Stahloberfläche durch den Aktivierungsprozess deutlich sichtbar. Die Modifizierung der Oberfläche mit den synthetisierten dipodalen Organosilanen verändert die hydrophile Oberfläche zu einer stark hydrophoben Oberfläche (Abbildung 5-38 c.). In der Abbildung 5-38 c. wird der Wasserkontaktwinkel auf der F-8-Schicht dargestellt. Die erhöhte Hydrophobie der modifizierten Stahloberflächen wird durch die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der dipodalen Organosilane hervorgerufen [37,66,75,81,204,205].



Abbildung 5-38 Wassertropfen auf der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach Corona-Aktivierung und (c.) mit F-8 modifizierter Stahloberfläche

### 5.3.2 Oberflächentopographie der dipodalen Organosilanschichten

AFM wurde verwendet, um die Oberflächenmorphologie des Stahls vor und nach der Aktivierung und auch nach der Modifizierung mit dipodalen Organosilanen zu charakterisieren. Die dreidimensionalen Rekonstruktionen der AFM-Messungen der Proben sind in der Abbildung 5-39 repräsentativ dargestellt. Auf Basis der eindimensionalen Höhenkorrelationsfunktion - abgeleitet aus den AFM-Topographiebildern - wurde eine umfassende Oberflächenrauigkeitsanalyse durchgeführt [180,181]. Die entsprechenden Rauheitsparameter (root mean square (rms) Rauigkeit ( $R_{rms}$ ), laterale Korrelationslänge ( $\xi$ ) und Rauheit oder Hurst-Parameter ( $\alpha$ )) sind in Tabelle 5-20 aufgelistet.

Die Rauheitsmessungen ergaben für die gereinigte und polierte Stahloberfläche einen Rauheitswert ( $R_{rms}$ ) von etwa  $2,2 (\pm 0,6)$  nm. In Abbildung 5-39 (a) wird deutlich, dass die Oberflächenmorphologie der gereinigten und polierten Stahloberfläche homogen und glatt war. An den Oberflächen waren die Polierfurchen deutlich zu erkennen. Nach der Corona-Behandlung ( $C_d = 277 \text{ W min/m}^2$ ) wurden auf der Stahloberfläche keine optischen Veränderungen beobachtet und mittels der AFM Messungen wurde auch keine signifikante Veränderung der Oberflächenrauigkeitsparameter ermittelt (siehe Abbildung 5-39 (b)).

Im Gegensatz dazu wurden nach der Oberflächenmodifizierung mit den dipodalen Organosilanen wesentlich höhere Rauigkeiten und laterale Korre-

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

tionslängen ( $\xi$ ) an der Stahloberfläche ermittelt (Abbildung 5-39 (c) und (d) und Tabelle 5-20).

Für den Anstieg der Werte für  $\xi$  sind die Agglomerate und Cluster der dipodalen Organosilane verantwortlich, welche an der Oberfläche vorliegen. Die dipodalen Organosilane reagieren aufgrund der höheren Anzahl an hydrolysierbaren Gruppen deutlich stärker untereinander als die monopodalen Organosilane. Dies führt zur Bildung von Agglomeraten und Clustern in der Reaktionslösung und an der Stahloberfläche, und zu höheren Schichtdicken im Vergleich zu den monopodalen Organosilanen. Die Schichtdicken der Beschichtungen haben einen Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit. Daher wurden die mittleren Schichtdicken der abgeschiedenen Organosilanschichten mit Hilfe der Ellipsometrie charakterisiert. Für die Organosilanschichten aus F-8 Molekülen betrug die Schichtdicke  $130 \pm 5$  nm und für die F-12 Schichten  $125 \pm 5$  nm. Die hohe Schichtdicke der dipodalen Organosilane wurde auch mit Hilfe der AFM-Messungen deutlich, da sich nach der Modifizierung der Stahloberfläche die Oberflächenrauigkeit ( $R_{\text{rms}}$ ) deutlich erhöhte (Tabelle 5-20).

Auf den modifizierten Oberflächen wurden auch für den  $\alpha$ -Parameter höhere Werte im Vergleich zu den unmodifizierten Oberflächen ermittelt. Der  $\alpha$ -Parameter beschreibt die „Zackigkeit“ der Oberfläche. Ein  $\alpha$ -Wert von  $\sim 0,5$  deutet auf eine zackige und kantige Oberfläche hin. Allerdings deutet ein Anstieg des  $\alpha$ -Wertes auf eine abgerundete Oberfläche hin. Die ermittelten  $\alpha$ -Werte werden auch anhand der AFM-Topographiebilder bestätigt (Abbildung 5-39). Die Agglomerate der F-8 und F-12 Schichten auf der Stahloberfläche weisen typische Höhen von  $(185 \pm 4)$  nm bzw.  $(165 \pm 27)$  nm auf. Die entsprechenden typischen Breiten dieser Agglomerate sind  $(770 \pm 103)$  nm für die F-8-Schichtoberfläche und  $(720 \pm 67)$  nm für die F-12-Schichtoberfläche. Diese nanostrukturierte Oberflächenmorphologie der dipodalen Organosilane ist auch ein weiterer Faktor, der den Wasserkontaktwinkel erhöht.

Tabelle 5-20 Ergebnisse der Rauheitsanalyse der Stahloberfläche vor und nach der Aktivierung und nach der Abscheidung von F-8 und F-12 Schichten.

	Stahl	Corona aktiviert	Nach der Abscheidung von F-8	Nach der Abscheidung von F-12
$R_{\text{rms}}$ [nm]	$2.2 \pm 0.6$	$1.5 \pm 0.1$	$39.0 \pm 9$	$65.0 \pm 8$
$\xi$ [nm]	$140 \pm 70$	$150 \pm 60$	$350 \pm 30$	$340 \pm 30$
$\alpha$	$0.4 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$

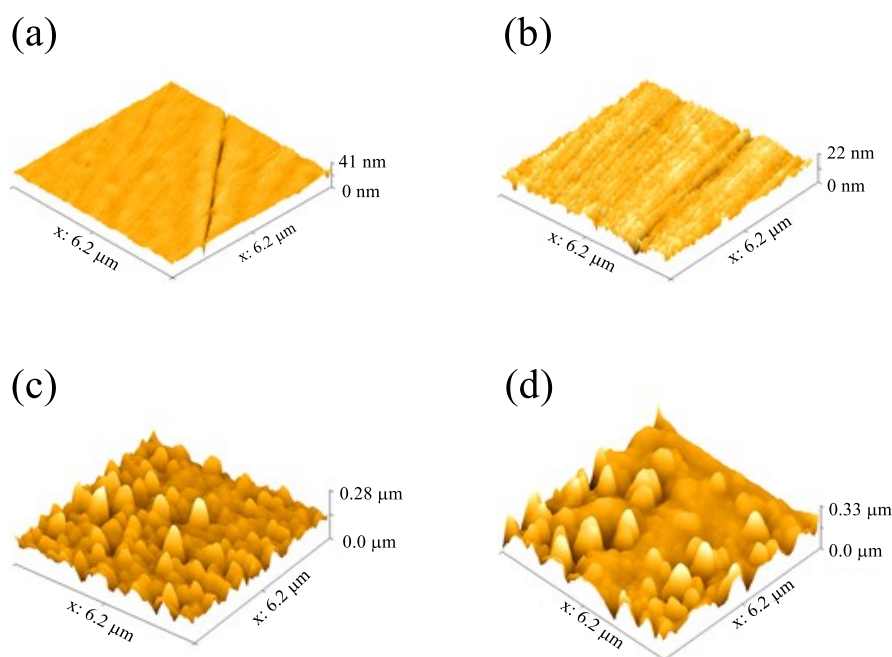


Abbildung 5-39 Dreidimensionale Darstellung der AFM-Bilder von Stahl vor (a) und nach (b) der Aktivierung und nach der Abscheidung von dipodalen Organosilanen F-8 (c) und F-12 (d)

Aufgrund der AFM Ergebnisse liegt es nahe, dass die perfluorierten dipodalen Organosilanmoleküle in der flüssigen Phase untereinander komplexe Strukturen bilden, bevor sie auf der Stahloberfläche abgeschieden werden. Dies kann durch die intermolekulare Kondensationsreaktion der Organosilane, was zur Vernetzung führt, vor der Abscheidung auf der Stahloberfläche hervorgerufen werden. Da die synthetisierten dipodalen Organosilane doppelt so viele hydrolysierbare Gruppen (d.h., Trichlorsilyl-Gruppen) als die kommerziellen Organosilane besitzen, können die dipodalen Organosilane leichter miteinander zu verzweigten Oligomeren reagieren. Somit ist es möglich, dass entweder ein einzelnes Organosilanmolekül oder ein Cluster aus mehreren Molekülen (d.h. eine Oligomer Einheit) auf der Stahloberfläche physisorbiert wird. Die Oligomere aus den dipodalen Organosilanmolekülen sind in alle Richtungen verzweigt und haben deshalb eine höhere Chance mit der Stahloberfläche zu reagieren. Dies wird auch anhand der erhaltenen höheren Schichtdicken der dipodalen Organosilanen (120 - 130 nm) im Vergleich zu Schichten aus monopodalen Organosilane (Schichtdicken unter 10 nm) bestätigt. Abbildung 5-40 stellt die erwartete chemische Struktur der abgeschiedenen perfluorierten dipodalen Organosilane (F-8 Molekül) an der Stahloberfläche schematisch dar.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

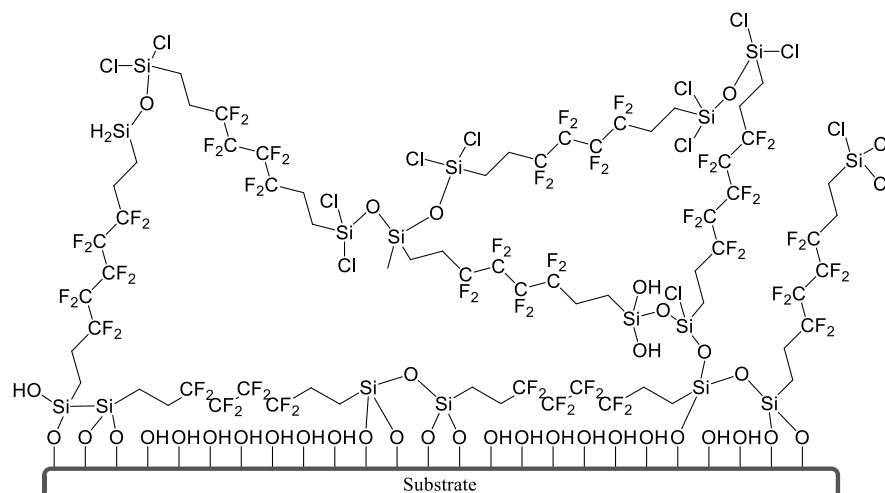


Abbildung 5-40 Darstellung von F-8 Molekülen an der Stahloberfläche

### 5.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der dipodalen Organosilane

Die perfluorierten dipodalen Organosilanschichten (F-8 und F-12) auf der Stahloberfläche wurden zuerst mit dem IRRAS-Spektrometer untersucht. In Abbildung 5-41 werden die Spektren von F-8 und F-12 Schichten auf der Stahloberfläche dargestellt. Die charakteristischen Siloxangruppen (Si-O-Si) und perfluorierten Kohlenstoffketten ( $-(CF_2)_n-$ ) der F-8 und F-12 Schichten wurden eindeutig detektiert.

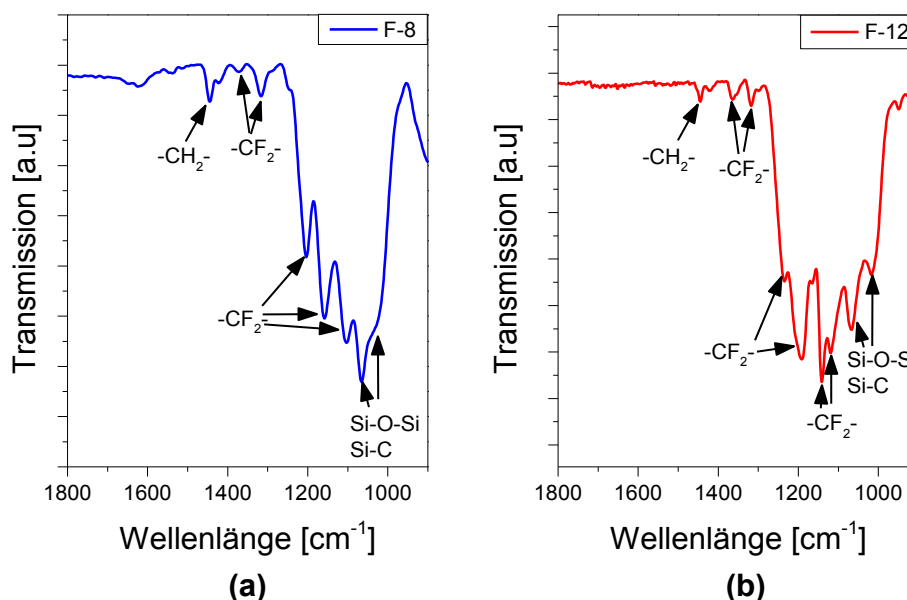


Abbildung 5-41 Repräsentative IRRAS-Spektren von F-8- (a) und F-12-Schichten (b) auf der Stahloberfläche

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Für die F-8-Schichten auf der Stahloberfläche wurden charakteristische Schwingungen bei Wellenlängen unter  $1600\text{ cm}^{-1}$  registriert. Die Schwingungen im Bereich zwischen  $1100$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  wurden als die C-F-Streckschwingung der  $(\text{CF}_2)_n$  Einheiten identifiziert. Die Peaks bei  $1068\text{ cm}^{-1}$  und  $1022\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1400$ - $1460\text{ cm}^{-1}$  wurden den Siloxan- (Si–O–Si), Si–C– und –CH<sub>2</sub>– Einheiten des F-8 Moleküls zugeordnet [66,173–175].

Die IRRAS-Spektren der modifizierten Stahloberfläche mit F-12 Molekülen zeigen die Existenz von Perfluoralkylsilanen auf der Oberfläche (Abbildung 5-41 (b)). Die detektierten Peaks bei der Wellenlänge zwischen  $1100$ - $1400\text{ cm}^{-1}$  bestätigen die Anwesenheit der –(CF<sub>2</sub>)– Gruppen an der Oberfläche und werden den CF<sub>2</sub>-Streckschwingungen zugeschrieben. Peaks im Wellenbereich zwischen  $1000$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Siloxan- (Si–O–Si) und Si–C Schwingungen. Zusätzlich wurden die CH<sub>2</sub> Gruppen der F-12 Moleküle bei einer Wellenlänge zwischen  $1400$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$  detektiert [66,173–175].

Die IRRAS-Spektren belegen eindeutig die Anwesenheit von Siloxan- und –CF<sub>2</sub>– Gruppen auf der Stahloberfläche. Dies korreliert mit den Wasserkontaktwinkelmessungen auf der Stahloberfläche. Anhand der Messungen wird die erfolgreiche Abscheidung der synthetisierten dipodalen Organosilane an der Stahloberfläche bestätigt.



### 5.3.4 Chemische Zusammensetzung der dipodalen Organosilanschichten

Für die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche von Stahlproben vor und nach der Modifizierung mit perfluorierten dipodalen Organosilanen wurde XPS verwendet. Nach der Abscheidung von perfluorierten dipodalen Organosilanen an der Stahloberfläche zeigten die Elementaranalysen der XPS-Übersichtsspektren die Anwesenheit von Fluoratomen an der Stahloberfläche. In Abbildung 5-42 wird das XPS-Übersichtsspektrum von einerseits unmodifizierter und andererseits mit F-8-Molekülen modifizierter Stahloberfläche dargestellt. Auf den F-8 modifizierten Oberflächen wurden die typischen Photoelektronensignale der Si 2p, C 1s, O 1s und F 1s detektiert. Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung ist ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Modifizierung der aktivierten (Corona- oder HNO<sub>3</sub>-aktiviert) Stahlproben mit den synthetisierten perfluorierten dipodalen Organosilanen.

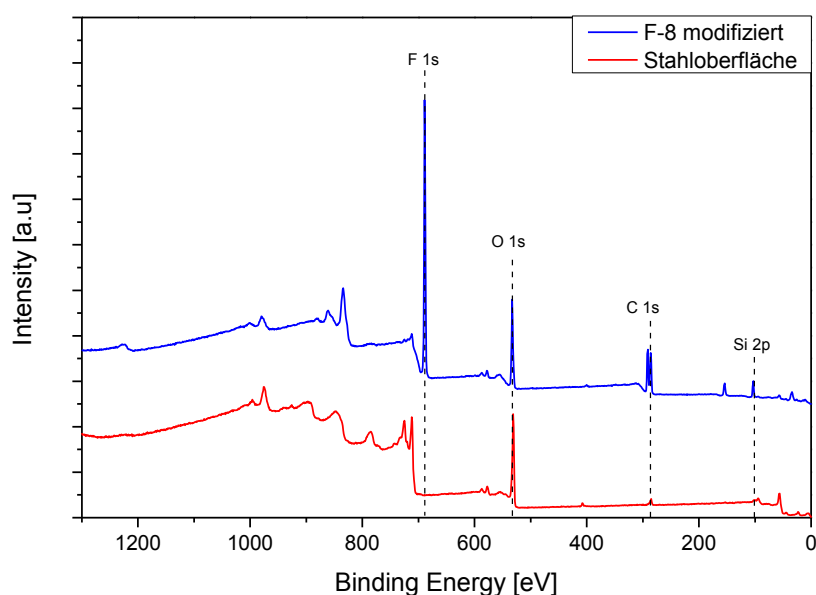


Abbildung 5-42 XPS-Übersichtsspektren der Stahloberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-8 Schichten

Hochaufgelöste XPS-Spektren wurden aufgenommen, um zu klären, in welcher Form die dipodalen Organosilane an der Oberfläche eingebaut wurden. In der Abbildung 5-43 werden die aufgelösten XPS-Spektren der C 1s und O 1s dargestellt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

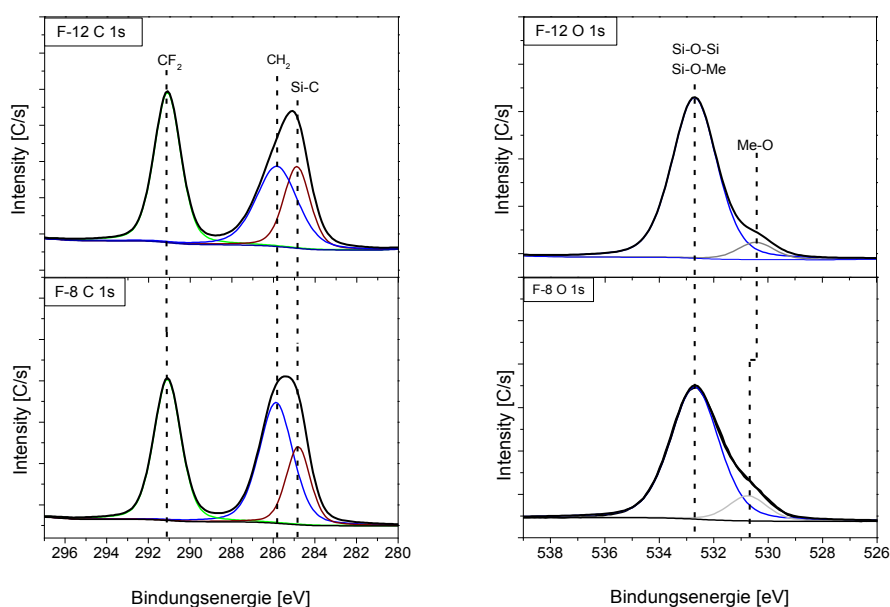


Abbildung 5-43 Hochaufgelöste C 1s und O 1s Spektren für F-8- und F-12-Schichten auf der Stahloberfläche

Die hochaufgelösten C 1s Spektren von F-8 und F-12 Schichten zeigen einen Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von 291,2 eV. Dieser kann den perfluorierten Kohlenstoffketten ( $-\text{CF}_2-$ ) zugeordnet werden. Die typischen Bindungsenergien von ( $-\text{CF}_2-$ ) Gruppen liegen zwischen 291,0–292,4 eV. Darüber hinaus wurde ein weiterer Peak detektiert, welcher zwei charakteristische Einheiten der perfluorierten dipodalen Organosilane umfasst. Dieser Peak stammt aus den Kohlenwasserstoffketten ( $-\text{CH}_2-$ ) bei 285,8 eV und Silizium-Kohlenstoff-Bindung bei 284,8 eV [66,78,173,174,185,186]. In der Tabelle 5-21 sind die detektierten funktionellen Gruppen auf den F-8 und F-12 Schichten aufgelistet.

Tabelle 5-21 Detektierte funktionelle Gruppen aus hochaufgelösten C 1s Spektrum

Funktionelle Gruppe	Bindungsenergie [eV]
$-\text{Si}-\text{C}$	284,0 – 284,7
$-\text{CF}_2-\underline{\text{CH}_2}-$ ; $-\text{C}-\text{O}$	286,0 – 286,8
$-\text{C}-\text{C}-$ , $-\text{C}-\text{H}$	284,0 – 286,0
$-\text{CF}_2-$	291,0–291,7

Bei den hochaufgelösten O 1s Spektren der mit F-8 und F-12 modifizierten Stahloberflächen wurden drei charakteristische Gruppen detektiert (Abbildung 5-43). Die detektierten Peaks bei einer Bindungsenergie von 532,7 eV wurden den Siloxanbindungen (bzw.  $-(\text{SiO})_n-$  und Si-O-Metall Bindungen) zugeordnet. Bei einer Bindungsenergie von 530 – 531 eV wurden wiederum

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Metalloxide (Me–O) detektiert [66,145,146]. Die hochaufgelösten O 1s Spektren belegen zusätzlich die Existenz von Siloxanbindungen an der Oberfläche nach der Modifizierung.

Des Weiteren wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche anhand der hochaufgelösten Spektren ermittelt. Zum Vergleich wurden auch die Werte der mit Corona-Behandlung aktivierten Stahloberfläche mit angegeben (Tabelle 5-22). Die chemische Zusammensetzung wird in Atomprozent (At.-%) angegeben. Die mit F-8 Molekülen modifizierten Oberflächen haben einen perfluorierten Kohlenstoffanteil ( $-\text{CF}_2-$ ) von 14,7 At.-%. Die mit F-12 Molekülen modifizierten Oberflächen weisen einen ( $-\text{CF}_2-$ ) Gehalt von 17,4 At.-% auf, aufgrund der längeren perfluorierten Kohlenstoffketten der F-12 Monomeren.

Tabelle 5-22 Chemische Zusammensetzung der mit Corona behandelten Stahloberfläche und der mit F-8 und mit F-12 modifizierten Stahloberfläche

	Relative Konzentration [At.-%]					
	Fe	Cr	C	O	F	Si
<b>Corona aktiviert</b>	24,0	3,0	11,0	62,0	–	–
<b>F-8 Schicht</b>	–	–	38,2	21,4	29,8	10,6
<b>F-12 Schicht</b>	–	–	41,1	15,6	33,6	9,7

Aus den experimentell ermittelten At.-% der Elemente wurden die Verhältnisse von  $\text{O}/\text{CF}_2$ ,  $\text{F}/\text{CF}_2$  und  $\text{Si}/\text{CF}_2$  berechnet und mit den theoretischen Verhältnissen der F-8 und F-12 Moleküle verglichen. Tabelle 5-23 fasst die experimentellen und theoretischen Verhältnisse von  $\text{O}/\text{CF}_2$ ,  $\text{F}/\text{CF}_2$  und  $\text{Si}/\text{CF}_2$  an der F-8 und F-12 modifizierten Stahloberfläche zusammen.

