

**Abschlußbericht zum Teilprojekt
“Strahlengehärtete Nanokomposit-Beschichtungen”
FKZ 03N8015B**

**im Verbundvorhaben
“Kratz- und abriebfeste Nanokomposit-
Beschichtungen”**

unter Federführung der DAW Ober-Ramstadt

**Zuwendungsempfänger: Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Leipzig
Laufzeit des Vorhabens: 01. 04. 2001 bis 31. 03. 2004
Berichtszeitraum: 01. 04. 2001 bis 31. 03. 2004**

1. Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Zunächst waren in den Vorarbeiten mit selbst präparierten metallorganischen Nanofüllstoffen Modifizierungseffekte auf strahlengehärtete (Elektronenstrahlhärtung ESH, UV) polymere Schichten und Folien gefunden worden, die weit über den Literaturstandard hinaus gingen. Da aber Preis und Handhabung dieser metallorganischen Nanopulver eine praktische Anwendung zunächst ausschlossen, war das zugrundeliegende physikalisch-chemische Wirkprinzip der heterogenen Copolymerisation (HCP) auf kommerzielle anorganische Nanopulver zu übertragen. Dies war durch eine Polymerisationsaktivierung der anorganischen Nanopartikel durch eine heterogene hydrolytische Kondensation (HHC) von Alkoxysilanen auf deren terminale Hydroxylgruppen zu realisieren. Die ökologische und toxikologische Problematik der bei dieser Pflanzung freigesetzten Alkohole und mehr noch der Umesterungsprodukte war dabei zu beachten und durch geeignete verfahrenstechnische Vorkehrungen zu minimieren. Die formulierten strahlenhärtbaren Nanodispersionen sollten bei einem Füllstoffgehalt von über 20 Gew.-% eine den gängigen maschinellen Auftrags-techniken angepasste Rheologie aufweisen. Neben günstigen oberflächenmechanischen Eigenschaften (vor allem Abriebfestigkeit) waren oberflächenoptische Parameter (Glanz und Mattierung), sowie physiologische Effekte (Haptik) und Gasbarriere-wirkung als dritte positive Eigenschaften anzustreben. Zahlreiche Formulierungen im Labor- und Technikmaßstab (10 kg bzw. 100 kg) sollten dem federführenden Industriepartner Deutsche Amphibolinwerke (DAW) Ober-Ramstadt den Kontakt zu Pilotanwendern und Kunden ermöglichen. Eine Markteinführung sollte auch durch Publikationen, Präsentationen und schutzrechtliche Absicherungen unterstützt werden.

1.2 Für das Vorhaben gegebene Voraussetzungen

Sowohl in der Antragstellung als auch in der Durchführung und in der Ergebnisbewertung wurde das Projekt durch das Nanokompetenzzentrum „Ultradünne funktionale Schichten Dresden/Chemnitz (CC UFS)“ sehr effektiv unterstützt. In den zugehörigen Arbeitstreffen wurden nicht nur präparative und prüftechnische Erfahrungen systematisch behandelt, es wurden auch exemplarische Bestimmungen zur Rheologie, der Partikelgrößenverteilung und der Agglomeration durchgeführt. Als überaus günstig erwies sich vor allem der wissenschaftlich-technische Hintergrund des IOM, aus dem praktisch zu allen Facetten der Projektarbeit - von der Formulierung über Auftrag, Strahlenhärtung (etwa physikalische Mattierung einbezogen) bis hin zur Charakterisierung - reiche Erfahrungen und labortechnische Unterstützung abgegriffen werden konnten. Die Unterstützung „im Hause“ wird auch durch einen Mikroindenter-Messplatz verdeutlicht, der besonders auch in der Zielrichtung dieses Projektes zur effektiven Erfassung der oberflächenmechanischen Schichtparameter angeschafft wurde. Die ergebnisorientierten Vorgaben und Lösungsvorschläge der Partner, vor allem des federführenden, waren ebenso von Bedeutung wie die Hilfe aus dem vor allem im Territorium etablierten Kooperationsnetz.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundvorhaben fußte auf einer im Rahmen des CC UFS erarbeiteten IOM-Vorhabenskizze, die effektiv und zügig begutachtet wurde. Zeitbestimmend für den

Start erwies sich dann aber die Erfüllung der mit der positiven Vorevaluierung verbundenen Auflagen: *Einbeziehung eines führenden Lackherstellers* und *Erarbeitung eines ökologischen Konzeptes*. Die Projektpartner DAW Ober-Ramstadt und die Einrichtung für Polymere Komposite (EPC Teltow) definierten mit den Arbeitspaketen des IOM kongruente Gegenstücke und Meilensteine, wodurch die Projektarbeit insgesamt eine klare zeitliche Struktur gewann. Zu jedem Arbeitspaket (Standardformulierung, erweiterte Basisrezeptur, erweitertes Anwendungsfeld und verfahrenstechnische Entwicklungen) fanden Meilensteinveranstaltungen statt, in denen nicht nur die erfüllten Leistungen abgerechnet, sondern Akzente der weiteren Arbeit durchaus ergebnisorientiert verlagert wurden. Beispielsweise wurden die Ritzhärte im Verhältnis zur Abriebfestigkeit relativiert und sinnvolle Umwidmungen von Sachmitteln vor der entsprechenden Antragstellung besprochen. Zwischen den Meilensteinveranstaltungen fanden jeweils typisch zwei (teilweise bilaterale) Projekttreffen statt, in denen den Partnern vor allem auch erweiterte methodische Möglichkeiten präsentiert wurden. Des Weiteren wurden in zeitlich dichten Kontakten zwischen den Partnern konkrete Arbeitsschritte, darunter vor allem gemeinsame Labor- und Technikumversuche abgestimmt.

1.4 Vorgegebener wissenschaftlich-technischer Stand

Zu Beginn der Projektarbeit lagen im IOM umfangreiche Erfahrungen zur nanoglobularen Modifizierung von strahlengehärteten polymeren Schichten mit metallorganischen Nanopartikeln vor, die aber mit der Blickrichtung auf viskoelastische Daten erarbeitet worden waren und oberflächenmechanische Eigenschaften wie Kratz- und Abriebfestigkeit nicht berührten. Die verwendeten Nanopulver wie Cerium(IV)sorbat und Aluminium(III)furylacrylat wurden in eigenen Fällungsreaktionen gewonnen, erlaubten wohl eine originelle Grundlagenforschung, waren aber von der Handhabung und dem Preis der Ausgangsmaterialien her für eine praktische Fortsetzung nicht geeignet. Erste Versuche, kommerziellen anorganischen Nanopulver wie Alumina und Silica analoge Eigenschaften aufzuprägen, waren entsprechend dem gegebenen Erfahrungsstand auf eine kovalente Einbindung der Nanopartikel abgestellt, die die Stufe der HHC-Funktionalisierung notwendig mit der Problematik der Freisetzung von Alkoholen und Umesterungsprodukten verband. Die Variante einer bloßen adsorptiven Partikelorganophilierung (APO) wurde nicht betrachtet, wie auch der Aspekt des rheologischen Auftragsverhaltens der Nanodispersionen völlig unterschätzt wurde. Im nachhinein kann eingeschätzt werden, dass diese Unterschätzung und das damit verbundene Risiko letztendlich durch einen wertvollen Erkenntnisgewinn überkompensiert wurde. Die zu Beginn der Projektarbeit im betreffenden Arbeitsfeld vorhandenen Defizite betonen umso stärker den in der Bearbeitung erzielten wissenschaftlich-technischen Fortschritt.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die eigentliche Projektarbeitsgruppe rekrutierte sich zunächst aus fünf Mitarbeitern der Abteilung Elektronenstrahltechnologie (EST) des IOM. Aus der anderen Abteilung (Ionenstrahltechnologie – IST) wurden mit mikroskopischen Aufnahmen (Atomkraft- und Rasterelektronenmikroskopie – AFM und SEM, letztere gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenanalyse EDX) sowie Vorbehandlungen der polymeren Nanokomposite etwa durch Plasmaätzen wesentliche Beiträge zur Visualisierung der Ausgangsmaterialien und der Nanokompositsschichten erbracht. Die Wechselwirkung mit dem federführenden Industriepartner DAW Ober-Ramstadt und dem Instituts-

partner EPC Teltow ging weit über den im Arbeitsplan festgesteckten Rahmen hinaus. Dies drückt sich für DAW aus in mehreren gemeinsamen Präparationen von Nanodispersionen, deren Auftrag und Härtung (ESH, UV – letztere teilweise kombiniert mit physikalischer Mattierung); dies alles im Technikummaßstab am IOM. Für EPC wurden, wiederum über den Arbeitsplan hinaus, durch hochenergetische ESH und γ -Härtung Nanokomposit-Formkörper für die dort angestellten *bulk*-Untersuchungen gefertigt. Im Territorium (Universität Leipzig) wurden in dem Institut für Experimentelle Physik I einige unserer Nanopulver röntgendiffraktometrisch hinsichtlich Kristallinität, Phasenreinheit und Teilchengrößenverteilung charakterisiert (Abtlg. Supraleitung und Magnetismus). Im gleichen Institut (Abtlg. Physik dielektrischer Festkörper) laufen noch ^{13}C -CP-MAS-NMR-Messungen zur Verifikation der mechanistischen Vorstellungen unserer APO-Modifizierungsrouten. Im Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Leipzig wurden unsere Pulver elektronenspektroskopisch (XPS) bezüglich ihrer Teilchenoberflächenbedeckung vor und nach der *ex situ* Oberflächenmodifizierung untersucht. In vielen praktischen Fragen wurden wir vom Kunststoffzentrum (KuZ) Leipzig (Substratvorbehandlung durch Koronisierung zur Verbesserung der Schichthaftung) und vom Institut für Lacke und Farbe (ILF) Magdeburg (physikalische Schichtbeständigkeit im Xenontest) unterstützt. Die Kooperationen außerhalb des Projektes wurden durch immaterielle Leistungen in anderen Arbeitsfeldern kompensiert.

