

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>0</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG ZUM F&amp;E-PROJEKT</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>FORSCHUNGSTHEMA</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>FORSCHUNGSZIEL / ERGEBNISSE / LÖSUNGSWEG</b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>Forschungsziel</b>	<b>6</b>
3.1.1	Angestrebte Forschungsergebnisse	6
<b>3.2</b>	<b>Lösungsweg</b>	<b>6</b>
<b>3.3</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	<b>7</b>
3.3.1	Herstellung der Prüfkörper	7
3.3.2	Plasmapolymerisation	7
3.3.3	Untersuchungsmethoden	7

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>9</b>
<b>4.1</b>	<b>Plasmapolymerisation von siliziumorganischen Monomeren</b>	<b>9</b>
<b>4.2</b>	<b>Plasmapolymerisation zur Herstellung von silikatischen Plasmapolymerschichten mit getaperten Schichtaufbau Erzeugung von Gradientenstrukturen</b>	<b>15</b>
<b>4.3</b>	<b>Abscheidung von hoch silikatischen Plasmapolymerschichten auf thermisch gehärteten Pulverbeschichtungen sowie auf Klarlackbeschichtungen</b>	<b>19</b>
<b>4.4</b>	<b>Abscheidung von silikatischen Plasmapolymerschichten mit Gradientenstrukturen auf (thermisch) gehärteten Pulverbeschichtungen</b>	<b>24</b>
<b>4.5</b>	<b>Plasmagestützte Abscheidung von Multifunktionsschichten auf getrockneten bzw. gehärteten Beschichtungen</b>	<b>28</b>
4.5.1	Funktionalisierung der Pulverbeschichtungen	28
4.5.2	Funktionalisierung von pigmentierten Beschichtungen und Klarlackbeschichtungen auf Basis lösemittelhaltiger und lösemittelarmer Bindemittelsysteme	30
4.5.3	Funktionalisierung von UV-gehärteten Beschichtungen (pigmentfrei und pigmentiert)	34
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSENDER BEWERTUNG DER ERGEBNISSE</b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>VERÖFFENTLICHUNGEN</b>	<b>39</b>
<b>8</b>	<b>SCHUTZRECHTE</b>	<b>39</b>
<b>9</b>	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>39</b>

## **0 Zusammenfassung zum F&E-Projekt**

Die plasmabasierte Oberflächentechnik ermöglicht wissenschaftlich-technisch, wirtschaftlich und ökologisch interessante Alternativen zu herkömmlichen Beschichtungsverfahren.

Bislang noch nicht häufig untersucht ist der Komplex einer Nachbehandlung von konventionellen Beschichtungen mit Plasmapolymerschichten zum Zweck ihrer Funktionalisierung (kratzfest, wasserfest, leicht zu reinigen).

Ziel des abgeschlossenen Forschungsvorhabens war es, durch silikatische Plasmapolymerschichten neue Dimensionen der Eigenschaftsausprägung von konventionellen Beschichtungen zu erreichen.

Unter anderem konnte die Härte sowie die adhäsiven hydrophilen Oberflächeneigenschaften von Pulverbeschichtungen oder UV-gehärteten Klarlackbeschichtungen deutlich verbessert werden. Bestimmungen der Martenshärte (Mikrohärte) ergaben, dass durch die Beschichtung mit einer nur 300nm dünnen Plasmapolymerschicht bis zu 700 %-ige Wertesteigerungen erzielt werden können. Zudem wurde die Benetzbarkeit durch die silikatische Plasmapolymerschichtung entscheidend verändert, die Wasser-Kontaktwinkel waren nicht mehr messbar, es kam zur vollständigen Benetzung.

Neben dem Kratzschutz fungieren die Plasmapolymerschichten zusätzlich als Diffusionsbarriere für niedermolekulare organische Beschichtungsbestandteile. Dies hat insbesondere positive Auswirkungen auf die Ausdunstung toxischer flüchtiger Bestandteile oder weichmachender niedermolekularer Substanzen und damit auf die mechanischen (viskoelastischen) Eigenschaften und deren Änderung infolge von Alterungsvorgängen hat.

Die Ergebnisse machen aber auch deutlich, dass die optimale Zusammensetzung der PP-Schicht auf den Einsatzbereich der Beschichtung abgestimmt werden muß.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

## 1 Forschungsthema

„Plasma Top Coating – Mehrfachfunktionalisierung von konventionellen Beschichtungen durch Plasma Nanoschichten“

## 2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die jüngsten fundamentalen Innovationen für sogenannte intelligente funktionelle Lacke, wie z.B. die neue Generation kratzbeständiger Autoklarlacke oder die abriebbeständigeren UV-härtbaren Felgenlacke basieren auf der Nanotechnologie.

Zur signifikanten Verbesserung der Kratzfestigkeit von Beschichtungsflächen wird insbesondere die Modifikation der Lacke mit nanoskaligen keramischen Partikeln (Nanopartikeln) als eine vielversprechende Möglichkeit angesehen. Voraussetzung und Nachteil zugleich ist hierbei, dass die Nanopartikel eine für das Bindemittel maßgeschneiderte Oberflächenmodifizierung aufweisen müssen. Nur dann können sie kovalent an die Polymermatrix anbinden, ein Polymernetzwerk mit fester Einbindung der Nanopartikel aufbauen und somit die mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. In der Fachliteratur wurde aufgezeigt, dass die Kratz- und Abriebfestigkeit der Lackierungen vom Füllstoffgehalt abhängig ist. Bei einer UV härtenden Acrylat Nanokomposit Formulierung wurden verbesserte Kratz- und Abriebfestigkeiten erst ab Füllstoffgehalten von 30% erhalten.

Harte, fast glasartige kratzfeste Beschichtungen lassen sich auch über Sol Gel Prozesse herstellen. Diese werden katalytisch kontrolliert durch Hydrolyse und Polykondensation von monomeren, z.T. auch organisch modifizierten Alkoxyverbindungen des Siliziums erhalten. Die partielle Substitution der Si-Atome durch Ti, Al oder Zr trägt zur Härteerhöhung bei, der Einsatz organisch modifizierter Alkoxide verringert aufgrund des Aufbaus eines zusätzlichen organischen Netzwerkes die Rissempfindlichkeit. Ebenso werden funktionsgruppentragende organisch modifizierte Alkoxide gezielt zur Funktionalisierung eingesetzt. Nachteilig ist, dass die Beschichtungsstoffe einen Festkörpergehalt von maximal 15% haben, was zu langen Trocknungs- /Verdichtungszeiten für das Heraustreiben der Lösemittel bei stark erhöhter Temperatur führt (i.d.R. mindestens 1 Stunde). Zudem bestehen bei der Beschichtung temperaturempfindlicher Substrate infolge der hohen Trocknungs- /Verdichtungstemperatur noch große Probleme. Eine Lösung ist z. Zt. nicht erkennbar.

Durch Plasma CVD Prozesse können bei Verwendung siliziumorganischer Precursor äußerst kratzfeste quarzglasähnliche Schichten hergestellt werden. Die Schichteigenschaften lassen sich durch die Parameterwahl (Anregungsenergie, Art und Menge der Precursor und Arbeitsgase) in sehr weiten Bereichen variieren. In der Literatur wurden u.a. die Kratzbeständigkeiten und Mikroeindringhärten (Martenshärten) von plasmapolymersierten Hexamethyldisiloxan Schichten unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes miteinander verglichen. Bei Zumischung von wenig oder gar keinem Sauerstoff während der Plasmapolymersation entsteht ein stark vernetztes polysiloxanartiges Polymer, das noch relativ weich ist. Durch Beimischung von viel Sauerstoff (Mischungsverhältnis Precursor zu Sauerstoff wie 1 zu 10) können sehr harte quarzähnliche Schichten hergestellt werden.

Allein die Anwesenheit von Sauerstoff in einem monomeren siliziumorganischen Ausgangsgas führt zu hydrophilen selbstreinigungsfähigen Plasmapolymeroberflächen. In eigenen Vorversuchen wurde der Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffanteil im Ausgangsgas bei der Plasmapolymersation von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und der Oberflächenenergie der Plasmapolymerschicht untersucht. Es zeigte sich, dass sich mit steigendem Anteil Sauerstoff im Ausgangsgas die Oberflächenenergie erhöht. Ursächlich dafür ist der stark gestiegene polare Anteil der Oberflächenenergie  $\sigma_p$ .

Neben dem Kratzschutz können 50nm bis 100nm dünne Plasmapolymerschichten als Diffusionsbarrieren für Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) bzw. organische Lösemittel (Kraftfahrzeugkraftstoff) fungieren. In eigenen Vorversuchen wurde untersucht, ob Plasmapolymerschichten auch den Prozess der Abdunstung niedermolekularer Beschichtungsbestandteile und damit die Alterungsgeschwindigkeit von lösemittelhaltigen 2K-PUR-Klarlackbeschichtungen mitbestimmen. Es zeigte sich, dass die Plasmapolymerschichten die Diffusions- und Abdunstungsgeschwindigkeiten für niedermolekulare organische Verbindungen absenken und somit den Masseverlust reduzieren können. Dieser geringere Masseverlust hat positive Auswirkungen auf die Lage des Glasüberganges und das Eigenschaftsprofil, insbesondere die mechanischen (viskoelastischen) Eigenschaften.

Plasma UV-Strahlung kann bei UV-gehärteten Beschichtungen eine Nachvernetzungsreaktion unter Erhöhung der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , verbunden mit einem Anstieg der Kratzfestigkeit (Ritzhärte) und Pendelhärte als Indikator für die Durchhärtung auslösen. Dabei haben längere Plasmabehandlungszeiten nachweislich stärkere Auswirkungen als kürzere.

In der Literatur ebenfalls noch nicht häufig untersucht ist der Komplex der nachträglichen Beschichtung von Lackierungen mit Plasmapolymerschichten zum Zweck der Funktionalisierung. Erste eigene Versuche zeigen, dass es möglich ist, die Härte sowie die adhäsiven hydrophilen Oberflächeneigenschaften von UV-gehärteten Klarlackbeschichtungen durch silikatische Plasmapolymerschichten deutlich zu verbessern. Bestimmungen der Martenshärte (Mikrohärte) ergaben, dass durch die Funktionalisierung mit einer nur 300nm dünnen Schicht Werte erzielt werden können, die im Bereich von hochgefüllten (mind. 30 Masse-%) nanoskaligen UV Beschichtungsmaterialien liegen. Zudem wurde die Benetzbarkeit durch die silikatische Plasmapolymerschichtung entscheidend verändert, die Wasser Kontaktwinkel waren nicht mehr messbar, es kam zur vollständigen Benetzung. Es ist zu vermuten, dass bei der Beschichtung der o.g. UV Klarlack Beschichtung mit silikatischen Plasmopolymeren zwei Effekte zum Härteanstieg beitragen der silikatische Schichtcharakter sowie die Nachhärtung unter dem Einfluss der Plasma UV Strahlung.

## **3 Forschungsziel / Ergebnisse / Lösungsweg**

### **3.1 Forschungsziel**

#### **3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse**

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, auf Basis des Plasma CVD Prozesses, durch Plasmapolymersation von siliziumorganischen Monomeren die Oberflächen von konventionellen Beschichtungen insbesondere in bezug auf ihre Kratz- und Abriebbeständigkeit deutlich zu verbessern.

Dabei sollen bereits gehärtete Beschichtungen mit einer dünnen Plasmapolymerschicht (Nanoschicht) hinsichtlich der o.g. Eigenschaften funktionalisiert und neue Dimensionen der Eigenschaftsausprägung erreicht werden.

### **3.2 Lösungsweg**

Um ein plasmabasiertes Verfahren zur Funktionalisierung von Beschichtungsflächen im Hinblick auf eine Verbesserung ihrer Kratz- und Abriebbeständigkeit industriell einführen zu können, sind grundlegende Untersuchungen erforderlich bzw. muss der Nachweis der Qualitätsverbesserung oder Effizienzsteigerung erbracht werden.

In Vorversuchen konnte nachgewiesen werden, dass es prinzipiell möglich ist, bereits gehärtete Beschichtungen durch plasmabasierte Prozesse in Bezug auf ihre Kratzfestigkeit zu verbessern.

Dabei bietet sich mit der Abscheidung dünner, harter silikatischer Plasmapolymerschichten die gezielte Möglichkeit des Aufbaus eines Schichtgradienten unter Erhalt der Elastizität und Dehnbarkeit des Bulk-Materials.

Zum Erreichen des Forschungszieles sind daher Untersuchungen/Arbeiten zu folgenden Schwerpunkten erforderlich:

- Abscheidung und Ermittlung des Eigenschaftsprofils von silikatischen Plasmapolymerschichten auf bereits (thermisch) gehärteten Beschichtungen
- Abscheidung und Ermittlung des Eigenschaftsprofils von silikatischen Plasmapolymerschichten auf UV-gehärteten Beschichtungen
- Untersuchung des Effektes der Nachhärtung bei UV-gehärteten Beschichtungen unter dem Einfluss der Plasma-UV-Strahlung

Die Plasmapolymersationsversuche sollen in einem Niederdruckplasma, welches durch Mikrowellenanregung erzeugt wird, durchgeführt werden.

Im Hinblick auf die möglichen Anwendungsfelder sollen pigmentierte Bandbeschichtungen, Pulverbeschichtungen, UV-Klarlack-Beschichtungen sowie weißpigmentierte UV-Beschichtungen in die Untersuchungen einbezogen werden.

Bei allen Versuchen zur Abscheidung der silikatischen Plasmapolymerschichten ist sicherzustellen, dass es durch die Plasmabehandlung zu keinen irreversiblen Schädigungen der Polymermatrix kommt. Die bei einer Behandlung im Sauerstoffplasma bekannte Erzeugung funktioneller Gruppen wie -OH, -OOH, CHO dürfte sich nicht nachteilig auf das Eigenschaftsprofil auswirken. Sie ist in abgeschwächtem Maße auch bei Gemischen aus

siliziumorganischem Monomer mit Sauerstoff zu erwarten und durchaus gewünscht, da dies aufgrund der Ausbildung von chemischen Bindungen in der Grenzfläche organische Beschichtung//Plasmapolymer zur Haftungsverbesserung beiträgt. Geringfügige Farbänderungen bzw. Glanzabfälle sollen noch toleriert werden.

Um das Ziel zu erreichen, kratzfeste flexible umformfähige Beschichtungen zu erzeugen, könnte es auch notwendig sein, die Plasmapolymerschicht mit einer Gradientenstruktur aufzubauen. In diesem Fall müsste sie an der Grenze zur organischen Beschichtung für die Flexibilität einen höheren organischen Modifikationsgrad aufweisen, sowie in den äußersten Schichtlagen absolut anorganisch (silikatisch) und damit hart und kratzfest sein. Realisierbar ist dies durch eine kontinuierliche Erhöhung des Sauerstoffanteils im Gemisch mit dem siliziumorganischen Monomer beim Prozess der Plasmapolymerisation, insbesondere in Kombination mit polymerisierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Dieser graduelle oder getaperte Schichtaufbau würde vermutlich auch die Möglichkeit der Glanzerhaltung erhöhen, die Probleme des Plasmaätzens minimieren und zudem eine eventuelle Rissbildung innerhalb der Plasmapolymerschicht reduzieren.