Tabelle 5-23 Theoretische Verhältnisse von  $\text{O}/\text{CF}_2$ ,  $\text{F}/\text{CF}_2$  und  $\text{Si}/\text{CF}_2$  der F-8 und F-12 Moleküle, sowie experimentell berechneten Verhältnisse der F-8 und F-12 Schichten auf Stahl

	$\text{O}/\text{CF}_2$	$\text{F}/\text{CF}_2$	$\text{Si}/\text{CF}_2$
<b>F-8 Molekül (theoretisch)</b>	1,5	2,0	0,5
<b>F-8 Schicht (experimentell)</b>	1,4	2,0	0,7
<b>F-12 Molekül (theoretisch)</b>	1,0	2,0	0,3
<b>F-12 Schicht (experimentell)</b>	0,9	1,9	0,5

Die ermittelten Verhältnisse für die F-8 und F-12 Schichten auf der Stahloberfläche sind mit den theoretischen Werten sehr gut vergleichbar. Die geringen Abweichungen der experimentellen Werte von den theoretischen Werten können durch die physisorbierten Verunreinigungen an der Proben-

oberfläche und zusätzlich durch die Standardmessfehler der XPS-Messungen (5% Standardabweichung) verursacht sein.

### 5.3.5 Force-Mapping auf dipodalen Organosilanschichten

Um chemische und physikalische lokale Unterschiede an der Oberfläche zu vermeiden, müssen die Organosilane an der Stahloberfläche homogen appliziert werden. Daher wurden für die Gewinnung von Informationen über die lokale Homogenität der abgeschiedenen Schichten Adhäsionskraftkarten der perfluorierten dipodalen Organosilanschichten mittels AFM aufgezeichnet. [141,142].

In Abbildung 5-44 werden die aufgezeichneten  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ -Topographien und die entsprechenden Adhäsionskraftkarten für die Stahloberfläche (a, d), mit F-8 (b, e) und F-12 (c, f) modifizierte Stahloberfläche dargestellt. Die Topographiebilder wurden während der Adhäsionskraftmessungen gleichzeitig aufgezeichnet und haben daher eine Auflösung von  $32 \times 32$  bzw.  $64 \times 64$  Pixel.

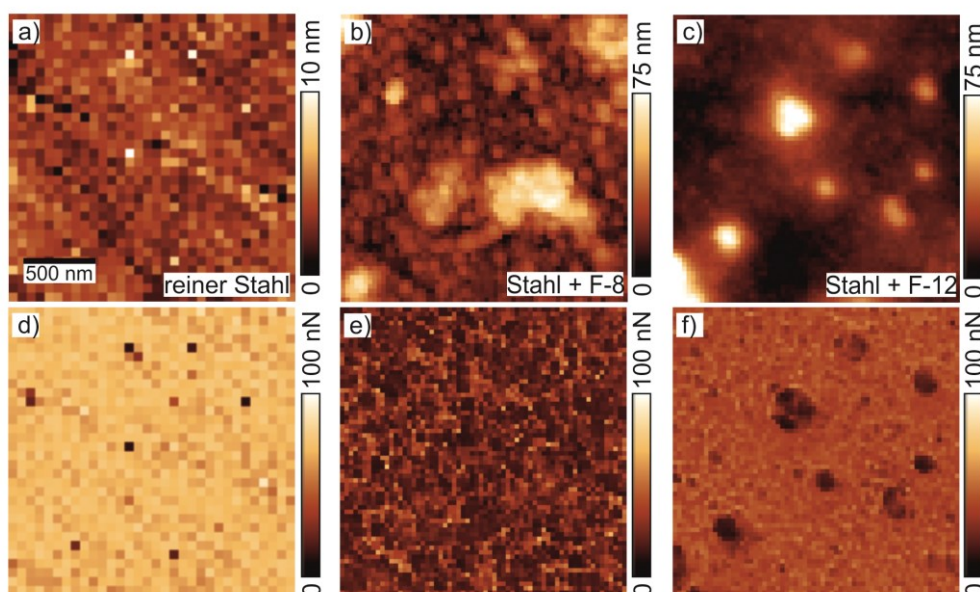


Abbildung 5-44 Die ermittelte Oberflächentopographie und Adhäsionskraftkarte für den Corona aktivierten Stahl (a, d), und den mit F-8 (b, e) und F-12 (c, f) modifizierten Stahl

Die Stahloberflächen, die mit F-8 und F-12 Molekülen modifiziert wurden, sind in Übereinstimmung mit den AFM-Messungen (Kapitel 5.3.2) und weisen nach der Modifizierung höhere Rauigkeiten auf als die blanken Stahloberflächen. An den hervorstehenden Merkmalen in den Topographiebildern wurden die geringsten lokalen Adhäsionskräfte gemessen. Dies kann durch die Bildung einer verringerten Kontaktfläche zwischen der AFM-Spitze und den

## 5. Ergebnisse und Diskussion

gewölbten Oberflächenmerkmalen, verglichen mit der ausgebildeten Kontaktfläche an einer glatten Oberfläche, erklärt werden [206]. Die Adhäsionskräfte wurden an drei verschiedenen Positionen auf den Probenoberflächen gemessen. Die Mittelwerte der Messungen werden in der Abbildung 5-45 dargestellt. Die Oberflächenmodifizierung von Stahl mit F-8 und F-12 führte zu einer deutlichen Reduktion der Adhäsionskraft um den Faktor drei gegenüber der blanken Stahloberfläche. Qualitativ stimmen die Ergebnisse mit den Kontaktwinkelmessungen überein (Kapitel 5.3.1) und deuten darauf hin, dass die F-8 und F-12 Moleküle homogene und geschlossene Filme auf der Stahloberfläche bilden. Die hohe Standardabweichung der Adhäsionskraft auf der blanken Stahloberfläche wird durch die unterschiedliche Oberflächenzusammensetzung (Eisenoxide, Chromoxide und organische und anorganische Kontamination) verursacht.

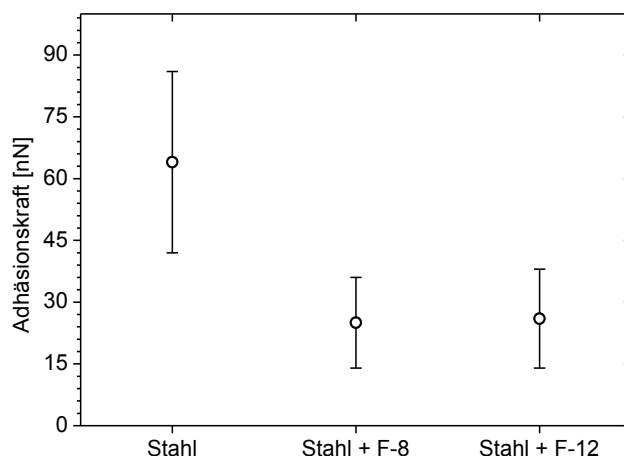


Abbildung 5-45 Mittelwert der gemessenen Adhäsionskräfte der blanken Stahloberfläche, sowie der mit F-8 und F-12 beschichteten Stahloberfläche

### 5.3.6 Thermische Eigenschaften der dipodalen Organosilane

Die thermische Stabilität der synthetisierten perfluorierten dipodalen Organosilane wurde mittels TGA untersucht. Für die TGA Messungen wurden aus F-8 und F-12 sowie aus handelsüblichen perfluorierten monopodalen Organosilanen wie Trichlor(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl)-Silan (PFOCS) und Trichlor(1H,1H,-2H,2H-heptadecafluordecyl)-Silan (PFDCS) Organosilica (Polykondensationsprodukte) hergestellt. Die hergestellten Organosilica wurden für die TGA Messungen verwendet, da die thermische Stabilität der hergestellten Organosilica einen direkten Vergleich mit den Beschichtungen aus F-8 oder F-12 ermöglicht. Die TGA-Messungen wurden unter Sauerstoffatmos-

## 5. Ergebnisse und Diskussion

phäre durchgeführt. Dabei wurden die Proben mit einer Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  von  $25 \text{ °C}$  auf  $1000 \text{ °C}$  erhitzt. Die erhaltenen Thermogramme aus den TGA-Messungen für den F-8, F-12, PFOS und PFDS-Organosilica sind in der Abbildung 5-46 dargestellt.

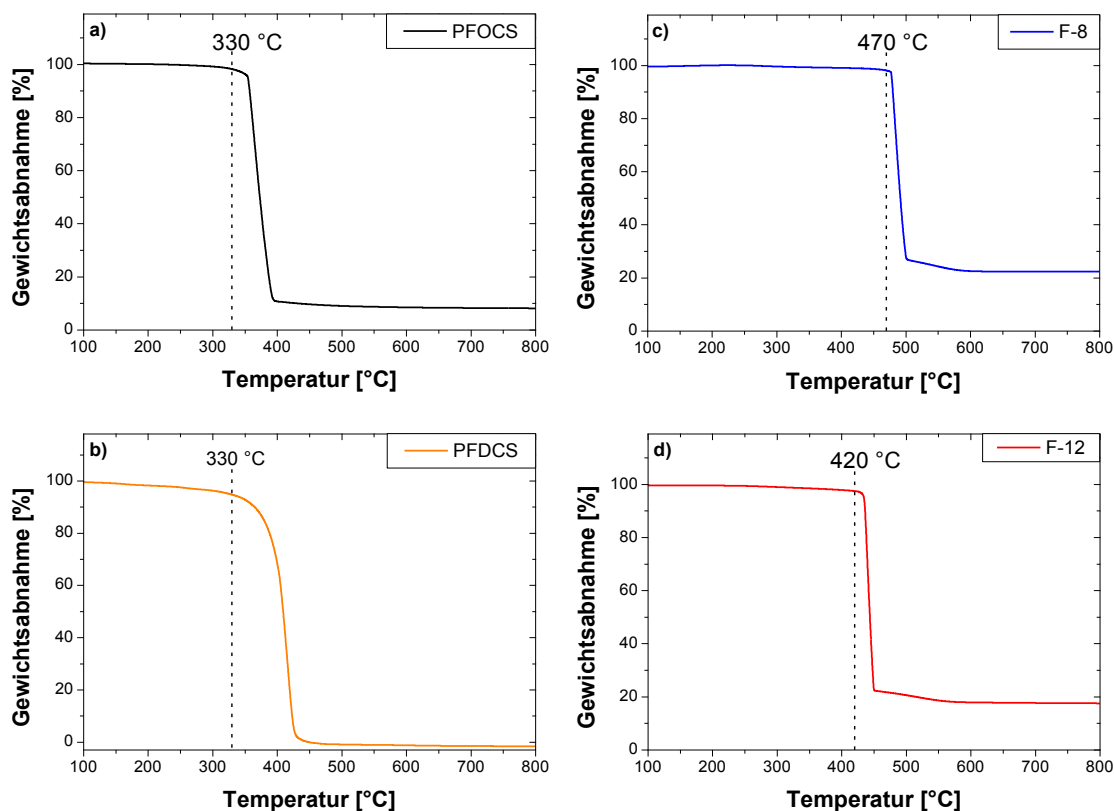


Abbildung 5-46 TGA-Kurven der Organosilica, die aus PFOS- (a), PFDS- (b), F-8- (c) und F-12- (d) Monomeren hergestellt wurden

Die hergestellten Organosilica aus PFOCS und PFDCS zeigten eine thermische Stabilität bis zu Temperaturen oberhalb von  $300 \text{ °C}$  (Abbildung 5-46 (a)-(b)). Die thermische Degradation der Organosilica begann bei  $330 \text{ °C}$ , bei  $450 \text{ °C}$  war die Zersetzung abgeschlossen. Die ermittelten Ergebnisse aus den TGA-Messungen entsprechen den Literaturdaten [192–194]. Nach der TGA-Messung wurde ein Gewichtsverlust von 90 Gew.-% für PFOS Organosilica und 99 Gew.-% für PFDS beobachtet (Tabelle 5-24). Die Kohlenwasserstoffeinheiten ( $-\text{CH}_2-$ ) der PFOS und PFDS Moleküle besitzen die niedrigste thermische Stabilität und werden während der thermischen Belastung zuerst zersetzt. Der Gewichtsverlust wird durch die thermische Degradation der organischen Fluorkohlenstoffketten der monopodalen Organosilane hervorgerufen. Der Rückstand besteht aus thermisch stabilen anorganischen Siloxan ( $-(\text{SiO}_2)_n-$ )-Bindungen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die thermische Degradation der Organosilica aus den dipodalen F-8 und F-12 Molekülen wurde jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen beobachtet. Die Zersetzung der Organosilica startet bei 420 °C. Erst bei über 600 °C konnten keine weiteren Gewichtsabnahmen detektiert werden (Abbildung 5-46 (c) und (d)). Die perfluorierten dipodalen Organosilane haben einen höheren Anteil an anorganischen Einheiten (zwei Siliziumatome) im Vergleich zu monopodalen Organosilanen. Daher wird auch eine geringere Gewichtsabnahme bei den dipodalen Organosilanen gemessen. Die ermittelten thermischen Eigenschaften der Organosilica aus den TGA-Messungen sind in der Tabelle 5-24 aufgelistet. Die Gewichtsabnahme zwischen 400 °C und 500 °C bei den Organosilica von F-8 und F-12 wird der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe und Fluorkohlenstoffe zugeschrieben. Die Kohlenwasserstoffgruppen ( $-\text{CH}_2-$ ) der perfluorierten dipodalen Organosilane haben, wie bei den monopodalen Organosilanen, eine geringere thermische Beständigkeit als die perfluorierten Kohlenstoffketten, und werden daher bei niedrigeren Temperaturen zersetzt als die stabileren perfluorierten Kohlenstoffe ( $-\text{CF}_2-$ ). Diese Ergebnisse führen zu der Erkenntnis, dass die thermischen Eigenschaften der Organosilane abhängig von der Länge der organischen Einheit, dem Mengenanteil der im Organosilan vorhandenen Kohlenwasserstoff ( $-\text{CH}_2-$ ) Gruppen und der Art des Organosilans (monopodal oder dipodal) sind.

Tabelle 5-24 Thermische Eigenschaften der Organosilica von PFOS, PFDS, F-8 und F-12 Monomern

	$T_{\text{Start}}$ [°C]	$T_{\text{End}}$ [°C]	Gewichtsverlust [Gew.-%]
<b>PFOS</b>	330	500	91
<b>PFDS</b>	330	450	99
<b>F-8</b>	470	600	78
<b>F-12</b>	420	600	82

Aufgrund des zweiten Siliziumatoms können dipodale Organosilane im Vergleich zu den handelsüblichen monopodalen Organosilanen, die nur drei hydrolysierbare Gruppen besitzen, mehrere ( $> 3$ ) Siloxanbindungen bilden [84,86]. Dies erklärt den hohen Vernetzungsgrad in den aus dipodalen Organosilanen hergestellten Organosilica und deren verbesserte thermische Stabilität. Die erhöhte thermische Beständigkeit von perfluorierten dipodalen Organosilanen hängt mit der höheren Vernetzungs- und Packungsdichte der Organosilica-Matrix zusammen. Die Länge der organischen Einheit im Molekül beeinflusst die Packungsdichte. Mit zunehmenden Kohlenstoffeinheiten wird

## 5. Ergebnisse und Diskussion

die Gesamtpackungsdichte der Organosilica-Matrix verringert. Da das F-12-Monomer zwei Fluorkohlenstoffeinheiten ( $-\text{CF}_2-$ ) mehr als das F-8-Monomer besitzt, ist die Packungsdichte von Organosilica aus F-12 gegenüber der Organosilica aus F-8 geringer. Dies wird durch ihre unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen (F-12:  $420\text{ }^\circ\text{C}$  und F-8:  $470\text{ }^\circ\text{C}$ ) widerspiegelt [207]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die perfluorierten dipodalen Organosilane (F-8 und F-12) eine höhere thermische Stabilität im Gegensatz zu den handelsüblichen perfluorierten monopodalen Organosilanen (PFOCS und PFDCS) haben, da die Kondensationsprodukte eine höhere Vernetzungs- und Packungsdichte aufweisen. Die ermittelten thermischen Eigenschaften der Organosilica sind auch auf Organosilanschichten auf anorganischen Substraten übertragbar.

### 5.3.7 Praxisnahe Reibwertversuche beim Spritzgießen

Die Reibwertversuche wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Berger, Dr. G. Pacher und Herrn Dipl.-Ing. T. Hutterer am Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen an der Montanuniversität durchgeführt.

Während der Reibwertversuche wurde ein spritzgegossener Probekörper auf dem Stahlwerkzeug durch eine Vertikalkraft  $F_V$  (Normalkraft) gepresst und der Probekörper auf eine vorgegebene Geschwindigkeit beschleunigt. Dabei wurde die Vertikalkraft  $F_V$  konstant gehalten (Abbildung 5-47). Dieses einfache Grundprinzip wurde in eine Spritzgießform eingebaut, um sowohl die Reibungskraft als auch die Entformungskraft während der Entformung des Probekörpers zu ermitteln (Abbildung 5-48) [208].

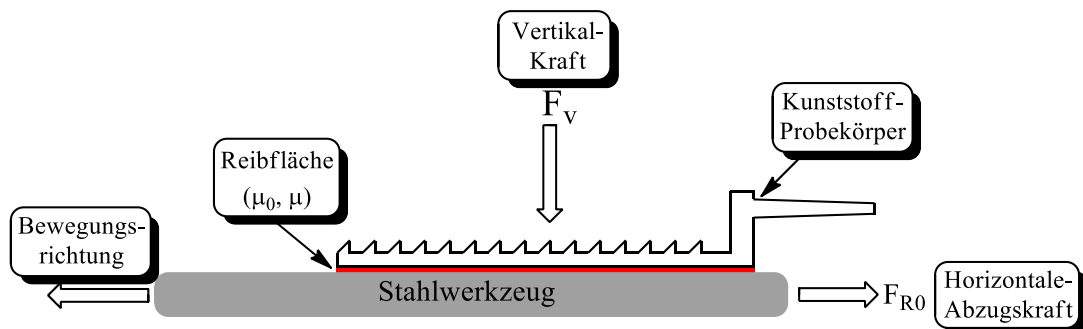


Abbildung 5-47 Schematische Darstellung der Reibversuche [208]



## 5. Ergebnisse und Diskussion

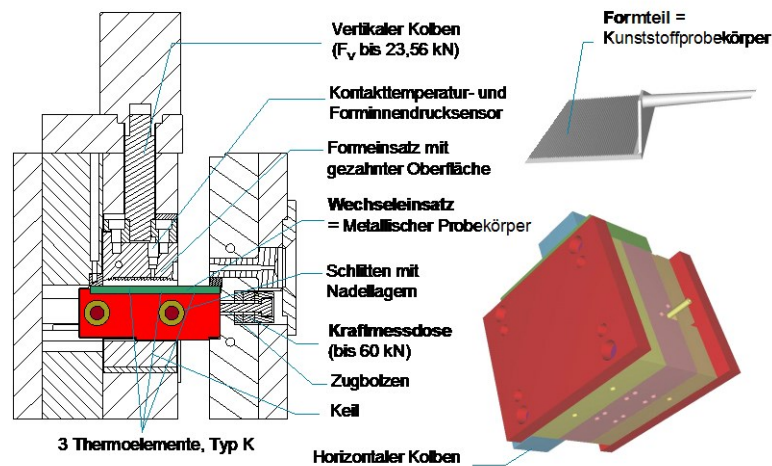


Abbildung 5-48 Haft- und Entformungskraft-Messwerkzeug im teilgeöffneten Zustand ohne Bauteil in der Kavität [208]

Die statische Reibungskraft  $F_{RO}$  (Entformungskraft) ist die maximale horizontale Kraft, die benötigt wird, um den Probekörper auf die gewünschte Geschwindigkeit zu beschleunigen. Die Richtung der  $F_{RO}$  ist dabei entgegen der Relativbewegung gesetzt, da es sich hier um eine Reaktionskraft handelt [209].

Der Haftreibwert  $\mu_0$  ist durch den Quotienten aus der resultierenden  $F_{RO}$  (Entformungskraft) bei auferlegter Vertikalkraft  $F_V$  definiert und ist somit ein Maß dafür, wie hoch bei gegebener  $F_V$ , z.B. durch Aufschrumpfen auf einen Werkzeugkern, die erforderliche  $F_{RO}$  (Entformungskraft) sein wird (Gleichung 5-2) [209].

$$\mu_0 = \frac{F_{RO}}{F_V} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Um den Einfluss der perfluorierten dipodalen Organosilane auf die Entformungskraft zu untersuchen, wurden die Haftreibwerte  $\mu_0$  zwischen hochkristallinem Polypropylen (PP, Hostacom PPU X9067 HS) und F-8- bzw. F-12-Schicht, und zwischen Polypropylen und unbeschichteter Stahloberfläche (als Referenz) ermittelt.

Tabelle 5-25 Maschinenparameter während der Haftreibwertmessungen

Gleitflächenmaterial	Stahl	F-8 Schicht	F-12 Schicht
Formteilmaterial	PP	PP	PP
Vorlauftemperatur Werkzeugkühlung [°C]	30	30	30
Temp. Plastifiziereinheit [°C]	220/215/210/195	220/215/210/195	220/215/210/195
Nachdruck [bar]	370	370	370
Vertikalkraft [kN]	8,98	8,98	8,98

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die verwendeten Maschinenparameter sind in der Tabelle 5-25 wiedergegeben. Während der Messungen wurde die Vertikalkraft bei 8,98 kN für alle drei Proben konstant gehalten. Die ermittelten Haftreibwerte zwischen PP-Probenkörper und -Stahl, -F-8- und -F-12-Schicht sind in der Abbildung 5-49 dargestellt. Auf jeder Oberfläche wurden 100 Probekörper hergestellt, danach wurde der Haftreibwert ermittelt. Die Oberflächenrauigkeit betrug bei allen drei Werkzeugen  $\sim 20$  nm. Dadurch wurde der Einfluss der Rauigkeit auf das Entformungsverhalten bei allen Werkzeugen gleich gehalten.

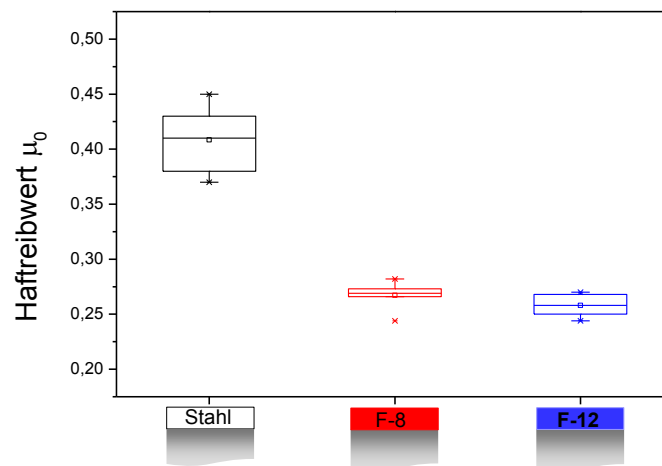


Abbildung 5-49 Statischer Haftreibwert zwischen PP-Probekörper und Stahl, F-8- und F-12-Schicht

Auf der Stahloberfläche wurde ein Haftreibwert von  $0,41 \pm 0,03$  ermittelt. Im Gegensatz dazu wurde für die F-8- bzw. F-12- Schicht ein Haftreibwert von  $0,27 \pm 0,01$  bzw.  $0,26 \pm 0,01$  ermittelt. Der Haftreibwert von Stahl wurde durch die Modifizierung mit perfluorierten dipodalen Organosilanen um einen Faktor  $>1,5$  verringert.