2. Eingehende Darstellung

2.1 Ergebnisse

Anders als in den vorangegangenen Teilberichten werden in diesem Abschlussbericht bestimmte Details wie etwa die Rolle von Additiven nicht aufgenommen. Dies soll nicht nur die wichtigen Formulierungen und Rezepturen schützen, sondern auch den wissenschaftlichen Entwicklungsgang bewahren. Aus letzterem Grunde werden auch zeitliche Umordnungen vorgenommen. Wieder werden für die eingesetzten Materialkomponenten die Handelsnamen verwendet und dann etwas eingehender im Anhang charakterisiert

Dieser Abschlußbericht fasst die bisher eingereichten Zwischenberichte zusammen, in denen im einzelnen darüber berichtet wurde, wie zunächst in einer heterogenen hydrolytischen Kondensation (HHC) kommerzielle Nanopulver *in situ* an den Partikeloberflächen organophilisiert und/oder polymerisationsaktiviert werden konnten. Diese Partikel(agglomerate) wurden dann in einer durch Strahlenhärtung der Nanodispersionsfilme herbeigeführten heterogenen Copolymerisation (HCP) kovalent in das polymere Netzwerk eingebunden. Nach diesem ersten Arbeitspaket **AP1 der Materialauswahl und Basisrezeptur** konnte dann im Arbeitspaket **AP2 Erweiterung der Basisrezeptur** über den im Teilprojekt ursprünglich gesetzten Rahmen qualitativ hinausgegangen werden. Es wurde nämlich dem Plan entsprechend die HHC/HCP-Route optimiert, über die Vorhabensplanung hinaus zur bloßen HHC-Präparation zurückgeführt und schließlich durch eine rein adsorptive Partikel-Organophilierung (APO) ersetzt. In der APO-Route wird die Freisetzung von bedenklichen volatilen Komponenten vom Ansatz her vermieden. Die dadurch gewonnenen verfahrenstechnischen Vereinfachungen werden aber durch die stärkeren Anforderungen an die Chargenkonstanz des monomeren/oligomeren Substrates etwas relativiert. Des Weiteren sei an synergetische Effekte zwischen mehreren Formulierungskomponenten erinnert, wie sie sich beispielsweise in n,μ -Hybridsystemen in verbesserten rheologischen Eigenschaften der Dispersionen und oberflächenmechanischen Parametern

der strahlengehärteten Kratzfestbeschichtungen manifestieren. Der abrasive Effekt auf das Auftragswerk und zunehmende Untersuchungen in der Literatur zu positiven synergetischen Effekten zwischen mehreren Füllstoffkomponenten (carbon black mit Silica: Sung-Seen Choi *et al.* Polym. Int. **52** (2003) 23) motivierten weitere **Untersuchungen zu bimodalen Systemen**, für die Typen- und Konzentrationsabhängigkeiten noch durch die Zeitabhängigkeiten zu ergänzen waren. Ein weiterer kritischer methodischer Punkt war bislang die **Charakterisierung der oberflächenmechanischen Eigenschaften** selbst: Die Abriebuntersuchungen etwa mit dem Taber/Abraser-Test waren aufwendig, dazu wenig reproduzierbar und wiesen sogar trotz permanenten „Mitführens“ einer Referenzbeschichtung dann einen Bruch auf, als der Hersteller der Schmirgelpapier-Teststreifen schließlich Produkte ohne jede Chargenkonstanz lieferte. Hier stellen nun Indentermessungen der Mikrotiefenhärte eine Alternative dar, die mit dem Tiefenprofil der Mikrohärtigkeit gleichzeitig Informationen zur mechanischen Verfestigung und zur Härtungsart (UV vs. ESH) erbrachte. Schließlich waren **Grundlagenuntersuchungen an PEGDA-Modellsubstanzen** zur Ableitung eines mechanistischen Bildes von der APO-Route fortzuführen. Die Materialbasis wurde durch die Präparation von drei höhermolekularen PEGDA-Systemen erweitert, die rheologischen Messungen entsprechend komplettiert und durch ¹³C-MAS-NMR- Messungen ergänzt. Es wurden starke Effekte auf die chemische Verschiebung gefunden, die Systematisierung dieser Befunde ist gerade in Arbeit. Diese Grundlagenuntersuchungen stellen gleichzeitig eine erste **Machbarkeitsstudie für wasserbasierende Nano-Kratzfestlacke** dar. Eine solche Machbarkeit ist als Voraussetzung für die Beantragung eines Folgeprojektes prinzipiell sichergestellt, in einer mehr praktisch orientierten Arbeitsstufe sind jedoch diese ersten Ergebnisse auf härtere Matrices zu übertragen.

Im einzelnen:

Das Grundprinzip der nanoglobularen *in situ* HHC/HCP-Modifizierung umfaßt zwei konsekutive Schritte: Auch in Metall- und Halbmetalloxidpartikeln sind terminale *dangling bonds* nicht stabil, eine Absättigung wird durch hinreichend viele periphere Hydroxylgruppen realisiert (Abb. 1, oben links), an die in einer sauer katalysierten *heterogenen hydrolytischen Kondensation* polymerisationsaktive (Trialkoxy-)Silane angebunden werden können (oben rechts).

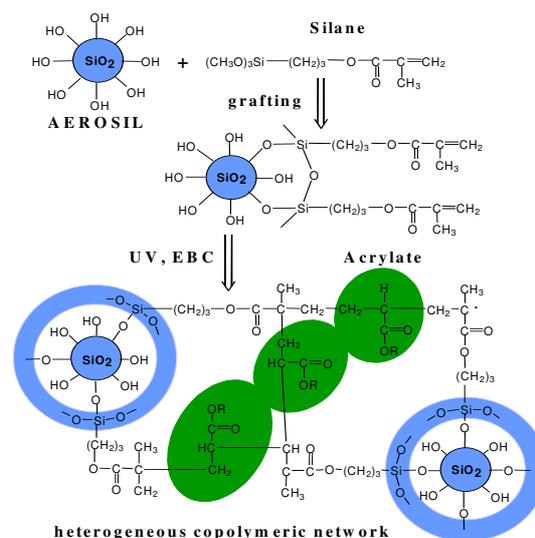


Abb. 1 Das Wirkprinzip der heterogenen hydrolytischen Kondensation (HHC) und der heterogenen Copolymerisation (HCP) – schematisch.

Nach dem Aufpfropfen der Silaneinheiten ist im Effekt Methanol frei gesetzt und die kovalente Anbindung des Silans an die Partikeloberfläche realisiert (aus zwei Reaktionen verkürzter HHC-Schritt). Es entstehen auf diese Weise *in situ* im strahlenhärtbaren Monomeren/Oligomeren-Substrat polymerisationsaktive Nanoteilchen, wie sie die in den Vorarbeiten untersuchten metallorganischen Nanopartikel *per se* darstellten (z.B. Cerium(IV)sorbat in: H.-J. Gläsel, E. Hartmann, R. Mehnert, D. Hirsch, R. Böttcher, J. Hornes, *Physico-chemical modification effects of nanoparticles in radiation-cured polymeric composites*, Nucl. Instr. and Meth. B **151** (1999) 200). Dabei vernetzen die Silane auch untereinander; die Hülle ist in diesem Falle polymerisationsaktiv und kann in das durch Strahlenhärtung zu bildende Netzwerk vermöge einer heterogenen Copolymerisation (HCP) kovalent eingebunden werden (in Abb. 1 wurde der Einfachheit halber ein nur monofunktionelles Acrylat eingesetzt, das man in der Praxis wegen der zu erwartenden geringen Netzwerkdichte nicht verwenden würde): Im nachhinein kann man nun hier schon auf den plausiblen Umstand vorgeifen, dass die vermittelnde Silanhülle das anorganische Partikel maskiert und so eine Integration des Partikels in das strahlengehärtete Netzwerk auch ohne kovalente Einbindung ermöglichte.

Die heterogene Copolymerisation durch Strahlenhärtung (UV 500 mJ/cm², ESH 40 kGy) läuft in der Zeitskala des technologischen Prozesses augenblicklich ab, dennoch stellt die frische Beschichtung insofern ein „lebendes“ System dar, als bis zur aussagekräftigen oberflächenmechanischen Charakterisierung über etwa 24 h Nachhärtungs- und Migrationsprozesse abzuwarten sind.