### **3.3            Untersuchungsmethoden**

#### **3.3.1        Herstellung der Prüfkörper**

Zur Prüfkörperherstellung wurden Beschichtungsstoffe für den Sektor Coil Coating sowie Pulverlacke (für Weißware) verwendet und nach Herstellerangaben auf Metallsubstraten appliziert und gehärtet werden (angestrebter Aushärtungsgrad rd. 100%).

Bei der Prüfkörperherstellung wurden Variationen in der Bindemittelbasis berücksichtigt.

Die wichtigsten Bindemittelklassen sind:

- für die Bandbeschichtungsstoffe  
Polyester, Epoxid, Polyurethan
- für die Pulverlacke  
Polyester, Epoxid, Polyester/Epoxid

#### **3.3.2        Plasmapolymerisation**

Für den Prozessschritt der Plasmapolymerisation wurde eine Laboranlage der Firma Roth und Rau eingesetzt. Diese arbeitet nach dem Prinzip der Mikrowellenentladung, wobei die Mikrowellen in Form eines koaxialen Wellenführers in die Plasma-/Vakuumkammer eingekoppelt werden.

Bei allen Versuchen betrug die Mikrowellenleistung 2\*300 Watt und der Plasmakammerinnendruck lag bei 8 Pa bis 50 Pa.

#### **3.3.3        Untersuchungsmethoden**

Um die Effizienz der Oberflächenfunktionalisierung zur Verbesserung der Kratzfestigkeit qualitativ bzw. quantitativ erfassen zu können, werden am Verbund "vorgehärtete Beschichtung/Plasmapolymerschicht" die nachfolgenden Prüfungen durchgeführt und mit den

Kennwerten der vorgehärteten Beschichtung ohne Plasmapolymerschicht verglichen:

Im Vordergrund sollen stehen:

- Härtemessungen (Mikroeindringhärte, Eindruckhärte, Pendelhärte) und
- Ermittlung der Oberflächenbeständigkeit (Abrieb/Verschleißbeständigkeit, Kratzbeständigkeit, Scratch-Test, Ritzhärte).

Darüber hinaus sollen ermittelt werden:

- die Widerstandsfähigkeit gegen schnelle Verformung,
- die Widerstandsfähigkeit gegen Rissbildung bei Eindrücken,
- die Widerstandsfähigkeit gegen Rissbildung auf einem metallischen Substrat, wenn dieses um 135° bis 180° gebogen wird, unter Berücksichtigung von Falt- und Dornbiegeverfahren,
- der Vernetzungsgrad durch Messung der auf der Oberfläche verbleibenden Restaktivität nach Anlösung mit einem radioaktiv markierten Lösemittelgemisch,
- die Glasumwandlungstemperatur,
- der Glanz,
- der Farbabstand im CIELAB-System.

Bei der Untersuchung des Effektes der Nachhärtung UV-gehärteter Beschichtungen durch die Plasma-UV-Strahlung sind ebenfalls die oben aufgeführten Prüfungen zur Ermittlung

- der Elastizität und Dehnbarkeit,
- der Haftung,
- des Vernetzungsgrades,
- der Glasübergangstemperatur und
- der Oberflächenhärte

im Vergleich mit denen auf der UV-Bandanlage gehärteten von hoher Relevanz.



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Plasmapolymerisation von siliziumorganischen Monomeren

Auf Basis statistischer Versuchspläne wurde u. a. der Einfluss des Energieeintrags, des Abstands der Substratoberfläche zur Plasmaquelle, des Plasmakammerinnendruckes und der Dauer der Plasmapolymerisation von Hexamethyldisilan als PP-Monomer auf die Schichteigenschaften zur Optimierung der Anlagenparameter untersucht.

Es zeigte sich, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zeitdauer und der Schichtdicke der Plasmapolymer(PP)-Schichten existiert, Abbildung 1. Darüber hinaus wird die Schichtdicke vom Sauerstoffanteil bei der Plasmapolymerisation beeinflusst, je höher dieser ist desto geringer sind die Schichtstärken der PP-Schichten (Anmerkung: in Abbildung 1 ist das Schichtgewicht bei konstanter Substratfläche gegen die Dauer der Plasmapolymerisation aufgetragen). Mikrowelleneintrag und Abstand haben bei konstanten Mischungsverhältnis zwischen PP-Monomer und Sauerstoff keinen signifikanten Einfluss auf die für die Schichtzusammensetzung repräsentative  $\text{CH}_3$ -Absorptionsbande im Wellenzahlbereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2900\text{ cm}^{-1}$  und die Si-O-Absorptionsbande zwischen  $1160\text{ cm}^{-1}$  und  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Sie beeinflussen jedoch die Schichtstärke signifikant positiv (Abstand) und negativ (Energieeintrag).

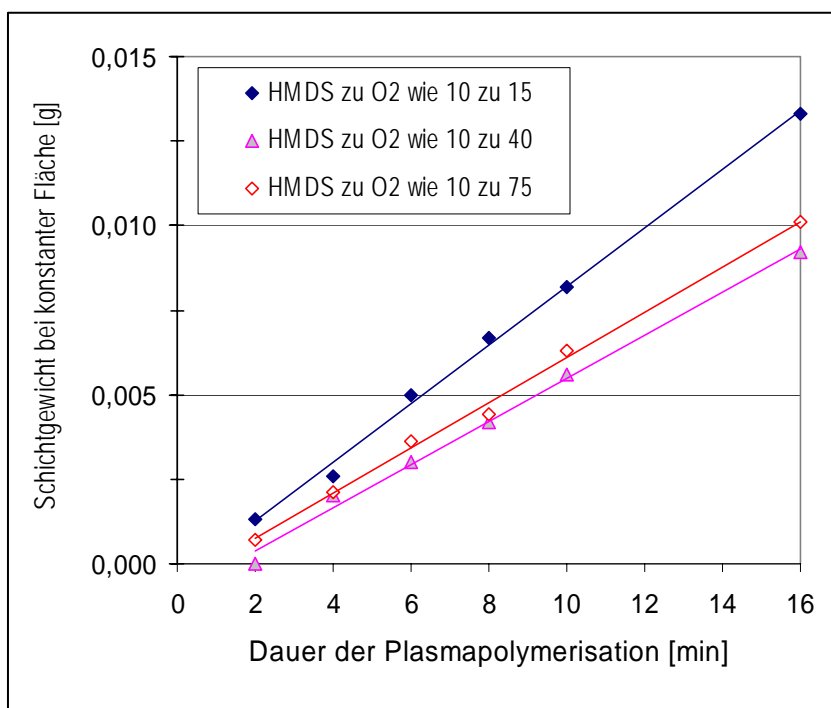


Abbildung 1: Zusammenhang zwischen Dauer der Plasmapolymerisation und dem Schichtgewicht am Beispiel der Plasmapolymerisation von HMDS in Kombination mit Sauerstoff.

Die nachfolgende Abbildung 2 gibt das ATR-FT-IR-Spektrum einer HMDS-PP-Schicht, hergestellt aus HMDS und Sauerstoff im Mischungsverhältnis wie 10 zu 1 bei einer Zeitdauer von 10 Minuten wieder.

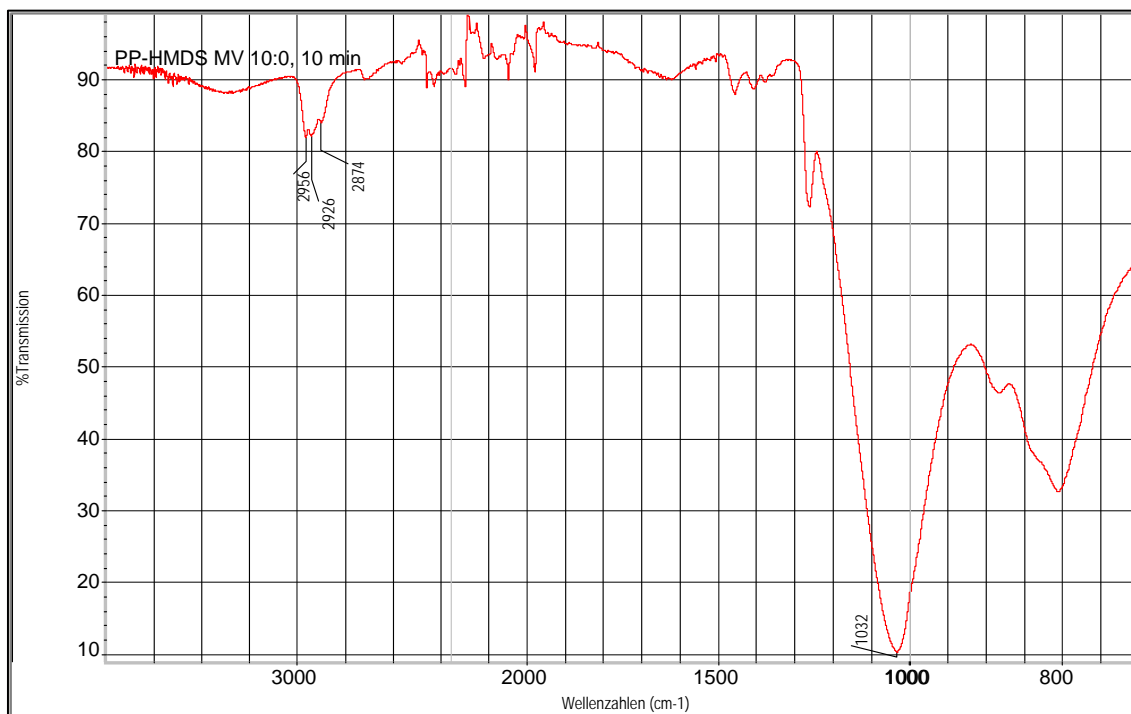


Abbildung 2: ATR-FT-IR-Spektrum einer HMDS-PP-Schicht (10:0, 10 min) mit den zur Bewertung des silikatischen Charakters wichtigsten Absorptionsbanden (beschriftet).

Um PP-Schichtstärken von 400 nm zu erzielen, ist bei einem Energieeintrag von 330 W, einem Abstand von 5 cm und einem Plasmakammerinnendruck von 10 Pa (0,1 mbar) eine Polymerisationsdauer von 15 min erforderlich.

#### 4.1.1 Plasmapolymerisation von Hexamethyldisilan-HMDS und Hexamethyldisiloxan HMDSO

Das Mischungsverhältnis zwischen PP-Monomer und Sauerstoff beeinflusst den silikatischen Schichtcharakter signifikant. Mit höherem Sauerstoffanteil während der Plasmapolymerisation erhöht sich auch der silikatische Schichtcharakter (Abnahme der  $\text{CH}_3$ -Absorptionsbande und Zunahme der Si-O-Absorptionsbande, geringfügige Änderung bei der Si-OH-Bande). Die in den nachfolgenden Abbildungen 3 bis 5 (für HMDS) und 6 bis 8 für HMDSO zusammengefassten ATR-FT-IR spektroskopischen Untersuchungen belegen das Ergebnis. Bereits bei einem Mischungsverhältnis Monomer zu Sauerstoff von 10 zu 40 ist die  $\text{CH}_3$ -Absorptionsbande nicht mehr detektierbar, unabhängig vom eingesetzten Monomer. Die Intensitätsabnahmen bezüglich der Absorption der Si-OH-Bande fallen beim Monomer HMDSO deutlicher aus als beim Monomer HMDS. Während für HMDSO beim Mischungsverhältnis 10:40 eine Intensitätsabnahme von 65% ermittelt wurde, liegt diese bei HMDS nur bei 32%.

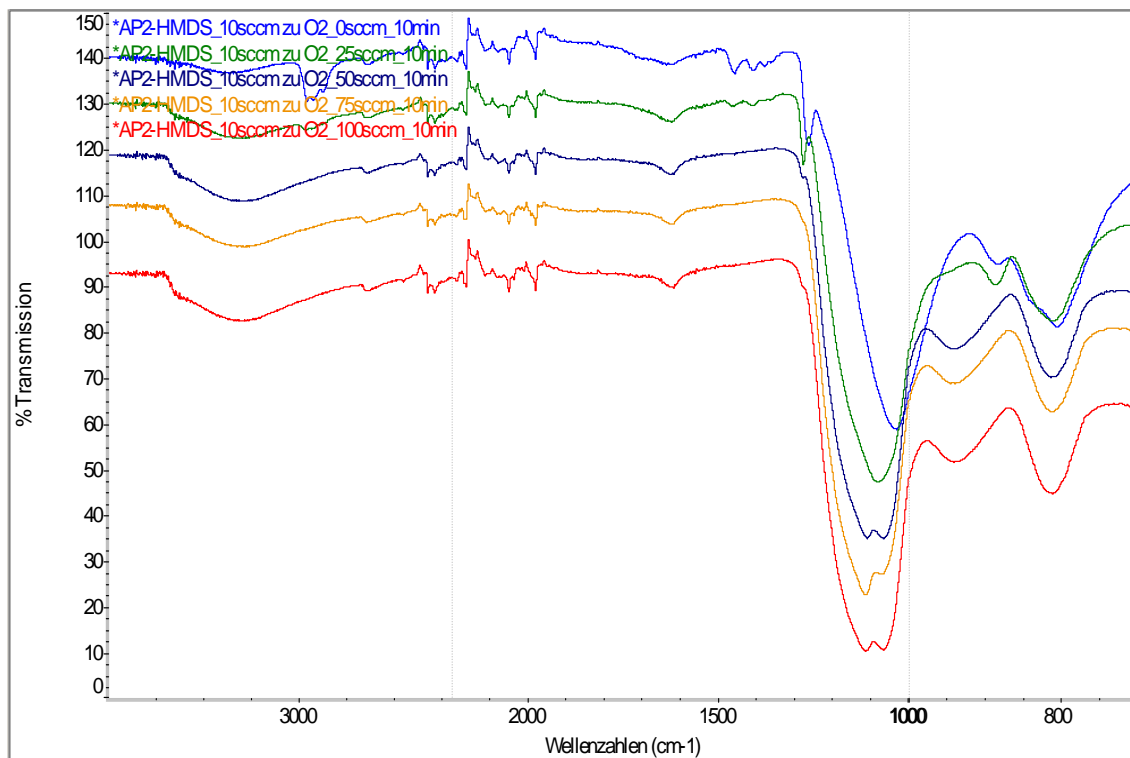


Abbildung 3: ATR-FT-IR-Spektren von HMDS/O<sub>2</sub>-Plasmapolyerschichten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis HMDS zu O<sub>2</sub>.