Durch Einsetzen der ermittelten Haftreibwerte in die Gleichung 5-2 wurden die Entformungskräfte ( $F_{Ro}$ ) berechnet (Abbildung 5-50). Für die unbeschichtete Stahloberfläche wird eine Entformungskraft von  $3,7 \pm 0,3$  kN ermittelt. Anhand der Oberflächenmodifizierung mit F-8 Molekülen wurde die Entformungskraft auf  $2,4 \pm 0,1$  kN herabgesetzt. Für die F-12 Schichten wurde eine Entformungskraft von  $2,3 \pm 0,1$  kN berechnet. Durch die Oberflächenmodifizierung mit F-8 bzw. F-12 Molekülen wurde die benötigte Entformungskraft um 1,1 kN im Vergleich zu den unmodifizierten Stahloberflächen verringert.

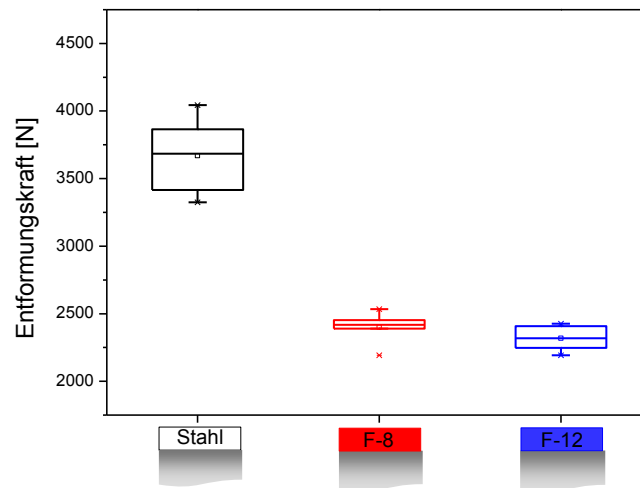


Abbildung 5-50 Die berechneten Entformungskräfte für Stahloberflächen vor und nach der Modifizierung mit F-8- und F-12-Molekülen

Durch die perfluorierten dipodalen Organosilanschichten wird die Grenzflächenspannung zwischen der PP-Schmelze und der Substratoberfläche im Vergleich zur reinen Stahloberfläche erhöht. Die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der dipodalen Organosilane sind größtenteils für die Erhöhung der Grenzflächenspannung verantwortlich [55]. Dies führt zur Reduzierung der Haftreibwerte und der Entformungskraft [208,210]. Anhand der praxisnahen Reibwertversuche wird deutlich, dass die dipodalen Organosilanbeschichtungen sowohl hohe mechanische Stabilität und als auch anti-adhäsive Eigenschaften aufweisen. Diese Ergebnisse machen deren Einsatz in Spritzgießprozessen interessant.

### 5.3.8 Applikation der dipodalen Organosilane auf Zinkoxidschichten

Die synthetisierten dipodalen Organosilane (F-8 und F-12) wurden aus einer Toluol Lösung (1 Gew.-% Organosilane) auf die elektrochemisch applizierten ZnO Schichten appliziert. Die applizierten Organosilanschichten wurden mit Hilfe von XPS Messungen charakterisiert. Abbildung 5-51 stellt exemplarisch das XPS-Übersichtsspektrum und hochaufgelöste Zn 2p und C 1s Spektren der mit F-8 Molekülen modifizierten ZnO Oberfläche dar. Auf den mit dipodalen Organosilanen modifizierten ZnO Oberflächen wurden die typischen Photoelektronensignale, Si 2p, C 1s, O 1s und F 1s, für die Organosilanmoleküle detektiert. Zusätzlich zu den typischen Photoelektronensignalen der dipodalen Organosilane wurden auch Zn 2p Signale detektiert.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

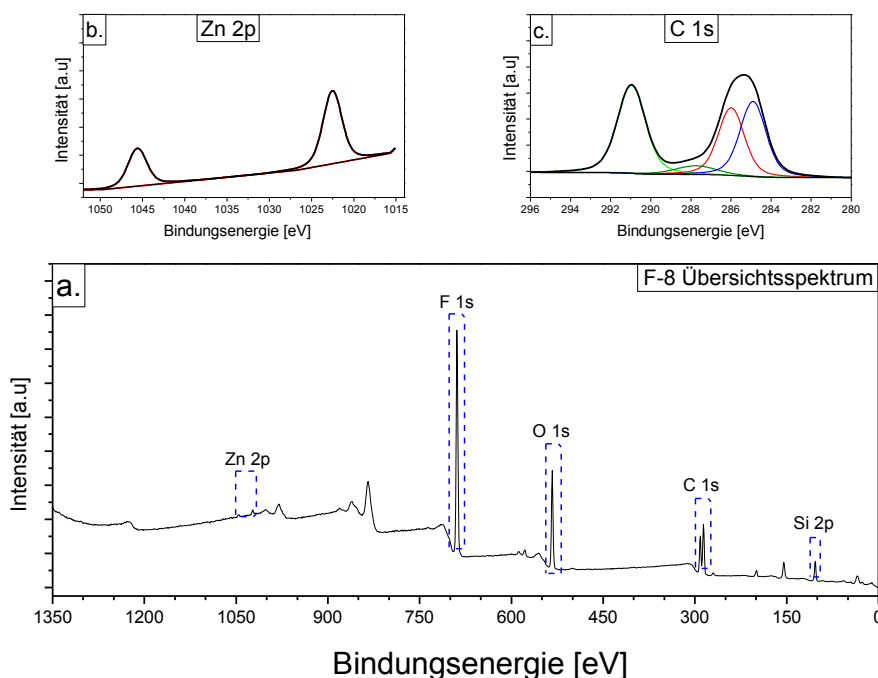


Abbildung 5-51 XPS-Übersichtsspektrum (a.), hochaufgelöstes -Zn 2p- (b.) und -C 1s-Spektrum (c.) der F-8 modifizierten ZnO Oberfläche

Die hochaufgelösten C 1s Spektren von F-8 und F-12 Schichten zeigen einen Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von 291,2 eV. Dieser Peak wurde den perfluorierten Kohlenstoffketten ( $-\text{CF}_2-$ ) zugeordnet. Die typischen Bindungsenergien von ( $-\text{CF}_2-$ ) Gruppen liegen zwischen 291 und 292,4 eV. Zum anderen wurde ein weiterer Peak detektiert, welcher zwei charakteristische Einheiten der perfluorierten dipodalen Organosilane umfasst. Dieser Peak stammt aus den Kohlenwasserstoffketten bei  $\sim 285,9$  eV und der Silizium-Kohlenstoff-Bindung bei  $\sim 284,9$  eV. Des Weiteren wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche anhand der hochaufgelösten Spektren ermittelt (Tabelle 5-26).

Die detektierten Zn 2p Peaks bei einer Bindungsenergie von  $\sim 1022,5$  eV mit einem Anteil von 1,1 At.-% für F-8- und 2,1 At.-% für F-12-Schicht deuten auf eine Schichtdicke unter 10 nm für die applizierten dipodalen Organosilane hin.

Tabelle 5-26 Chemische Zusammensetzung der ZnO Oberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-8- und F-12-Molekülen

	Relative Konzentration [At.-%]				
	Zn	C	F	O	Si
<b>ZnO Schicht</b>	45,4	5,4	–	49,2	–
<b>F-8 Schicht</b>	1,1	38,3	32,9	18,0	9,7
<b>F-12 Schicht</b>	2,1	34,7	35,9	19,5	7,8

## 5.4 Oberflächenmodifizierung mit echt perfluorierten Organosilanen

Die mittels Grignard Reaktion synthetisierten Organosilane wurden aus einer Toluol Lösung auf aktivierte Stahloberfläche (Corona- oder  $\text{HNO}_3$ -Aktivierung) appliziert. Die hergestellten Organosilanschichten wurden mit Hilfe von XPS, IRRAS und Kontaktwinkelmessungen charakterisiert.

### 5.4.1 Spektroskopische Charakterisierung der echt perfluorierten Organosilane auf Stahl

Die Organosilanschichten aus echt perfluorierten Organosilanen (F-16 und F-17) wurden zunächst mittels IRRAS-Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 5-52 werden die Absorptionsspektren von F-17 und F-16 Schichten auf der Stahloberfläche dargestellt. Die charakteristischen Siloxangruppen (Si–O–Si) und perfluorierten Kohlenstoffketten ( $-(\text{CF}_2)_n-$ ) der F-17 und F-16 Schichten konnten mit Hilfe von IRRAS-Messungen eindeutig detektiert werden.

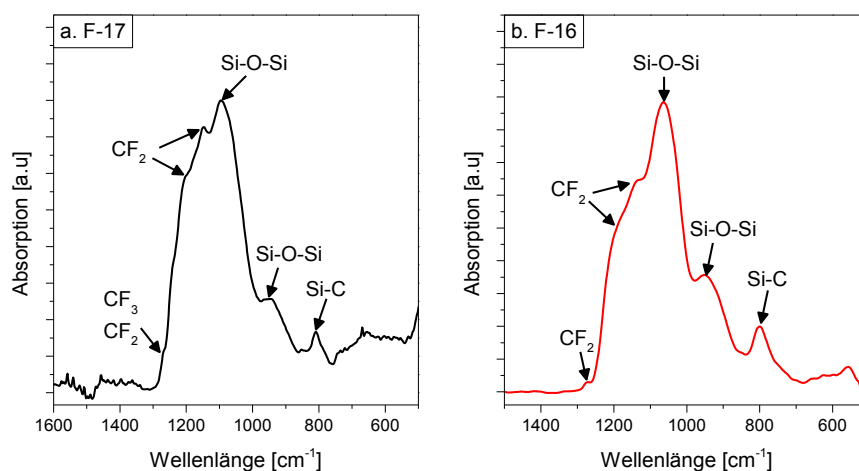


Abbildung 5-52 Repräsentative IRRAS-Spektren von F-17- (a.) und F-16-Schichten (b.) auf der Stahloberfläche

Für die F-17-Schichten auf der Stahloberfläche wurden charakteristische Schwingungen bei Wellenlängen unter  $1600 \text{ cm}^{-1}$  registriert. Die Schwingungen im Bereich zwischen  $1100$  und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  wurden als die C-F-Streckschwingungen der  $-\text{CF}_3$  und  $-(\text{CF}_2)_n-$  Einheiten identifiziert. Die Peaks bei  $1090 \text{ cm}^{-1}$  und  $950 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  wurden zu den Siloxan- (Si–O–Si) und Si–C Einheiten der F-17 Moleküle zugeordnet [66,173–175]. Die detektierten Siloxan- und Si–C-Gruppen sind ein weiterer Beleg für die erfolgreiche Koppelung.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die IRRAS-Spektren der F-16 Schichten zeigen die Existenz von perfluorierten Kohlenstoffketten und Siloxaneinheiten an der Stahloberfläche (Abbildung 5-52 b.). Die detektierten Peaks bei einer Wellenlänge zwischen 1100 und 1400  $\text{cm}^{-1}$  bestätigen die Anwesenheit der  $-(\text{CF}_2)-$  Gruppen an der Oberfläche und werden den  $\text{CF}_2$ -Streckschwingungen zugeschrieben. Die Existenz von mehreren Peaks im Wellenbereich zwischen 1000 und 1100  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 955 und 830  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen der Siloxangruppe (Si–O–Si) und im Wellenbereich  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  den Si–C-Gruppen [66,173–175].

Anhand der IRRAS-Messungen wird die erfolgreiche Synthese und Abscheidung der echt perfluorierten Organosilane (F-16 und F-17) bestätigt.

### 5.4.2 Chemische Zusammensetzung der echt perfluorierten Organosilanschichten

Die chemische Zusammensetzung der Stahloberfläche wurde vor und nach der Modifizierung mit den echt perfluorierten Organosilanen mittels XPS charakterisiert. Die Elementaranalysen der XPS-Übersichtsspektren zeigten nach der Applikation der F-17 Moleküle die Anwesenheit von beträchtlichen Mengen an Fluor an der Stahloberfläche (Abbildung 5-53). Auf den F-17 modifizierten Oberflächen wurden die typischen Photoelektronensignale der Si 2p, C 1s, O 1s und F 1s detektiert. Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung belegt die erfolgreiche Modifizierung der aktivierten (Corona- oder  $\text{HNO}_3$ -aktiviert) Stahlproben mit den synthetisierten perfluorierten Organosilanen.

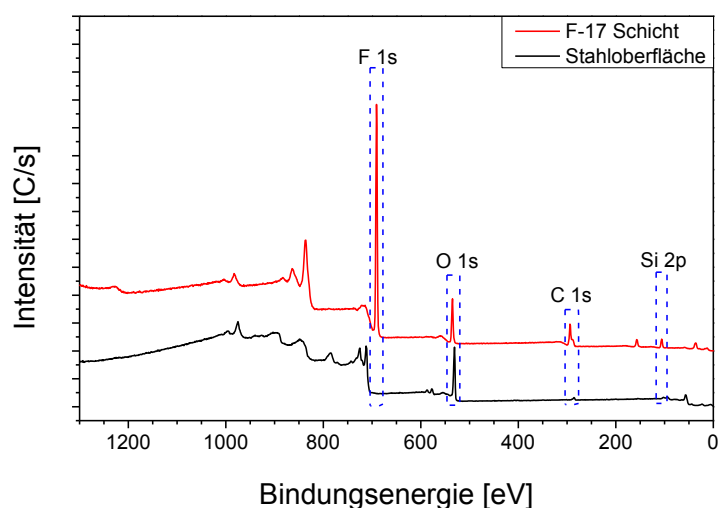


Abbildung 5-53 XPS-Übersichtsspektrum der mittels Corona-Entladung aktivierten Stahloberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-17-Lagen

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Hochaufgelöste XPS-Spektren wurden aufgenommen, um zu klären, in welcher Form die Organosilane (F-16 und F-17) an der Oberfläche eingebaut wurden. In Abbildung 5-54 werden die hochaufgelösten Analysen der Si 2p Spektren für F-16 und F-17 Schichten dargestellt.

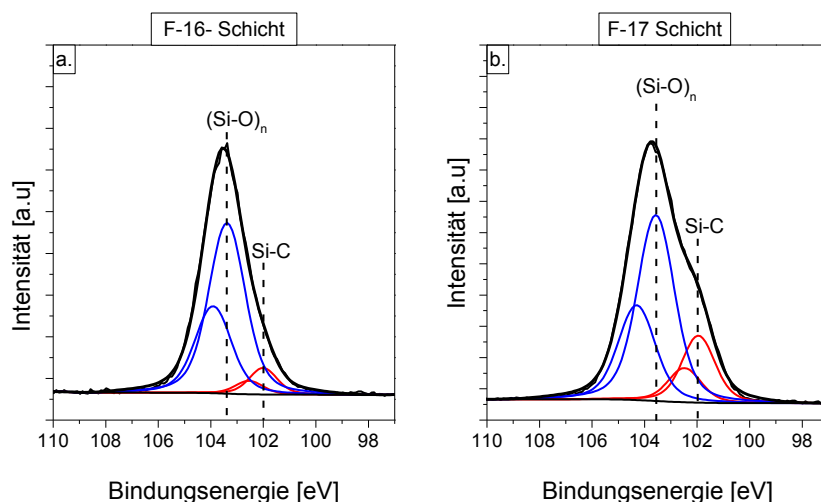


Abbildung 5-54 Hochaufgelöste Si 2p Spektren der (a.) F-16- und (b.) F-17-Schichten auf der Stahloberfläche

Die hochaufgelösten Si 2p Spektren von F-16- und F-17-Schichten zeigen einen Hauptpeak bei einer Bindungsenergie von  $\sim 103,4$  eV. Dieser kann den Siloxanketten  $-(\text{SiO})_n-$  zugeordnet werden. Die typische Bindungsenergie von  $-(\text{SiO})_n-$  Gruppen liegt bei  $\sim 103,5$  eV [211]. Zusätzlich wurde ein weiterer Peak bei einer Bindungsenergie von  $\sim 102,0$  eV detektiert, welcher die charakteristische Silizium-Kohlenstoff-Bindung umfasst [212].

Die hochaufgelösten C 1s Spektren von F-17 und F-16 Schichten weisen einen Hauptpeak bei einer Bindungsenergie zwischen 291,0–292,0 eV auf. Dieser kann der perfluorierten Kohlenstoffkette  $-(\text{CF}_2)-$  der Organosilanmoleküle zugeordnet werden. Die typischen Bindungsenergien von  $-(\text{CF}_2)-$  Gruppen liegen zwischen 291 und 292,4 eV. Zusätzlich zu der  $-(\text{CF}_2)-$  Gruppe wurde auf den F-17 Schichten bei einer Bindungslänge von  $\sim 294,0 (\pm 0,5)$  eV eine weitere fluorhaltige Gruppe detektiert, die der Trifluormethylgruppe  $-(\text{CF}_3)$  zugeordnet wurden. Die charakteristischen Bindungsenergien von  $-(\text{CF}_3)$  Gruppen liegen zwischen 292,6 und 294,6 eV [66,78,173,174,185,186].

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die hochaufgelösten C 1s Spektren zeigen einen weiteren Hauptpeak, der drei charakteristische Einheiten beinhaltet. Dieser Peak besteht aus den Signalen für Kohlenwasserstoffketten ( $-\text{CH}_2-$ ) (285,0 – 286,0 eV), Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen (286,0 – 288,0 eV) und Silizium-Kohlenstoff-Bindungen (284,0–284,7 eV) [66,78,173,174,185,186]. Aufgrund dieser Peaks wird deutlich, dass es während der Grignard-Reaktion zu Nebenreaktionen kommt, die während der Aufreinigung nicht entfernt wurden. Die Synthese und Aufreinigung der echt perfluorierten Organosilane muss daher noch optimiert werden, um Produkte mit höherer Reinheit und Ausbeute zu erhalten.

Zusätzlich wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche anhand der detektierten hochaufgelösten Spektren ermittelt (Tabelle 5-27). Zum Vergleich wurden auch die Werte der mit Corona-Behandlung aktivierten Stahloberflächen mit angegeben. Bei den XPS Messungen der F-16 und F-17 Schichten wurden Eisen und Chrom detektiert. Dies weist auf eine Schichtdicke unter 10 nm hin.

Tabelle 5-27 Chemische Zusammensetzung der Corona-behandelten Stahloberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-17- und F-16 Molekülen

	Relative Konzentration [At.-%]					
	Fe	Cr	C	O	F	Si
<b>Corona aktiviert</b>	24,0	3,0	11,0	62,0	–	–
<b>F-17 Schicht</b>	1,6	0,2	28,7	15,4	43,6	10,5
<b>F-16 Schicht</b>	0,5	0,4	25,6	31,6	22,6	19,3

Die chemische Zusammensetzung der F-16 Schichten deutet auf einen hohen Kontaminationsgrad hin, da das gemessene Kohlenstoff/Silizium Verhältnis ( $\text{C/Si}=1,3$ ) deutlich niedriger liegt als das theoretische Verhältnis ( $\text{C/Si}=4$ ). Für die F-17 Schicht wurden auch deutlich voneinander abweichende experimentelle ( $\text{C/Si}=2,7$ ) und theoretische ( $\text{C/Si}=8$ ) C/Si Verhältnisse ermittelt. Die großen Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Verhältnissen werden durch die Verunreinigungen verursacht, die während der Grignard-Reaktion entstehen.



### 5.4.3 Oberflächenspannung von Schichten aus echt perfluorierten Organosilane

Die Oberflächenspannungen der Proben wurden aus den gemessenen Kontaktwinkeln nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) berechnet.

Für die F-17-Schicht wurde eine Oberflächenspannung von  $11,4 \pm 0,2 \text{ mN/m}^2$ , bestehend aus  $0,7 \pm 0,02 \text{ mN/m}^2$  polarem Anteil und  $10,7 \pm 0,1 \text{ mN/m}^2$  dispersem Anteil, berechnet. Die Oberflächenspannung der Stahlprobe wurde durch die F-17-Modifizierung signifikant verringert. Während der Kontaktwinkelmessungen wurde bei den F-17 modifizierten Oberflächen ein Wasserkontaktwinkel größer als  $110^\circ$  ermittelt, was auf eine sehr hydrophobe Oberfläche hindeutet (Abbildung 5-55 b.). Dies wird auch durch den berechneten polaren Anteil der Oberflächenspannung der F-17-Schicht bestätigt. Dies wird hauptsächlich durch die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der F-17-Schicht hervorgerufen [37,38,81,176,177].



Abbildung 5-55 Wasserkontaktwinkel auf der (a.) Corona aktivierten Stahloberfläche und (b.) nach der Modifizierung mit F-17

Die Oberflächenspannung der F-16-Schicht beträgt  $18,6 \pm 0,4 \text{ mN/m}^2$ , wobei der polare Anteil  $3,3 \pm 0,1 \text{ mN/m}^2$  und der dispersive Anteil  $15,3 \pm 0,2 \text{ mN/m}^2$  beträgt. Trotz der hohen Kontamination der F-16-Schicht mit Nebenprodukten aus der Grignard-Reaktion wurde die Oberflächenspannung der Stahloberfläche signifikant gesenkt. Dies wird durch die perfluorierten Kohlenstoff- und Siloxan-Einheiten der F-16-Schicht hervorgerufen, da die Oberfläche zu 22,6 At.-% aus Fluor und 19,3 At.-% aus Silizium besteht.

### 5.5 Entformungskraft während des Spritzgießprozesses

Die Entformungskraft-Messungen während des Spritzgießprozesses wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Nikolas Fecke an der Universität Paderborn durchgeführt.

#### 5.5.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen

Die Untersuchungen wurden mit dem in Kapitel 3.8 erläuterten Versuchswerkzeug in Kombination mit der Spritzgießmaschine Allrounder 270S des Herstellers Arburg durchgeführt. Hierbei werden die Formteile für einen zuvor optimierten Betriebspunkt im konventionellen und praxisnahen Spritzgießprozess hergestellt. Während der Entformung wurden der Verlauf der Entformungskraft und die Position der Auswerferplatte mit einer Frequenz von 1000 Hz aufgezeichnet. Im Anschluss führte die Maschine eine zweite Bewegung der Auswerfer - jedoch ohne Formteil - durch (im Folgenden als „Leerfahrt“ bezeichnet). Die auftretenden Kräfte und Positionen der Auswerfer wurden hierbei ebenfalls erfasst und aufgezeichnet. Im Anschluss erfolgte eine Überarbeitung der erzeugten Daten über ein Matlab-Skript. Das Matlab-Skript nahm dabei eine Korrektur der Verläufe vor. Das Skript teilt dabei den in einer Datei zeitabhängig aufgezeichneten Kraft- und Wegverlauf in mehrere Intervalle ein, sodass sich in jedem Intervall entweder der Kraftverlauf einer Auswerferbewegung oder einer Leerfahrt befindet. Danach wurde der sich in einem Intervall befindende Kraftverlauf der Leerfahrt von dem Verlauf des sich davor benötigte Kraftverlaufs (Entformungsvorgang) subtrahiert. Auf diese Weise konnten die Widerstände im Auswerfersystem, die z.B. aufgrund von Reibung entstehen und zu einer Erhöhung der Entformungskraft führen, rechnerisch eliminiert und dadurch auch der Kraftverlauf korrigiert werden. In Abbildung 5-56 ist das Prinzip der Korrektur schematisch dargestellt. Nach der Korrektur der Verläufe wurden die jeweiligen Maximalkraftwerte jedes Entformungsvorganges ausgewertet und über das Matlab-Skript ausgegeben. Dies ermöglicht die Auftragung der maximalen Entformungskraft über der Zykluszahl.