Nach der Stoffauswahl stellt die Ausarbeitung einer Referenz-Nanodispersion einen relevanten Meilenstein dar. Diese sollte einen Nanofüllstoffgehalt von wenigstens 20 Ma.% aufweisen und die Wirksamkeit des beschriebenen Modifizierungseffektes hinsichtlich einer Kratz- und Abriebsausrüstung belegen. Diese **Basisrezetur** lautet nun:

SR 494 / 25 Ma.% TT600 / 12.5 Ma.% DYNASYLAN MEMO

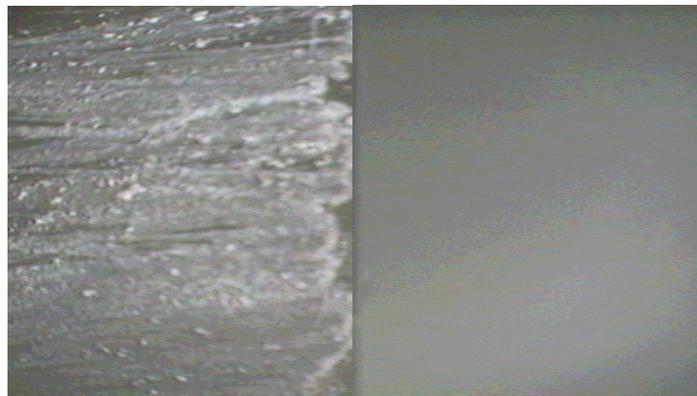


Abb. 2 Manueller Stahlwollekratztest (60 Kratzzyklen) auf reiner und modifizierter ESH-Beschichtung auf PVC-Platten (SR494 vs. SR494/TT600/MEMO).

Abb. 2 demonstriert mit den nebeneinandergestellten Kratzmustern eines manuellen Stahlwolletests ganz deutlich den Effekt der durch die HHC/HCP-Modifizierung erhöhten Kratz- und Abriebfestigkeit.

Naheliegender war nun der Versuch einer Visualisierung der im polymeren Nanokomposit eingebauten anorganischen Nanopartikel. Um die durch diese Partikel bedingte Rauigkeit von der natürlich gegebenen abzuheben, wurde ein Nanodispersionsfilm in einer Glättzylinderbeschichtung aufgebracht. Nach der Strahlenhärtung zeigte die AFM-Aufnahme der Oberfläche (Abb. 3, links) erwartungsgemäß ganz deutlich die infolge des Härtungsschrumpfes aus der Oberfläche hervortretenden Parti-

kel(agglomerate). Aber die Flächendichte liegt weit unter dem Maß, das der hohe Füllgrad (ca. 25 %) suggeriert. Um den damit verbundenen Zweifel zu zerstreuen, wurde mit einem O₂-Plasmaätzen die organische Matrix weggebrannt und das nun aufgenommene AFM-Bild entspricht klar der aus dem hohen Füllgrad resultierenden Erwartung.

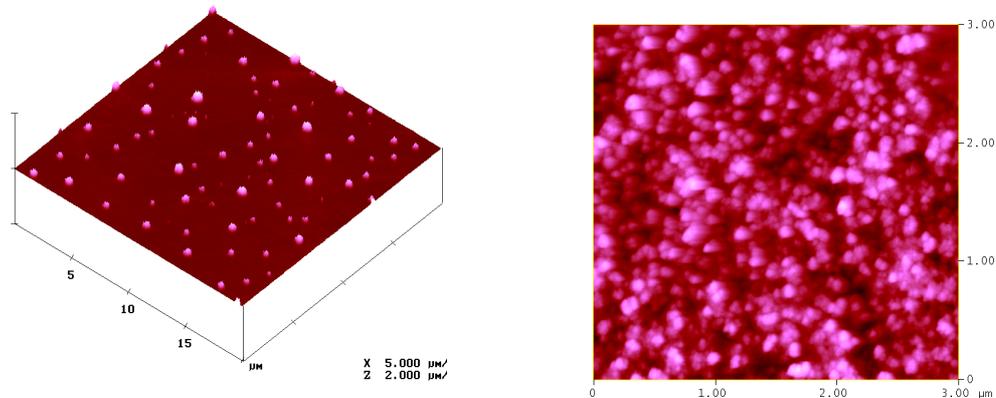


Abb. 3 AFM-Aufnahmen einer hochgefüllten Nanokompositschicht (Glätzylinderauftrag) und der durch Plasmaätzen freigelegten anorganischen Nanokomponente.

Eine Erklärung für den scheinbaren Widerspruch könnte die Mitnahme der Nanoteilchen durch die infolge des Schrumpfes zurückweichende Oberfläche liefern, wenn diese nicht gerade auf einem massiven Agglomerat aufsitzen.

Für eine explizite Verifikation des HHC/HCP-Wirkprinzips wurden in FT-Raman-Messungen die C=C-Doppelbindungsumsätze im Acrylat ($\approx 1635 \text{ cm}^{-1}$) und im Silan (1600 cm^{-1}) gemessen, wobei letzterer für die kovalente HCP-Einbindung steht.

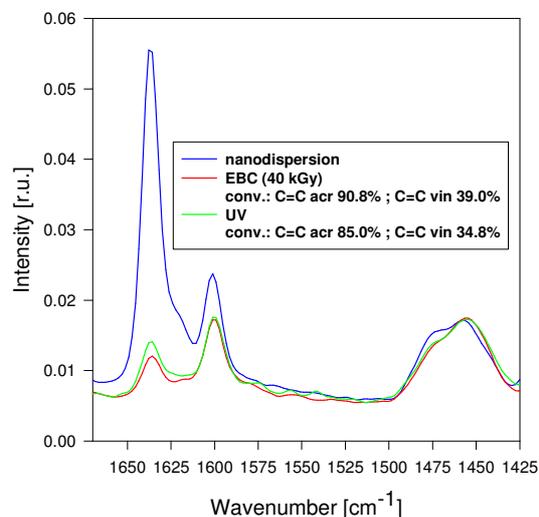


Abb. 4 Ramanspektren des SR494/TT600/VTMO-Systeme.

Wird durch den hohen Acrylat-Umsatzwert die Bildung eines dichten Acrylatnetzwerkes angezeigt, relativiert der mäßige Vinyl-Wert den HCP-Aspekt doch ganz eindeutig. Die Ausbildung der organophilierenden bzw. sogar polymerisationsaktiven Silanhülle wurde mit vielfältigen spektroskopischen Techniken eingehend untersucht, im Kontext des Gesamtberichtes sei diesbezüglich auf die Teilberichte verwiesen. Hervorgehoben sei an dieser Stelle nur der günstige Umstand, dass neben der Propfung an die Partikeloberfläche die Kondensation der Silaneinheiten untereinander gleich-

sam eine Kapsel um den Partikelkern legt; ein Effekt, den man an späterer Stelle durch Verwendung höher kondensierter (PDMS-)Einheiten zu verstärken suchte.

Bei der Stoffauswahl (Feinstpulver, funktionalisierende Silane und strahlenhärtbare monomeres/oligomeres Substrat) für eine **Erweiterung der Basisrezeptur** sind die Stoffdatenblätter zunächst hinsichtlich deren toxikologischen/ökologischen Aspekte zu sichten, wobei insbesondere die MAK-Werte für die freigesetzten Alkohole (Methanol 100 ppm, Ethanol 1000 ppm) zu beachten sind. Die in der hydrolytischen Kondensation gebi-

deten Alkohole sind gründlich zu entfernen, dafür erwies sich Strippen mit Luft bei 40 °C über 10 h als ausreichend. Außer der unmittelbaren toxischen Wirkung führt ein Restalkoholgehalt zur Bildung von Acrylsäurealkylestern, für die wegen des Geruchs und der toxischen Wirkung ein noch niedrigerer MAK-Wert (5 ppm) festgelegt wurde. Mit verschiedenen AEROSIL-Nanopulvern (TT600, 200, OX50), funktionalisierenden Silanen (DYNASYLAN MEMO, VTMO, VTEO, PTMO, PTEO) und strahlenhärtbaren Acrylaten (SR494, SR444/CN936, EB1290/HDDA) konnte eine relativ geschlossene Systematik erhalten werden: Die Abriebwerte belegen eine Verbesserung um typisch den Faktor 5 (vergl. Tab. 1 und Abb. 5), wobei sich die VTMO-Partikelfunktionalisierung als optimal erwies. Wenn mit zwei polymerisationsinaktiven Silanen (PTMO, PTEO) vergleichbare Modifizierungseffekte erreicht werden, relativiert dies den Schritt der heterogenen Copolymerisation und betont den Aspekt der bloßen Organophilierung der Nanopartikel.

Tab. 1 Abriebwerte [mg] (spezieller Taber-Abraser-Test nach DIN 68861, 2 Reibrollen CS-0, belegt mit Schmirgelpapier S42, F 5.5 N, 50 U).