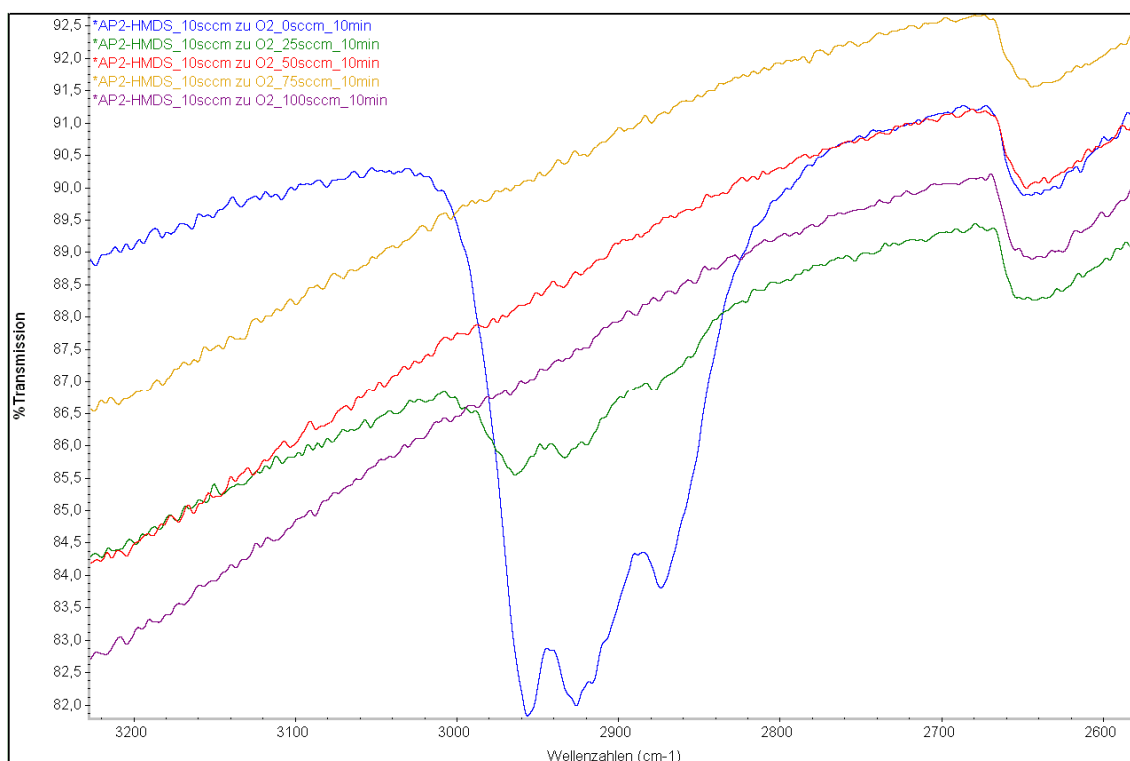


Abbildung 4: Ausschnitt im Wellenzahlbereich der CH<sub>3</sub>-Absorptionsbande (3000 cm<sup>-1</sup> bis 2800 cm<sup>-1</sup>) ATR-FT-IR-Spektren von HMDS/O<sub>2</sub>-Plasmapolyerschichten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis HMDS zu O<sub>2</sub>.

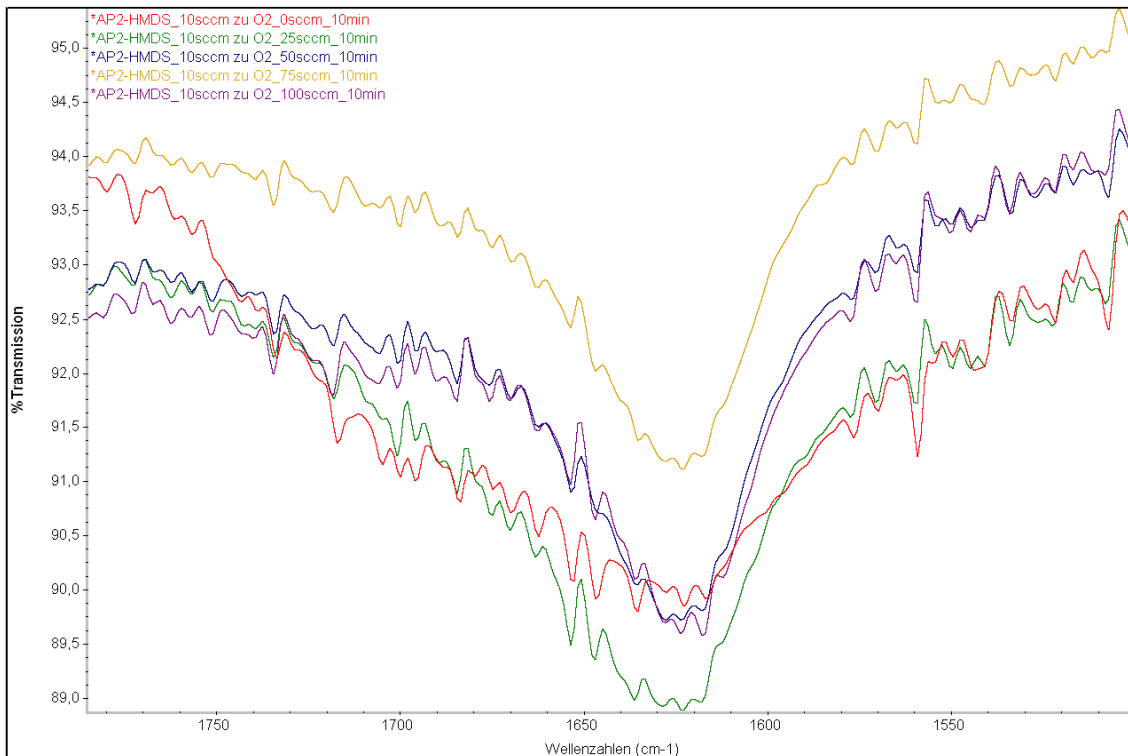


Abbildung 5: Ausschnitt im Wellenzahlbereich der Si-OH-Absorptionsbande ( $1700\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) ATR-FT-IR-Spektren von HMDS/ $\text{O}_2$ -Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis HMDS zu  $\text{O}_2$ .

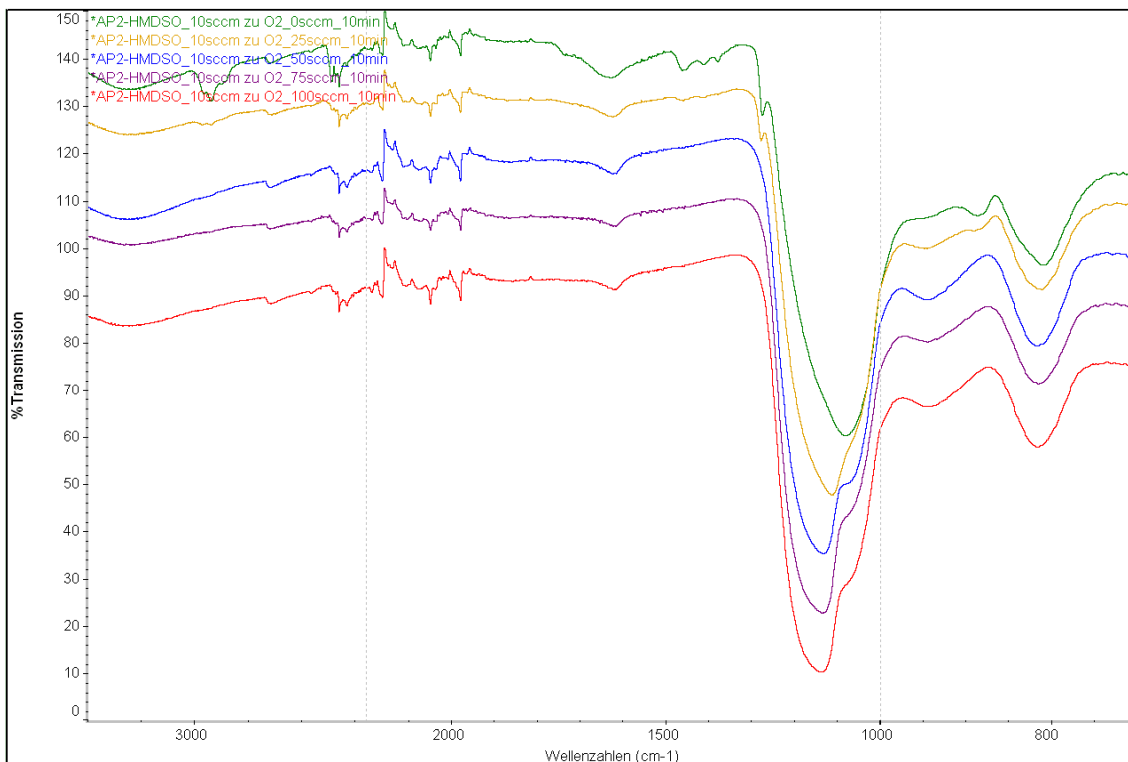


Abbildung 6: ATR-FT-IR-Spektren von HMDSO/ $\text{O}_2$ -Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis HMDSO zu  $\text{O}_2$ .

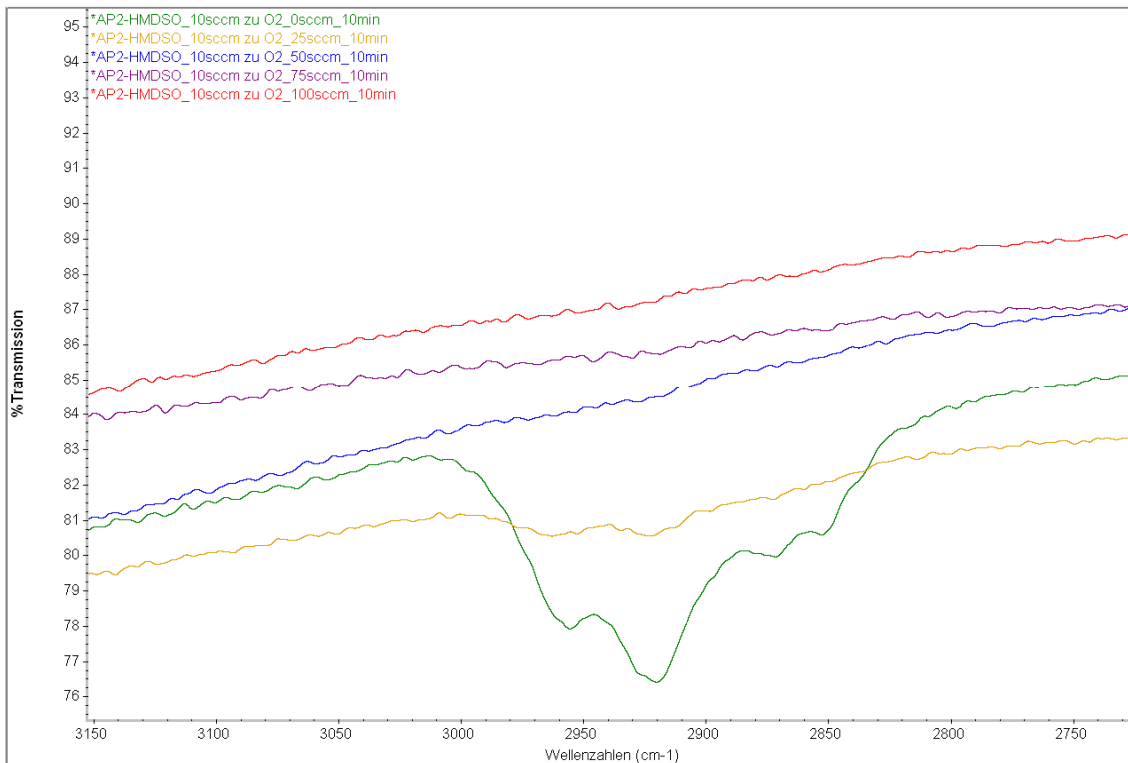


Abbildung 7: Ausschnitt im Wellenzahlbereich der CH<sub>3</sub>-Absorptionsbande (3000 cm<sup>-1</sup> bis 2800 cm<sup>-1</sup>) ATR-FT-IR-Spektren von HMDSO/O<sub>2</sub>-Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis HMDSO zu O<sub>2</sub>.

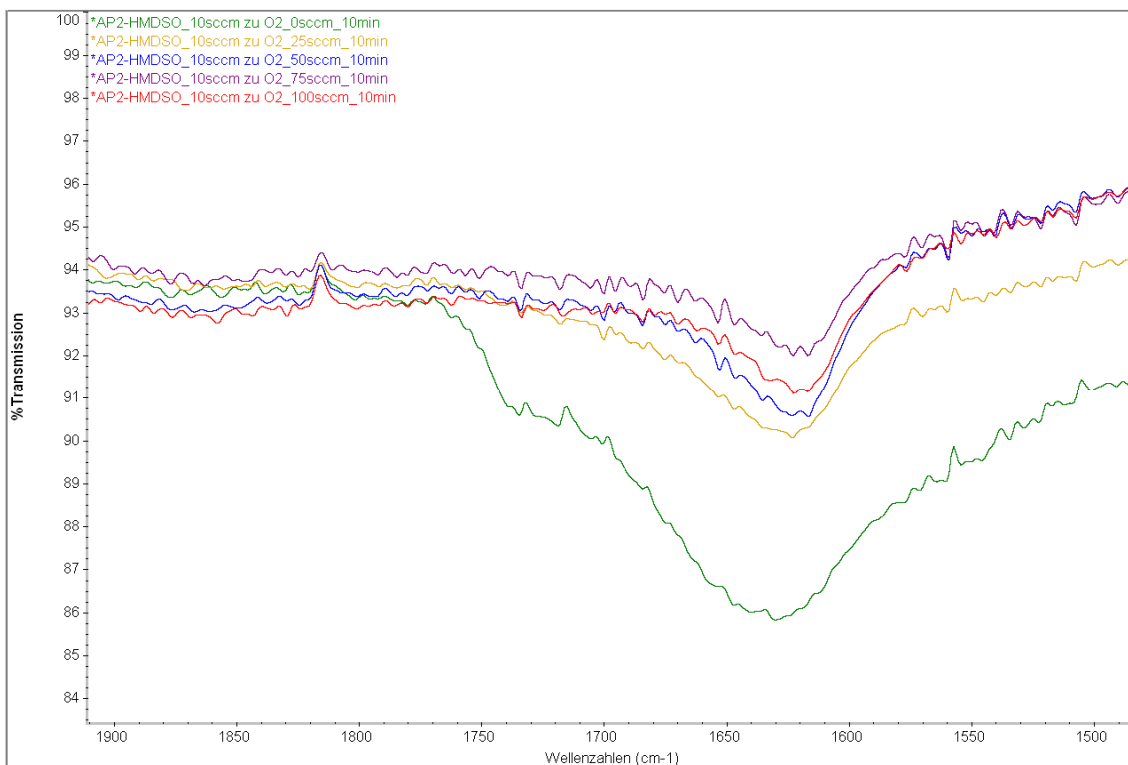


Abbildung 8: Ausschnitt im Wellenzahlbereich der Si-OH-Absorptionsbande (1700 cm<sup>-1</sup> bis 1600 cm<sup>-1</sup>) ATR-FT-IR-Spektren von HMDS/O<sub>2</sub>-Plasmapolymerschichten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis HMDS zu O<sub>2</sub>.

Diese Veränderungen im silikatischen Schichtcharakter sind verbunden mit einer Verdopplung bis Verdreifachung der freien Grenzflächenenergie der PP-Schicht infolge des Polaritätsanstieges durch die Bildung von Si-O-Gruppen und der Abnahme der CH<sub>3</sub>-Gruppen, siehe Abbildung 9. Diese Erhöhungen der freien Grenzflächenenergie sind höchstwahrscheinlich verbunden mit deutlichen Verbesserungen bezüglich der haftvermittelnden Eigenschaften der PP-Schichten.