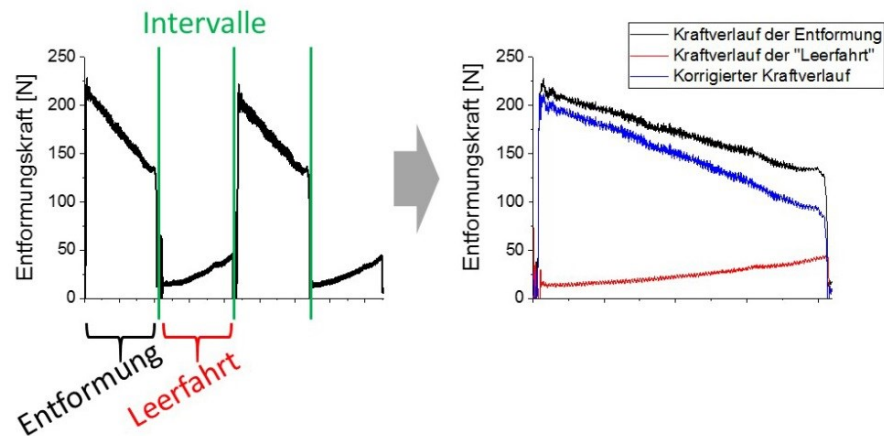


Abbildung 5-56 Prinzip der Entformungskraftverlauf-Korrektur

### 5.5.2 Entformungskraftmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Entformungstemperatur wurde der vorhandene Aufbau so variiert, dass neben den auftretenden Entformungskräften auch die jeweilige Entformungstemperatur des Probekörpers gemessen werden konnte. Zu diesem Zweck war eine Wärmebildkamera in der Spritzgießmaschine oberhalb des Werkzeuges platziert, sodass eine Messung der Formteilmperaturen über eine Videoaufzeichnungsfunktion während des laufenden Spritzgießprozesses möglich ist.

Im nächsten Schritt wurden über eine gezielte Variation der maßgeblichen Maschinenparameter die einzelnen Betriebspunkte so eingestellt, dass sich eine nahezu konstante Entformungstemperatur für den jeweiligen Betriebspunkt einstellt. Somit konnten Kraftverläufe verschiedener Materialien in Abhängigkeit zur Entformungstemperatur aufgezeichnet werden. Es wurden zwei verschiedene Materialien, nämlich ein Polyamid 6 (Ultramid B3K/BASF) sowie ein Polypropylen (Moplen RP220M/Lyondellbasell), für die Untersuchungen ausgewählt. Die verwendeten Einstellungen zur Untersuchung der Abhängigkeit der Entformungskraft von der Entformungstemperatur werden in Tabelle 5-28 wiedergegeben. Vor jeder Messung wurden 20 Probekörper gespritzt, um einen stabilen Prozess zu gewährleisten. Im Anschluss wurden die Kraftverläufe für mehrere Probekörper stichprobenartig aufgezeichnet.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5-28 Ermittelte Maschinenparameter zur Einstellung der unterschiedlichen Entformungstemperatur

		Prozessparameter	Einstellung				
PA 6 Ra= 0,003 $\mu\text{m}$	Entformungstemperatur [°C]		40	50	60	70	80
	max. Zylindertemperatur [°C]		250	250	250	250	260
	Restkühlzeit [s]		35	13	7	9	4,5
PP Ra= 0,003 $\mu\text{m}$	Entformungstemperatur [°C]		30	40	50	60	70
	max. Zylindertemperatur [°C]		220	220	220	220	220
	Restkühlzeit [s]		60	10	9	5	0

In Abbildung 5-57 sind die maximalen Entformungskräfte über der Entformungstemperatur für die untersuchten Materialien bei der Verwendung eines hochglanzpolierten Werkzeugeinsatzes dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Entformungskräfte für beide Materialien mit zunehmender Entformungstemperatur abnehmen. Zudem wird deutlich, dass bei der Verarbeitung von Polypropylen stets weniger Kraft zur Entformung des Probekörpers notwendig ist.

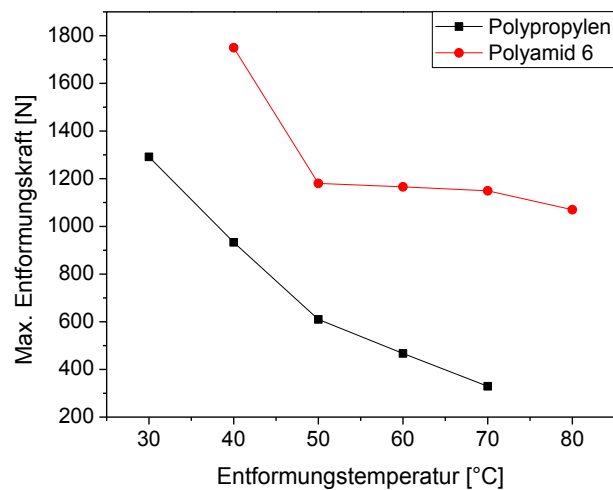


Abbildung 5-57 Maximale Entformungskraft über der Entformungstemperatur bei Verwendung eines hochglanzpolierten Werkzeugeinsatzes

Wird von einer aufgrund der Schwindung erzeugten Flächenpressung als Ursache für die Entformungskräfte ausgegangen, so liegt der Unterschied der Entformungskräfte vor allem an den unterschiedlichen E-Modulen der Materialien [213]. Ein niedriges E-Modul (wie z.B. bei Polypropylen) führt zwar aufgrund der geringer geordneten Moleküle zu einer Erhöhung der Schwindung, verhält sich aber gleichzeitig wesentlich elastischer, was wiederum einer hohen Flächenpressung entgegenwirkt [132,213]. Dadurch kommt

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

ein zusätzlicher Einflusseffekt während der Entformung hinzu und Polymere mit geringem E-Modul erleichtern somit das Abreißen bzw. Umformen von Mikrostrukturen an der Grenzfläche zwischen Formteil und Werkzeugeinsatz. Dies führt zur Abschwächung der Kräfte, die gegen die Entformung wirken, die durch Hinterschnitte oder andere Formschlüsse im mikroskopischen Bereich der Oberflächenmorphologie auftreten.

Neben den Kraftverläufen wurden auch die Abmessungen der Probekörper, insbesondere die Änderung des Innendurchmessers, in Bezug auf die auftretende Schwindung, vermessen. Die Probekörper wurden hierzu nach 24-stündiger Lagerung mittels eines Koordinatenmessgeräts vermessen. Dabei wurde das Gerät „Contura G2“ des Herstellers Zeiss verwendet. Da der Probekörper aufgrund einer düsenseitigen Entformungsschräge keine konstante Wanddicke besitzt, wurde der Innendurchmesser an drei unterschiedlichen Positionen im Probekörper gemessen. So ist es möglich, die Änderung des Innendurchmessers in Bezug zu den jeweiligen Wanddicken zu setzen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 5-58 dargestellt.

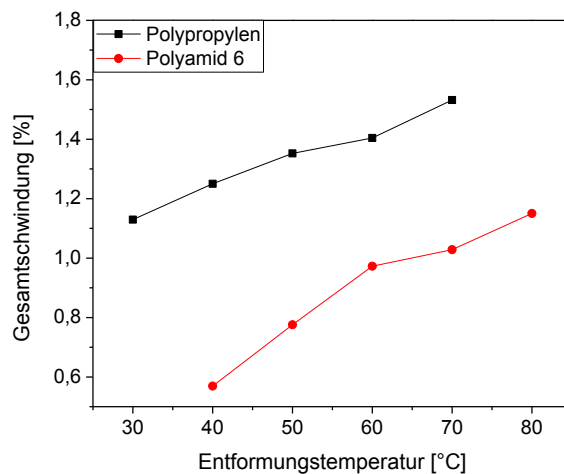


Abbildung 5-58 Gesamtschwindung in Abhängigkeit zur Entformungskraft

Die Gesamtschwindung nimmt mit zunehmender Entformungstemperatur ebenfalls zu, obwohl die Kräfte bei der Entformung tendenziell geringer ausfallen. Dies liegt nicht lediglich an den verschiedenen Verarbeitungsparametern, sondern vor allem am Zeitpunkt, an dem der Formzwang endet. Sobald das Formteil ausgeworfen ist, wird die Schwindung nicht weiter durch den Werkzeugkern unterdrückt. Das Bauteil kann frei schwinden. In Abbildung 5-59 ist der Zusammenhang zwischen freier und formgebundener Schwindung im pvT-Diagramm dargestellt. Der Zeitpunkt der Entformung kann in der Abbildung in Punkt 5 auf den 1 bar-Isobaren abgelesen werden. Bei einer

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Entformung zu einer höheren Temperatur verschiebt sich der Punkt 5 auf den 1-Bar-Isobaren nach rechts, wodurch der Anteil der formgebundenen Schwindung an der Gesamtschwindung geringer wird.

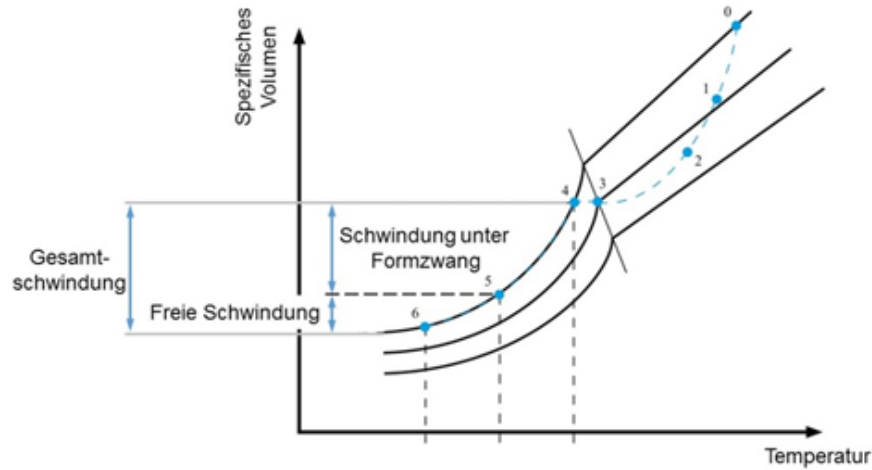


Abbildung 5-59 Zusammenhang zwischen freier und formgebundener Schwindung im p-v-T-Diagramm

Dementsprechend führt ein Auswerfen der Formteile bei hohen Temperaturen zwar zu einer Verringerung der Entformungskräfte, beeinflusst jedoch zeitgleich die Maßhaltigkeit der Bauteile enorm. Dieser Einfluss wird auch bei der Betrachtung der Schwindung über der Formteillänge (an den gemessenen Stellen) deutlich (Abbildung 5-60).

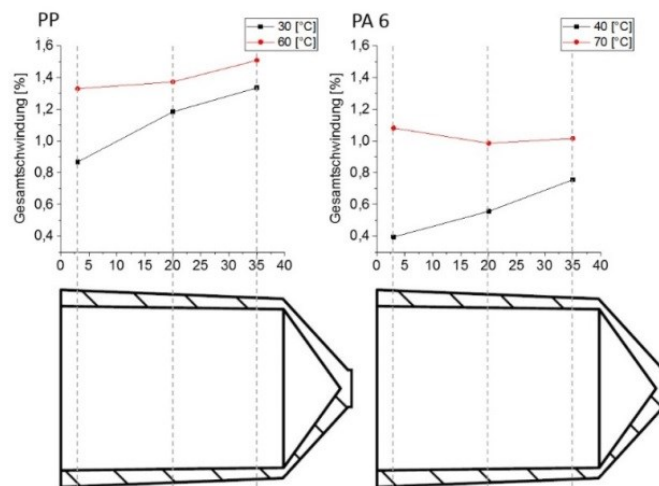


Abbildung 5-60 Gesamtschwindung über der Formteillänge

Aus den Diagrammen wird der Einfluss der Entformungstemperatur auf die Bauteilschwindung in Abhängigkeit zur Bauteilposition deutlich. So ist sowohl für Polypropylen als auch für Polyamid 6 bei der Entformung bei höheren Temperaturen zwar eine höhere Gesamtschwindung, dafür jedoch ein ge-

ringerer Verzug über die Bauteillänge zu erkennen. Durch den längeren Formzwang bei einer geringeren Entformungstemperatur frieren die dünneren Bereiche im angussseitigen Bereich des Probekörpers bereits ein. In den angussfernen Bereichen höherer Wanddicke ist noch deutlich mehr Wärmeenergie gespeichert. In diesen Bereichen ist die Schwindung dementsprechend gering fortgeschritten. Zum Zeitpunkt der Entformung wird der Formzwang aufgehoben, sodass die Bereiche höherer Wanddicke aufgrund der gespeicherten Wärmeenergie weiter schwinden. Es kommt zum Verzug über die Formteillänge. Bei der Entformung im Bereich höheren Temperaturen kommt es insgesamt zu einer stärker ausgeglichenen Schwindung. Die dünnwandigen Bereiche schwinden aufgrund des frühzeitigen Aufhebens des Formzwangs mit und führen zu weniger Verzug über der Bauteillänge.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Temperatur des Formteils zum Zeitpunkt der Entformung, die auf einen Werkzeugkern aufschumpfen, eine entscheidende Rolle spielt. Es wurde gezeigt, dass die auftretenden Entformungskräfte mit zunehmenden Entformungstemperaturen geringer werden. Somit ist es möglich, die Entformungskräfte durch gezielte Parametereinstellungen gering zu halten. Dies führt jedoch zu einer größeren freien Schwindung, wodurch die Maßhaltigkeit der Bauteile beeinträchtigt wird. Bei der Entformung zu höheren Temperaturen ist die Schwindung verhältnismäßig größer als bei niedrigeren Temperaturen. Dafür zeigte sich bei niedrigeren Entformungstemperaturen ein geringerer Verzug.

### 5.5.3 Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Entformungskraft

Zur Einschätzung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf die Entformung bei unterschiedlichen Entformungstemperaturen wurde zusätzlich ein weiterer Werkzeugeinsatz, der über eine feinst gedrehte Oberfläche verfügt ( $R_a = 1,5 \mu\text{m}$ ), untersucht. Die für die Messungen verwendeten Maschinenparameter sind in Tabelle 5-29 aufgelistet.

Tabelle 5-29 Maschinenparameter zur Einstellung der unterschiedlichen Entformungstemperatur

Prozessparameter		Einstellungen			
PP ( $R_a = 1,5 \mu\text{m}$ )	Entformungstemperatur [°C]	30	40	50	60
	max. Zylindertemperatur [°C]	220	220	220	220
	Restkühlzeit [s]	25	20	20	15

Die ermittelten Entformungskräfte wurden mit den Werten für den hochglänzenden Werkzeugeinsatz verglichen (Abbildung 5-61). Beim Werkzeugeinsatz ( $R_a = 1,5 \mu\text{m}$ ) mit höherer Rauigkeit werden deutlich geringere Entformungskräfte bei allen Entformungstemperaturen ermittelt, als beim hochglänzenden Werkzeugeinsatz ( $R_a = 0,003 \mu\text{m}$ ).

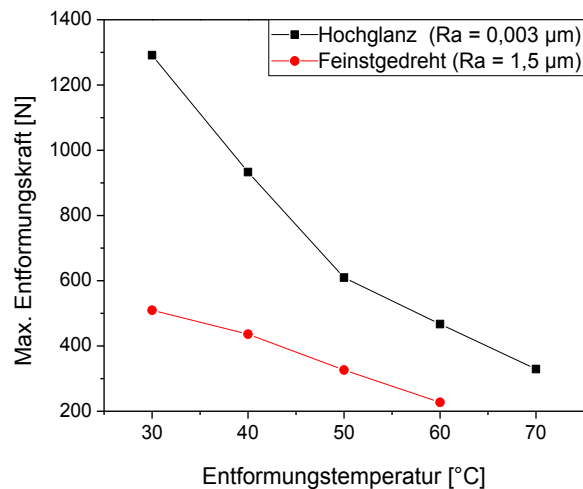


Abbildung 5-61 Maximale Entformungskraft über der Entformungstemperatur für unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten der Werkzeugeinsätze bei der Verarbeitung von Polypropylen.

Der beobachtete Einfluss der Oberflächenrauheit während der Messungen wird auf zwei unterschiedliche Effekte zurückgeführt. Bei glatten Werkzeugoberflächen dominieren die spezifischen Adhäsionskräfte, während bei höheren Rauigkeiten eher mechanische Adhäsionseffekte auftreten. Dieser Zusammenhang sowie der Kraftverlauf in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit



## 5. Ergebnisse und Diskussion

ist in Abbildung 5-62 schematisch dargestellt. Dementsprechend gibt es ein Optimum zwischen der Entformungskraft und der Oberflächenrauigkeit, so dass die Entformungskraft sowohl bei äußerst geringen als auch mit hohen Oberflächenrauigkeiten zunimmt [2,28,134].

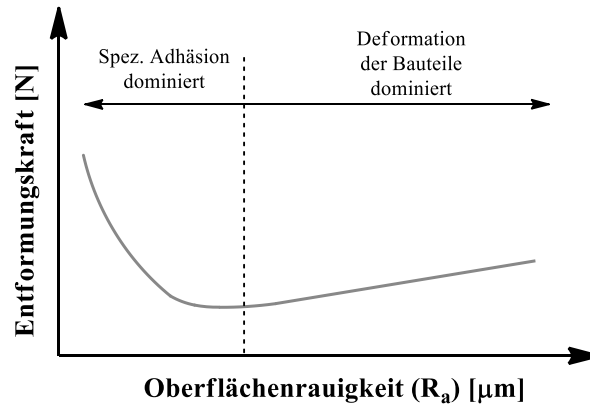


Abbildung 5-62 Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Entformungskraft [2]

### 5.5.4 Aktivierung der Werkzeugoberfläche

Die Aktivierung der Werkzeugeinsatzoberfläche erfolgte aufgrund der Geometrie mit Hilfe von  $\text{HNO}_3$ , da die verfügbare Corona-Entladungsanlage nur für planare Geometrien ausgelegt ist. Dabei variierte die Aktivierungszeit der Werkzeugeinsätze. Für die Oberflächenmodifizierung der Werkzeugeinsätze wurde mit den kooperierenden Forschungsstellen die Verwendung von kommerziell erhältlichem monopodalen PFOS festgelegt, um die resultierenden Ergebnisse untereinander vergleichen zu können.

Die Modifizierung der aktivierten Werkzeugeinsätze erfolgte nasschemisch. Die Werkzeugeinsätze wurden zuerst für 24 Stunden in  $\text{HNO}_3$  Lösung (20 %-ige) eingetaucht, um die Oberfläche zu aktivieren. Im nächsten Schritt wurden die Werkzeugeinsätze für vier Stunden in die PFOS (2 Gew.-%) Lösung bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  eingetaucht. Die PFOS Lösung wurde in einem Ethanol/Wasser Gemisch (95%/5%) hergestellt. Anschließend wurde die Organosilanschicht auf der Werkzeugoberfläche bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde ausgehärtet (Abbildung 5-63).



Abbildung 5-63 Werkzeugeinsatz (a.) vor und (b.) nach der  $\text{HNO}_3$ -Aktivierung und (c.) nach der PFOS Modifizierung

### 5.5.5 Einfluss der Organosilanbeschichtungen auf die Entformungskraft

Zu Beginn wurden die Untersuchungen zur Einschränkung des Versuchsaufwandes auf die zylindrische Geometrie des Werkzeugeinsatzes sowie das Material Ultramid B3 K (PA 6) beschränkt. Unter Berücksichtigung einer möglichst geringen Zykluszeit wurden in Anlehnung an die Verarbeitungsvorgaben des Materialdatenblattes die angegebenen Betriebspunkte für die Untersuchungen im Spritzgießversuch verwendet (Tabelle 5-30).

Tabelle 5-30 Betriebspunkte zur Untersuchung des Entformungsverhaltens bei der Verarbeitung von Ultramid B3K (PA 6)

Parameter	Werte
Werkzeugtemperatur [°C]	50
Dosiervolumen [ccm]	16
Nachdruck [bar]	600
Nachdruckzeit [s]	6
Restkühlzeit [s]	10
Gesamtzykluszeit [s]	20

Dementsprechend wurde ein zylindrischer Einsatz mit der PFOS-Beschichtung versehen und innerhalb des Verarbeitungsprozesses untersucht. Zusätzlich wurde ein unbeschichteter Werkzeugeinsatz als Referenz verwendet, um den Einfluss der Organosilanbeschichtungen auf die Entformungskraft zu untersuchen. Die gemessenen Entformungskräfte für diesen Versuch sind in Abbildung 5-64 dargestellt.

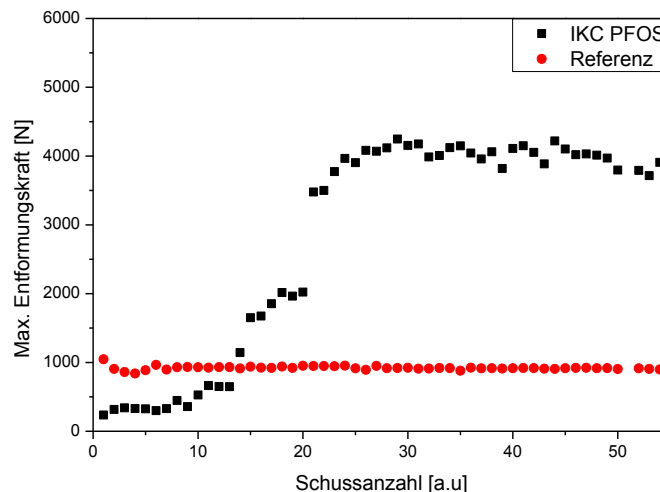


Abbildung 5-64 Entformungskraftverlauf über Zykluszahl für die PFOS Beschichtungen

Für die ersten 15 Zyklen während der Entformungskraftuntersuchungen wurden für den PFOS modifizierten Werkzeugeinsatz deutlich niedrigere

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Entformungskräfte im Vergleich zum Referenzwerkzeug gemessen. Im weiteren Verlauf stieg jedoch die Kraft stetig an bis ein Plateau bei ca. 4000 N erreicht wurde, während die maximalen Entformungskräfte der Referenz relativ konstant bei einem Wert von ca. 1000 N verliefen. Die Ergebnisse weisen auf ein Ablösen der Beschichtungen hin. Die Entformungskräfte wurden aufgrund von mechanischer Adhäsion des Polymers am  $\text{HNO}_3$  aktivierten Werkzeugeinsatz erhöht. Dabei ist der Anstieg der maximalen Entformungskräfte über den Wert der Referenzmessungen auffällig, wobei das Ablösen der Organosilanschicht nicht allein dafür verantwortlich sein kann, da sich die maximalen Entformungskräfte mit zunehmender Zykluszahl asymptotisch der konstanten Referenz annähern sollten.

Im Zuge dieser Erkenntnis wurde die Beschichtungsmethodik auf mögliche Gründe für diesen Effekt analysiert. Hierbei wurde deutlich, dass die zur Kopplung der Schichten an der Werkzeugoberfläche notwendige Aktivierung mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) einen erheblichen Einfluss auf die Struktur bzw. Morphologie der Oberfläche hat (Abbildung 5-65). Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss des Aktivierungsvorganges auf den Verarbeitungsprozess sowie das Entformungsverhalten genauer untersucht.

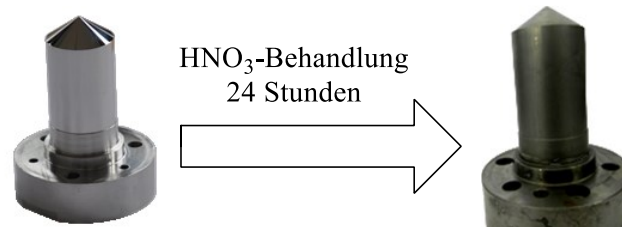


Abbildung 5-65 Werkzeugeinsatz vor und nach 24 Stunden  $\text{HNO}_3$ -Behandlung

Zur Untersuchung des Einflusses der Aktivierung mittels Salpetersäure wurde zunächst die Dauer der Aktivierung (im Folgenden als Einwirkzeit bezeichnet) von 24 Stunden auf 10 Stunden reduziert. Im Anschluss daran wurden Entformungskraftmessungen vorgenommen und die produzierten Formteile in Bezug auf ihre Oberflächenstruktur mit Hilfe eines konfokalen Lasermikroskops untersucht.