	-	MEMO	VTMO	VTEO	PTMO	PTEO
SR 494	53.1					
+ TT600		16.8	10.6	12.2	13.4	14.6
+ 200		21.1	16.4	18.3	19.8	23.1
SR 444/CN 936	34.1					
+ OX50		-	6.0	-	14.4	-
EB 1290/HDDA						
+ OX50		-	14.8	-	19.2	-

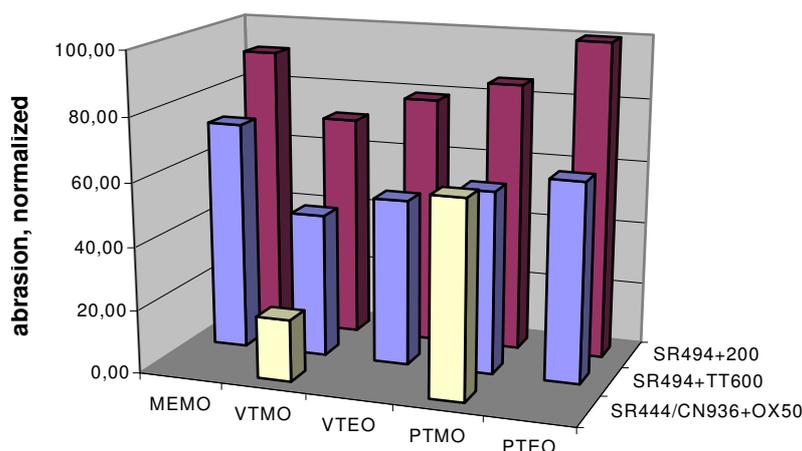


Abb. 5 Systematik der Abriebfestigkeit (Werte in Tab. 1)

Neben den zu erhaltenen oberflächenmechanischen Verbesserungen liefert die Rheologie ein wichtiges Bewertungskriterium für die formulierten Nanodispersionen. Diese Dispersionen weisen häufig infolge von chemischer und/oder physikalischer

Strukturbiildung - darunter zählen auch bei höherer Schergeschwindigkeit auftretende Mikroturbulenzen - eine mit der Scherspannung wachsende Viskosität auf (dilatantes Verhalten). Zu beachten ist, dass unter den Bedingungen des Walzenauftrages (typische Schergeschwindigkeit 300 s^{-1}) die dynamische Viskosität einen Wert von etwa $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ nicht berschreiten sollte. Ein Einstellen durch Zugabe eines Reaktivverdnners setzt den Modifizierungseffekt herab und eine erhebliche Temperierung erschwert und verteuert den technologischen Prozess. Die Werte in Tab. 2 zeigen, dass die Rheologiekurven häufig zwei Fliebereiche aufweisen und die Viskositäten für einen RT-Walzenauftrag zu hoch sind. Somit ist der Rheologie verstärkte Aufmerksamkeit zu widmen, so dass mindestens ein qualitatives Verständnis erreicht wird, welches dann zielgerichtete Formulierungen zulässt.

	SR494 +TT600	SR494 +200	SR444/CN936 +OX50	EB1290/HDDA +OX50
25 C	$1.0^5 \cdot 7.5^{142}$	$.8^5 \cdot 1.6^{50} \cdot 11^{100}$	$32.5^5 \cdot 63.1^{142}$	$5.5^5 \cdot 13.5^{78}$
55 C	$.2^5 \cdot .6^{1000}$	$.2^5 \cdot .3^{500} \cdot .8^{1000}$	$2.0^5 \cdot 3.8^{290}$	$.6^5 \cdot 1.1^{950}$

Tab. 2 Viskosität $\eta[\text{Pa}\cdot\text{s}]^{D[s^{-1}]}$ einiger Nanodispersionen mit VTMO-funktionalisierten AEROSIL-Nanopulvern.

Eine **adsorptive Partikel-Organophilierung** wurde zunächst mit oligomerem PDMS versucht, das eine kovalente Anbindung an die Partikel ausschließt, sondern höchstens Wasserstoffbrückenbindungen oder eine reine Physisorption zulässt. Für zwei Formulierungen (die erste UV-resistent für Auenanwendungen, die zweite kostengünstig für Innenanwendungen)

EB5129/HDDA / OX50 / PDMS und CN293/SR454 / OX50 / PDMS

wurden recht günstige rheologische Daten erhalten (in Termen von $\eta[\text{Pa}\cdot\text{s}]^{D[s^{-1}]}$)

$.8^5 \cdot 1.3^{20} \cdot 2.75^{375}$ $1.8^5 \cdot 1.4^{30} \cdot 2.83^{75}$,

die sich sehr leicht durch geringe (< 10 Ma.%) Reaktivverdunnerzugaben verbessern lassen.

Mit für die reine Nanomodifizierung typischen Abriebwerten um 15 mg (S42, 50 U) fügen sich diese Beschichtungen sehr brauchbar in die bisher erhaltene Systematik ein.

In der Variation der PDMS-Konzentration, insbesondere bei deren Verringerung erwies sich dann der PDMS-Effekt als ein Artefakt, das APO-Wirkprinzip musste in der PDMS-freien Formulierung gesucht werden. Offenbar konnten unter gewissen Voraussetzungen Nebervalenzkrafte, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, hinreichend starke Anbindungen an das Partikel realisieren, die in ihrem Ergebnis der kovalenten HHC-Pfropfung gleichkamen. Dabei werden natürlich die ökologisch bedenkliche Freisetzung von Alkohol und dadurch bedingte toxikologischen Komplikationen vom Ansatz her vermieden.

Im Sinne der Gibbs'schen Gleichung

$$dG = dH - TdS$$

muss erwartet werden, dass auch in der APO-Modifizierung enthalpische und entropische Effekte kooperieren und dabei insbesondere für die Viskosität über der Kettenlänge ein Minimum einstellen.

Um ein mechanistisches Bild herauszuarbeiten wurden Grundlagenuntersuchungen an PEGDA-Modellsubstanzen angestellt, wobei sich aber die kommerzielle Materialbasis besonders im höhermolekularen Bereich als zu eng erwies und durch

eigene Präparationen (in Abb. 6 die rechten mit $M_n \geq 2000$ g/mol) erweitert werden musste.

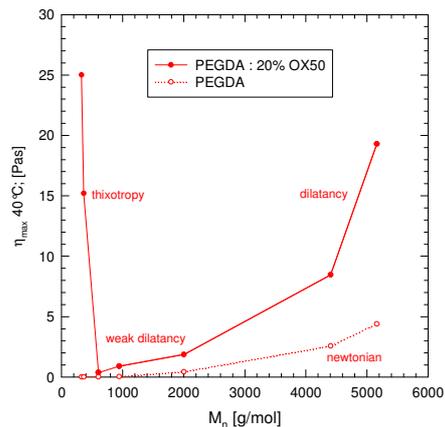
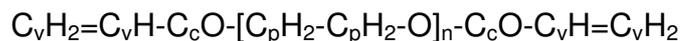


Abb. 6 Die erweiterte PEGDA - Reihe mit ausgeprägtem Viskositätsminimum.

Danach stellt sich das Viskositätsminimum deutlicher dar: Im unteren Molmassenbereich erreicht man das Minimum mit zunehmender Polarität und abnehmender Erhöhung des Ordnungszustandes der PEGDA-Moleküle, die mit der organischen Partikelumhüllung einhergeht. Über dem Minimum geht die Polarität in eine Sättigung und nun dominiert zunehmend die sterische Behinderung. Bei hinreichender Viskosität der fluiden Meßsysteme kann mit der ^{13}C -Festkörper-NMR der Frage nachgegangen werden, ob die Hüllenbildung das PEGDA-Molekül



lokal unterschiedlich oder homogen beeinflusst. Die unterschiedlichen elektronischen Abschirmverhältnisse an den Vinyl-, Carboxyl- und Polyethylenglycol-Kohlenstoffatomen C_v (125 ppm), C_c (160 ppm) und C_p (65 ppm) bewirken die in den Klammern angegebenen chemischen Verschiebungen so unterschiedliche Werte, dass eine gesonderte Beurteilung der Umhüllungseffekte auf die konstituierenden Gruppen möglich wird (bezüglich der Grundvorstellungen und Terminologie s. z.B. H.-O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1984). Die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren der Nanodispersionen und unmodifizierten Referenz-PEGDA-Verbindungen wurden am Institut für Experimentalphysik II der Universität Leipzig in der Abteilung „Physik dielektrischer Festkörper“ aufgenommen. Abb. 8 zeigt beispielhaft die Spektren für das niedrigstmolekulare und das „optimale“ System. Sofort wird anschaulich klar, dass mit verlängerter Kettenlänge die Polyethylenglycol-Gruppen die rechten (zwischen 50 und 70 ppm) spektralen Muster in der Intensität verstärken.

Die Modifizierungseffekte auf die chemischen Verschiebungen sind quantitativ ungewöhnlich stark ausgeprägt und weisen für die beiden Extremfälle entgegengesetztes Vorzeichen auf (Abb. 7). Schließlich belegen sie eine homogene Veränderung der PEGDA-Agenzien bei der APO-Partikelumhüllung. Die Primärdaten für dieses Grundlagenproblem liegen nun vor und sind Gegenstand einer spektroskopischen Verdichtung und physikalischen Systematisierung in der Nachbearbeitung dieses Projektes.