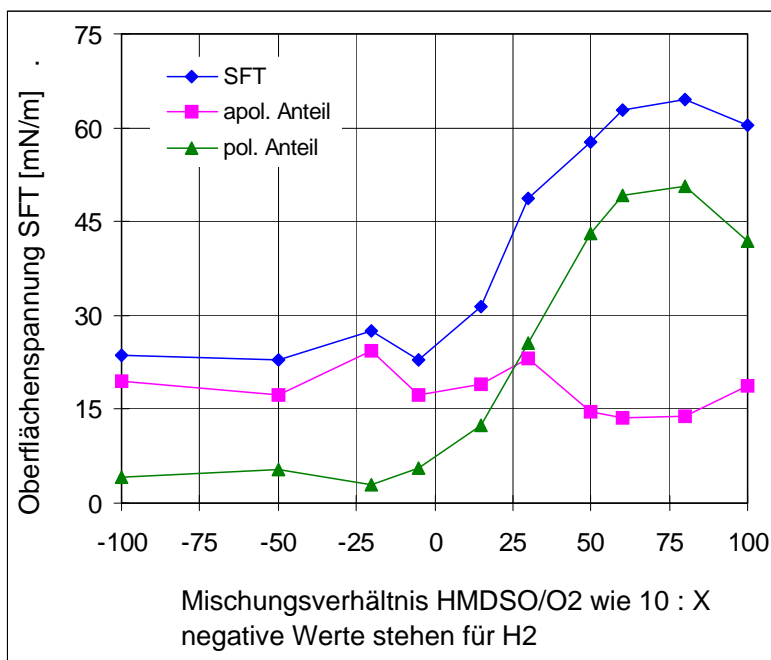


Abbildung 9: Oberflächenspannung sowie polarer und dispersiver Anteil von HMDSO-PP-Schichten in Kombination mit Wasserstoff und Sauerstoff.

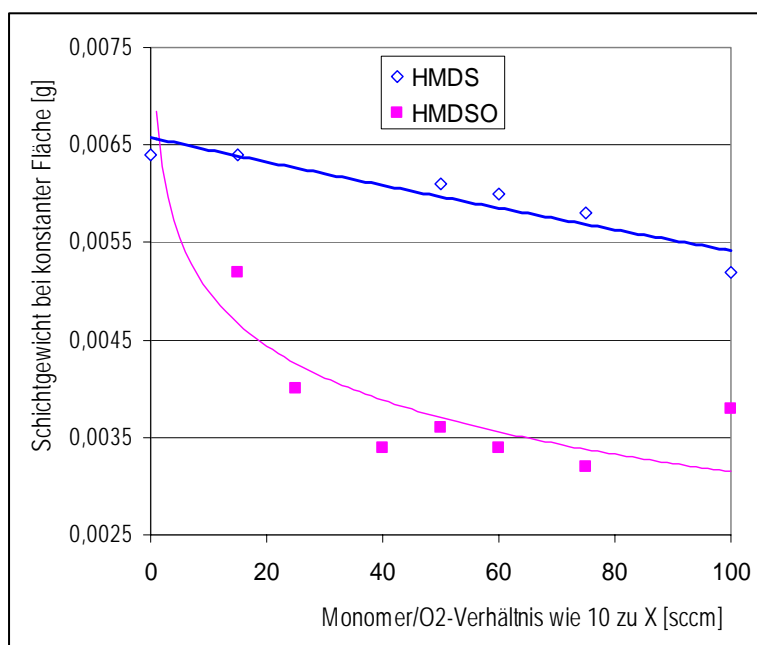


Abbildung 10: Funktionaler Zusammenhang zwischen Mischungsverhältnis und Schichtstärke, untersucht an den Monomeren HMDS und HMDSO.

Da sich zeigte, dass der Zusammenhang zwischen Schichtstärke und Mischungsverhältnis (Sauerstoffanteil) gegenläufig zum silikatischen Schichtcharakter ist, mit steigendem Sauerstoffanteil nimmt bei ansonsten konstanten Anlagen/Beschichtungsparametern die Schichtstärke gemäß einer logarithmischen Funktion für HMDSO und gemäß einer exponentiellen Funktion für HMDS ab, wurde das Mischungsverhältnis zwischen PP-Monomer und Sauerstoff auf 10 sccm zu 75 sccm festgelegt.

Die Abbildung 10 zeigt den funktionalen Zusammenhang zwischen Schichtstärke und

Mischungsverhältnis für die Monomere HMDS und HMDSO bei einer Polymerisationsdauer von 10 Minuten.

#### **4.2 Plasmapolymerisation zur Herstellung von silikatischen Plasmapolymerschichten mit getaperten Schichtaufbau Erzeugung von Gradientenstrukturen**

Zur Herstellung von silikatischen PP-Schichten mit einer Gradientenstruktur wurden Ethylen und Trifluormethan in Kombination mit den 3 PP-Monomeren HMDS, HMDSO und TMS plasmapolymerisiert. Die Gradientenstruktur wurde wie folgt erzeugt:

1. Polymerisation von  $\text{CF}_3\text{H}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ohne Zudosierung weiterer Gase
2. Polymerisation von  $\text{CF}_3\text{H}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Kombination mit einem siliziumorganischen PP-Monomere unter Variation des Mischungsverhältnisses in 4 Abstufungen im zeitlichen Abstand von jeweils 2 Minuten
  - 2.1  $\text{CF}_3\text{H}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu PP-Monomer wie 75 sccm zu 25 sccm
  - 2.2  $\text{CF}_3\text{H}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu PP-Monomer wie 50 sccm zu 50 sccm
  - 2.3  $\text{CF}_3\text{H}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu PP-Monomer wie 25 sccm zu 75 sccm
  - 2.4  $\text{CF}_3\text{H}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu PP-Monomer wie 0 sccm zu 100 sccm
3. Polymerisation des PP-Monomers in Kombination mit Sauerstoff unter Variation des Sauerstoffanteils in 5 Abstufungen im zeitlichen Abstand von jeweils 2 Minuten
  - 3.1 PP-Monomer zu  $\text{O}_2$  wie 10 sccm zu 20 sccm
  - 3.2 PP-Monomer zu  $\text{O}_2$  wie 10 sccm zu 40 sccm
  - 3.3 PP-Monomer zu  $\text{O}_2$  wie 10 sccm zu 60 sccm
  - 3.4 PP-Monomer zu  $\text{O}_2$  wie 10 sccm zu 80 sccm
  - 3.5 PP-Monomer zu  $\text{O}_2$  wie 10 sccm zu 100 sccm

Die Untersuchungen ergaben folgende Ergebnisse:

- die Abscheidungsrate der PP-Schicht (und damit verbunden die Schichtstärke) für die Plasmapolymerisation von Ethylen und Trifluormethan ist deutlich geringer als die für die mit den siliziumorganischen Monomeren (Faktor 0.15)
- es werden keine reinen PE-Schichten bzw. teflonartigen Schichten abgeschieden, vermutlich aufgrund einer Querkontamination von den Wänden der Plasmakammerinnenwand die eine Schicht von HMDS- bzw. HMDSO-Plasmapolymere aufweisen.

Die nachfolgenden Abbildungen 11 und 12 geben die Spektren der Ethylen-PP-Schicht im Vergleich zu reinem Polyethylen sowie das der Trifluormethan-PP-Schicht im Vergleich zum Teflon wieder.

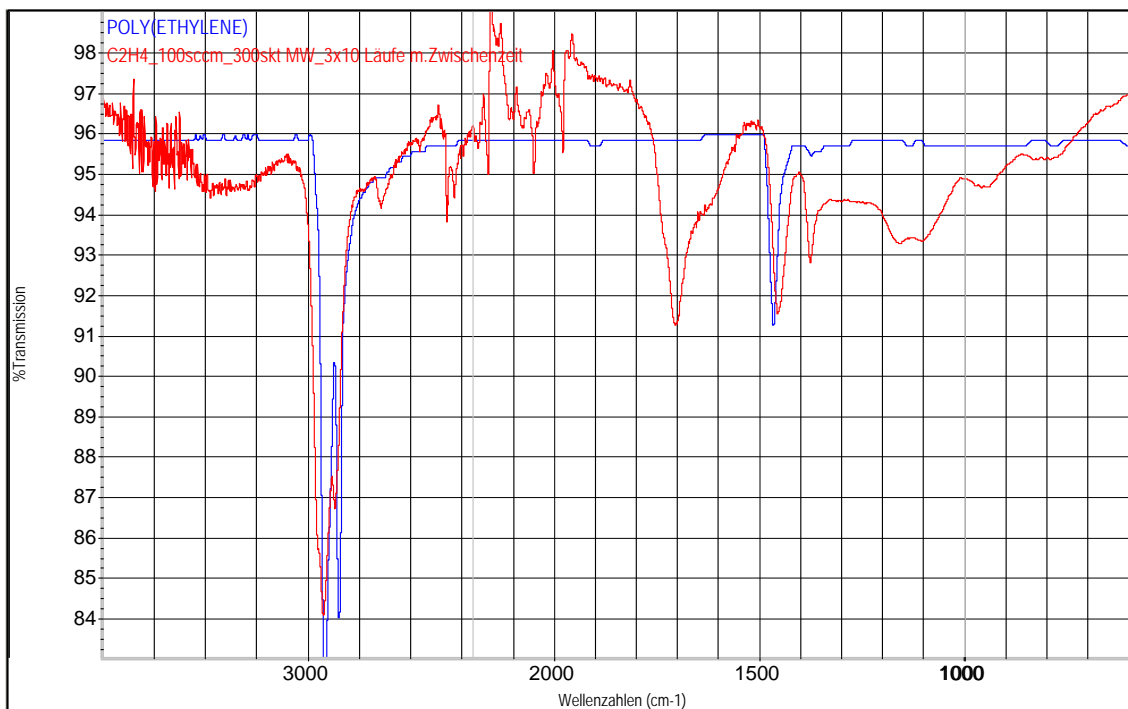


Abbildung 11: ATR-FT-IR-Spektroskopie der Ethylen-PP-Schicht (rote Kurve) im Vergleich mit Polyethylen. Bei der Ethylen-PP-Schicht treten zusätzlich Banden auf, die eindeutig silikatischen Strukturen zuzuordnen sind.

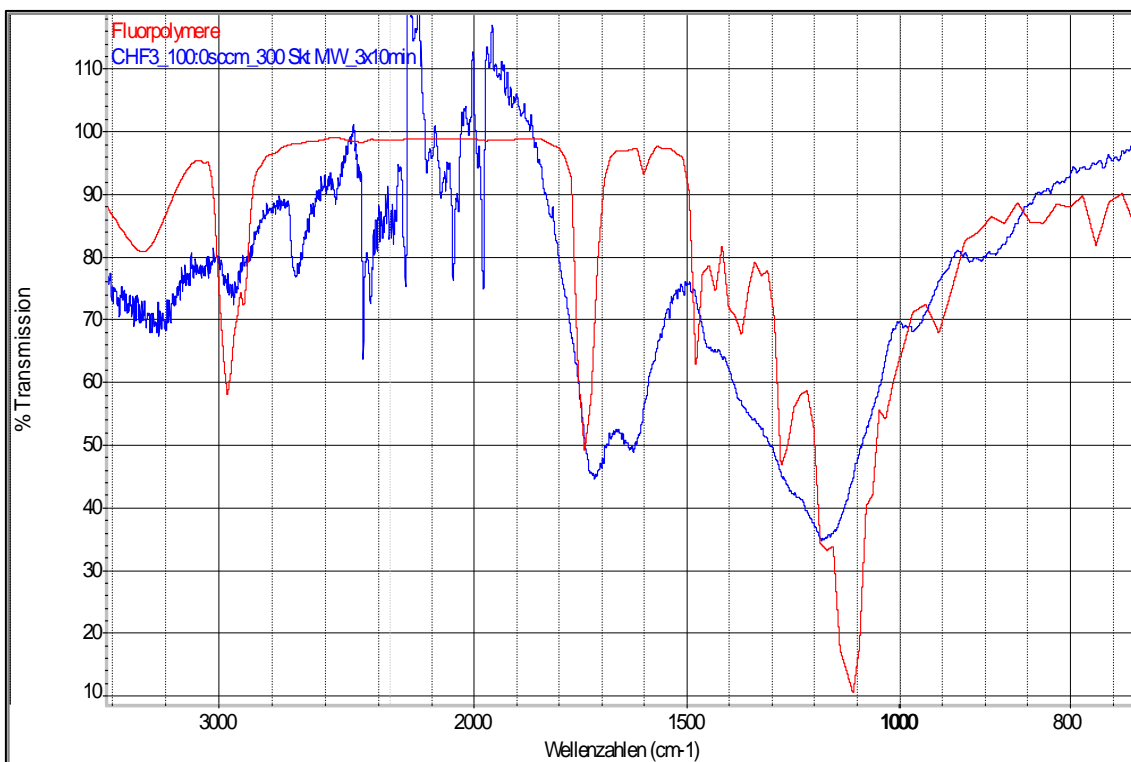


Abbildung 12: ATR-FT-IR-Spektroskopie der Trifluormethan-PP-Schicht (blaue Kurve) im Vergleich mit dem Fluorpolymer Teflon. Wie bei der Ethylen-PP-Schicht treten auch bei Trifluormethan-PP-Schicht zusätzlich Banden auf, die eindeutig silikatischen Strukturen zuzuordnen sind.



- Die geringeren Abscheidungsraten bei der Plasmapolymerisation von Ethylen und Trifluormethan müssen durch eine Verlängerung der Beschichtungsdauer im Vergleich zu den reinen silikatischen Schichten kompensiert werden.  
Bei einer Erhöhung auf 22 Minuten statt 15 Minuten werden ebenfalls mittlere Schichtstärken von 400 nm erhalten.
- Um den getaperten Schichten in den substratnahen Schichtlagen einen höheren organischen Anteil mit hydrophoberen Eigenschaften zu verleihen, wurden die Monomere (Propargyloxy)-trimethylsilan, (Pentafluorophenyl)-trimethylsilan, (1-Methoxy-2-Propoxy)-trimethylsilan und (Trifluoromethyl)-trimethylsilan in die Untersuchungen einbezogen. Es zeigte sich, dass grundsätzlich auch mit diesen Monomeren möglich. Allerdings haben die Oberflächenenergien der PP-Schichten einen das Eigenschaftsbild mitbestimmenden dispersiven Anteil, die Wasserkontaktwinkel lagen im Bereich von 50° bis 105°. Damit sind diese Monomere nur bedingt für die Herstellung von silikatischen PP-Schichten mit einer Gradientenstruktur geeignet, da die Selbstreinigungsfähigkeit der Oberfläche auch in Kombination mit Sauerstoff nicht ausreichend ist.

Die nachfolgenden Abbildungen 13 bis 15 zeigen die FT-IR-Spektren für die silikatische Schicht auf der Basis von HMDS mit einer erzeugten Gradientenstruktur infolge der Plasmapolymerisation von Trifluormethan. Die Spektren wurden nach jedem Plasmapolymerisationsschritt der mit einer Veränderung der Schichtzusammensetzung verbunden war aufgenommen. Während Abbildung 13 das Spektrum über den gesamten untersuchten Wellenzahlbereich ausweist, geben die Abbildungen 14 und 15 Spektrenausschnitte wieder. Es wird deutlich, dass durch die Zumischung von HMDS bei der Plasmapolymerisation von Trifluormethan sowohl die Intensität der Absorptionsbande für die CH<sub>3</sub>-Gruppe als auch die für die Si-O-Strukturen deutlich ansteigt. Wie bereits bei den rein silikatischen Schichten ist auch bei den getaperten der Einfluss des Sauerstoffes auf die Intensität der charakteristischen Absorptionsbanden zu erkennen.