Die Ergebnisse (Abbildung 5-66) zeigen, dass die gemessenen maximalen Entformungskräfte für die ersten zwei Zyklen oberhalb der Referenzwerte liegen, dann jedoch im weiteren Verlauf abnehmen und konstant unterhalb des Niveaus der Referenzwerte verlaufen. Aufgrund der durch die Oberflächenaktivierung erzeugten hohen Oberflächenenergie entspricht dieser Kraftverlauf nicht den Erwartungen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

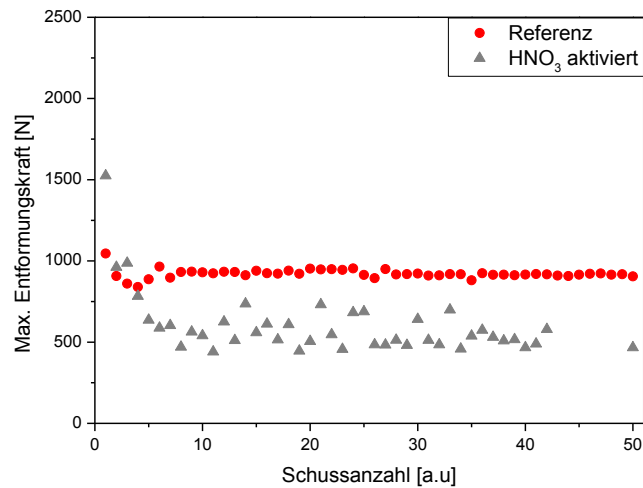


Abbildung 5-66 Entformungskraft über der Zykluszahl für ein mit HNO<sub>3</sub>-aktiviertes Werkzeug

Da eine hohe Oberflächenenergie die Benetzung der Polymerschmelze an der Oberfläche begünstigt, wurden hier höhere Entformungskräfte als bei der Referenzmessung erwartet. Nach der HNO<sub>3</sub>-Behandlung wurden auf der Werkzeugeinsatzoberfläche hohe Rauigkeiten wahrgenommen und die Oberfläche verlor an Glanz.

Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass in den ersten zwei Zyklen die PA 6 Schmelze in die Poren der Werkzeugoberfläche, die durch die HNO<sub>3</sub>-Behandlung erzeugt wurden, hineingepresst wurden. Die sich in den Poren befindenden Polymere haften aufgrund der mechanischen Adhäsion (Druckknopf-Prinzip) sehr stark an der Werkzeugoberfläche und können während der Entformung durch mechanischen Bruch in den Poren der Werkzeugoberfläche hängen bleiben. Dadurch bildet sich ein dünner Polymerfilm auf der Oberfläche, sodass die Messung der weiteren Zyklen nicht mehr zwischen der Paarung Kunststoff-Stahl, sondern der Paarung Kunststoff-Kunststoff stattfand. Diese Annahme wird durch die hohen maximalen Kraftwerte zu Beginn der Messung bei Zyklus eins und zwei bekräftigt.

Um weitere Einflüsse der Aktivierung auf den Prozess zu detektieren, wurden zusätzlich Aufnahmen der Formteilerflächen mittels eines konfokalen Lasermikroskops erstellt. In Abbildung 5-67 ist eindeutig zu erkennen, dass die Aktivierung mit HNO<sub>3</sub> zu einer signifikanten Veränderung der Oberflächenstruktur der Formteile führt und dass während der Entformung Polymerreste an der Werkzeugoberfläche zurückbleiben.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

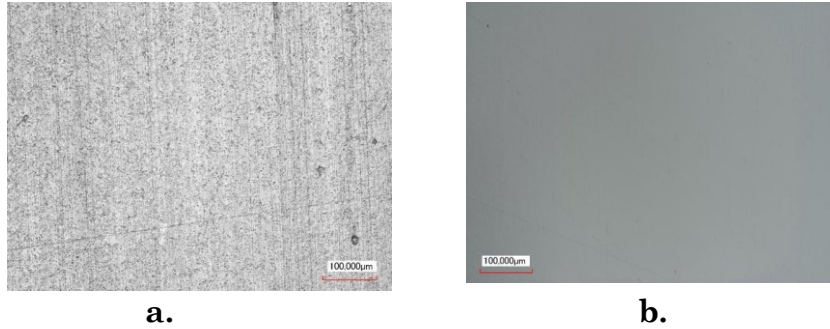


Abbildung 5-67 Aufnahmen der Formteilerflächen (a.) bei HNO<sub>3</sub>-aktivierten (24 Stunden) und (b.) bei unbehandeltem Werkzeugeinsatz (hochglanzpoliert)

Während die Oberfläche des Hochglanz-Einsatzes sehr eben ist, führt die Aktivierung mittels Salpetersäure scheinbar zu einer porenartigen und unebenen Struktur an der Oberfläche des Werkzeugeinsatzes.

Da aufgrund der Geometrie des Einsatzes eine Aktivierung per Corona-Verfahren mit der zur Verfügung stehenden Anlagentechnik nicht möglich ist, kann der Vorbehandlungsschritt der HNO<sub>3</sub>-Aktivierung nicht umgangen werden. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf PFOS-Beschichtungen mit unterschiedlicher Aktivierungsdauer auf den Werkzeugeinsatz aufgebracht und mittels des bereits beschriebenen Verfahrens zur Entformungskraftmessung evaluiert.

In Abbildung 5-68 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. In den Diagrammen ist eindeutig zu erkennen, dass eine Reduktion der Dauer der Aktivierung zu einer deutlichen Verringerung der maximalen Entformungskräfte führt. Für die Werkzeugeinsätze, die 4 Stunden mit HNO<sub>3</sub> behandelt und anschließend mit PFOS beschichtet wurden, wurde eine maximale Entformungskraft von  $602,4 \pm 168$  N ermittelt (für das Referenzwerkzeug  $920,0 \pm 27$  N). So konnte durch die Verkürzung der Einwirkzeit auf 4 Stunden ein konstanter Verlauf unterhalb des Niveaus der Referenz erzielt werden.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

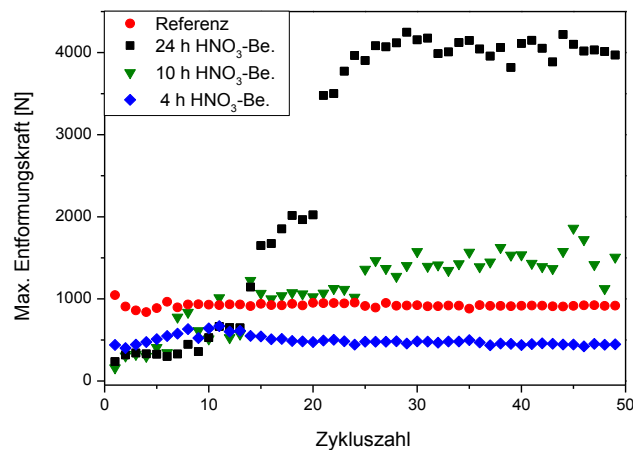


Abbildung 5-68 Maximale Entformungskräfte über der Zykluszahl für die PFOS Beschichtungen mit unterschiedlicher HNO<sub>3</sub>-Aktivierungsdauer

Um den Einfluss der Behandlungszeit auf die Oberflächenqualität zu untersuchen, wurden ebenfalls Aufnahmen der Formteile mit Hilfe der konfokalen Lasermikroskopie erstellt. In Abbildung 5-69 sind die mit unbehandeltem Werkzeugeinsatz und die mit PFOS beschichtetem Werkzeugeinsatz (nach 10 und 4 Stunden HNO<sub>3</sub>-Aktivierung) hergestellten Formteiloberflächen des ersten Formteils sowie des Formteils nach 50 Zyklen dargestellt. Durch den Vergleich der Aufnahmen der Referenzformteile mit Aufnahmen von 10 Stunden aktivierten Werkzeugeinsatzformteilen wurde eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur im Vergleich zur Hochglanz-Oberfläche erkannt. Zudem ist aber auch eine Veränderung der Struktur während des Verarbeitungsprozesses zu erkennen. Unter Betrachtung des ersten Formteils im Vergleich zum 50. Formteil scheint die Oberfläche, die zunächst noch Anteile mit einer relativ glatten Struktur aufweist, mit zunehmender Zykluszahl rauer zu werden. Hier ist die Vermutung naheliegend, dass die untereinander schwach vernetzten Schichten der PFOS-Beschichtung Zyklus für Zyklus abgetragen werden. Diese Annahme wird durch den Verlauf der Entformungskräfte aus Abbildung 5-68 bekräftigt. So wurden zu Beginn der Untersuchungen Entformungskräfte unterhalb der Referenz gemessen, die im weiteren Verlauf über das Niveau der Referenz ansteigen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

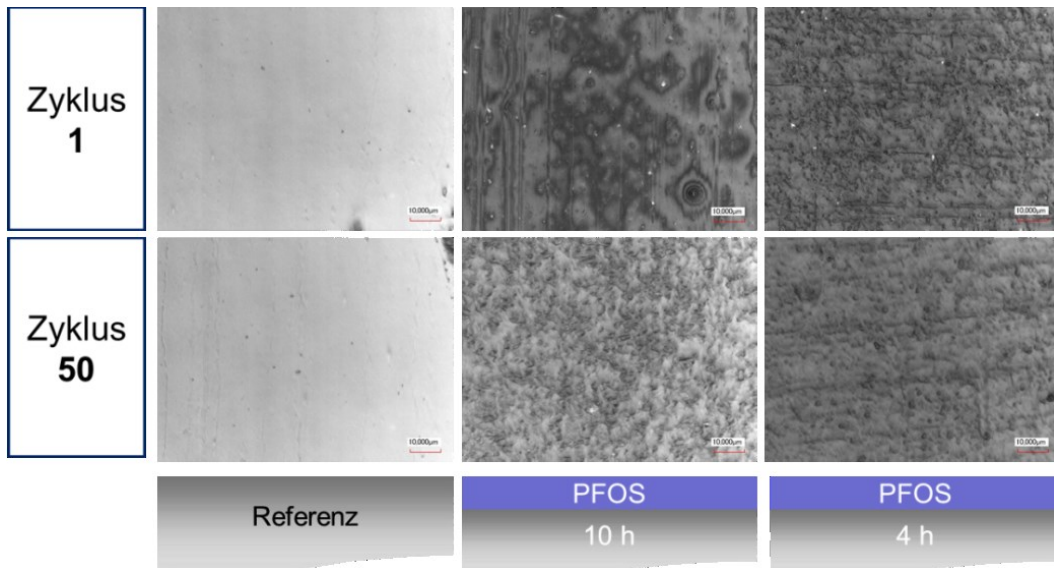


Abbildung 5-69 Oberfläche der Formteile bei Zyklus 1 und 50 bei 150-facher Vergrößerung, die mit Referenzwerkzeug und mit Werkzeugoberflächen, die nach 10 und nach 4 Stunden HNO<sub>3</sub> Behandlung mit PFOS beschichtet wurden

Bei Betrachtung der Formteiloberflächen, die unter Verwendung der Beschichtung mit einer Aktivierungsdauer von 4 Stunden hergestellt wurden, ist ebenfalls ein Einfluss der Aktivierung auf die Oberflächenstruktur der Formteile zu erkennen. Jedoch wird deutlich, dass die Struktur im Vergleich zu einer Aktivierungsdauer von 10 Stunden schon wesentlich feiner und gleichmäßiger ausgeprägt ist. Zudem ist keine wesentliche Änderung der Oberflächenstruktur über der Zykluszahl zu erkennen. Dies wird ebenfalls durch den Verlauf der Entformungskräfte in Abbildung 5-68 deutlich. Hier verläuft die Entformungskraft konstant unter dem Niveau der Hochglanz-Referenz, womit keine Indizien für eine Veränderung der Oberflächenstruktur vorliegen.

### 5.5.6 Beschichtungen mit PFOS/F-12 Monomeren

Die PFOS Beschichtungen wurden mit zunehmender Zykluszahl an Formteilen von der Werkzeugoberfläche abgetragen. Dies weist auf eine geringe mechanische Stabilität der perfluorierten monopodalen Organosilane hin. Daher wurden für die weiteren Spritzgießversuche Beschichtungen aus perfluorierten monopodalen (PFOS) und dipodalen (F-12) Organosilanen hergestellt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

Für die Applikation wurden PFOS und F-12 im Gewichtsverhältnis 7:1 homogen gemischt, und aus einer Lösung in Toluol auf die Stahloberfläche appliziert. Die gesamte Organosilankonzentration in der Toluol-Lösung betrug 2 Gew.-%.

Zuerst wurde die thermische Stabilität der Beschichtung aus monopodalen und dipodalen Organosilanen mit Hilfe von TGA untersucht. Für die TGA Messungen wurden gemischte Organosilica aus monopodalen und dipodalen Organosilanen (PFOS/F-12) hergestellt. Die hergestellten Organosilica wurden für die TGA Messungen verwendet, da die thermische Stabilität der hergestellten Organosilica einen direkten Vergleich mit den Beschichtungen ermöglicht. Die TGA-Messungen wurden unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt und die Proben mit einer Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  von  $25 \text{ °C}$  auf  $1000 \text{ °C}$  erhitzt. Die erhaltenen Thermogramme aus den TGA-Messungen für Organosilica aus PFOS und PFOS-F-12-Mischung sind in Abbildung 5-70 dargestellt. Die thermische Degradation der Organosilica aus PFOS startete bei  $330 \text{ °C}$ , bei  $450 \text{ °C}$  war die Zersetzung abgeschlossen. Die Organosilica aus PFOS/F-12 Monomerenmischung weisen eine höhere thermische Stabilität ( $\sim 50 \text{ °C}$  höher) auf, als die Organosilica, die nur aus PFOS Monomeren bestehen. Für die Organosilica aus PFOS/F-12 Mischung (7/1) wurde eine thermische Zersetzung oberhalb von  $380 \text{ °C}$  beobachtet. Da durch die Zugabe von F-12 Monomeren die Vernetzungsdichte in den Organosilica erhöht wurde, erfolgt demnach die thermische Zersetzung bei signifikant höheren Temperaturen.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

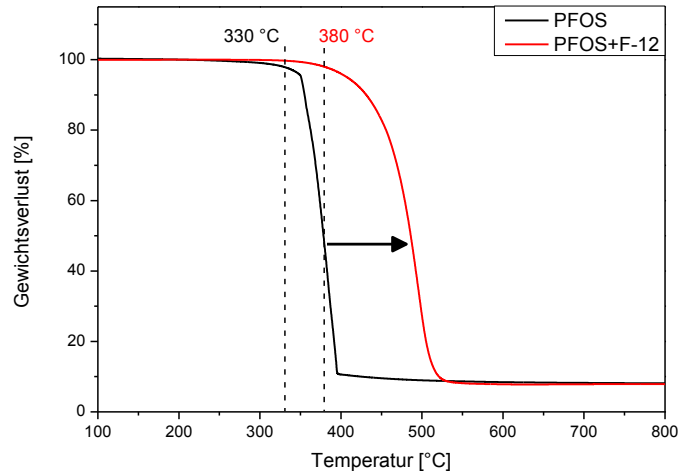


Abbildung 5-70 TGA-Kurven der Organosilica, die aus PFOS- und PFOS/F-12-Monomeren hergestellt wurden

Die TGA-Messungen der PFOS/F-12-Beschichtungen weisen auf eine erhöhte Vernetzungsdichte innerhalb der Beschichtung hin. Daher wird eine höhere mechanische Stabilität im Vergleich zu den Beschichtungen aus PFOS erwartet.

Im Anschluss an die erfolgreiche Applikation der PFOS/F-12-Beschichtung an die  $\text{HNO}_3$ -behandelten (4 Stunden) Werkzeugoberfläche wurden wiederum die Entformungskräfte der PA 6-Probenkörper unter gleichen Bedingungen wie für PFOS-Beschichtungen untersucht. Die Ergebnisse der Entformungskraftmessungen für PA 6-Probenkörper von der PFOS/F-12-beschichteten bzw. unbeschichteten zylindrischen Werkzeugoberfläche (hochglanzpoliert) sind in Abbildung 5-71 dargestellt.

Während der Entformung der PA 6-Probenkörper von der unbeschichteten Werkzeugoberfläche wurde eine maximale Entformungskraft von  $1012 \pm 30$  N gemessen. Durch die PFOS/F-12-Beschichtung auf der Werkzeugoberfläche wurde die Entformungskraft auf  $817 \pm 50$  N herabgesenkt. Die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der PFOS/F-12-Beschichtung sind für die geringeren Entformungskräfte verantwortlich [55]. Während der Entformungskraftmessungen (500 Probenkörper) der PFOS/F-12-Beschichtung wurden auch keine gravierenden Veränderungen der Kräfte (Standardabweichung von  $\pm 50$  N) gemessen. Dies deutet auf eine höhere mechanische Stabilität der PFOS/F-12-Beschichtung im Vergleich zur PFOS-Beschichtung hin [150].

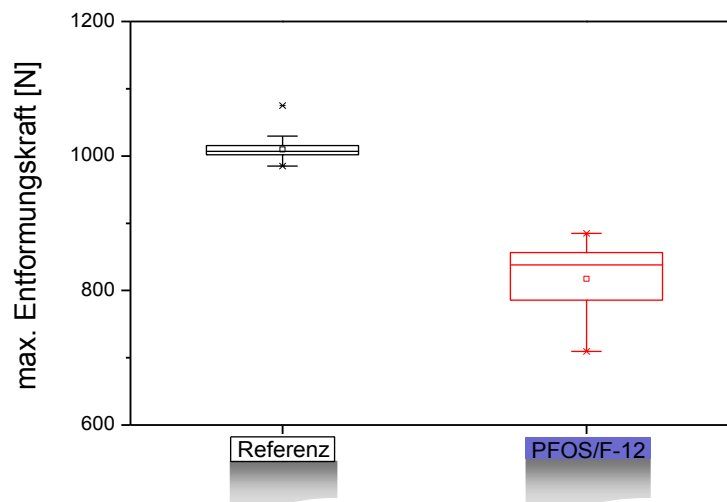


Abbildung 5-71 Benötigte Entformungskraft zur Entformung von PA 6 Probenkörpern von der unbeschichteten und mit PFOS/F-12 beschichteten Werkzeugoberfläche

Durch den Vergleich der Ergebnisse mit den Aufnahmen der zugehörigen Formteile (Abbildung 5-72) wird deutlich, dass nicht nur die Entformungskräfte unter das Kraftniveau der Referenz gesenkt werden konnten, sondern zudem noch eine Schicht von höherer Stabilität erzeugt wurde. So ist keine gravierende Änderung der Oberflächenstruktur zwischen den Formteilen von Zyklus 1 (Abbildung 5-72 a.) und 100 (Abbildung 5-72 b.) zu erkennen, der sich in einem konstanten Kraftverlauf widerspiegelt (Abbildung 5-71).

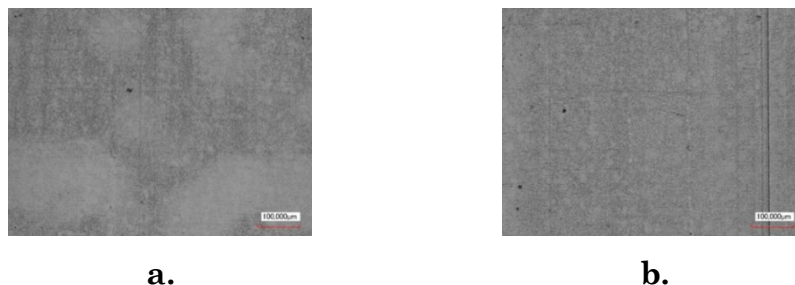


Abbildung 5-72 Oberflächen der PA 6 Probekörper bei Zyklus 1 (a.) und 100 (b.), die mit PFOS/F-12 beschichtetem Werkzeug hergestellt wurden

Aufgrund des zweiten Siliziumatoms können dipodale Organosilane im Vergleich zu den handelsüblichen monopodalen Organosilanen, die nur drei hydrolysierbare Gruppen besitzen, mehrere (>3) Siloxanbindungen bilden. Durch die Kombination der monopodalen mit den dipodalen Organosilanen wird die Vernetzungsdichte der Beschichtung untereinander und zur Stahloberfläche erhöht, und somit werden auch die mechanischen Eigenschaften verbessert.

Anschließend wurden Werkzeugoberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten mit PFOS/F-12 Monomerenmischung beschichtet, um die Stabilität

## 5. Ergebnisse und Diskussion

der Organosilanbeschichtungen und deren Einfluss auf die Entformungskraft zu untersuchen. Die unterschiedlichen Rauigkeiten wurden durch variieren der Behandlungszeit in  $\text{HNO}_3$  erzeugt. Nach 12 Stunden  $\text{HNO}_3$ -Behandlung wurde ein Ra-Wert von  $190 \pm 15$  nm, nach 8 Stunden ein Ra-Wert von  $80 \pm 8$  nm und nach 4 Stunden ein Ra-Wert von  $3 \pm 1$  nm erhalten. Oberflächenrauigkeiten der verwendeten Werkzeuge wurden mit Hilfe eines Konfokal Mikroskops gemessen. Die ermittelten maximalen Entformungskräfte, für die unbeschichteten und mit PFOS/F-12 beschichteten Werkzeuge, sind in Abbildung 5-73 dargestellt. Für die Entformung der PA 6 Probekörper von der beschichteten Werkzeugoberfläche mit einer Rauigkeit von  $190 \pm 15$  nm wurde die höchste Entformungskraft ( $1280 \pm 80$  N) benötigt. Mit abnehmender Rauigkeit wurden geringere Entformungskräfte gemessen. Durch die Abnahme der Rauigkeit nehmen die mechanischen Adhäsionskräfte einhergehend mit der Entformungskraft ab. Bei einer Rauigkeit von  $80 \pm 8$  nm wurde eine maximale Entformungskraft von  $1145 \pm 70$  N ermittelt. Zusätzlich wurde ein Werkzeug mit derselben Rauigkeit ( $R_a = 3,0$  nm) wie das Referenzwerkzeug mit PFOS/F-12 Monomerenmischung beschichtet. Trotz derselben Rauigkeit wurden mit dem beschichteten Werkzeug deutlich niedrigere Entformungskräfte ( $810 \pm 60$  N) benötigt. Die Rauigkeit der Werkzeugoberfläche hat einen großen Einfluss auf die Entformungskraft. Dennoch zeigten die PFOS/F-12 Beschichtungen eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität als die PFOS-Beschichtungen. Dies wird durch die nahezu konstant bleibenden Entformungskräfte über 500 Zyklen bestätigt.

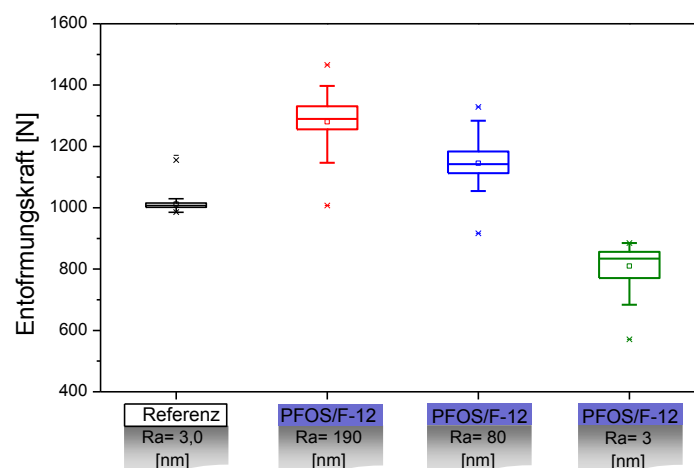


Abbildung 5-73 Max. Entformungskraft für die Entformung der PA 6 Schmelze von unbeschichteten und von mit PFOS/F-12 beschichteten Werkzeugen mit unterschiedlichen Rauigkeiten

### 5.5.7 Vergleich mit konventionellen Beschichtungen

Zur Einordnung der gemessenen Entformungskräfte wurden vergleichende Untersuchungen mit konventionellen Beschichtungen durchgeführt. Dafür wurden Beschichtungen aus Titannitrid (TiN) und aus Balinit® Dyllyn (DLC) untersucht. Die Oberflächenrauigkeit ( $R_a$ ) der Werkzeuge betrug bei allen 3,0 nm, um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Entformungskraft bei allen Beschichtungen gleich zu halten. Die ermittelten Entformungskräfte von jeweils 100 gemessenen Zyklen mit PA 6 sind in der nachfolgenden Abbildung 5-74 dargestellt.