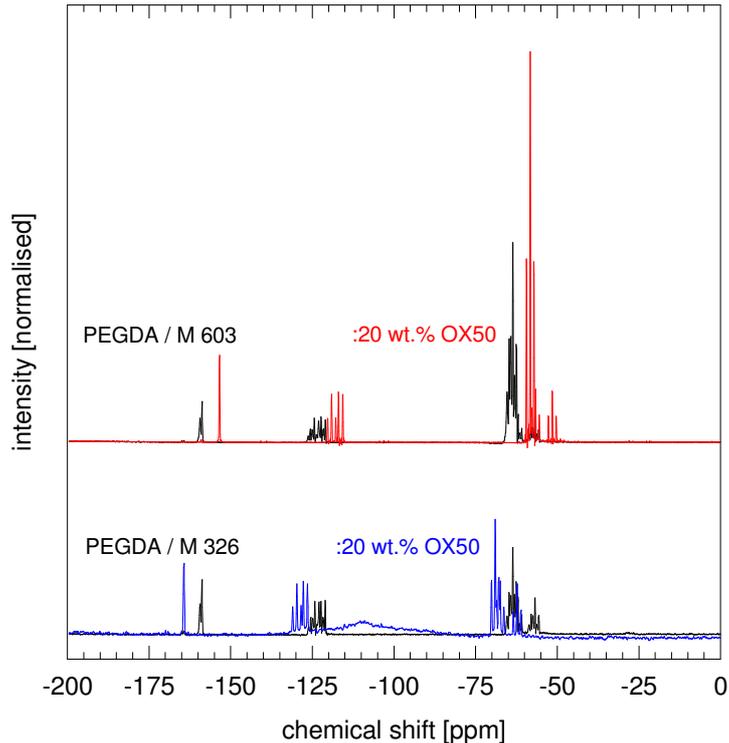


Abb. 7 Beispielhafte ^{13}C -NMR-spektroskopische Erfassung des APO-Modifizierungseffektes.

In den praktischen Untersuchungen zur APO-Modifizierung wurden der Erwartung entsprechend *keine toxischen volatilen Komponenten (VOC)* festgestellt. Eine APO-Modifizierung gelang in Übereinstimmung mit den Grundlagenergebnissen *nur unter Beteiligung einer Oligomerenkomponente*. Die dem betreffenden Wirkprinzip zugrundeliegenden schwächeren (Nebervalenz-) Bindungen führen zu einer *Einschränkung der modifizierbaren Nanopulver*. OX 50, TT 600 und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. Eine weitere Folge der schwachen Anbindung der Oligomeren an die anorganischen Partikel war die *Empfindlichkeit gegenüber oberflächenaktiven Agenzien*, die das APO-Wirkprinzip leicht unterlaufen können. Wie schon in der HHC-Modifizierung wurden auch nach der APO-Präparation Standardformulierungen für Innen- und Außenanwendungen entwickelt (die aber hier sowohl aus Gründen des Geheimnisschutzes als auch des Flusses der wissenschaftlichen Darstellung nicht explizit angegeben werden; anstelle dieser offenen Gesamtdarstellung sei auf die Teilberichte verwiesen). Wichtig aber ist die Feststellung, dass die optimale APO-Formulierung für Innenanwendungen in einer wiederholten Präparation schlechte Ergebnisse erbrachte und hier auf andere organische Komponenten ausgewichen werden musste. Die ständige Kontrolle der Chargenkonstanz ist in der F&E-Periode sehr hinderlich, aber in der industriellen Anwendung normiert sich der betreffende Aufwand auf die Produktionsmenge. Bevor die oberflächenmechanischen Ergebnisse der HHC- und APO-Routen besprochen werden, erscheint eine Darstellung der synergetischen Effekte zwischen einer Nano- und Mikropulverkomponente sinnvoll, dies ermöglicht dann eine umfassende Gesamtdarstellung.

Im Sinne der **Erweiterung der Nanoformulierungen und des Anwendungsfeldes** wurden synergetische Effekte mit Mikroteilchen in einem screening mit mehreren Mikropulvern in der Reihe CN925/CN981/HDDA/VTMO/OX50/MIC untersucht:

(mit MIC =	EK1 1500 _{1,1}	EK1 1200 _{0,9}	CB M3000 _{0,7}
	ZS W 210 _{1,5}	SP 910 _{0,8}	Plakor 6 _{0,5})

Die für die Nano-/Mikro-Hybridssysteme tiefgestellten Abriebwerte sind auf den Abrieb der OX50-Nanokompositbeschichtung normiert und zeigen insbesondere für poröse Teilchen (Zeospheres ZS W 210) eine signifikante Verminderung der Abriebfestigkeit. Offenbar kann eine Verbesserung nur mit kompakten, harten Partikeln erzielt werden; die Plakor-Reihe der Korundfeinstpulver überstreicht unterschiedliche Morphologien und mittlere Partikelgrößen und bietet von daher gute Voraussetzungen für künftige systematische Untersuchungen. Allerdings muß auf eine abrasive Wirkung verwiesen werden, mit der etwa beim Walzenauftrag zu rechnen ist und der man nur mit Mikropartikeln mit günstiger Oberflächenmorphologie entgehen kann. Das Potential einer Nano-Mikro-Modifizierung wird auch in einer vergrößerten ($v=50$) mikroskopischen Aufnahme der Ritzspuren sichtbar. Während sich die Deformationsenergie in der unmodifizierten Beschichtung solange akkumuliert (in der nanomodifizierten nur quantitativ abgeschwächt), bis grobe (Fischgräten-) Schädigungsmuster eintreten, trifft für die Hybrid-Beschichtungen offenbar eine quasikontinuierliche Relaxation zu:

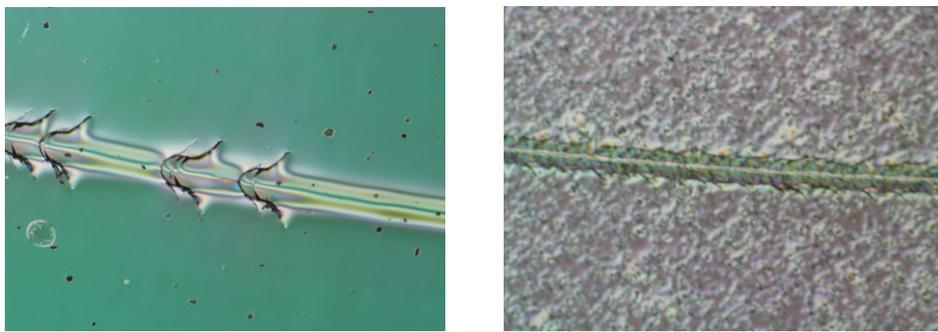


Abb. 8 Ritzspuren einer nano- und nano/mikro-modifizierten Beschichtung.

Erste orientierende Untersuchungen zu positiven synergetischen Effekten wurden auch hinsichtlich der *Barrierewirkung durch Einbau von Mikroteilchen* mit einem hohen Aspektverhältnis (Mica-M, Nanofil 15/32 – s. Tab. A1) durchgeführt. Der erzielte Stand rechtfertigt eine nur qualitative Darstellung der ermutigenden Zwischenergebnisse: Eine $10\ \mu\text{m}$ -(SR494/VTMO/Mica-M, Nanofil15/32)-Barrierebeschichtung auf einer $65\ \mu\text{m}$ -HDPE-Folie vermindert die Permeationsraten von O_2 und N_2 um einen Faktor > 10 und verdoppelt dabei den Trennfaktor O_2/N_2 .

Zur Verbesserung der oberflächenmechanischen Eigenschaften wurden verschiedene Mikrokorunde der Plakor(Pk)- und der Laminal(L)-Reihen herangezogen, wobei sich die Laminalpulver von den RMA(round milled alumina) ableiten. Sie unterscheiden sich vor allem in der Oberflächenmorphologie und demzufolge in der abrasiven Wirkung auf beispielsweise Teile des Auftragwekes wie vor allem Die Auftragagsrollen. Wir haben uns deshalb auf die glatten L-Partikel konzentriert. In Abb. 9 wird deutlich, dass die scharfkantigen Pk- und die glatten L-Pulver die oberflächenmechanischen Eigenschaften in vergleichbarer Weise verstärken, dass infolge eines „Schloss-Schlüssel-Effektes“ eine bestimmte mittlere Partikelgröße eine optimalen Modifizierungseffekt bewirkt (L9 mit $9\ \mu\text{m}$) und dass sich schließlich ein relativ geringer Zuschlag der Mikrokomponente (7.5% L9) als ausreichend erweist.