Es wurden folgende Veränderungen ermittelt:

Ausgangsstoffe für die Plasmapolymerisation	Beschichtungsdauer [min]	Intensität der CH <sub>3</sub> -Absorptionsbande bei (3.100 bis 2.800) cm <sup>-1</sup>	Intensität der Si-O-Absorptionsbande im Bereich (1.100 bis 1.000) cm <sup>-1</sup>
CF <sub>3</sub> H zu HMDS wie 100 zu 0	4	Nahe der Nachweisgrenze	Bande nicht vorhanden
CF <sub>3</sub> H zu HMDS wie 75 zu 25	2	Zunahme	Zunahme
CF <sub>3</sub> H zu HMDS wie 50 zu 50	2	weitere Zunahme	weitere Zunahme
CF <sub>3</sub> H zu HMDS wie 25 zu 75	2	weitere Zunahme	weitere Zunahme
CF <sub>3</sub> H zu HMDS wie 0 zu 100	2	weitere Zunahme	weitere Zunahme
HMDS zu O <sub>2</sub> wie 10 zu 20	2	Abnahme	weitere Zunahme
HMDS zu O <sub>2</sub> wie 10 zu 40	2	weitere Abnahme	weitere Zunahme
HMDS zu O <sub>2</sub> wie 10 zu 60	2	weitere Abnahme	weitere Zunahme
HMDS zu O <sub>2</sub> wie 10 zu 80	2	weitere Abnahme	weitere Zunahme
HMDS zu O <sub>2</sub> wie 10 zu 100	2	Nahe der Nachweisgrenze	weitere Zunahme

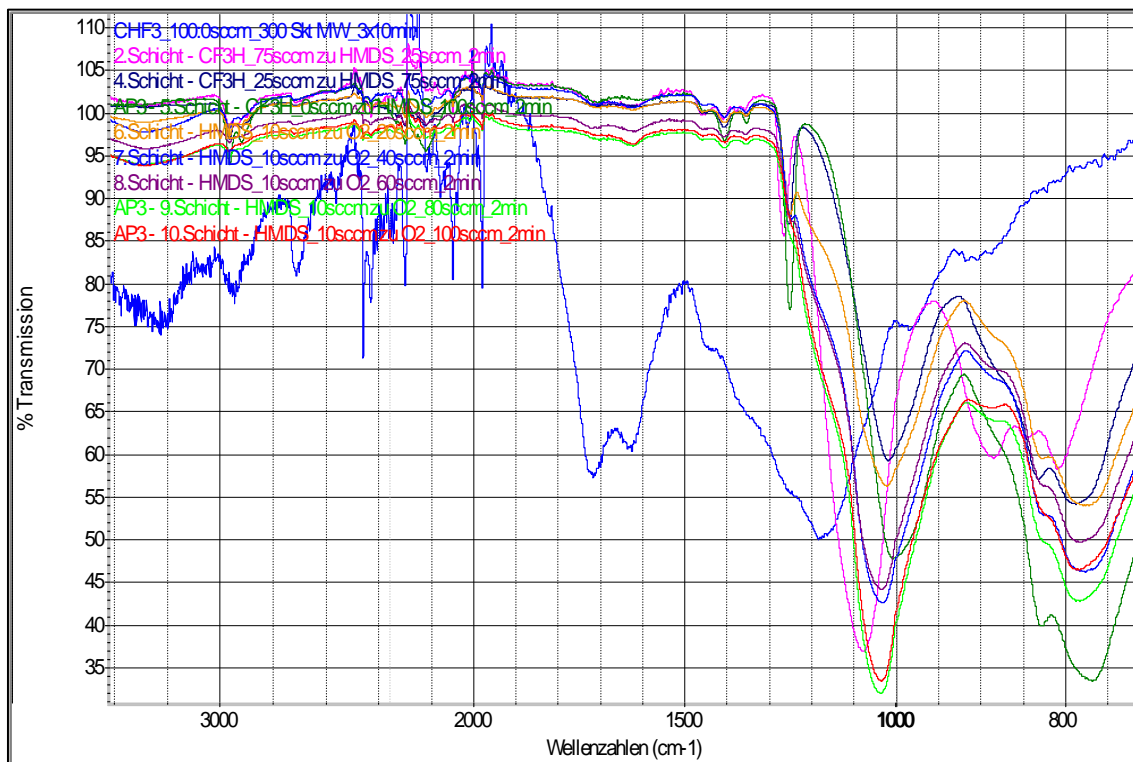


Abbildung 13: ATR-FT-IR-Spektrum der silikatischen Plasmapolymerschicht mit getapertem Schichtaufbau die erste PP-Schicht (substratnah) basiert auf Trifluormethan, die letzte Schicht (oberflächennah) ist silikatisch und basiert auf HMDS in Kombination mit Sauerstoff im Mischungsverhältnis 10 zu 100 sccm.

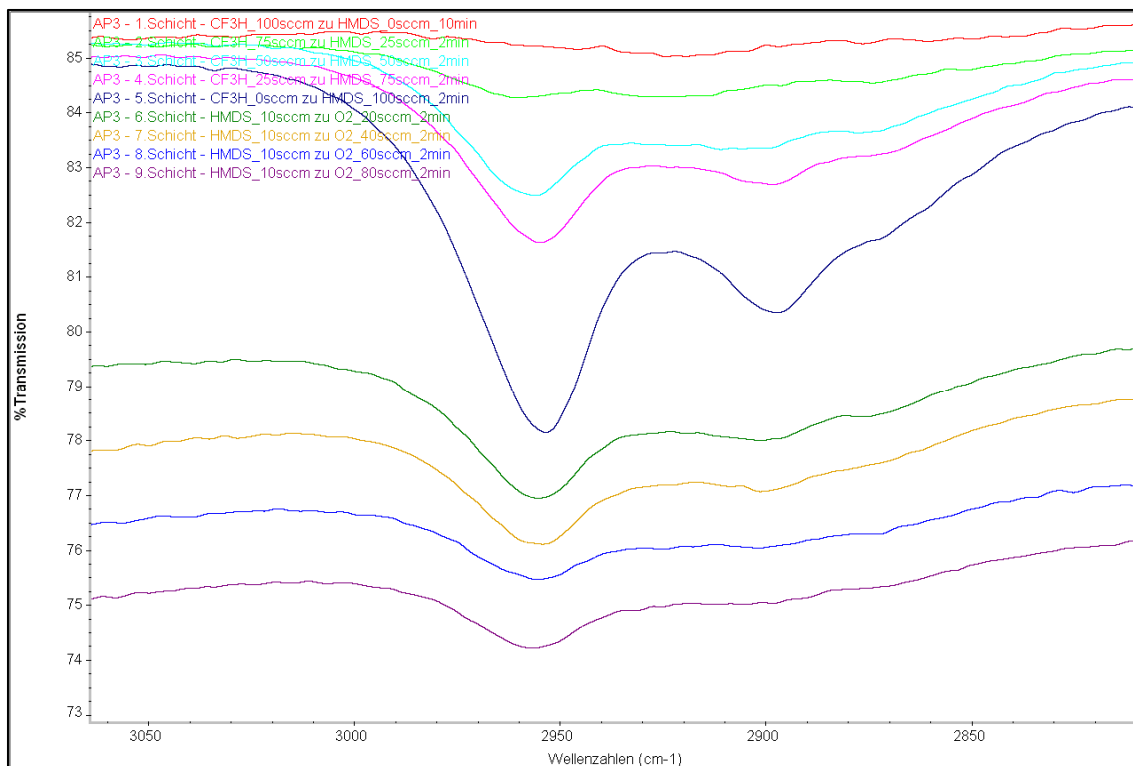


Abbildung 14: ATR-FT-IR-Spektrum der silikatischen Plasmapolymerschicht mit getapertem Schichtaufbau die erste PP-Schicht (substratnah) basiert auf Trifluormethan, die letzte Schicht (oberflächennah) ist silikatisch und basiert auf HMDS in Kombination mit Sauerstoff im Mischungsverhältnis 10 zu 100 sccm Veränderungen in der Bandenintensität der CH<sub>3</sub>-Gruppe im Wellenzahlbereich von 3.100 cm<sup>-1</sup> bis 2.900 cm<sup>-1</sup> als Folge des getaperten Schichtaufbaues.

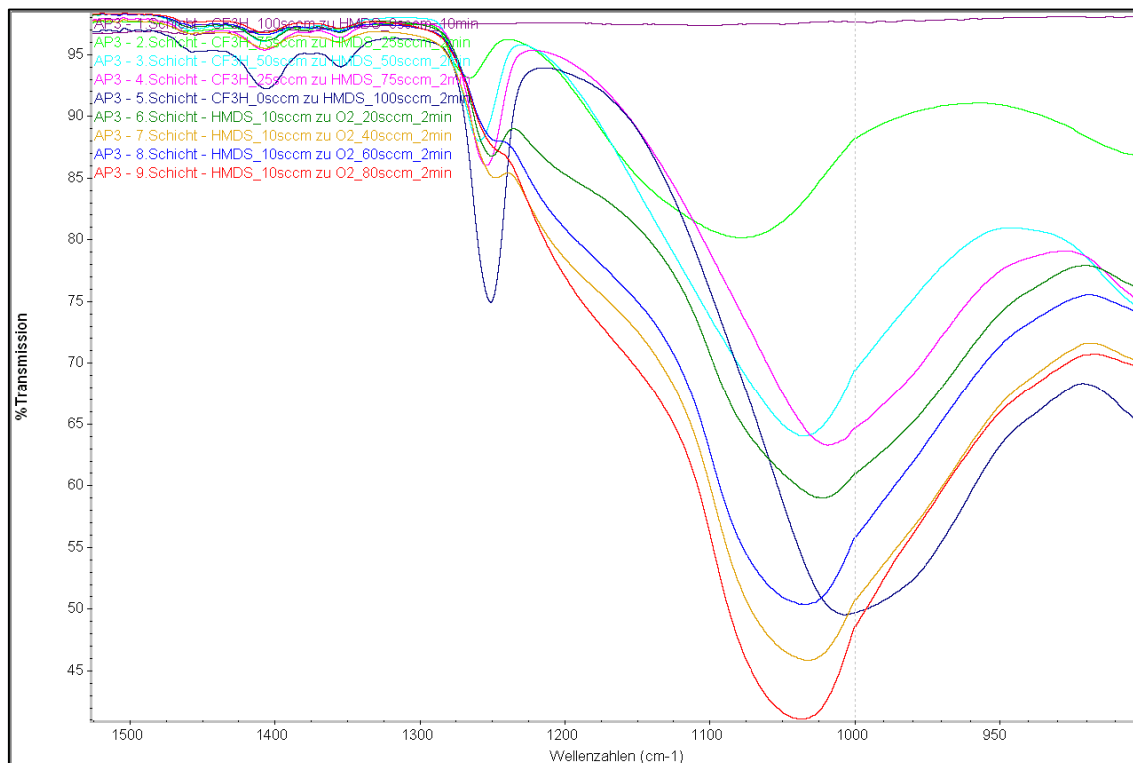


Abbildung 15: ATR-FT-IR-Spektrum der silikatischen Plasmapolymerschicht mit getapertem Schichtaufbau die erste PP-Schicht (substratnah) basiert auf Trifluormethan, die letzte Schicht (oberflächennah) ist silikatisch und basiert auf HMDS in Kombination mit Sauerstoff im Mischungsverhältnis 10 zu 100 sccm. Veränderungen in der Bandenintensität der Si-O-Gruppe im Wellenzahlbereich von  $1.100\text{ cm}^{-1}$  bis  $1.100\text{ cm}^{-1}$  als Folge des getaperten Schichtaufbaues.

### 4.3 Abscheidung von hoch silikatischen Plasmapolymerschichten auf thermisch gehärteten Pulverbeschichtungen sowie auf Klarlackbeschichtungen

Unter Anwendung der festgelegten Versuchsparameter wurden pulverbeschichtete Prüfbleche mit silikatischen Plasmapolymerschichten versehen. Als Pulverbeschichtungen wurden verwendet: Eine Industripulverbeschichtung und eine Epoxy-Polyester-Pulverbeschichtung für Innenanwendungen.

Die Klarlackbeschichtungen waren bei raumtemperaturhärtend sowie UV-härtend. Das Bindemittel waren: 2K-Acrylat-Melamin sowie Urethanacrylat.

Es wurden rein silikatische PP-Schichten auf der Basis Hexamethyldisilan HMDS, Hexamethyldisiloxan HMDSO und Hexamethyldisilazan HMDSN auf den Beschichtungen abgeschieden. Die Beschichtungsdauer betrug jeweils 4 Minuten.

Begleitgas während der Plasmapolymersation war Sauerstoff, die Mischungsverhältnisse variierten in den Stufen 1 zu 2.5; 1 zu 5.0 und 1 zu 7.5.

Im ersten Schritt wurde eine Charakterisierung der Schichten für den Verbund organische Beschichtung//Plasmapolymers ausschließlic bezüglich Veränderungen der Härte (Martens- und Pendelhärte) durchgeführt. Die nachfolgenden Abbildungen 17 und 18 fassen die Ergebnisse für die Pulverbeschichtungen graphisch zusammen. Generell wird durch die

Plasmapolymerenschicht die Härte der Pulverbeschichtung signifikant erhöht. Dabei gibt es graduelle Unterschiede in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis siliziumorganisches PP-Monomer/Sauerstoff. Die PP-Schichten mit dem hohen Sauerstoffanteil bewirken aufgrund ihres nachgewiesenen hohen silikatischen Charakters auch die höchsten Änderungen in der Härte. Für die Industriepulverbeschichtung erwies sich das Monomer HMDS in Kombination mit Sauerstoff im Mischungsverhältnis wie 10 zu 75 am günstigsten. Um einen maximalen Härteanstieg bei der Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung zu bewirken, muß diese mit einer PP-Schicht aus HMDSN und Sauerstoff im Mischungsverhältnis 10 zu 75 beschichtet werden.