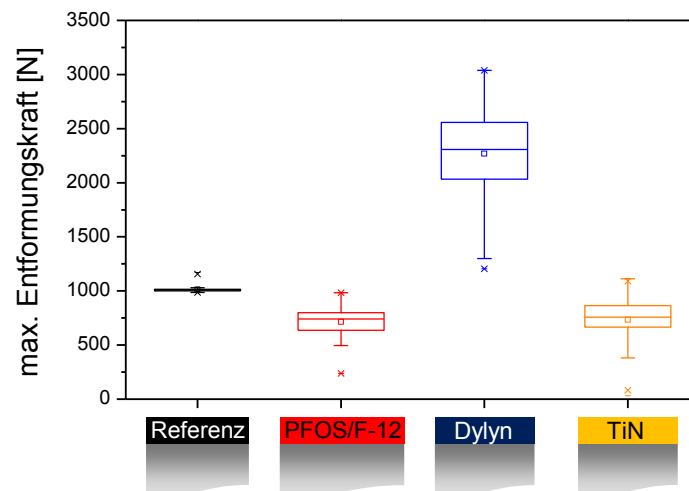


Abbildung 5-74 Vergleich der benötigten Entformungskräfte für PA 6 von der PFOS/F-12-, Dyllyn- und TiN- beschichteten Werkzeugoberfläche (Rauigkeit ( $R_a$ ) ist stets 3,0 nm)

In den Versuchsergebnissen ist deutlich zu sehen, dass die Dyllyn Beschichtung die höchsten Entformungskräfte benötigt. Die PFOS/F-12 Schichten ( $714 \pm 145$  N) weisen dagegen mit einer etablierten TiN Schicht ( $734 \pm 195$  N) vergleichbare Entformungskräfte auf. Insgesamt wurden mit der TiN Beschichtung und eigenen Organosilanbeschichtungen geringere Entformungskräfte gegenüber dem unbehandelten Werkzeugeinsatz (Referenz) gemessen.

Im Gegensatz zu den konventionellen Schichten, die zur Applikation auf das Werkzeug meist teure Vakuumtechnik benötigt, lässt sich die Applikation der perfluorierten Organosilane unter atmosphärischen Bedingungen ohne kostenintensive Geräte realisieren.

### 5.5.8 Entformungskraftmessungen mit konischen Werkzeugeinsätzen

Zusätzlich zu den zylindrischen Geometrien der Werkzeugeinsätze wurden auch konische Werkzeugeinsätze mit PFOS/F-12 Monomerenmischung beschichtet und innerhalb des Verarbeitungsprozesses untersucht. Für die Herstellung von Kunststoffprobekörpern wurde weiterhin Ulamid B3 K (PA 6) verwendet. Die gemessenen maximalen Entformungskräfte mit unbeschichteten und beschichteten Werkzeugeinsätzen mit unterschiedlichen Rauigkeiten sind in Abbildung 5-75 dargestellt.

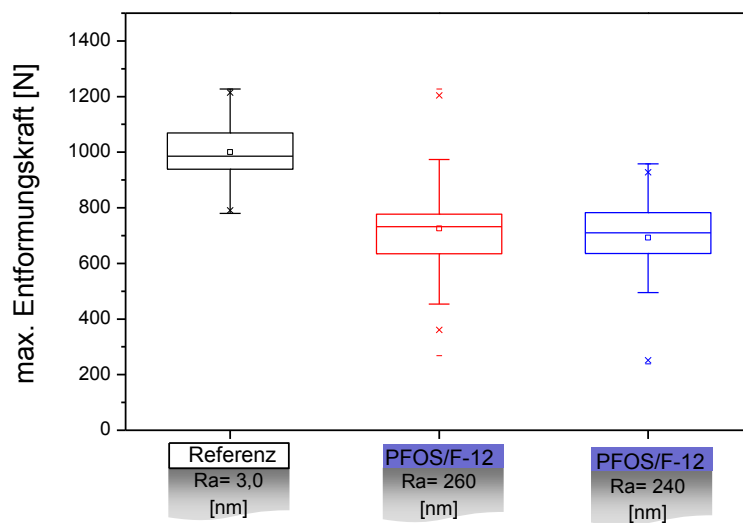


Abbildung 5-75 Max. Entformungskraft für die Entformung der PA 6 Schmelze von der unbeschichteten und mit PFOS/F-12 beschichteten konischen Werkzeuge mit unterschiedlichen Rauigkeiten

Für die Entformung der PA 6 Probekörper der beschichteten Werkzeugeinsätze wurden trotz der höheren Oberflächenrauigkeit der beschichteten Werkzeugeinsätze im Vergleich zum Referenzwerkzeugeinsatz niedrigere Entformungskräfte benötigt. Die gemessenen Entformungskräfte mit den beschichteten Werkzeugeinsätzen sind unterhalb von 800 N. Mit dem Referenzwerkzeugeinsatz wurde eine Kraft von  $1000 \pm 100$  N für die Entformung der Probekörper benötigt. Aufgrund der Entformungsschräge von  $1,5^\circ$  des Werkzeugeinsatzes besteht nach einer minimalen axialen Verschiebung kein Kontakt zwischen Probenkörper und Werkzeugeinsatz. Daher hat die Oberflächenstruktur der Werkzeuge im Vergleich zur zylindrischen Geometrie deutlich geringeren Einfluss auf die Entformungskraft. Die PFOS/F-12 Beschichtungen reduzieren die Entformungskräfte signifikant und weisen auch nach 500 Zyklen einen nahezu konstanten Kraftverlauf auf.

## 5.6 Technische Anwendungen der Organosilanbeschichtungen

Aufgrund der erfolgreichen Voruntersuchungen wurden die Beschichtungen auf Organosilan Basis in zwei unterschiedlichen industriellen Technologien eingesetzt.

### 5.6.1 Einsatz im Elastomer Spritzgießprozess

Die PFOS/F-12 Beschichtung wurde am Lehrstuhl *Spritzgießen von Kunststoffen* (Montanuniversität Leoben) für die Beschichtung von Spritzgießwerkzeugen eingesetzt.

Am Lehrstuhl *Spritzgießen von Kunststoffen* wird das Spritzgießen von Elastomeren untersucht und optimiert. Dabei stellt das Entformen von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) von der Werkzeugoberfläche große Probleme dar. Die Problemstellung wird im nächsten Abschnitt kurz wiedergegeben.

In Abbildung 5-76 wird das verwendete Werkzeug schematisch dargestellt. Die EPDM-Platten klebten nach der Vulkanisation vollständig an der Zwischenplatte (düsenseitig) und die Entformung konnte nicht mehr zerstörungsfrei durchgeführt werden. Um dies zu vermeiden, wurden zuerst unterschiedliche Entformungssprays und mehrfache Reinigung des Werkzeuges ausprobiert. Jedoch konnte das vollständige Kleben der Probekörper nicht verhindert werden. In den Probekörpern wurden zusätzlich noch Bestandteile von Entformungssprays gefunden, die zur Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der EPDM Probekörper führen.

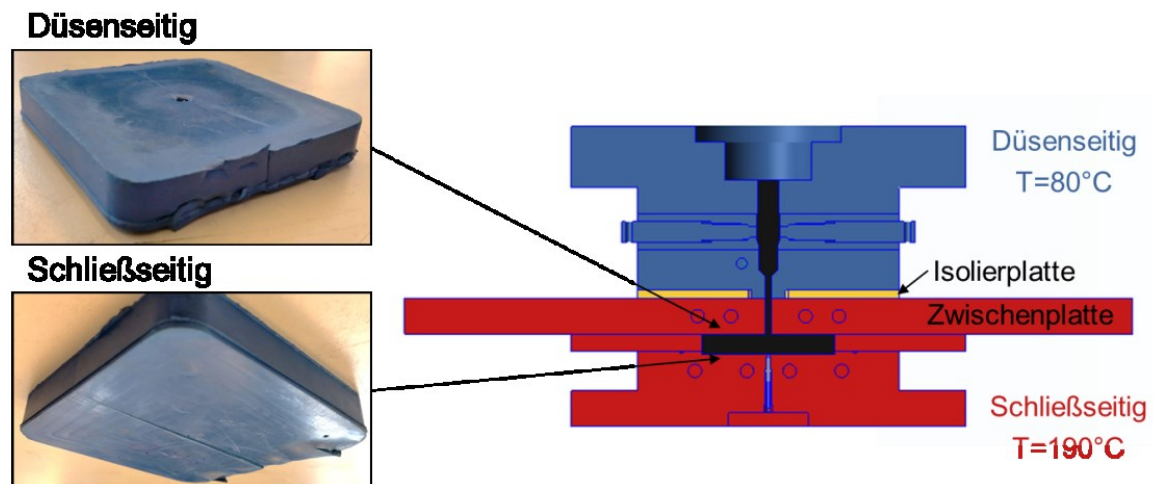


Abbildung 5-76 Schematische Darstellung des Spritzgießwerkzeugs

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

Um diese Problemstellung zu lösen, wurde die Zwischenplatte mit der PFOS/F-12 Monomerenmischung beschichtet. Vor der Applikation der Organosilane wurde die Oberfläche der Zwischenplatte mittels  $\text{HNO}_3$ -Behandlung gereinigt und aktiviert. Daraufhin wurde die Oberfläche mit der Organosilanmischung, wie im Kapitel 5.5.6, modifiziert.

Auf der beschichteten Zwischenplatte wurden weder Kleben noch Haften der EPDM Probekörper während des Spritzgießprozesses beobachtet. Die Probekörper wurden ohne Krafteinwirkung entformt. Dies ist auch anhand der Lichtmikroskop-Aufnahmen der Probenkörperoberfläche eindeutig zu erkennen (Abbildung 5-77). Die Oberflächen der EPDM Probekörper waren glatt und weisen dieselben Oberflächenmerkmale wie die der Zwischenplatte auf. Dagegen wurden auf den Probenkörperoberflächen, die mit unbeschichteter Zwischenplatte hergestellt wurden, starke Delaminations- und Zerstörungsmerkmale beobachtet.

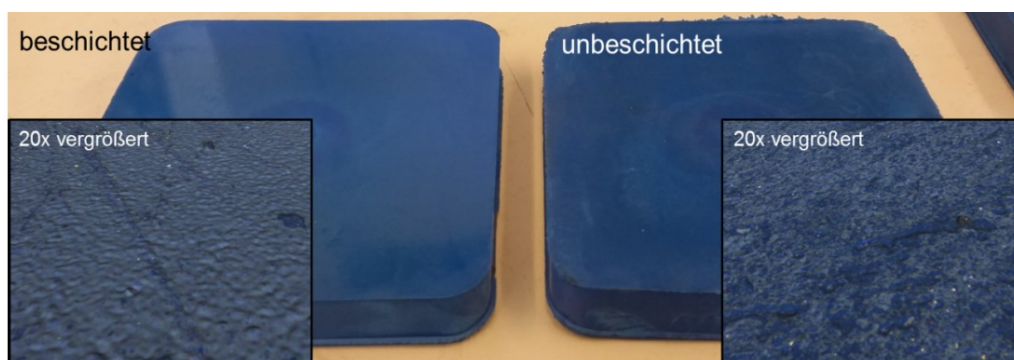


Abbildung 5-77 Lichtmikroskop Aufnahmen der EPDM Probekörper nach der Entformung von beschichtetem und unbeschichtetem Werkzeug

Die PFOS/F-12 Beschichtungen können nicht wie die Entformungssprays in die EPDM Schmelze hinein diffundieren, da zwischen den Organosilanmolekülen und der Stahloberfläche kovalente Bindungen existieren. Dadurch besteht eine permanente Barriere zwischen der Kunststoffschmelze und der Zwischenplatte, was das Haften des EPDM an der Stahloberfläche verhindert. Dabei ermöglichen die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der Organosilanbeschichtung die einfache und zerstörungsfreie Entformung der Probekörper von der Zwischenplatte. Mit der beschichteten Zwischenplatte wurden über 500 Probekörper hergestellt, ohne dass die anti-adhäsiven Eigenschaften nachließen.

### 5.6.2 Hochdruckeinsatz Werkzeuge

Versuchsweise wurden für Werkzeuge, die zur Herstellung von Schleifmittel-Komponenten dienen, Beschichtungen auf Basis von Organosilan entwickelt. Die Schleifscheiben bestehen aus Polyimid- und Phenolharzen, gefüllt mit Diamant. Im nächsten Abschnitt wird die Problemstellung kurz erläutert.

Für die Entformung der Schleifsteine wurden drei unterschiedliche Entformungssprays gleichzeitig verwendet, um die Schleifscheiben zerstörungsfrei zu entformen. Dennoch wurde immer wieder Haften und Kleben der fertigen Schleifscheiben an der Werkzeugoberfläche beobachtet, und beim Entformen blieben Reste der ausgehärteten Harze auf der Werkzeugoberfläche hängen. Deshalb mussten die verwendeten Werkzeuge vor der nächsten Verwendung jedes Mal gereinigt und poliert werden, um die festklebenden Reste zu entfernen. Durch Haften der Harze an der Werkzeugoberfläche waren auch die Oberflächen der Schleifscheiben beschädigt (Abbildung 5-78 a). Deshalb wurden die hergestellten Schleifscheiben in einem weiteren Prozess nachbearbeitet. Diese zusätzlichen Schritte führten zu geringerer Produktivität und höheren Herstellungskosten.

Um diese Problemstellung zu lösen, wurde eine Beschichtung aus kommerziell erhältlichen Organosilanen entwickelt. Für die Beschichtung wurde PFOS und 1,8-Bis-(trimethoxysilyl)octan im Gewichtsverhältnis 7:1 verwendet.

Die Schleifscheiben konnten aus den beschichteten Werkzeugen zerstörungsfrei entformt werden. Auf der Oberfläche der Schleifsteine wurden keine Beschädigungen festgestellt (Abbildung 5-78 b). Mit derselben Beschichtung konnten 25 Schleifscheiben hergestellt werden, ohne dass das Werkzeug gereinigt wurde. Durch die Beschichtungen wurde nicht nur die zerstörungsfreie Entformung ermöglicht, sondern auch die Einsatzzeit der Werkzeuge verlängert.



Abbildung 5-78 Aufnahmen der Schleifsteine nach der Entformung aus (a.) unbeschichtetem und (b.) beschichtetem Werkzeug



# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt Möglichkeiten und Strategien für die Herstellung von anti-adhäsiven Beschichtungen auf Organosilan Basis für Metalloberflächen. Nach einer Aktivierung der Stahloberfläche werden perfluorierte Organosilane an der Oberfläche kovalent gebunden werden, und damit Entformungskraft reduzierende Beschichtungen hergestellt.

Mittels Corona- und  $\text{HNO}_3$ -Behandlung konnte die Anzahl der Hydroxylgruppen an der Stahloberfläche erhöht werden, die für die Silanisierung notwendig sind. Zusätzlich dienen beide Aktivierungsmethoden auch als Reinigungsprozess für die Stahloberfläche und entfernen Kontaminationen von der Oberfläche. Dabei ist die Anzahl der erzeugten Hydroxylgruppen bei der Corona-Behandlung von der Corona-Dosis und bei der  $\text{HNO}_3$ -Behandlung von der Säurekonzentration und Behandlungszeit abhängig. Beide Behandlungsmethoden ( $\text{HNO}_3$ -Behandlung bis zu 4 Stunden) haben keinen Einfluss auf die Oberflächentopographie der Stahlprobe und verändern sie nicht. Als eine weitere Möglichkeit, die Anzahl der notwendigen Hydroxylgruppen für die Silanisierung zu erhöhen, dient die elektrochemische Abscheidung von ZnO Nanostrukturen auf der Stahloberfläche. Die Morphologie der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO Nanostrukturen wird durch die Variation des Abscheidepotenzials, der Temperatur und der Substratoberfläche beeinflusst. Die Aktivierung der Stahloberfläche stellte sich als notwendiger Prozessschritt für die Oberflächenmodifizierung mit Organosilanen heraus.

Kommerziell erhältliche monopodale Organosilane wurden erfolgreich aus einer Ethanol/Wasser Lösung auf die aktivierten Stahloberflächen appliziert. Die Organosilanschichten wurden mit Hilfe der IRRAS- und XPS-Messungen detektiert und charakterisiert. Die Schichtdicke der Organosilanschichten kann durch die Applikationsbedingungen von einigen Nanometern (<10 nm) bis zu mehreren hundert Nanometern variieren. Die Modifizierung der Stahloberfläche mit perfluorierten Organosilanen führt zur signifikanten Abnahme der Oberflächenspannung (<20 mN/m). Dabei sind die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten der Organosilanschichten hauptsächlich für die Abnahme der Oberflächenspannung verantwortlich. Durch die perfluorierten Organosilanschichten wird auch die Adhäsionskraft der Oberfläche um den Faktor drei verringert, wie mit Force-Mapping Messungen gezeigt wurde. Ausgehend von den Ergebnissen wird eine anti-adhäsive Beschichtung auf Basis der per-

fluorierten Organosilane erhalten. Ein weiterer Vorteil der Organosilanschichten ist deren Temperaturstabilität über 300 °C. Dabei wird die Langzeittemperaturstabilität durch die Organosilanschichtdicke beeinflusst. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Langzeitstabilität bei 300 °C. Die Oberfläche der elektrochemisch abgeschiedenen ZnO Nanostrukturen wurde erfolgreich mit herkömmlichen Organosilanen modifiziert. Aufgrund dieser werden superhydrophobe Oberflächen erhalten (Wasserkontaktwinkel  $>145^\circ$ ). Die ZnO Abscheidung hat sich als eine weitere Oberflächenaktivierungsmethode herausgestellt, und ermöglicht zusätzlich die Verbesserung der anti-adhäsiven Eigenschaften. Durch die Kontaktwinkelmessungen mit einer PA 6 Schmelze wurden die anti-adhäsiven Eigenschaften der perfluorierten Organosilanschichten bei höheren Temperaturen bestätigt. Deren Einsatz als anti-adhäsive Beschichtungen für Spritzgießwerkzeuge stellt sich somit als attraktiv dar.

Dipodale Organosilane mit perfluorierten Kohlenstoffeinheiten wurden mittels Hydrosilylierung erfolgreich synthetisiert. Dabei hat sich die Hydrosilylierung als eine einfache Synthesemethode herausgestellt. Die mittels Corona-Entladung oder  $\text{HNO}_3$ -Behandlung aktivierten Stahlproben wurden mit dipodalen Organosilanen erfolgreich modifiziert. Außerdem konnten auch die ZnO aktivierten Stahloberflächen mit dipodalen Organosilanen modifiziert werden. Mittels XPS- und IRRAS- Messungen konnten die dipodalen Organosilanschichten auf der Stahloberfläche detektiert und charakterisiert werden. Nach der Modifizierung mit dipodalen Organosilanen wurde eine signifikante Änderung der Oberflächentopographie mittels AFM gemessen. Aufgrund des zweiten Siliziumatoms besitzen die dipodalen Organosilane doppelt so viele reaktive hydrolysierbare Gruppen wie die kommerziellen Alkoxysilane und können daher leichter miteinander zu verzweigten Oligomeren reagieren. Dadurch werden mit dipodalen Organosilanen höhere Schichtdicken als mit den monopodalen Organosilanen erhalten. Sowohl durch die Nanostrukturierung der Schichten als auch durch die perfluorierten Kohlenstoffeinheiten werden mit den dipodalen Organosilanen anti-adhäsive Schichten erhalten (Wasserkontaktwinkel  $>110^\circ$ ), die eine Temperaturstabilität über 400 °C aufweisen. Damit wurde auch gezeigt, dass die Temperaturstabilität der Organosilanschichten von der Vernetzungsdichte der Organosilane untereinander, und von der Packungsdichte abhängig ist. Anhand der Adhäsionskraftmessungen und der praxisnahen Reibwertversuche wurden auch die Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen (anti-adhäsiven Eigenschaften) der synthe-

tisierten dipodalen Organosilane bestätigt. Der Haftreibwert von Stahl wurde durch die Modifizierung mit perfluorierten dipodalen Organosilanen um den Faktor  $>1,5$  verringert. Die dipodalen Organosilanschichten zeigten während der Messungen eine hohe mechanische Stabilität und wurden auch nach über 100 Reibwertmessungen von der Werkzeugoberfläche nicht abgetragen.

Mittels Grignard-Reaktion wurden „echt perfluorierte Organosilane“ synthetisiert. Jedoch konnten diese Produkte nicht vollständig gereinigt werden, und wurden für weitere Untersuchungen und Applikationen mit geringer Reinheit eingesetzt. Zuerst wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für die Grignard-Reaktion verwendet. Während der Reaktion wurden hohe Anteile an Nebenprodukte erhalten, die durch Ringöffnungspolymerisation von Tetrahydrofuran entstanden. Dennoch wurden die Produkte aus echt perfluorierten Organosilanen auf aktivierte Stahlproben appliziert und mittels XPS- und IRRAS-Messungen charakterisiert. Die Beschichtungen aus den echt perfluorierten Organosilanen zeigten gute anti-adhäsive Eigenschaften. In weiteren Forschungsprojekten können die Synthese- und Aufreinigungs-Schritte verbessert und optimiert werden, um Reaktionsprodukte mit hoher Reinheit zu erhalten.

Die Spritzgießversuche zeigten, dass die benötigten Kräfte für die Entformung von Spritzgießprobekörpern von der Werkzeugtemperatur und -rauigkeit abhängig sind. Obwohl die herkömmlichen monopodalen Organosilane mit perfluorierten Kohlenstoffeinheiten anti-adhäsive Eigenschaften aufweisen und auch bei Voruntersuchungen erfolgreiche Ergebnisse lieferten, zeigten sie während der Spritzgießversuche keine hohe mechanische Stabilität. Mit zunehmender Zyklusanzahl wurden sie von der Oberfläche abgetragen. Durch die Kombination der monopodalen Organosilane mit den synthetisierten dipodalen Organosilanen wurden Beschichtungen hergestellt, die gegen die mechanische Belastung während des Spritzgießprozesses standhielten. Die Beschichtungen aus PFOS/F-12 Monomerenmischung reduzierten auch die Entformungskraft um 25% im Vergleich zum unbeschichteten Werkzeug. Aufgrund der erfolgreichen Spritzgießversuche wurden die Beschichtungen aus monopodalen und dipodalen Organosilanen auch in technischen Anwendungen eingesetzt. Auf Basis der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, eignen sich die perfluorierten Organosilane als Beschichtungen für Formen und Werkzeuge in der Kunststoffindustrie.

Mit den im Rahmen der vorliegenden Dissertation entwickelten molekularen Oberflächenbeschichtungen können Schichtdicken im Bereich einiger Nanometer erreicht werden. Hierdurch können auch mikro- und nanostrukturierte Werkzeugoberflächen beschichtet werden, ohne die feinen Strukturelemente zu beeinträchtigen. Damit lassen sich die beschriebenen negativen Effekte, die bei der Entformung mikrostrukturierter Kunststoffbauteile auftreten, vermeiden. Zudem sind die Erkenntnisse zum Einfluss der Entformungskraft auf die Bauteilqualität auch auf mikrostrukturierte Bauteile übertragbar.