Schließlich haben schon wiederholt beschriebene Abriebmessungen gezeigt, dass Nanomodifizierungen nach den HHC- und APO-Routen in etwa gleichwertige (typisch um den Faktor 5) Verstärkungen der erhaltenen Nanokomposit-Beschichtungen bewirken, sondern dass auch eine zusätzliche Mikrokomponente nach beiden Routen eine weitere Verfestigung (um einen gleichen Faktor im Bereich 10 bis 100) nach sich zieht. Die bezüglich der mechanischen Verstärkung

weitgehende Gleichwertigkeit der HHC- und APO-Routen kommt auch in Mikroindenter-Messungen zum Ausdruck (Abb. 10, rechts). Diese wurden mit dem Fischerscope H100C mit einem 20 s währenden 200 mN – Angriff auf eine 100 μm dicke Beschichtung auf PVC- Platten durchgeführt.

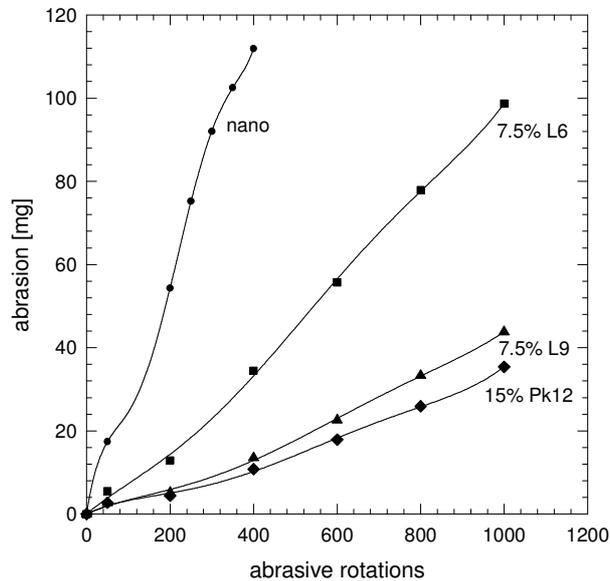


Abb. 9 Der synergetische Einfluss einer zusätzlichen Mikrokorund-Pulverkomponente.

Solche Mikroindentertests (F.J. Baltá Calleja, S. Fakirov, *Microhardness of Polymers*, Cambridge UP, Cambridge, 2000) sind im Vergleich zur Abrasionsmessung sehr viel reproduzierbarer, der Effekt des Beschichtungssubstrates tritt klarer zutage und gibt mit dem Härten-Tiefen-Profil eine spezifischere Information als die relativ integrale Abriebmessung.

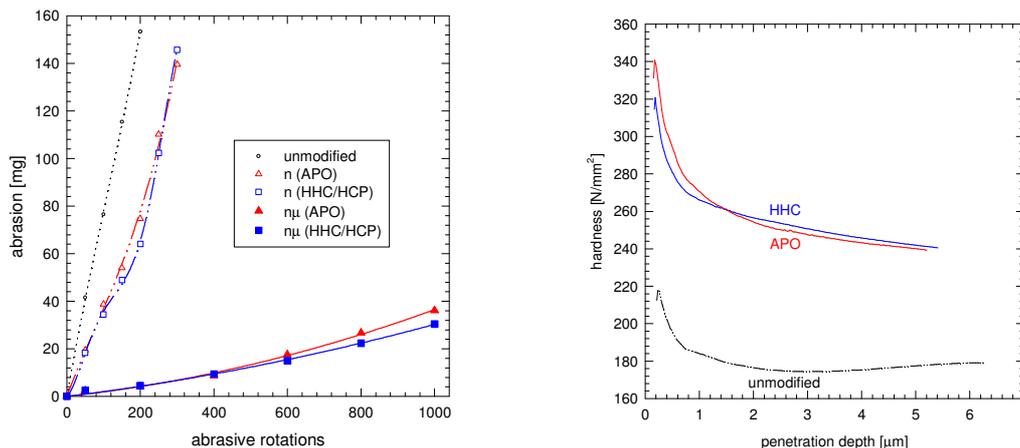


Abb. 10 Der Effekt einer Nano(OX50)- und einer Nano/Mikro(L9)-Modifizierung im Taber/Abraser-Test und die Gleichwertigkeit der HHC- und APO-Routen in der Mikroindentation.

Vor dem synergetischen Effekt auf die oberflächenmechanische Verstärkung der strahlengehärteten Beschichtung hat aber eine **Mikropulverkomponente** noch einen methodisch überaus wichtigen **rheologischen Effekt** auf die Nanodispersion: Nach einer rheologischen Grundvorstellung bauen Nanopartikel in Abhängigkeit von

der Scherbelastung dynamische Strukturen auf, die sich in einem nicht-Newton'schen Verhalten äußern: eine mit der Scherbelastung abnehmende oder zunehmende Viskosität (Thixotropie bzw. Dilatanz). Eine solche Dilatanz zeigt eine Nanodispersion für eine Innenanwendung („as prepared“ in Abb. 11). Nach längerer Dispergierung weist die Nano/Mikro-Dispersion, einmal von einer leichten Strukturviskosität im unteren Scherbelastungsbereich abgesehen, ein ausgesprochen Newton'sches Verhalten auf (Abb. 11, links). Nun bewirken ja die Mikroteilchen selbst einen Teil der Verdickung und zwar feinere (L6) mehr als gröbere (Pk40). Eliminiert man nun diesen Anteil durch Zentrifugation oder Sedimentation, dann weisen die nun wieder Mikroteilchen-freien Nanodispersionen ein nachhaltiges, weitgehend Newton'sches Verhalten mit einer nur marginalen Erinnerung an das Mikropulver auf, das diese rheologische Verbesserung bewirkt hat.

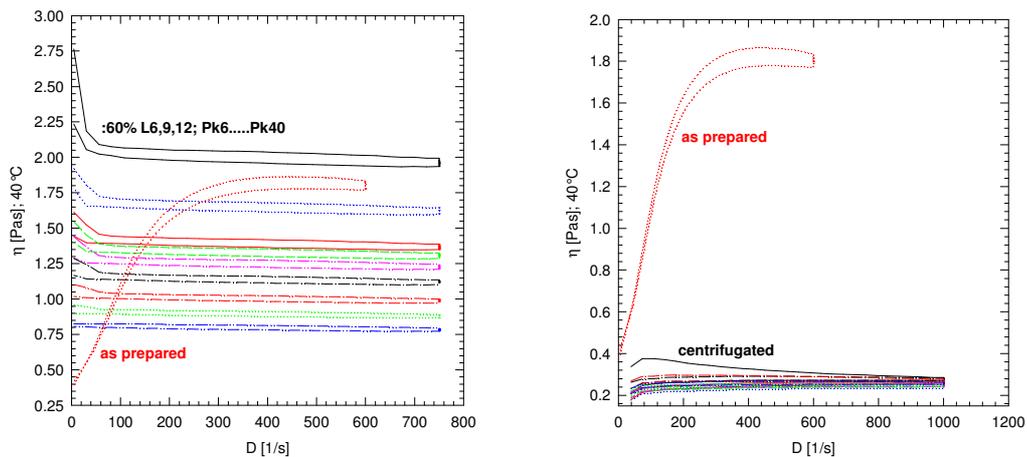


Abb. 11 Rheologische Kennlinien einer Nano/Mikro-Dispersion und (links unten) der Nanodispersionen nach der Behandlung mit der „Korundmühle“.

Folglich kann man das Mikropulver als aktives Mahlmedium verwenden, das sich nach der „Korundmühlen“behandlung durch Zentrifugation oder Sedimentation am besten abscheiden läßt: Pk40. Um die Phänomenologie der Pk40-Korundmühle herauszuarbeiten, wurden die rheologischen Verbesserungen zunächst in Abhängigkeit von der Pk40-Konzentration untersucht und eine Sättigung bei ca 40% gefunden. Eine bei diesem Sättigungswert aufgenommene Zeitabhängigkeit zeigte, daß eine ca. 1h-Mahlung erforderlich und hinreichend ist. Solche Korundmühlen-Behandlungen sind im Labormaßstab (< 1 kg) konkurrenzlos, im Technikums- und industriellen Maßstab sollten ersatzweise Rührwerkskugelmühlen (von den Herstellern *Netzsch* oder *Draize*) getestet werden.

Das mechanistische Bild für die qualitative Rheologieverbesserung einer Nanodispersion durch temporäre Zugabe einer Mikropulverkomponente ist noch weitgehend ungeklärt. Naheliegende Möglichkeiten wie etwa eine Deglomeration im sub- μm – Bereich wurden mikroskopisch (REM) und chromatographisch (GPC) ausgeschlossen.