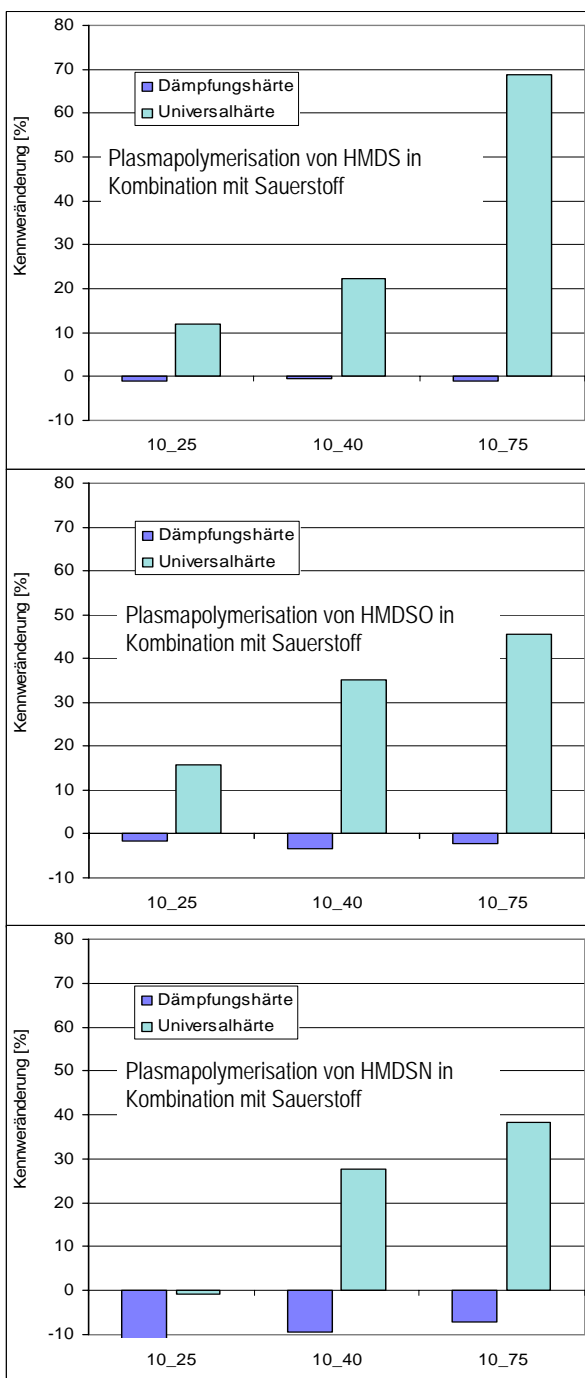


Abbildung 16: Prozentuale Kennwertänderung für eine Industriepulverbeschichtung durch silikatische PP-Schichten.

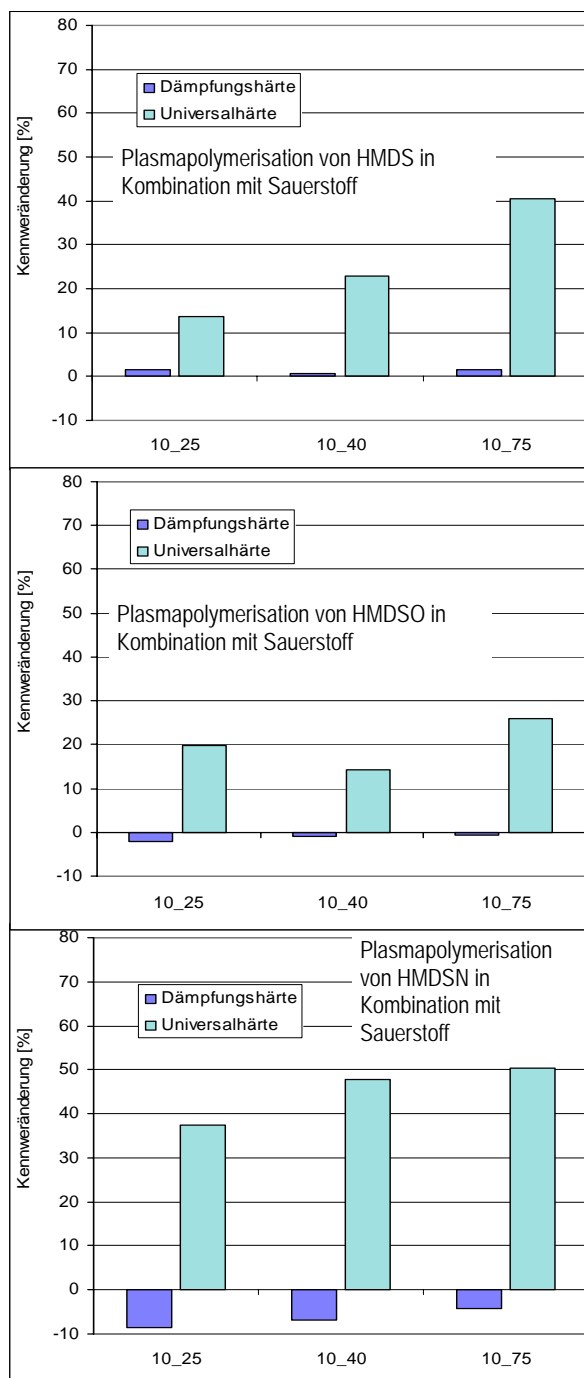


Abbildung 17: Prozentuale Kennwertänderung für eine Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung durch silikatische PP-Schichten.

Bei den Klarlackbeschichtungen, insbesondere bei der UV-Klarlackbeschichtung sind die Härteanstiege z. T. überdurchschnittlich hoch und betragen mindestens 100% im Vergleich zur Ausgangsbeschichtung. Diese Veränderungen sind nur mit einer Nachhärtung/Nachvernetzung zu erklären. Die Ursachen für die Nachhärtung können sein: „Beschuß mit Elektronen“, Emission von UV-Licht, Entzug von Restlösemittel infolge des Hochvakuumeinflusses. In den Abbildungen 18 und 19 sind die Ergebnisse für die beiden Klarlackbeschichtungen zusammengefasst.

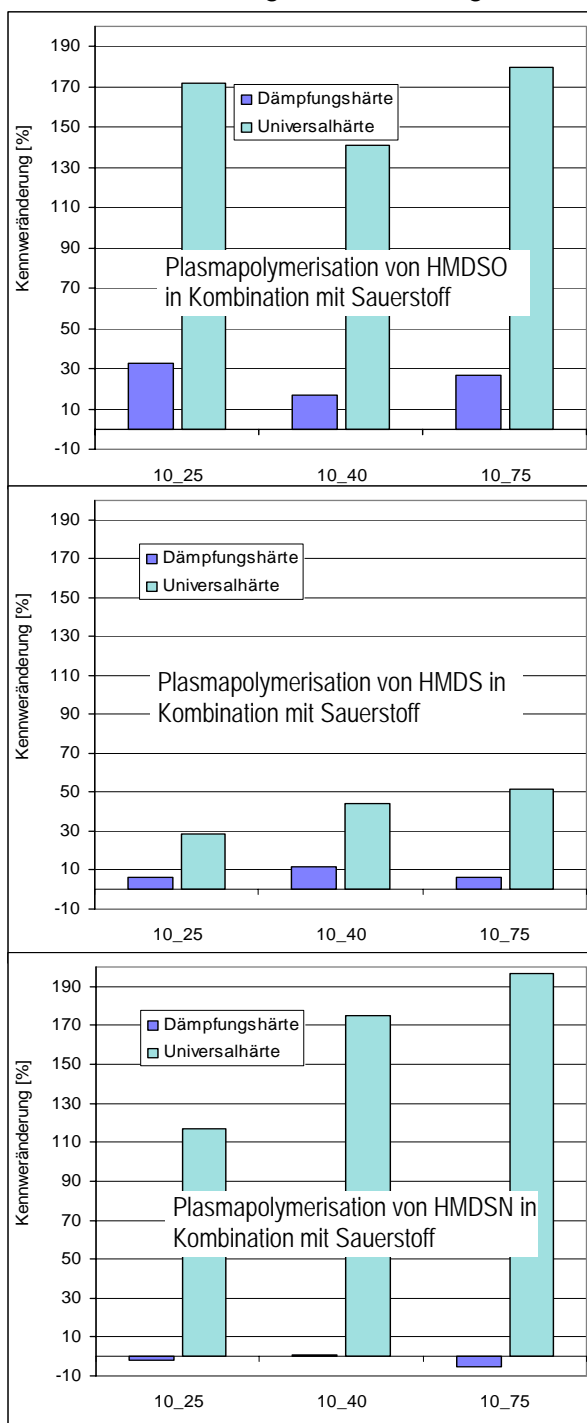


Abbildung 19: Prozentuale Kennwertänderung für eine lösemittelhaltige 2K-Acrylat-Melamin-Klarlackbeschichtung durch silikatische PP-Schichten.

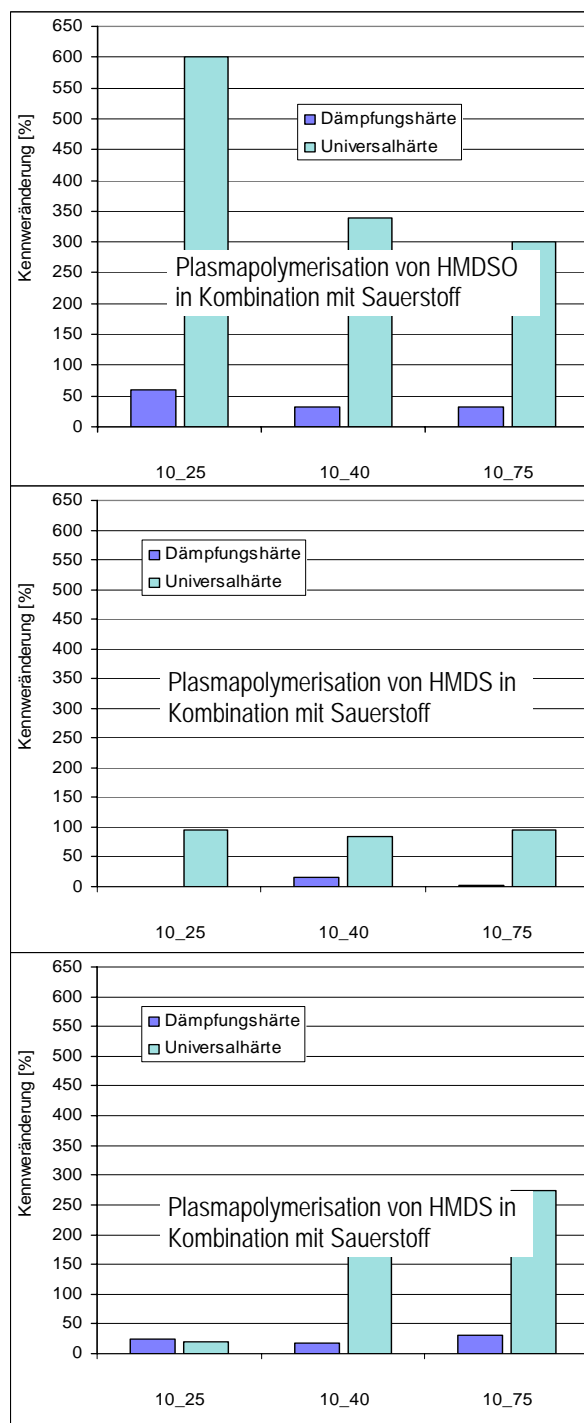


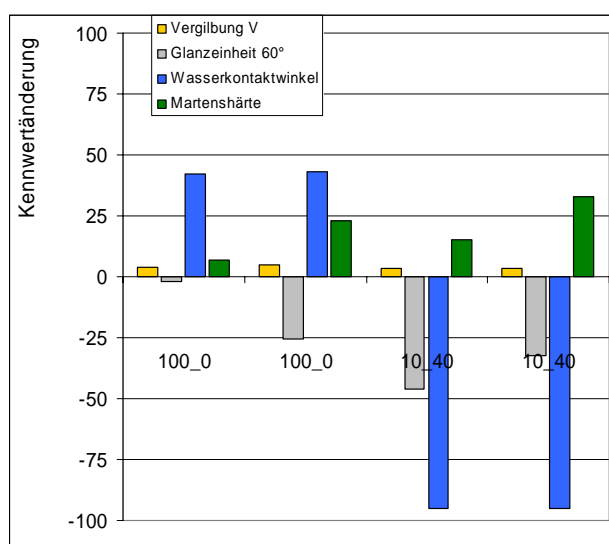
Abbildung 18: Prozentuale Kennwertänderung für eine UV-härtende Urethanacrylatklarlackbeschichtung durch silikatische PP-Schichten.

Die Versuche zur Abscheidung von silikatischen PP-Schichten zeigten, dass infolge der Plasmapolymersation, insbesondere bei den weißen Pulverbeschichtungen eine Vergilbung beobachtet wird. Dabei beeinflusst das Ausgangsmonomer das Vergilbungsausmaß. Eine Abhängigkeit von der Schichtstärke der PP-Schicht war nicht festzustellen.

Infolge der Einwirkung der Plasmastrahlung wird generell bei den Beschichtungen ein Glanzabfall beobachtet. Sehr positiv ist, dass die PP-Schichten das Eigenschaftsbild der Beschichtung in Hinblick auf die Wasserbenetzbarkeit stark beeinflussen. In Abhängigkeit von der PP-Schichtzusammensetzung, beeinflusst durch das Monomer und den Sauerstoffanteil werden Wasserkontaktwinkel im Bereich von 155° bis nicht messbar aufgrund vollständigen Spreizens bestimmt.

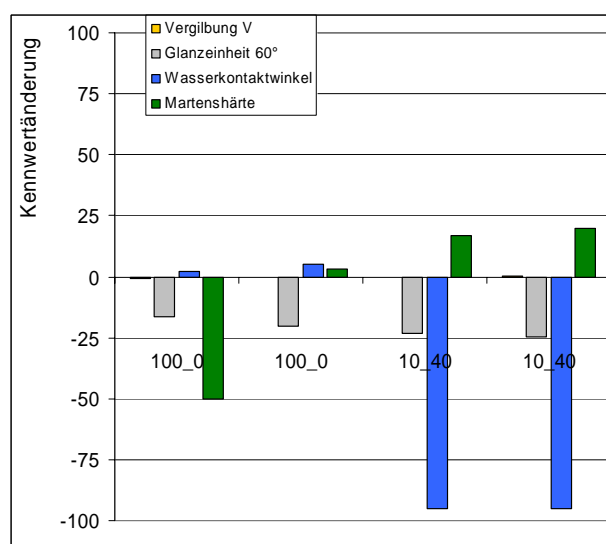
In den nachfolgenden Abbildungen werden die Ergebnisse einer sequentiellen Plasmabeschichtung dargestellt. Die Sequenz der Plasmabeschichtung war:

- 2 Minuten siliziumorganisches Monomer zu Sauerstoff im Mischungsverhältnis wie 100 zu 0
- weitere 2 Minuten siliziumorganisches Monomer zu Sauerstoff im Mischungsverhältnis wie 100 zu 0
- weitere 2 Minuten siliziumorganisches Monomer zu Sauerstoff im Mischungsverhältnis wie 10 zu 40
- weitere 2 Minuten siliziumorganisches Monomer zu Sauerstoff im Mischungsverhältnis wie 10 zu 40



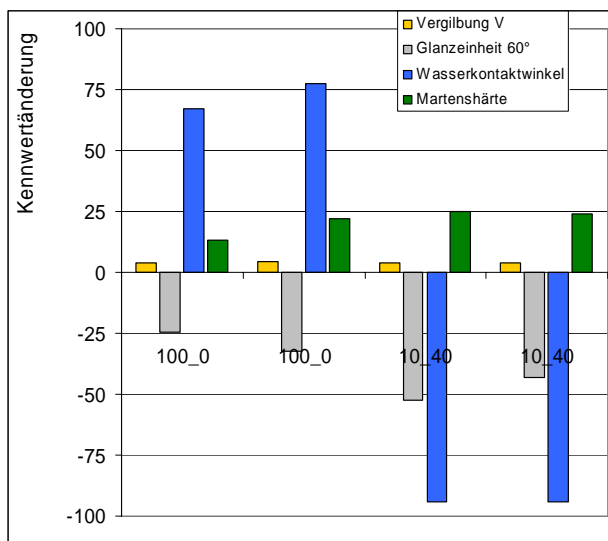
Vergilbung V	4,1	4,7	3,6	3,4
Glanzeinheit 60°	52	39	29	36
Wasserkontaktwinkel [°]	147	148	5	5
Martenshärte [N/mm²]	170	195	183	211

Abbildung 20: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine Industripulverbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDS-PP-Schichten.