Um die Stabilität der Organosilanbeschichtungen gegenüber thermischer und mechanischer Belastung zu erhöhen, können anorganische Partikel (Silica oder Bornitrid) kovalent in die Organosilanbeschichtung eingebaut werden. Hierzu können die Oberflächen der Partikel mit ungesättigten Kohlenstoffeinheiten oder mit lichtempfindlichen Azidophenyl-Einheiten funktionalisiert werden, die dann mittels UV-Licht an die Organosilan Matrix gekoppelt werden. Ein weiterer und vielversprechender Ansatz ist die Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit den synthetisierten dipodalen Organosilanen (F-8 oder F-12). Die freien hydrolysierbaren Einheiten der dipodalen Organosilane an der Partikeloberfläche können durch Kondensations- oder Kopplungsreaktionen in die Beschichtungs-Matrix kovalent eingebaut werden.

### 7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Landherr, E. Westkämper, *Procedia CIRP* 17 (2014) 260–265.
- [2] K.D. Delaney, G. Bissacco, D. Kennedy, *IPP* 27 (2012) 77–90.
- [3] R.W. Jaszewski, H. Schiff, B. Schnyder, A. Schneuwly, P. Gröning, *App. Surf. Sci.* 143 (1999) 301–308.
- [4] O. Rötting, W. Röpke, H. Becker, C. Gärtner, *Microsystem Technologies* 8 (2002) 32–36.
- [5] R. Sauer, *Kunststoffe* (1998) 190–192.
- [6] J.-Y. Chen, S.-J. Hwang, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 1571–1580.
- [7] J.-Y. Chen, S.-J. Hwang, *Polymer Testing* 32 (2013) 22–31.
- [8] P.A. Dearnley, *Wear* 225-229 (1999) 1109–1113.
- [9] D. Dowson, *Tribology for energy conservation*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [10] K. Bobzin, R. Nickel, N. Bagcivan, F.D. Manz, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S144-S149.
- [11] D.-Y. Wang, M.-C. Chiu, *Surf. Coat. Tech.* 137 (2001) 164–169.
- [12] G. Grundmann, T. Eulenstein, W. Blau, in: *NRW-Kunststoff-Institut Lüdenscheidt*.
- [13] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, J. Alami, R. Cremer, *J. Mater. Process. Tech.* 209 (2009) 165–170.
- [14] P. Navabpour, D.G. Teer, D.J. Hitt, M. Gilbert, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2006) 3802–3809.
- [15] M. Matschuk, N.B. Larsen, *J. Micromech. Microeng.* 23 (2013) 25003.
- [16] C.A. Griffiths, S.S. Dimov, E.B. Brousseau, C. Chouquet, J. Gavillet, S. Bigot, *Investigation of surface treatment effects in micro-injection-moulding*, 2010.
- [17] D.M. Mattox (Ed.), *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, Noyes Publications, Westwood, N.J, 1998.
- [18] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology Letters* 17 (2004) 389–397.
- [19] M. van Stappen, L.M. Stals, M. Kerkhofs, C. Quaeyhaegens, *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 629–633.
- [20] J. Vetter, *J. Adv. Mater.* 31 (1999) 41–47.
- [21] S. PalDey, S. Deevi, *Materials Science and Engineering: A* 342 (2003) 58–79.
- [22] Y. Li, S. Shimada, A. Hirose, *Chem. Vap. Deposition* 12 (2006) 255–258.
- [23] W. Michaeli, A. Rogalla, C. Ziegmann, *Macromol. Mater. Eng.* 279 (2000) 42–45.
- [24] D. Macintyre, S. Thoms, *Microelectronic Engineering* 41-42 (1998) 211–214.
- [25] U.M. Attia, S. Marson, J.R. Alcock, *Microfluid Nanofluid* 7 (2009) 1–28.
- [26] S. Koiwa, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 1625–1637.
- [27] N. Gadegaard, S. Mosler, N.B. Larsen, *Macromol. Mater. Eng.* 288 (2003) 76–83.
- [28] T. Sasaki, N. Koga, K. Shirai, Y. Kobayashi, A. Toyoshima, *Precis. Eng.* 24 (2000) 270–273.
- [29] E. Huovinen, J. Hirvi, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 28 (2012) 14747–14755.
- [30] D. Kontziampasis, G. Boulousis, A. Smyrnakis, K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides, *Microelectronic Engineering* 121 (2014) 33–38.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [31] Z. Nie, E. Kumacheva, *Nature materials* 7 (2008) 277–290.
- [32] P.H. Suegama, H.G. de Melo, A. Recco, A.P. Tschiptschin, I.V. Aoki, *Surf. Coat. Tech.* 202 (2008) 2850–2858.
- [33] X. Xu, Z. Zhang, W. Liu, *Colloids Surfaces A.* 341 (2009) 21–26.
- [34] E.P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1991.
- [35] D. Knopp, D. Tang, R. Niessner, *Analytica chimica acta* 647 (2009) 14–30.
- [36] N. Hisamatsu, M. Atsuta, H. Matsumura, *J Oral Rehabil* 29 (2002) 644–648.
- [37] M. Ezhil Vizhi, S.C. Vanithakumari, R.P. George, S. Vasantha, U. Kamachi Mudali, *Trans Indian Inst Met* 69 (2016) 1311–1318.
- [38] J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Langmuir* 23 (2007) 7293–7298.
- [39] W. Xu, H. Liu, S. Lu, J. Xi, Y. Wang, *Langmuir* 24 (2008) 10895–10900.
- [40] W. Noll, *Zur Chemie und Technologie der Silicone*, 1954.
- [41] J. Weis, N. Auner (Eds.), *Organosilicon chemistry III: From molecules to materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, 1998.
- [42] C.J. Brinker, G.W. Scherer (Eds.), *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [43] B. Arkles, *Chemtech* (1977) 766–778.
- [44] Van Ooij, W. J., D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tinshhua Sci. Technol.* 10 (2005) 639–664.
- [45] E.M. Petrie, *Handbook of adhesives and sealants*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 2007.
- [46] G. Pritchard, *Plastics additives: An A-Z reference*, 1st ed., Chapman & Hall, London, New York, 1998.
- [47] N. Yoshino, A. Sasaki, T. Seto, *Synthesis of a silane coupling agent containing a 4-(perfluoroalkyl)phenyl group and its application to the surface modification of glass.*
- [48] E.K. Drown, H. Al Moussawi, L.T. Drzal, *Journal of Adhesion Science and Technology* 5 (1991) 865–881.
- [49] B. Kaynak, S. Waschke, G. Grundmeier, W. Kern, *AIP Conference Proceedings* (2016) 20018.
- [50] T.L. Metroke, O. Kachurina, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 295–305.
- [51] P. Jussila, K. Lahtonen, M. Lampimäki, M. Hirsimäki, M. Valden, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1149–1156.
- [52] S.S. Pathak, A.S. Khanna, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 409–416.
- [53] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Salvado, M. Ferreira, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 3084–3094.
- [54] P.M. Barkhudarov, P.B. Shah, E.B. Watkins, D.A. Doshi, C.J. Brinker, J. Majewski, *Corrosion Science* 50 (2008) 897–902.
- [55] H. Yamamoto, Y. Ohkubo, K. Ogawa, K. Utsumi, *Precis. Eng.* 33 (2009) 229–234.
- [56] S. Park, *Microelectron. Eng.* 73-74 (2004) 196–201.
- [57] C. Jiao, Z. Wang, Z. Gui, Y. Hu, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1204–1211.
- [58] F.D. Osterholtz, E.R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 127–149.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [59] B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 193–206.
- [60] L.H. Sommer, G.A. Parker, N.C. Lloyd, C.L. Frye, K.W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 857–861.
- [61] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5705–5712.
- [62] A.P. Bento, F.M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 2201–2207.
- [63] K. Kaźmierski, J. Chojnowski, J. McVie, *European Polymer Journal* 30 (1994) 515–527.
- [64] B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, S. Hofacker, M. Müller, G. Schottner, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 76–84.
- [65] D.W. Schaefer, *Science (New York, N.Y.)* 243 (1989) 1023–1027.
- [66] J.H. Yim, V. Rodriguez-Santiago, A.A. Williams, T. Gougousi, D.D. Pappas, J.K. Hirvonen, *Surf. Coat. Tech.* 234 (2013) 21–32.
- [67] K. Wen, R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, A. Gibaud, A. Desert, B.M. Ocko, *ACS Nano* 2 (2008) 579–599.
- [68] J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, *Nature* 360 (1992) 719–721.
- [69] C.-H. Chiang, N.-I. Liu, J.L. Koenig, *J. Colloid Interf. Sci.* 86 (1982) 26–34.
- [70] S.P. Pujari, L. Scheres, Marcelis, Antonius T. M., H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 6322–6356.
- [71] R. Maoz, L. Netzer, J. Gun, J. Sagiv, *J. Chim. Phys.* 85 (1988) 1059–1065.
- [72] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 92–98.
- [73] E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, *J. Colloid. Interf. Sci.* 147 (1991) 103–118.
- [74] R. Maoz, J. Sagiv, *Thin Solid Films* 132 (1985) 135–151.
- [75] T.P. Knepper, F.T. Lange, *The handbook of environmental chemistry: Polyfluorinated chemicals and transformation products*, Springer, Berlin, 2012.
- [76] D.F. Cheng, B. Masheder, C. Urata, A. Hozumi, *Langmuir* 29 (2013) 11322–11329.
- [77] P. Sun, J.H. Horton, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 344–351.
- [78] M. Cichomski, K. Kośła, W. Kozłowski, W. Szmaja, J. Balcerski, J. Rogowski, J. Grobelny, *App. Surf. Sci.* 258 (2012) 9849–9855.
- [79] T. Monde, H. Fukube, F. Nemoto, T. Yoko, T. Konakahara, *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 54–64.
- [80] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, 2nd ed., eibis; Hanser, Bern, Bonn, München, 2007.
- [81] J. Cech, R. Taboryski, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 538–541.
- [82] J. Song, Van Ooij, W. J., *J. Adhes. Sci. Technol.* 17 (2003) 2191–2221.
- [83] A. Seth, Van Ooij, W. J., P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 136–145.
- [84] B. Arkles, Y. Pan, G.L. Larson, M. Singh, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 9442–9450.
- [85] D. Zhu, van Ooij, Wim J, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 42–53.
- [86] M.P. Singh, H.K. Keister, J.G. Matisons, Y. Pan, J. Zazyczny, B. Arkles, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2014) mrsf13-1648.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [87] A. Franquet, J. de Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, Van Ooij, W. J., J. Vereecken, *Thin Solid Films* 384 (2001) 37–45.
- [88] E.G. Rochow, *Preparation of organosilicon halides*, 1945.
- [89] L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 188.
- [90] A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 16–21.
- [91] B. Marciniec (Ed.), *Hydrosilylation: A comprehensive review on recent advances*, Springer, [Dordrecht], 2009.
- [92] F.S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* 91 (1907) 209–240.
- [93] W. Dilthey, F. Eduardoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 1139–1142.
- [94] J.F. Hyde, R.C. DeLong, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1194–1196.
- [95] D.A. Shirley, *Organic Reactions* 8 (1954) 28–58.
- [96] Victor Grignard, *Compt. rend.* 130 (1900) 1322–1325.
- [97] I. Fleming, S.V. Ley, H. Adolfsson (Eds.), *Compounds of group 15 (As, Sb, Bi) and silicon compounds*, Thieme, Stuttgart, 2002.
- [98] D.F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- [99] R.F. Giese, Van Oss, Carel J, *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, M. Dekker, New York, 2002.
- [100] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz, Hannover, 2002.
- [101] J. Lyklema (Ed.), *Fundamentals of interface and colloid science*, 1st ed., Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2005.
- [102] R.J. Good, R.R. Stromberg (Eds.), *Surface and Colloid Science: Volume 11: Experimental Methods*, Springer US, Boston, MA, 1979.
- [103] R.J. Good, *Journal of Adhesion Science and Technology* 6 (1992) 1269–1302.
- [104] A.W. Adamson, A.P. Gast (Eds.), *Physical chemistry of surfaces*, 6th ed., Wiley, New York, 1997.
- [105] H.-D. Dorfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse systeme: Physik und chemie*, Springer, Berlin [etc.], 2002.
- [106] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, *Advances in Colloid and Interface Science* 81 (1999) 167–249.
- [107] T. Young, *Philos. T. R. Soc. Lond.* 95 (1805) 65–87.
- [108] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, Wilkinson, Chris D. W., M.O. Riehle, *Nano Lett.* 5 (2005) 2097–2103.
- [109] S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger, A. Marmur, *J. Colloid Interf. Sci.* 263 (2003) 237–243.
- [110] A. Marmur, *Soft Matter* 2 (2006) 12–17.
- [111] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994.
- [112] Cassie, A. B. D., S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546.
- [113] W.R. Tyson, W.A. Miller, *Surf. Sci.* 62 (1977) 267–276.
- [114] L.A. Girifalco, R.J. Good, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 904–909.



## 7. Literaturverzeichnis

---

- [115] G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius, *J. Colloid Interf. Sci.* 119 (1987) 352–361.
- [116] F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 40–52.
- [117] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [118] D.H. Kaelble, *J. Adhesion* 2 (2008) 66–81.
- [119] W. Rabel, *Phys. Bl.* 33 (1977) 151–161.
- [120] A. Rudawska, E. Jacniacka, *Int. J. Prod. Res.* 29 (2009) 451–457.
- [121] G. Meichsner, T. Mezger, J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern: Rheologie - Grenzflächen - Kolloide*, Vincentz, Hannover, 2003.
- [122] B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, 3rd ed., Vincentz Network, Hannover, 2009.
- [123] C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R.D. Schulze, *Acta Polym.* 40 (1989) 214–221.
- [124] C. Bischof, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 24 (1993) 33–41.
- [125] K.L. Mittal, A. Pizzi (Eds.), *Adhesion promotion techniques: Technological applications*, M. Dekker, New York, 1999.
- [126] C. Bischof, A. Bauer, R. Kapelle, W. Possart, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 5 (1985) 97–102.
- [127] F. Johannaber, W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, 2nd ed., Hanser, München, 2004.
- [128] W. Michaeli, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, 5th ed., Hanser, München u.a., 2006.
- [129] S. Stitz, W. Keller (Eds.), *Spritzgießtechnik: Verarbeitung - Maschine - Peripherie*, Hanser, München [u.a.], 2001.
- [130] H. Pruner, W. Nesch (Eds.), *Spritzgießwerkzeuge für Einsteiger*, Hanser, München, 2011.
- [131] G. Menges, W. Michaeli, P. Mohren, *Spritzgießwerkzeuge: Auslegung, Bau, Anwendung*, 6th ed., Hanser, München, 2007.
- [132] G. Menges, *Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen mit 608 Abbildungen und 62 Tabellen*, 5th ed., Hanser, München, Wien, 1999.
- [133] E. Burkard, T. Walther, W. Schinköthe, in: *16. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium*.
- [134] C. Majewski, N. Hopkinson, *Int. J. Prod. Res.* 41 (2003) 581–592.
- [135] S. Kwak, T. Kim, S. Park, K. Lee, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* 217 (2003) 463–473.
- [136] K. Mertz, H.A. Jehn, *Praxishandbuch moderne Beschichtungen: Advanced surface coatings*, Hanser, München, 2001.
- [137] K.-i. Nakamatsu, N. Yamada, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) L954–L956.
- [138] J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32 (1985) 1–155.
- [139] K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc.* 5 (1974) 3–97.
- [140] T. Hugel, M. Seitz, *Macromol. Rapid Comm.* 989–1016.
- [141] J.L. Hutter, J. Bechhoefer, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 1868.
- [142] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* 59 (2005) 1–152.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [143] M. Flori, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, C. Robert-Goumet, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4738–4743.
- [144] S. Suzuki, K. Yanagihara, K. Hirokawa, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 372–376.
- [145] P. Jussila, H. Ali-Löytty, K. Lahtonen, M. Hirsimäki, M. Valden, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 157–164.
- [146] M. Honkanen, M. Hoikkanen, M. Vippola, J. Vuorinen, T. Lepistö, P. Jussila, H. Ali-Löytty, M. Lampimäki, M. Valden, *App. Surf. Sci.* 257 (2011) 9335–9346.
- [147] I. Al-Hamarneh, P. Pedrow, A. Eskhan, N. Abu-Lail, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 424–432.
- [148] A. Carradò, O. Sokolova, B. Donnio, H. Palkowski, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 3709–3715.
- [149] T. Yamamoto, J.R. Newsome, D.S. Ensor, *IEEE Trans. Ind. Applicat.* 31 (1995) 494–499.
- [150] H. Yamamoto, Y. Ohkubo, K. Ogawa, K. Utsumi, *Precis. Eng.* 34 (2010) 440–445.
- [151] J. Gassan, *Composites Science and Technology* 60 (2000) 2857–2863.
- [152] S. Tang, N. Lu, S.-W. Myung, H.-S. Choi, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 5220–5228.
- [153] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [154] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564–1574.
- [155] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, 3rd ed., Springer, Berlin, 2011, 2011.
- [156] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, *Corros. Sci.* 41 (1998) 275–289.
- [157] P. Fauvet, F. Balbaud, R. Robin, Q.-T. Tran, A. Mugnier, D. Espinoux, *Journal of Nuclear Materials* 375 (2008) 52–64.
- [158] N. Padhy, S. Ningshen, B.K. Panigrahi, U. Kamachi Mudali, *Corrosion Science* 52 (2010) 104–112.
- [159] K.L. Dahm, P.A. Dearnley, *Proc. Instn. Mech. Engrs.* 214 (2000) 181–198.
- [160] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11414–11419.
- [161] N. Le Bozec, C. Compère, M. L’Her, A. Laouenan, D. Costa, P. Marcus, *Corrosion Science* 43 (2001) 765–786.
- [162] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2439.
- [163] M. Izaki, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L3.
- [164] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2657–2667.
- [165] S. Peulon, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 864.
- [166] B.E. Prasad, P.V. Kamath, S. Ranganath, *J Solid State Electrochem* 16 (2012) 3715–3722.
- [167] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2239–2248.
- [168] J. Zhang, Sun, Yin, Su, Liao, Yan, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4172–4177.
- [169] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, C. Lévy-Clément, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16706–16711.
- [170] N. Fathy, M. Ichimura, *J. Cryst. Growth* 294 (2006) 191–196.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [171] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13519–13522.
- [172] K. Nomura, N. Shibata, M. Maeda, *J. Cryst. Growth* 235 (2002) 224–228.
- [173] V. Kumar, J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari, *Plasma Processes Polym.* 7 (2010) 939–950.
- [174] A. Hozumi, T.J. McCarthy, *Langmuir* 26 (2010) 2567–2573.
- [175] G. Socrates, *Infrared and raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, West Sussex, 2007.
- [176] E. Lindner, E. Arias, *Langmuir* 8 (1992) 1195–1198.
- [177] A. Hozumi, N. Kakinoki, Y. Asai, O. Takai, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 675–677.
- [178] Y.T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4350–4358.
- [179] T. Ohtake, N. Mino, K. Ogawa, *Langmuir* 8 (1992) 2081–2083.
- [180] Y. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Charac. of amorphous and crystalline rough surface*, Academic Press, San Diego, 2001.
- [181] C. Teichert, *Phys. Rep.* 365 (2002) 335–432.
- [182] N. Faucheux, R. Schweiss, K. Lützwow, C. Werner, T. Groth, *Biomaterials* 25 (2004) 2721–2730.
- [183] B. Bhushan, T. Kasai, G. Kulik, L. Barbieri, P. Hoffmann, *Ultramicroscopy* 105 (2005) 176–188.
- [184] L. Patrone, V. Gadenne, S. Desbief, *Langmuir* 26 (2010) 17111–17118.
- [185] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai, *Langmuir* 15 (1999) 7600–7604.
- [186] S. D. Evans T. M. Flynn A. Ulman G. Beamson, *Surf. Interface Anal.* (1996) 187–192.
- [187] Z.H. Lu, J.P. McCaffrey, B. Brar, G.D. Wilk, R.M. Wallace, L.C. Feldman, S.P. Tay, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2764–2766.
- [188] J.E. Martin, A.A. Herzing, W. Yan, X.-q. Li, B.E. Koel, C.J. Kiely, W.-x. Zhang, *Langmuir* 24 (2008) 4329–4334.
- [189] Y. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* 19 (2003) 1159–1167.
- [190] R. Bautista, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Langmuir* 19 (2003) 6590–6593.
- [191] B. Bhushan (Ed.), *Nanotribology and nanomechanics: An introduction*, Springer, Berlin, 2005.
- [192] M.J. Geerken, T.S. van Zanten, R. Lammertink, Z. Borneman, W. Nijdam, C. van Rijn, M. Wessling, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 749–754.
- [193] A. Chandekar, S.K. Sengupta, J.E. Whitten, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2742–2749.
- [194] D. Devaprakasam, S. Sampath, S.K. Biswas, *Langmuir* 20 (2004) 1329–1334.
- [195] M. Chen, X. Wang, Y. Yu, Z. Pei, X. Bai, C. Sun, R. Huang, L. Wen, *App. Surf. Sci.* 158 (2000) 134–140.
- [196] Z. Li, Y. Xiong, Y. Xie, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8105–8109.
- [197] T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kántor, Z. Geretovszky, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 6211–6219.
- [198] M. Futsuhara, K. Yoshioka, O. Takai, *Thin Solid Films* 322 (1998) 274–281.
- [199] P.-T. Hsieh, Y.-C. Chen, K.-S. Kao, C.-M. Wang, *Appl. Phys. A* 90 (2007) 317–321.
- [200] X. Hou, F. Zhou, B. Yu, W. Liu, *Materials Science and Engineering: A* 452-453 (2007) 732–736.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [201] M. Li, J. Zhai, H. Liu, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9954–9957.
- [202] M.C. Kim, D.K. Song, H.S. Shin, S.-H. Baeg, G.S. Kim, J.-H. Boo, J.G. Han, S.H. Yang, *Surf. Coat. Tech.* 171 (2003) 312–316.
- [203] M. Mantel, J.P. Wightman, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 595–605.
- [204] M.E. Vizhi, S.C. Vanithakumari, R.P. George, S. Vasantha, U.K. Mudali, *Surface Eng.* 32 (2016) 139–146.
- [205] J.-D. Brassard, D.K. Sarkar, J. Perron, *Appl. Sci.* 2 (2012) 453–464.
- [206] C. Ganser, K. Niegelhell, C. Czibula, A. Chemelli, C. Teichert, R. Schennach, S. Spirk, *Holzforschung* 70 (2016).
- [207] F.J. Pern, G.J. Jorgensen (Eds.), 2005 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, I E E E, Piscataway, 2005.
- [208] G.R. Berger, C. Steffel, W. Friesenbichler, *Int. J. Mater. Prod. Tec.* 52 (2016) 193.
- [209] M.E. Kinsella, B. Lilly, B.E. Gardner, N.J. Jacobs, *Rapid Prototyping Journal* 11 (2005) 167–173.
- [210] J.-Y. Charneau, M. Chailly, V. Gilbert, Y. Béreaux, *Int J Mater Form* 1 (2008) 699–702.
- [211] Seok-Jun Won, Sungin Suh, Myung Soo Huh, Hyeong Joon Kim, *IEEE Electron Device Lett.* 31 (2010) 857–859.
- [212] V. Mittal, *Characterization techniques for polymer nanocomposites*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [213] M.C. Garcia, A.C. Netto, A.J. Pontes, *Mater. Sci. Forum* 730-732 (2012) 969–974.