Unter den **verfahrenstechnischen Entwicklungen** wurden vor dem jeweiligen wissenschaftlichen Hintergrund bereits einige erwähnt: Das ist beispielsweise die Ergänzung der oberflächenmechanischen Charakterisierung zusätzlich zu Abriebs- und haze-Messungen durch die Mikroindentation. Es sind hier auch Untersuchungen zu nennen, die trotz hohen Aufwandes im hier angestrebten Kontext wenig attraktiv sind und deren Beschreibung unabdingbar an die zu vermeidende Offenlegung

konkreter Formulierungen gebunden sind. So wurden beispielsweise Additive (Dispergierhilfen, Antioxidanzien, Mattierungsmittel u.a.) hinsichtlich ihrer weichmachenden Wirkung untersucht und die Anwendungstoleranzen ausgelotet. Weiter wurden Substratvorbehandlungen (Koronisierung, Silanisierung) vorwiegend zur Haftverbesserung exerziert, die aber weitgehend dem Stand der Technik entsprechen. Eine Vorbestrahlung mit einer Ar_2 -Excimerlampe kann wegen der hohen Photonenenergie ($> 10 \text{ eV}$) alle Bindungen aufbrechen, die daraus resultierende Erwartung einer hohen Haftvermittlung bewahrheitete sich jedoch für keines unserer Systeme.

Die physikalische UV-Mattierung ist jedoch erwähnenswert: Wegen der kurzen Reichweite kurzwelliger UV-Quanten (126 nm, 172 nm) härtet zunächst nur eine dünne Oberflächenschicht des aufgetragenen strahlenhärtbaren Films aus. Es stellt sich ganz analog der Bildung einer Milchhaut ein runzlicher gehärteter Oberflächenfilm ein, und eine Durchhärtung erfolgt anschließend mit durchdringenderer UV-Strahlung (308 nm, Mittelhochdruck-Hg-Lampe). Das Mattierungsmuster (insbesondere seine Ortswellenlänge) wird in komplexer Weise durch die Dosis und die Wellenlänge der UV-Strahlung, sowie Reaktivität (damit auch Inertisierungsgrad), Viskosität und Dicke des Beschichtungsfilmes bestimmt. Aus den am IOM reichlich angearbeiteten Erfahrungen konnte für unsere Systeme eine Vorschrift abgegriffen und für Korkplatten als dem Substrat des DAW-Partners nachjustiert werden:

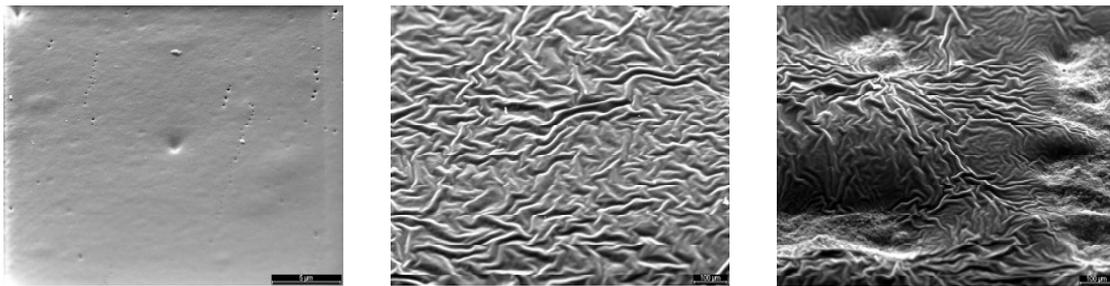


Abb. 12 In konsekutiven 172 nm / 308 nm UV-Härtungen erzeugte Mattierungsmuster.

Die unmattierte gehärtete Schicht (Abb. 12, links) weist insgesamt einen unästhetischen Glanz auf, der Störungen wie etwa die vor der Härtung aufgeplatze Luftblase stark hervortreten läßt. Die mattierte Beschichtung (Ortswellenlänge $O(10 \mu\text{m})$) einer Korkfläche wirkt ästhetisch und läßt Störungen zurücktreten. Dies geht mit einer verbesserten Haptik (Tastgefühl) einher. Erstaunlich aber die erst einmal nur zur Kenntnis genommene Variation der Abriebfestigkeit auf einer 10%-Skala: verschlechtert bei einem milden (Reibrolle CS-17) und verbessert bei einem scharfen mechanischen Angriff (Reibrolle belegt mit Schleifpapier S-42). Die UV-Mattierung überlagert sich in ihren Wirkungen natürlich mit der durch die Oberflächentopologie des Substrates bedingten (Abb. 12, rechts auf Papier).

Als weitere methodische Entwicklungen könnten die Ausarbeitungen von Vorschriften zur Strahlenhärtung von Formkörpern (einige cm^2 im Querschnitt, einige mm dick) für bruchmechanische Untersuchungen an der EPC Teltow angeführt werden. Diese bulk-Proben mußten natürlich mittels durchdringenderer Strahlung (^{60}Co -Anlage *Panorama*, MeV-Elektronenbestrahlungsanlage *Elektronika*) gehärtet werden und vorwiegend das veränderte Energidepositionsverhältnis (äußere Strahlung, innere Wärmetönung durch Polymerisation) verändert das Härtingeregime drastisch. Dennoch lohnt eine ausführlichere Darstellung hier nicht, da sich die wissenschaftlichen Ergebnisse beim Teltower EPC-Partner realisierten.

Anhang zu 2.1 Ergebnisse

Zusammenstellung der in den bisher untersuchten Nano-(Mikro-)Dispersionen verwendeten Stoffkomponenten (beschränkt auf die wesentlichen Formulierungen).

in dieser Version gestrichen

2.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Gemäß Kooperationsvertrag obliegt die Verwertung der Arbeitsergebnisse aus diesem Verbundprojekt dem federführenden Projektpartner DAW und so soll schwerpunktmäßig auf dessen diesbezügliche Feststellungen verwiesen werden. Seitens des IOM wurden zugunsten einer praktischen Verwertung umfangreiche Technikumversuche (Nanodispersionen im 100 kg-Maßstab, physikalische UV-Mattierung u.a.) durchgeführt, sowie zahlreiche Präsentationen (Materialica '03 '04, WING '03, 7th EUROMAT '04, nanofair '03 '04 u.a.) gezeigt. Das Interesse war jeweils ermutigend und spricht von daher für eine gute Verwertbarkeit. Ergebnisse zu methodischen Entwicklungen wie der physikalischen Mattierung fanden wohl reges Interesse bei Pilotkunden von DAW, die betreffende Investition wurde aber gescheut. Dies entwickelt sich aber derzeit so, dass der Wettbewerbsdruck sehr wahrscheinlich bald eine Verbreitung in Gang setzen wird. So wurden in letzter Zeit bereits durch die IOT Leipzig GmbH in einer deutschen und einer skandinavischen Firma Anlagen mit integrierter 172 nm - Excimerlampe installiert. Auch ein südkoreanisches Expertenteam, das die Gründung eines Institutes mit IOM-nahem Profil vorbereitet, zeigte vor kurzem gelegentlich eines Besuches großes einschlägiges Interesse.

2.3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Mit beispielsweise Hanse Chemie, Clariant und NMT Saarbrücken sind andere Firmen und Einrichtungen am Forschungsmarkt, die gleichwertige Entwicklungen vorweisen. Preis und Handhabung benachteiligen diese Wettbewerber aber eindeutig in der Massenanzwendung. Sogar Spezialanwender wie die Hersteller von optisch härtbaren Füllstoffen, wie sie etwa im Dentalbereich zur Anwendung kommen, zeigen vorwiegend aus Preisgründen großes Interesse an den nach unseren Routen modifizierten n, μ -Hybridsystemen.

2.4 Veröffentlichungen der Ergebnisse

Hinsichtlich der Veröffentlichung der Projektergebnisse gibt es aus unserer Sicht keine Einschränkung, da von den Erfindern H. Möbus, V. Ptatschek, E. Bister (so weit DAW), H.-J. Gläsel und E. Hartmann (IOM) ein internationales Stoff- und Verfahrenspatent unter PCT/EP2002/013156

Beschichtungsmasse enthaltend Nanopartikel, Verwendung der Beschichtungsmasse und Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen

Coating material containing nanoparticles, use of said coating material and method for the production of coatings

am 22.11.2002 angemeldet und am 25.08.2004 veröffentlicht wurde. Ein weiterer Schutz von Erfindersprüchen wird durch zwei ausschließliche DAW-Patente gewährleistet.

3. Anlage

3.1 Erfolgskontrollbericht

Nach der heterogenen hydrolytischen Kondensation präparierte Nanodispersionen konnten von volatilen Komponenten weitgehend befreit werden. In der neuen adsorptiven Partikelorganophilierung werden diese gar vom Ansatz her vermieden. Die Vorteile und Einschränkungen beider Routen konnten herausgearbeitet und gegenübergestellt werden. Der anfangs unterschätzte rheologische Problembereich konnte für alle Auftragsarten soweit bearbeitet werden, dass durchweg ein Auftrag bei Raumtemperatur möglich wird. Der Nanomodifizierungseffekt konnte durch synergetische Effekte mit einer Mikropulverkomponente weiter verstärkt werden. Während sich die verbreiteten Härtingsarten ESH und UV als weitgehend gleichwertig erwiesen, konnten bei letzterer die am IOM vorliegenden Erfahrungen in das Projekt eingeführt werden.