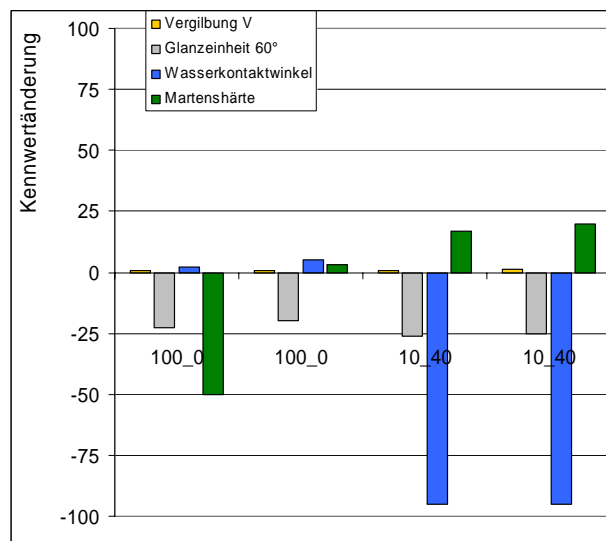
Vergilbung V	-0,5	-0,2	0	0,1
Glanzeinheit 60°	44	42	41	40
Wasserkontaktwinkel [°]	106	109	5	5
Martenshärte [N/mm²]	79	163	185	190

Abbildung 21: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine Industripulverbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen



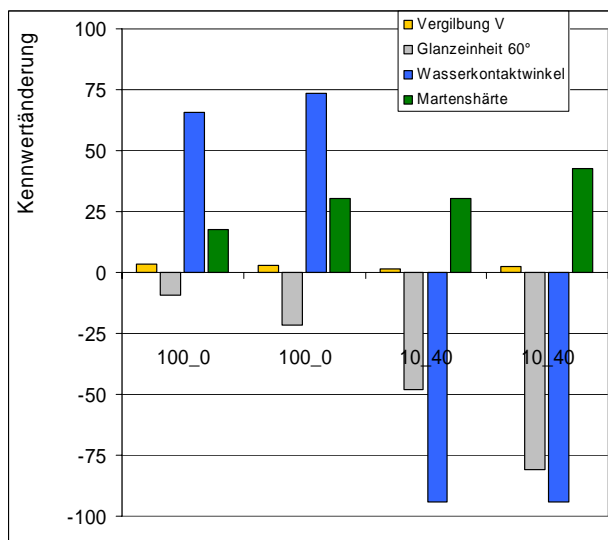
Vergilbung V	4	4,4	3,7	3,7
Glanzeinheit 60°	64	57	40	48
Wasserkontaktwinkel [°]	145	155	5	5
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	199	214	219	217

Abbildung 22: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDS-PP-Schichten.



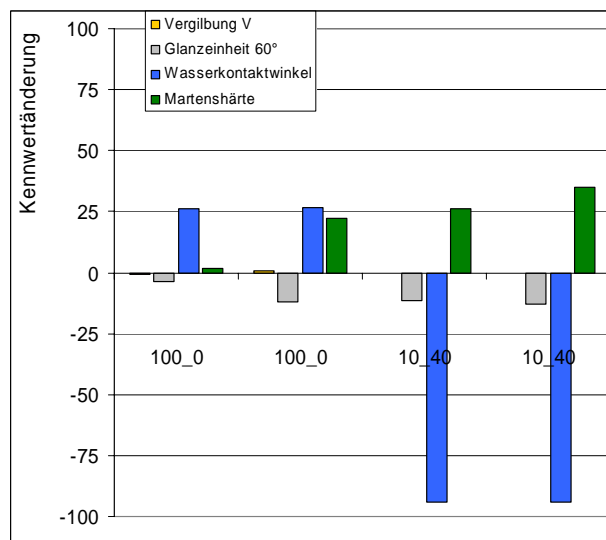
Vergilbung V	0,6	0,7	0,9	1,3
Glanzeinheit 60°	65	68	63	63
Wasserkontaktwinkel [°]	99	104	5	5
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	186	194	181	205

Abbildung 23: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDSO-PP-Schichten.



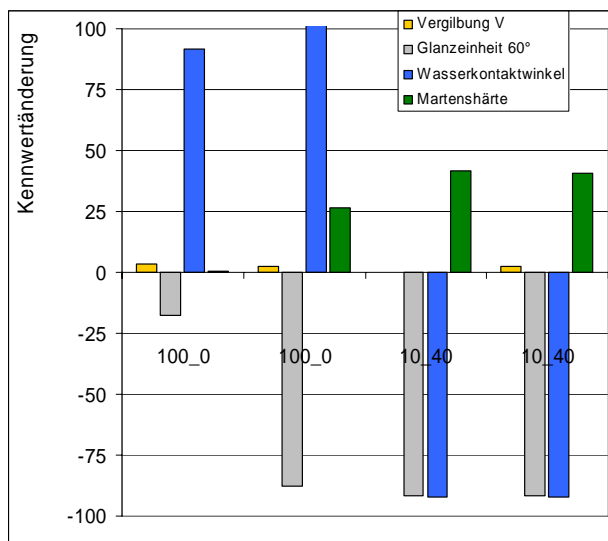
Vergilbung V	3,3	2,8	1,6	2,3
Glanzeinheit 60°	122	105	70	26
Wasserkontaktwinkel [°]	138	144	5	5
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	122	136	136	149

Abbildung 24: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine lösemittelhaltige 2K-Acrylat-Melamin-Klarlackbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDS-PP-Schichten.



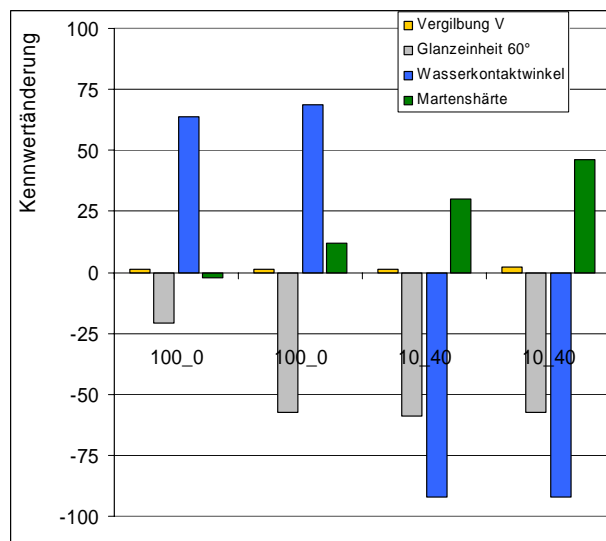
Vergilbung V	-0,7	0,6	0	-0,1
Glanzeinheit 60°	130	119	119	117
Wasserkontaktwinkel [°]	105	105	5	5
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	106	128	132	141

Abbildung 25: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine lösemittelhaltige 2K-Acrylat-Melamin-Klarlackbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDSO-PP-Schichten.



Vergilbung V	3,5	2,5	0,2	2,3
Glanzeinheit 60°	118	18	12	12
Wasserkontaktwinkel [°]	121	137	5	5
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	67	84	95	94

Abbildung 27: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine UV-Klarlackbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDS-PP-Schichten.



Vergilbung V	1,1	1,1	1,4	2
Glanzeinheit 60°	113	61	59	61
Wasserkontaktwinkel [°]	103	106	5	5
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	66	75	87	98

Abbildung 26: Prozentuale Kennwertänderung (Vergilbung, Glanz, Benetzung, Härte) für eine UV-Klarlackbeschichtung durch das sequentielle Beschichten mit silikatischen HMDSO-PP-Schichten.

#### 4.4 Abscheidung von silikatischen Plasmapolymerschichten mit Gradientenstrukturen auf (thermisch) gehärteten Pulverbeschichtungen

Es wurden PP-Schichten auf der Basis Propargyloxy-trimethylsilan, Trifluoromethyl-trimethylsilan, 1-Methoxy-2-propoxy-trimethylsilan und Ethylen wiederum durch sequentielles Beschichten in 2 Schritten auf den Pulverbeschichtungen abgeschieden.

Der Einfluss der PP-Schichten auf die Kennwerte Glanz, Vergilbung und Wasserkontaktwinkel wurde untersucht. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Diagrammen der Abbildungen 28 und 31 zusammengefasst.

Es zeigte sich, dass diese Schichten eine starke Vergilbung verursachen. Dabei ist der Grad der Vergilbung von der Dicke der PP-Schicht abhängig, generell nimmt die Vergilbung beim zweiten Polymerisationsschritt signifikant zu.

Das Ergebnis der Untersuchungen unter Punkt 4.2 bezüglich des Wasserkontaktwinkels dieser PP-Schichten konnte bestätigt werden. Die Wasserkontaktwinkel im Bereich zwischen 85° und 105° für die PP-Schichten lassen den hydrophoben Charakter erkennen.

Der Vergleich der Kennwertänderungen für die 2 Pulverbeschichtungen zeigt, dass diese hauptsächlich vom Ausgangsmonomer und nicht von der Pulverbeschichtung selbst bestimmt werden.



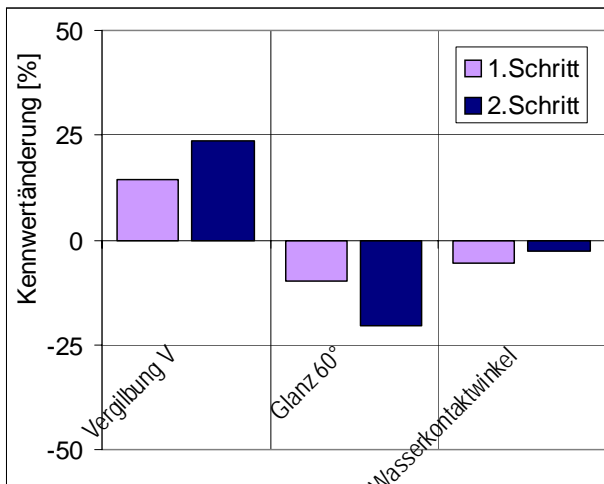


Abbildung 29: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers Propargyloxy-trimethylsilan, abgeschieden auf der Industriepolyesterpulverbeschichtung.

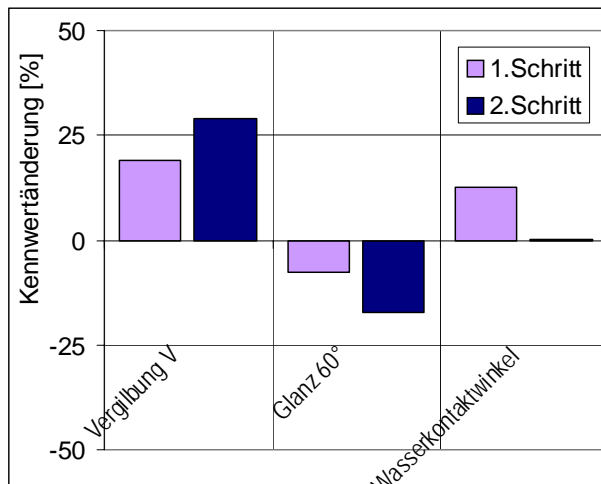


Abbildung 28: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers Propargyloxy-trimethylsilan, abgeschieden auf der Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung.

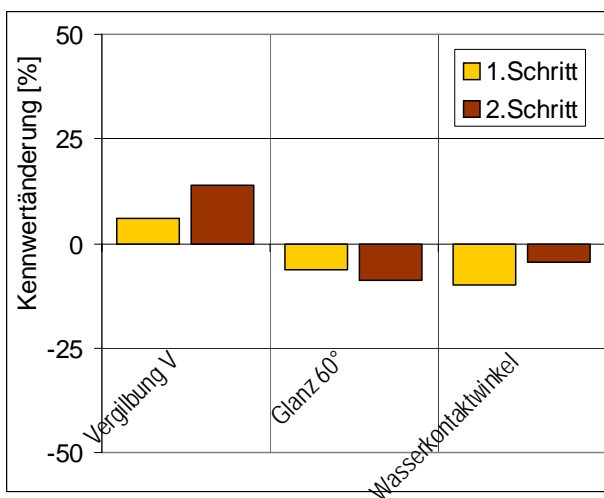


Abbildung 30: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers Trifluoromethyl-trimethylsilan, abgeschieden auf der Industriepolyesterpulverbeschichtung; Kennwertänderung in Abhängigkeit vom Sequenzschritt.

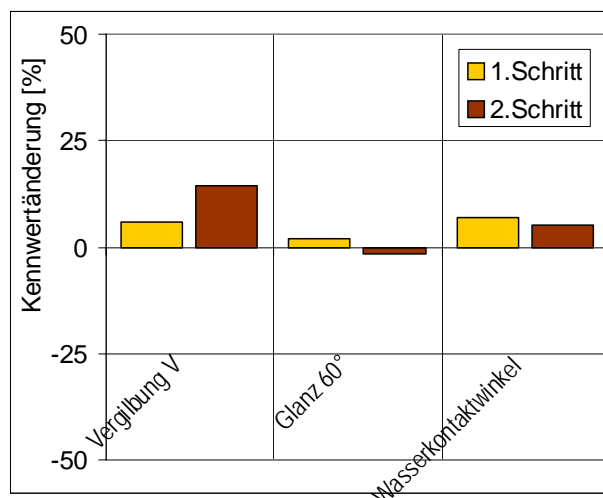


Abbildung 31: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers Trifluoromethyl-trimethylsilan, abgeschieden auf der Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung; Kennwertänderung in Abhängigkeit vom Sequenzschritt.

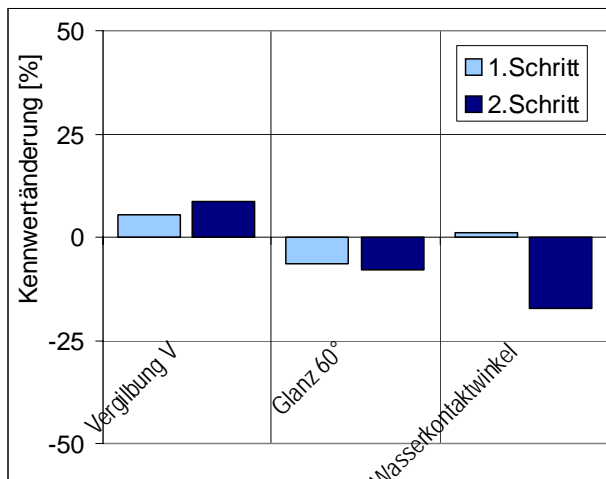


Abbildung 32: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers 1-Methoxy-2-propoxy-trimethylsilan, abgeschieden auf der Industriepolyesterpulverbeschichtung; Kennwertänderung in Abhängigkeit vom Sequenzschritt.