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Baueinheiten der Organosilane: hydrolysierbare Gruppe (X) und organofunktionelle Gruppe (R) [42].....	4
Abbildung 2-2 Die allgemeine Formel für ein Organosilankopplungsmittel [43] .....	5
Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der Organosilanabscheidung an der Substratoberfläche [43] .....	6
Abbildung 2-4 Schematische Darstellung der Säure katalysierten Hydrolyse von Organosilanen [58] .....	6
Abbildung 2-5 Reaktionsmechanismus der basischen Hydrolyse von Organosilanen [61].....	7
Abbildung 2-6 Schematische Darstellung der Kondensation- und Hydrolyse-Gleichgewichtsreaktion .....	7
Abbildung 2-7 Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse von Alkoxysilanen [59].....	8
Abbildung 2-8 Relative Reaktionsgeschwindigkeit $V_{rel}$ für Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert [65] .....	8
Abbildung 2-9 Wasserfreie Abscheidung von Organosilanen in Lösungsmittel .....	9
Abbildung 2-10 Schematische Darstellung von dipodalen Organosilanen [84] .....	10
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Hydrosilylierungs-Mechanismus [90].....	11
Abbildung 2-12 Schematische Darstellung der Grignard-Reaktion.....	12
Abbildung 2-13 Schematische Darstellung der Oberflächenspannung [100].....	13
Abbildung 2-14 Tropfen auf einer Festkörperoberfläche [100] .....	15
Abbildung 2-15 Schematische Darstellung typischer Benetzungsvarianten einer idealen Fläche mit einer Flüssigkeit [105].....	16
Abbildung 2-16 Schematische Darstellung der (a.) homogenen (nach Wenzel) und der (b.) heterogenen (nach Cassie-Baxter) Benetzung von rauen Oberflächen [108].....	16
Abbildung 2-17 Bestimmung der dispersiven und polaren Anteile der Festkörperoberflächenspannung nach Owens, Wendt, Rabel & Kaeble [121].....	18
Abbildung 2-18 Die möglichen Adhäsionsarten in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen [124] .....	19
Abbildung 2-19 Mechanische Adhäsion nach dem Druckknopfprinzip [125].....	19
Abbildung 2-20 Schematischer Aufbau einer Spritzgießmaschine [127] .....	21
Abbildung 2-21 Verfahrensablauf des Spritzgießverfahrens [128] .....	21
Abbildung 2-22 Einflussgrößen auf Entformungskräfte [133] .....	23
Abbildung 3-1 Reaktionsschema der Hydrosilylierung.....	26
Abbildung 3-2: Experimenteller Aufbau zur elektrochemischen Abscheidung der Oxidschichten .....	31
Abbildung 3-3 Für die Oberflächenaktivierung verwendete Corona Anlage im Labormaßstab	32
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifizierung der Stahlproben .....	32
Abbildung 3-5 Rotationssymmetrischer Probekörper für die Entformungskraftuntersuchungen .....	34

## 8. Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 3-6 Schematische Darstellung des (a.) zylindrischen- und (b.) konischen-Werkzeugeinsatzes .....	34
Abbildung 3-7 Darstellung des beweglichen Versuchswerkzeugs und der Auswerfermechanik .....	35
Abbildung 5-1 Wassertropfen an der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach der Corona-Behandlung .....	41
Abbildung 5-2 Topographie der Stahlproben (a.) vor und (b.) nach der Corona-Behandlung....	41
Abbildung 5-3 O 1s Spektrum a) vor der Corona-Behandlung und b) nach der Behandlung....	43
Abbildung 5-4 Hochaufgelöstes O 1s Spektrum von der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach der Corona-Behandlung ( $C_d=277 \text{ W min/m}^2$ ).....	44
Abbildung 5-5 Wassertropfen an der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach der Säurebehandlung .....	45
Abbildung 5-6 Oberflächentopographie der gereinigten und polierten Stahlprobe vor (a.) und nach (b.) der $\text{HNO}_3$ -Behandlung.....	46
Abbildung 5-7 Sauerstoffanteil an der Stahloberfläche in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer in der Salpetersäure.....	47
Abbildung 5-8 Hochaufgelöste O 1s Spektren der Stahloberfläche: (a.) vor und (b.) nach der Säurebehandlung .....	48
Abbildung 5-9 Potenzialverläufe für zwei verschiedene kathodische Stromdichten bei der Zinkoxidabscheidung .....	50
Abbildung 5-10 REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Zinkoxid-Beschichtungen für verschiedene Abscheideparameter. ....	50
Abbildung 5-11 REM-Aufnahmen in zwei Vergrößerungen der resultierenden Morphologie des Zinkoxids bei einer gepulsten Abscheidung. ....	51
Abbildung 5-12 IR-Absorptionsspektrum der Organosilanbeschichtung auf Säure und Corona behandeltem Stahl und sowohl auch unbehandelter Stahloberfläche. ....	52
Abbildung 5-13 Für die Modifizierung von Stahloberflächen verwendete monopodale Organosilane.....	54
Abbildung 5-14 Auftragung der Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeiten auf der polierten Stahloberfläche nach der OWRK Methode.....	56
Abbildung 5-15 Kontaktwinkel von Wassertropfen auf der Stahloberfläche (a.) vor- und (b.) nach der Corona-behandlung und (c.) nach der Modifizierung mit PFOS .....	57
Abbildung 5-16 AFM-Aufnahmen der Stahloberfläche nach der $\text{HNO}_3$ Aktivierung (a.) und nach der Abscheidung von PFPS (b.) und PFOS (c.).....	57
Abbildung 5-17 Repräsentative IRRAS-Spektren von PFPS (a) und PFOS-Schichten (b) auf der Stahloberfläche.....	59
Abbildung 5-18 XPS-Übersichtsspektrum der mittels Corona-Entladung aktivierten Stahloberfläche vor- und nach- der Modifizierung mit PFOS.....	61
Abbildung 5-19 Hochaufgelöste C 1s Spektren von PFOS Schicht auf Corona- und $\text{HNO}_3$ -aktivierte Stahloberfläche .....	61
Abbildung 5-20 Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten F/C Verhältnisse ....	65
Abbildung 5-21 Die ermittelte Oberflächentopographie und Adhäsionskraftkarte für den Corona aktivierten Stahl (a. und d.), den mit PFOS (b. und e.), und den mit PFDS (c. und f.) modifizierten Stahl.....	65

## 8. Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 5-22 Mittelwert der gemessenen Adhäsionskräfte an der Stahloberfläche und an der mit PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS- und PFDDS- beschichteten Oberfläche .....	66
Abbildung 5-23 Schematische Darstellung von Organosilica aus Alkoxysilanen .....	67
Abbildung 5-24 TGA-Kurven der Organosilica, die aus PFNS- (a.) und PFOS- (b.) Monomeren hergestellt wurden.....	67
Abbildung 5-25: Wasserkontaktwinkel auf den PFOS und PFDS beschichteten Stahlproben, mit Schichtdicken von ~5 nm nach der Temperaturbehandlung bei 290°C.....	69
Abbildung 5-26: Wasserkontaktwinkel auf den PFOS und PFDS beschichteten Stahlproben mit Schichtdicken von 100 - 200 nm nach der Temperaturbehandlung bei 290°C .....	70
Abbildung 5-27 Hochaufgelöste C 1s Spektrum der PFOS Beschichtungen (a.) vor und (b.) nach der Temperaturbehandlung bei 290 °C (60 Tage) .....	71
Abbildung 5-28: IR-Absorptionsspektrum der PFOS Beschichtung (nach 60 Tagen bei 290°C) .....	72
Abbildung 5-29 Schematische Darstellung der verwendeten Organosilane für die Kontaktwinkelmessungen der PA 6 Schmelze .....	73
Abbildung 5-30 Kontaktwinkel von PA 6 Schmelze auf verschiedenen Oberflächen .....	74
Abbildung 5-31 XPS- Übersichtsspektren der Stahloberfläche vor und nach der elektrochemischen Abscheidung von ZnO.....	75
Abbildung 5-32 Hochaufgelöste O 1s Spektrum für die ZnO Schichten auf der Stahloberfläche .....	76
Abbildung 5-33 Kontaktwinkel von Wasser auf der Stahloberfläche vor und nach der ZnO Abscheidung .....	77
Abbildung 5-34 Wasserkontaktwinkel auf ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung.....	78
Abbildung 5-35 XPS Übersichtsspektrum der ZnO Schicht vor und nach der Modifizierung mit PFPS.....	79
Abbildung 5-36 Wasserkontaktwinkel auf ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung und nach der Modifizierung mit PFNS.....	80
Abbildung 5-37 Schematische Darstellung der F-8 und F-12 Organosilane.....	81
Abbildung 5-38 Wassertropfen auf der Stahloberfläche (a.) vor und (b.) nach Corona-Aktivierung und (c.) mit F-8 modifizierter Stahloberfläche.....	82
Abbildung 5-39 Dreidimensionale Darstellung der AFM-Bilder von Stahl vor (a) und nach (b) der Aktivierung und nach der Abscheidung von dipodalen Organosilanen F-8 (c) und F-12 (d) .....	84
Abbildung 5-40 Darstellung von F-8 Molekülen an der Stahloberfläche.....	85
Abbildung 5-41 Repräsentative IRRAS-Spektren von F-8- (a) und F-12-Schichten (b) auf der Stahloberfläche.....	85
Abbildung 5-42 XPS-Übersichtsspektren der Stahloberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-8 Schichten .....	87
Abbildung 5-43 Hochaufgelöste C 1s und O 1s Spektren für F-8- und F-12-Schichten auf der Stahloberfläche.....	88
Abbildung 5-44 Die ermittelte Oberflächentopographie und Adhäsionskraftkarte für den Corona aktivierten Stahl (a, d), und den mit F-8 (b, e) und F-12 (c, f) modifizierten Stahl.....	90

## 8. Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 5-45 Mittelwert der gemessenen Adhäsionskräfte der blanken Stahloberfläche, sowie der mit F-8 und F-12 beschichteten Stahloberfläche .....	91
Abbildung 5-46 TGA-Kurven der Organosilica, die aus PFOS- (a), PFDS- (b), F-8- (c) und F-12- (d) Monomeren hergestellt wurden .....	92
Abbildung 5-47 Schematische Darstellung der Reibversuche [208].....	94
Abbildung 5-48 Haft- und Entformungskraft-Messwerkzeug im teilgeöffneten Zustand ohne Bauteil in der Kavität [208].....	95
Abbildung 5-49 Statischer Haftreibwert zwischen PP-Probekörper und Stahl, F-8- und F-12-Schicht .....	96
Abbildung 5-50 Die berechneten Entformungskräfte für Stahloberflächen vor und nach der Modifizierung mit F-8- und F-12-Molekülen.....	97
Abbildung 5-51 XPS-Übersichtsspektrum (a.), hochaufgelöstes -Zn 2p- (b.) und -C 1s-Spektrum (c.) der F-8 modifizierten ZnO Oberfläche.....	98
Abbildung 5-52 Repräsentative IRRAS-Spektren von F-17- (a.) und F-16-Schichten (b.) auf der Stahloberfläche.....	99
Abbildung 5-53 XPS-Übersichtsspektrum der mittels Corona-Entladung aktivierten Stahloberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-17-Lagen .....	100
Abbildung 5-54 Hochaufgelöste Si 2p Spektren der (a.) F-16- und (b.) F-17-Schichten auf der Stahloberfläche.....	101
Abbildung 5-55 Wasserkontaktwinkel auf der (a.) Corona aktivierten Stahloberfläche und (b.) nach der Modifizierung mit F-17.....	103
Abbildung 5-56 Prinzip der Entformungskraftverlauf-Korrektur .....	105
Abbildung 5-57 Maximale Entformungskraft über der Entformungstemperatur bei Verwendung eines hochglanzpolierten Werkzeugeinsatzes.....	106
Abbildung 5-58 Gesamtschwindung in Abhängigkeit zur Entformungskraft .....	107
Abbildung 5-59 Zusammenhang zwischen freier und formgebundener Schwindung im p-v-T-Diagramm.....	108
Abbildung 5-60 Gesamtschwindung über der Formteillänge.....	108
Abbildung 5-61 Maximale Entformungskraft über der Entformungstemperatur für unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten der Werkzeugeinsätze bei der Verarbeitung von Polypropylen.....	110
Abbildung 5-62 Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Entformungskraft [2] .....	111
Abbildung 5-63 Werkzeugeinsatz (a.) vor und (b.) nach der HNO <sub>3</sub> -Aktivierung und (c.) nach der PFOS Modifizierung.....	111
Abbildung 5-64 Entformungskraftverlauf über Zykluszahl für die PFOS Beschichtungen ....	112
Abbildung 5-65 Werkzeugeinsatz vor und nach 24 Stunden HNO <sub>3</sub> -Behandlung .....	113
Abbildung 5-66 Entformungskraft über der Zykluszahl für ein mit HNO <sub>3</sub> - aktiviertes Werkzeug.....	114
Abbildung 5-67 Aufnahmen der Formteiloberflächen (a.) bei HNO <sub>3</sub> - aktivierten (24 Stunden) und (b.) bei unbehandeltem Werkzeugeinsatz (hochglanzpoliert) .....	115
Abbildung 5-68 Maximale Entformungskräfte über der Zykluszahl für die PFOS Beschichtungen mit unterschiedlicher HNO <sub>3</sub> -Aktivierungsdauer .....	116



## 8. Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 5-69 Oberfläche der Formteile bei Zyklus 1 und 50 bei 150-facher Vergrößerung, die mit Referenzwerkzeug und mit Werkzeugoberflächen, die nach 10 und nach 4 Stunden HNO <sub>3</sub> Behandlung mit PFOS beschichtet wurden .....	117
Abbildung 5-70 TGA-Kurven der Organosilica, die aus PFOS-und PFOS/F-12- Monomeren hergestellt wurden.....	119
Abbildung 5-71 Benötigte Entformungskraft zur Entformung von PA 6 Probenkörpern von der unbeschichteten und mit PFOS/F-12 beschichteten Werkzeugoberfläche.....	120
Abbildung 5-72 Oberflächen der PA 6 Probekörper bei Zyklus 1 (a.) und 100 (b.), die mit PFOS/F-12 beschichtetem Werkzeug hergestellt wurden.....	120
Abbildung 5-73 Max. Entformungskraft für die Entformung der PA 6 Schmelze von unbeschichteten und von mit PFOS/F-12 beschichteten Werkzeugen mit unterschiedlichen Rauigkeiten .....	121
Abbildung 5-74 Vergleich der benötigten Entformungskräfte für PA 6 von der PFOS/F-12-, Dylun- und TiN- beschichteten Werkzeugoberfläche (Rauigkeit (Ra) ist stets 3,0 nm).....	122
Abbildung 5-75 Max. Entformungskraft für die Entformung der PA 6 Schmelze von der unbeschichteten und mit PFOS/F-12 beschichteten konischen Werkzeuge mit unterschiedlichen Rauigkeiten.....	123
Abbildung 5-76 Schematische Darstellung des Spritzgießwerkzeugs .....	124
Abbildung 5-77 Lichtmikroskop Aufnahmen der EPDM Probekörper nach der Entformung von beschichtetem und unbeschichtetem Werkzeug.....	125
Abbildung 5-78 Aufnahmen der Schleifsteine nach der Entformung aus (a.) unbeschichtetem und (b.) beschichtetem Werkzeug.....	126

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Mögliche Wechselwirkungen in den Grenzflächen zweier Phasen [124,126].....	20
Tabelle 3-1 Übersicht der verwendeten Chemikalien .....	25
Tabelle 5-1 Chemische Zusammensetzung der Werkzeugstahloberfläche.....	40
Tabelle 5-2 Chemische Zusammensetzung von Edelstahl vor und nach der Corona-Behandlung mit einer Corona-Dosis von $C_d = 277 \text{ W min/m}^2$ .....	42
Tabelle 5-3 Chemische Zusammensetzung der Stahloberfläche vor und nach der $\text{HNO}_3$ -Behandlung (60 Minuten); XPS-Daten.....	47
Tabelle 5-4: Detektierte funktionelle Gruppen im hochaufgelösten O 1s Spektrum [145,146] .	48
Tabelle 5-5 Parametern für einer homogenen Abscheidung von ZnO auf der Stahloberfläche .	49
Tabelle 5-6 Aus Ethanol/Wasser Gemisch applizierbare und nicht applizierbare Organosilane .....	55
Tabelle 5-7 Die verwendeten Prüfflüssigkeiten und deren Oberflächenspannungen [115].....	55
Tabelle 5-8 Oberflächenspannung der Stahlproben nach der Modifizierung mit.....	56
Tabelle 5-9 Ergebnisse der Rauheitsanalyse der Stahloberfläche nach der $\text{HNO}_3$ Aktivierung und nach der Abscheidung von PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS-, und PFDDS- Schichten. ....	58
Tabelle 5-10 Liste der funktionellen Gruppen, die zu den IRRAS-Absorptionsbanden der PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS- und PFDDS- Schichten auf Stahl zugeordnet wurden [66,173,173–175,177,184,185] .....	60
Tabelle 5-11 Zugeordnete chemische Gruppen im hochaufgelösten C 1s Spektrum von PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS [177] .....	62
Tabelle 5-12 Relative chemische Zusammensetzung von mit PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS modifizierten Stahloberflächen .....	63
Tabelle 5-13 Vergleich der theoretischen mit den experimentell ermittelten SiO/C, F/C, und Si/C -Verhältnissen.....	64
Tabelle 5-14 Thermische Eigenschaften der Organosilica von PFPS-, PFNS-, PFOS-, PFDS-, und PFDDS- Monomeren .....	68
Tabelle 5-15 Detektierte funktionelle Gruppen im hochaufgelösten C 1s Spektrum [177] .....	71
Tabelle 5-16 Chemische Zusammensetzung von Stahl vor und nach der ZnO Abscheidung ....	75
Tabelle 5-17 Die chemische Zusammensetzung der ZnO Oberfläche vor und nach der Corona-Aktivierung.....	77
Tabelle 5-18 Relative chemische Zusammensetzung der Corona aktivierten ZnO Oberfläche, PFPS, PFNS, PFOS, PFDS und PFDDS modifizierten ZnO Oberfläche .....	79
Tabelle 5-19: $\text{H}_2\text{O}$ -Kontaktwinkel auf Werkzeugstahl, ZnO Schicht und auf mit perfluorierten Organosilanen beschichtetem Zinkoxid im Vergleich zu PTFE. ....	80
Tabelle 5-20 Ergebnisse der Rauheitsanalyse der Stahloberfläche vor und nach der Aktivierung und nach der Abscheidung von F-8 und F-12 Schichten.....	83
Tabelle 5-21 Detektierte funktionelle Gruppen aus hochaufgelösten C 1s Spektrum.....	88
Tabelle 5-22 Chemische Zusammensetzung der mit Corona behandelten Stahloberfläche und der mit F-8 und mit F-12 modifizierten Stahloberfläche .....	89

## 9. Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 5-23 Theoretische Verhältnisse von O/CF <sub>2</sub> , F/CF <sub>2</sub> und Si/CF <sub>2</sub> der F-8 und F-12 Moleküle, sowie experimentell berechneten Verhältnisse der F-8 und F-12 Schichten auf Stahl .....	89
Tabelle 5-24 Thermische Eigenschaften der Organosilica von PFOS, PFDS, F-8 und F-12 Monomern.....	93
Tabelle 5-25 Maschinenparameter während der Haftreibwertmessungen.....	95
Tabelle 5-26 Chemische Zusammensetzung der ZnO Oberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-8- und F-12-Molekülen.....	98
Tabelle 5-27 Chemische Zusammensetzung der Corona-behandelten Stahloberfläche vor und nach der Modifizierung mit F-17- und F-16 Molekülen .....	102
Tabelle 5-28 Ermittelte Maschinenparameter zur Einstellung der unterschiedlichen Entformungstemperatur .....	106
Tabelle 5-29 Maschinenparameter zur Einstellung der unterschiedlichen Entformungstemperatur .....	110
Tabelle 5-30 Betriebspunkte zur Untersuchung des Entformungsverhaltens bei der Verarbeitung von Ultramid B3K (PA 6).....	112

## 10 Abkürzungen

$\gamma$	Oberflächenspannung
XPS	Röntgenphotonenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
TGA	thermogravimetrischen Analyse
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
PFPS	(Pentafluorphenyl)-triethoxysilan
PFNS	Nonafluorhexyl-triethoxysilane
PFOS	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluor-octyltriethoxysilane
PFDS	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluor-decyltriethoxysilan
PFDDS	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluor-dodecyltriethoxysilan
OTES	Triethoxy(octyl)silan
F-8	<i>1,10-Bis(trichlorsilyl)-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluordecane</i>
F-12	<i>1,8-Bis(trichlorsilyl)-3,3,4,4,5,5,6,6-octafluorhexane</i>
F-16	„echte“ Perfluorooctyltriethoxysilan
F-17	1,8-Bis(trichlorsilyl)-perfluorooctan
Gew.-%	Gewichtsprozent
At.-%	Atomprozent
PFOCS	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorooctyltrichlorsilane
PFDCS	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluordecyltrichlorsilan

## 11 Anhang

### Lebenslauf

#### Persönliche Daten

---

Name	M. Sc. Baris Kaynak
Geburtsdatum	08.11.1987
Geburtsort	Gülagac (Türkei)

---

#### Ausbildung

---

04/2014 – 04/2017	Doktoratsstudium Montanische Wissenschaften, Montanuniversität Leoben Dissertation mit dem Titel „ <i>Perfluoralkylsilan Beschichtungen für Formen und Werkzeuge in der Kunststofftechnik</i> “
10/2010 – 08/2013	Masterstudium Master of Science in Chemie, Universität Paderborn Vertiefung in Polymer, Materials and Processes Masterarbeit mit dem Titel: „ <i>Untersuchungen zum Einfluss der Grenzflächeneigenschaften bei der w/o-Extraktion von Magnetitpartikel</i> “
10/2007 – 10/2010	Bachelorstudium Bachelor of Science in Chemistry, Universität Paderborn Vertiefung in „ <i>Chemie und Technologie der Beschichtungen</i> “ Bachelorarbeit mit dem Thema: „ <i>Oberflächenfunktionalisierte Nanocontainer mit Self-Repair-Potential</i> “
09/2004 – 08/2007	Schulbildung Anne-Frank-Gesamtschule Gütersloh, Fachhochschulreife

---

#### Berufserfahrung

---

04/2016 – 12/2016	Polymer Competence Center Leoben GmbH
04/2014 – 04/2016	Montanuniversität Leoben
08/2012 – 05/2013	Universität Paderborn
08/2011 – 12/2011	University of Lund (Schweden)

---

## Publikationen

---

- 2017      Kaynak B., Alpan C., Kratzer M., Ganser C., Teichert C., Kern W.: Anti-adhesive layers on stainless steel using thermally stable dipodal per-fluoroalkyl silanes; *submitted to Applied Surface Science*
- 2017      Radl S., Schipfer C., Kaiser S., Moser A., Kaynak B., Kern W., Schlögl S.: Photo-responsive thiol-ene networks for the design of switchable polymer patterns; *Polymer Chemistry* 8 (2017) S. 1562-1572, DOI: 10.1039/C7PY00055C
- 2016      Moritzer E.; Fecke N, Landgräber B., Grundmeier G., Waschke S., Kern W., Kaynak B.: In Zukunft einfach entformen: Kunststoffe; *Kunststoffe international Ausgabe* 8/2016, S. 70-72
- 2015      Kaynak B., Waschke S, Grundmeier G., Kern W.: Molecular coating of molds and dies for polymer processing; *AIP Conference Proceedings*, DOI: 10.1063/1.4965469
- 

## Vorträge

---

- 2017      Kaynak B., Kern W.: Neue anti-adhäsive Beschichtungen für Metalle; *Leobener Kunststoff Kolloquium, April 2017, Montanuniversität Leoben*
- 2016      Kaynak B., Kern W.: Molecular coating of molds and dies for polymer processing; *ThinFilms 2016 Singapore*
- 2015      Kaynak B., Kern W.: Molecular coating of molds and dies for polymer processing; *PPS Graz 2015*
-