3.1.1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Die wesentlich gesteigerte Kratz- und Abriebfestigkeit der entwickelten Schutzbeschichtungen verlängert die Lebensdauer in einem weiten Anwendungsfeld und trägt so zur Schonung von Ressourcen und Umwelt bei. Im letztgenannten Kontext ist die adsorptiven Partikelorganophilierung noch einmal als eine Route ohne ökologisch bedenkliche Abprodukte herauszustellen. Für beide Routen – heterogene hydrolytische Kondensation und adsorptive Partikelorganophilierung - konnte ein umfassendes mechanistisches Bild erarbeitet werden, das zu einer Breitenwirkung beiträgt. Die erhöhte Wettbewerbsfähigkeit, die Stabilisierung und Erweiterung des deutschen Arbeitsmarktes kam besonders bei DAW zum Ausdruck.

3.1.2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse, Nebenergebnisse und Erfahrungen

Die Optimierung der Route der heterogenen hydrolytischen Kondensation und die Neuentwicklung der adsorptiven Artikelorganophilierung sind als Hauptergebnisse zu nennen. Als sehr bedeutsame Nebenergebnisse sind die synergetischen oberflächenmechanischen Effekte einer zusätzlichen Mikropulverkomponente und die nachhaltigen rheologischen Verbesserungen nach einer Mikromühlenbehandlung besonders herauszustellen. Wesentliche Erfahrungen konnten insbesondere zum komplexen Wechselspiel zwischen den strahlenhärtbaren Komponenten des organischen Substrats, den anorganischen Pulverkomponenten und den vielfältigen Additiven erarbeitet werden. Insbesondere konnten für letztere häufig Schwellwerte gefunden werden, oberhalb derer ein Weichmachereffekt die ursprünglich angestrebte Wirkung dominiert. In der Härtung (UV-Mattierung, bulk-Formkörper) und mehr noch in der Charakterisierung (Mikroindentation) bleiben weitere wertvolle Erkenntnisse beständig zurück.

3.1.3 Fortschreibung des Verwertungsplans

3.1.3.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte

Von den DAW-Angehörigen H. Möbus, V. Ptatschek und E. Bister sowie den IOM-Mitarbeitern H.-J. Gläsel und E. Hartmann wurde ein internationales Stoff- und Verfahrenspatent

Beschichtungsmasse enthaltend Nanopartikel, Verwendung der Beschichtungsmasse und Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen

angearbeitet, das unter PCT/EP2002/013156 am 22.11.2002 angemeldet und am 25.08.2004 veröffentlicht wurde. Ein weiterer Schutz von Erfinderansprüchen wird durch zwei reine DAW-Patente gewährleistet, die wir aber nicht einschätzen können. Lizenzen wurden bislang nicht vergeben wie auch keine fremden erworben wurden. Die vermiedene Bildung von Alkoholen und Umesterungsprodukten und die damit einhergehende Lagerbeständigkeit der APO-Beschichtungsstoffe sollte diese Produkte in Zukunft in Front bringen können.

3.1.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

DAW zitierte in der Abschlussveranstaltung drei gewichtigere „Pilotkunden“. Diese Vermarktung wird aber von unserer Seite weiter unterstützt, wobei praktisch orientierte Präsentationen auf der *WING*, der *materialica*, der *nanofair*, der *Polymer 2004* und der *Euromat* den Wert von Grundlagenveröffentlichungen offensichtlich übersteigen. Sich daraus mit Bezug auf Beschichtungen entwickelnde Kontakte werden an DAW weitergeleitet, Spezialanwendungen werden erst einmal bei uns verfolgt. Preis und einfache Handhabung sollten es erlauben, in das Feld der Spezialanwendungen einzudringen; Arbeiten für den Dentalbereich sind gerade in Angriff genommen worden.

3.1.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die unter 3.1.2. kurz referierten Ergebnisse und Erfahrungen werden weitere am IOM angelaufene praktische Entwicklungen befördern. Dies betreffen Spezialanwendungen im Dentalbereich und die Bearbeitung anderer an das CC UFS gerichtete Anfragen. Zu nennen sind aber auch Grundlagenentwicklungen wie hochgefüllte ferroelektrische und ferromagnetische Polymerkomposite, die sich hoffentlich ebenso fruchtbar entwickeln werden wie die zwecks verstärkter oberflächenmechanischer Eigenschaften modifizierte Schutzbeschichtungen. Verbindliche Arbeiten sind im Rahmen der DFG-Forschergruppe FOR 522 „Architektur linearer Nanostrukturen“ dieses Jahr angelaufen.

3.1.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Untersuchungen zur Nanomodifizierung polymerer Folien und Schichten begannen mit metallorganischen Nanopulvern aus eigener Präparation. Nun, da wir die gleichfalls entscheidende Rolle der rheologischen Eigenschaften der Nanodispersionen erkannt haben, erscheint eine Rückkehr zu diesen Systemen sehr sinnvoll: Metallorganische Nanopulver sind unter den Aspekten Wirtschaftlichkeit und toxische Unbedenklichkeit auszuwählen; die früher verwandten genügen diesen Kriterien nicht. Entsprechend der Präparation weisen sie zumindest partiell eine organische Außenhülle auf und sollten von daher unter für Walzenauftrag, Tauchen und Spritzen hinreichenden rheologischen Bedingungen die Formulierung von Kratzfestlacken ohne einen problematischen Wasserzusatz ermöglichen. Die alternativen wasserbasierenden Formulierungen erfordern zwischen Auftrag und Härtung das Austreiben des Wassers. Dies ist nicht nur mit energetischem und methodischen Aufwand verbunden, sondern der austretende Wasserdampf bedingt einen Hang zur Offenporigkeit, der die Barrierewirkung und auch die oberflächenmechanischen Eigenschaften herabsetzt.

3.1.3.5 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

In diesem Projekt sind nicht nur alle Aufgaben und Arbeitspakete mit gutem Erfolg erfüllt worden, es sind mit einem neuen (APO-)Wirkprinzip, dem mikrosynergetischen Effekt und den rheologieverbessernden Vorschriften wertvolle zusätzliche Ergebnisse erarbeitet worden.

In dem Projektantrag ist aber mit der Ritzhärte ein oberflächemechanischer Parameter verzeichnet, der nicht erreicht wurde. Dieses Defizit ist aber nur scheinbar und rührt von einer anfänglichen sprachlichen Unschärfe im Umgang mit potentiellen Nutzern her. Diese bezeichneten nämlich häufig die Abrasionsfestigkeit fälschlich als Kratzfestigkeit. Dieses Detail wurde in der ersten Meilenstein-Veranstaltung besprochen und einvernehmlich mit dem Projektbetreuer korrigiert.

3.1.3.6 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Unter 2.2 und 3.1.3.2 wurden bereits Präsentationen angeführt, die einen nachhaltigen Effekt auch insofern zeigten, dass nicht nur interessierte Teilnehmer direkt unsere Entwicklungen hinterfragten, sondern sich auch im nachhinein vorwiegend aus der Industrie allein auf der Grundlage der betreffenden Unterlagen an uns wandten.

Ein weiteres Publikationsmittel sind die Bearbeitungen von Anfragen an das CC UFS Dresden/Chemnitz.

Kritisch sei aber die häufig unzulängliche Geduld angemerkt, die nach grundsätzlicher Demonstration dann oft nicht mehr die Anpassung an die speziellen Kundenforderungen trägt.

3.1.3.7 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Das Projekt startete durch die Erfüllung der Auflagen doch sehr verzögert. In unserem letzten Antrag war der Bearbeitungszeitraum 01.09. 2000 bis 31.08.2003 vermerkt, der sich aber bis zur Bewilligung deutlich verschob: 01.04.2001 bis 31.03.2004. Begünstigt noch durch ein Verwaltungsversehen wurden Personalmittel bereits ab 01.01.2001 in Anspruch genommen. Es sei aber angemerkt, dass in dieser Zeit die Bearbeitung bereits intensiv begonnen hatte. Diese lief dann tatsächlich im ersten Quartal dieses Jahres intensiv weiter und befindet sich auch heute noch im Zustand einer Nachbearbeitung. Wir bitten für diesen Fehler um Entschuldigung und eine wohlwollende Korrektur. Ansonsten konnten alle Arbeitspakete termin- und qualitätsgerecht abgerechnet werden (ein kleines Defizit ist nur scheinbar: vgl. 3.1.3.5).

Bezüglich Investitionen war die Anschaffung eines Nd-YAG-Lasers (43,100,- DM) beantragt und genehmigt. Dessen Leistung hatte sich vor der Projektlaufzeit signifikant verringert (320 mW \downarrow 200 mW), sich aber dann im ersten Bearbeitungshalbjahr auf diesem immer noch ausreichend stabilisiert. Mit der Zusage unseres Vorstandes, einen dann doch eintretenden Bedarf aus dem Haushalt abzudecken, bekamen wir eine fast kostenneutrale Umwidmung auf Dispergiertechnik (DISPERMAT AE03-C, VMA-Getzmann GmbH, 43.175,- DM) genehmigt. Beinahe durchgängig geht aus allen Teilberichten und auch aus diesem Abschlußbericht hervor, wie relevant sich der anfangs stark unterschätzte Aspekt der Rheologie erwies, so dass diese Umwidmung der Arbeit in unserem Teilprojekt sehr förderlich entgegen kam.