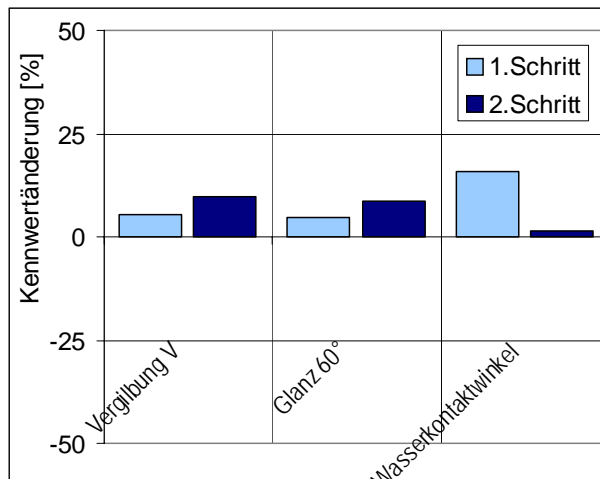


Abbildung 33: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers 1-Methoxy-2-propoxy-trimethylsilan, abgeschieden auf der Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung; Kennwertänderung in Abhängigkeit vom Sequenzschritt.

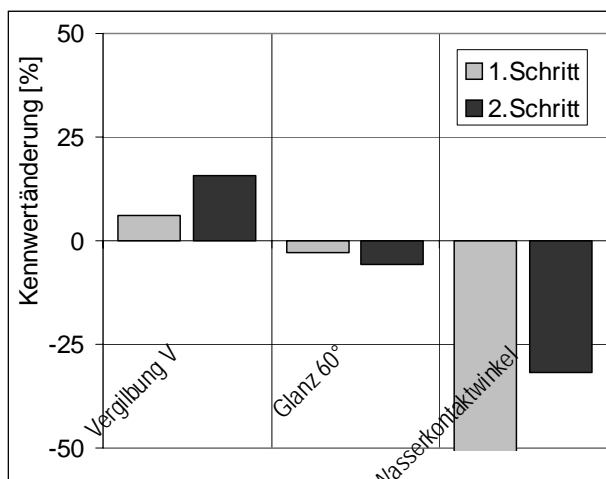


Abbildung 35: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers Ethylen, abgeschieden auf der Industriepolyesterpulverbeschichtung; Kennwertänderung in Abhängigkeit vom Sequenzschritt.

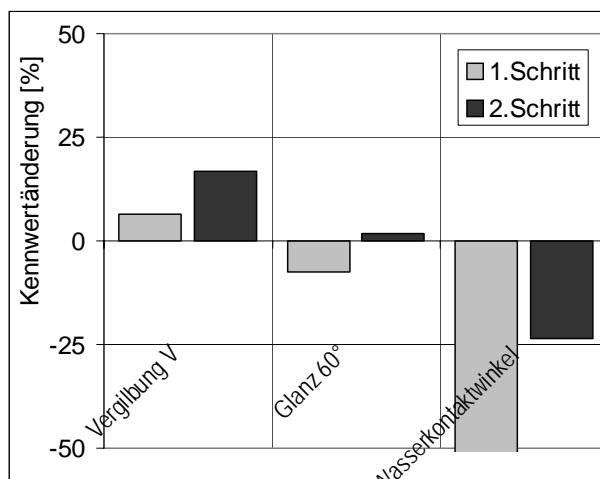


Abbildung 34: Graduelle PP-Schichten auf der Basis des Monomers Ethylen, abgeschieden auf der Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung; Kennwertänderung in Abhängigkeit vom Sequenzschritt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse nochmals zusammengefasst. Dabei wird nicht nach dem Ausgangsmonomer sondern nach dem Typ der Pulverbeschichtung unterschieden.

Tabelle 1: Kennwertänderungen für Vergilbung, Glanz und Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit vom Ausgangsmonomer, untersucht an der Industriepolyesterpulverbeschichtung.

		Propargyloxy-TMS		Trifluoromethyl-TMS		1-Methoxy-2-Propoxy-TMS		Ethen	
		1. Step	2. Step	1. Step	2. Step	1. Step	2. Step	1. Step	2. Step
Vergilbung V		14,3	23,6	6,0	13,9	5,2	8,7	6,0	15,7
Glanz 60°	53	48	42	49	48	49	49	51	50
Wasserkontaktwinkel [°]	103	98	100	93	99	105	85	50	71

Tabelle 2: Kennwertänderungen für Vergilbung, Glanz und Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit vom Ausgangsmonomer, untersucht an der Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung.

		Propargyloxy-TMS		Trifluoromethyl-TMS		1-Methoxy-2-Propoxy-TMS		Ethen	
		1. Step	2. Step	1. Step	2. Step	1. Step	2. Step	1. Step	2. Step
Vergilbung V		18,9	29,0	5,7	14,6	5,5	9,9	6,3	17,0
Glanz 60°	85	78	70	86	83	89	92	78	86
Wasserkontaktwinkel [°]	87	98	87	93	92	101	88	40	67

#### 4.4.1 Festlegung der Parameter zur Beschichtung von Pulverbeschichtungen, UV-Beschichtungen und Naßlackbeschichtungen verschiedener Bindemittelbasis mit rein silikatischen und getaperten silikatischen PP-Schichten

Die Abscheidung der graduellen getaperten silikatischen PP-Schichten erfolgt mit folgenden Parametern.

1. Dekontamination der Plasmakammerinnenwand mit Argon; 100 sscm, 30min
2. Polymerisation von Ethylen, 100 sscm, 2 min
3. Polymerisation von Ethylen und Trifluormethyl-trimethylsilan; Mischungsverhältnis 1:1, (50:50) sccm
4. Polymerisation von Hexamethyldisilan, HMDS, 100 sscm, 2 min
5. Polymerisation von HMDS in Kombination mit Sauerstoff; Mischungsverhältnis 1:4, (10:40) sccm

Der erste Schritt ist notwendig, um die flüchtigen Kontaminationen (PP-Monomere, PP-Polymere) von der Plasmakammerinnenwand zu entfernen. Dadurch wird erreicht, dass die im 2. Schritt folgende Polymerisation von Ethylen zur Abscheidung von reinen polyethylenartigen Schichten führt. Der in Plasmapolymerisationen unter Punkt 4.2 festgestellte silikatische Anteil ist durch die Reinigung im Argon-Plasma mittels ATR-FT-IR nicht mehr nachweisbar. Die Schritte 3 bis 5 tragen dazu bei, dass die PP-Schichten ihren organischen Charakter immer mehr verlieren und an der Oberfläche dann sehr silikatische hydrophile Eigenschaften aufweisen.

Zur Herstellung der reinen silikatischen Schichten werden die nachfolgenden 3 Varianten favorisiert.

#### **Variante 1**

Dekontamination der Plasmakammerinnenwand mit Argon; 100 sccm, 30min

Polymerisation von Hexamethyldisilan in Kombination mit Sauerstoff; Mischungsverhältnis 1:4, (10:40) sccm, 10 Minuten

#### **Variante 2**

Dekontamination der Plasmakammerinnenwand mit Argon; 100 sccm, 30min

Polymerisation von Hexamethyldisiloxan in Kombination mit Sauerstoff; Mischungsverhältnis 1:4, (10:40) sccm, 10 Minuten

#### **Variante 3**

Dekontamination der Plasmakammerinnenwand mit Argon; 100 sccm, 30min

Polymerisation von Propargyloxy-trimethylsilan in Kombination mit Sauerstoff; Mischungsverhältnis 1:4, (10:40) sccm, 10 Minuten

### **4.5 Plasmagestützte Abscheidung von Multifunktionsschichten auf getrockneten bzw. gehärteten Beschichtungen**

#### **4.5.1 Funktionalisierung der Pulverbeschichtungen**

Die nachfolgenden Tabellen 3 und 4 fassen die Ergebnisse zusammen.

Neben der Charakterisierung der Schichten für den Verbund Pulverbeschichtung//Plasma-polymer bezüglich Veränderungen der Härte, der Oberflächenstruktur (Topographie), der Farbe, des Glanzes, der mechanischen bzw. viskoelastischen Eigenschaften sowie der Reinigungsfähigkeit und Barrierewirkung soll durch ATR-FT-IR Spektroskopie untersucht werden, ob die Plasmabehandlung nachweisliche (negative) Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung der Pulverbeschichtungen hat.

Zur Beurteilung der Effekte werden die Messwerte nach der Plasmabehandlung mit denen der Beschichtung vor der Plasmabehandlung (Ausgangswerte) verglichen.

Tabelle 3: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer weißen Industrie-Polyester-Pulverbeschichtung, Änderung der Kennwerte.

	Ausgangswerte	graduelle PP-Schicht	silikatische PP-Schichten		
		1.Variante	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	159	456	245	227	248
Pendeldämpfungshärte [s]	176	155	184	189	183
Wasserkontaktwinkel [°]	103	94	28	26	26
Schlagtiefung	> 100	>100	>100	>100	>100
Erichsentiefung	10	10	10	10	10
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	73	73	73	73	74
Glanzeinheiten 60°-Winkelgeometrie	54	5	37	37	25
Farbe					
L*	95	87	94	94	94
a*	-1	0	-1	-1	-1
b*	4	25	7	6	6
c*	4	25	7	6	7
Farbdifferenz delta E		21	3	2	2
Gelbwert	8	44	12	10	11
Vergilbungszahl		35	4	2	3
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	1250	361	429	272	306

Tabelle 4: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer weißen Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung, Änderung der Kennwerte.

	Ausgangswerte	graduelle PP-Schicht	silikatische PP-Schichten		
		1.Variante	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	176	444	280	250	241
Pendeldämpfungshärte [s]	184	121	192	193	194
Wasserkontaktwinkel [°]	87	nicht meßbar			
Schlagtiefung	75	96	97	95	96
Erichsentiefung	9	8	8	8	8
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	68	68	68	68	68
Glanzeinheiten 60°- Winkelgeometrie	87	5	65	52	58
Farbe					
L*	95	89	94	94	94
a*	-1	-2	-2	-2	-1
b*	1	20	4	2	2
c*	2	20	4	2	2
Farbdifferenz delta E		20	3	1	1
Gelbwert	1	34	6	2	2
Vergilbungszahl		33	5	1	1
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	1707	361	295	237	274

Folgende Trends sind bei den 2 untersuchten Pulverbeschichtungen zu erkennen:

Die PP-Schichten beeinflussen nicht das Gesamtverhalten bei langsamer und schlagartiger Verformung bzw. bei Biegung.

Ebenso verändern sie nicht die Lage der Glasübergangstemperatur. Damit bleibt das viskoelastische Verhalten der Pulverbeschichtung völlig unbeeinflusst, die Elastizität und Dehnbarkeit des Bulk-Materials (der Pulverbeschichtungen) bleiben erhalten.

Äußerst positiv ist, dass die Anlösbarkeit der Beschichtungsoberfläche durch praxisrelevante Lösemittelgemische um Größenordnung abnimmt.

Der prozentuale Anstieg der Martenshärte (Eindringhärte) ist abhängig von der PP-Schichtstruktur (graduelle oder rein silikatisch). PP-Schichten mit höherer Martenshärte führen zu einer deutlich erkennbaren Farbveränderung bzw. Farbtonverschiebung bei weiß, insbesondere zu einer Vergilbung der Beschichtung z. T. verbunden mit einem Glanzabfall bzw. Mattierungseffekt.

Die Barrierewirkung der Pulverbeschichtungen gegen Diffusion und Abdunstung niedermolekularer Verbindungen wurde nicht untersucht. Grund dafür ist, dass Pulverbeschichtungen infolge einer zeitabhängigen Wärmelagerung bei einer Temperatur von 80°C sehr geringe Masseabnahmen aufweisen.

#### 4.5.2 Funktionalisierung von pigmentierten Beschichtungen und Klarlackbeschichtungen auf Basis lösemittelhaltiger und lösemittelarmer Bindemittelsysteme

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Untersuchungen an 3 Beschichtungen zusammengefaßt.

Bei den Beschichtungen handelt es sich um:

- lösemittelhaltige 2K-Polyurethan-Beschichtungen, pigmentiert
- lösemittelhaltige 2K-Acrylat-Melamin-Beschichtung, pigmentfrei, Klarlack
- lösemittelarm, High Solid, pigmentiert

Tabelle 5: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer grauen 2K-PUR-Deckbeschichtung, Im, Änderung der Kennwerte.

	Ausgangswerte	graduelle PP-Schicht	silikatische PP-Schichten		
		1.Variante	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	233	273	194	199	196
Pendeldämpfungshärte [s]	176	155	184	189	183
Wasserkontaktwinkel [°]	107	30	22	30	21
Schlagtiefung	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Erichsentiefung	10	10	10	10	10
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	58	57	52	55	55
Glanzeinheiten 60°-Winkelgeometrie	80	11	83	76	86
Farbe					
L*	75	72	74	75	74
a*	-1	-2	-1	-1	-1
b*	9	19	12	10	11
c*	9	19	12	10	11
Farbdifferenz delta E		10	3	1	2
Gelbwert	19	39	26	21	23
Vergilbungszahl		20	7	2	4
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	2129	445	494	239	448

Tabelle 6: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer pigmentfreien 2K-Acrylat-Melamin-Klarlackbeschichtung, Im, Änderung der Kennwerte.

	Ausgangswerte	1.Variante	silikatische PP-Schichten		
		graduelle PP-Schicht	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	70	121	77	78	61
Pendeldämpfungshärte [s]	81	60	74	95	83
Wasserkontaktwinkel [°]	83	46	33	40	33
Schlagtiefung	>100	>100	>90	< 30	>100
Erichsentiefung	10	9	9	8	8
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	44	41	43	45	45
Glanzeinheiten 60°- Winkelgeometrie	155	7	140	145	138
Farbe					
L*	71	68	70	70	70
a*	0	-2	-1	0	0
b*	3	8	6	4	5
c*	3	8	6	4	5
Farbdifferenz delta E		6	3	2	2
Gelbwert	8	18	13	10	11
Vergilbungszahl		10	5	3	3
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	1081	431	194	211	152

Tabelle 7: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer pigmentierten, festkörperreichen High-Solid-Beschichtung, Im, Änderung der Kennwerte.

	Ausgangswerte	graduelle PP-Schicht		silikatische PP-Schichten	
		1.Variante	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	< 25	94	68	70	64
Pendeldämpfungshärte [s]	30	27	35	28	33
Wasserkontaktwinkel [°]	87	51	23	45	27
Schlagtiefung	5	25	15	10	25
Erichsentiefung	7	7	6	7	7
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	38	40	40	37	40
Glanzeinheiten 60°- Winkelgeometrie	5	1	7	10	13
Farbe					
L*	33	31	35	32	33
a*	0	1	-1	-1	0
b*	5	11	4	8	12
c*	5	11	8	9	13
Farbdifferenz delta E		6	3	3	8
Gelbwert	21	47	21	25	38
Vergilbungszahl		26	0	4	17
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	1352	639	543	265	497

Folgende Trends sind bei den 3 untersuchten Beschichtungen zu erkennen:

Die PP-Schichten beeinflussen das Gesamtverhalten bei langsamer und schlagartiger Verformung bzw. bei Biegung entweder positiv oder nicht.

Ebenso verändern sie nicht signifikant die Lage der Glasübergangstemperatur. Damit bleibt das viskoelastische Verhalten der Beschichtungen völlig unbeeinflusst, die Elastizität und Dehnbarkeit des Bulk-Materials (der Pulverbeschichtungen) bleiben erhalten oder wird sogar geringfügig verbessert.

Äußerst positiv ist, dass die Anlösbarkeit der Beschichtungsoberfläche durch praxisrelevante Lösemittelgemische um Größenordnungen abnimmt.

Der Anstieg der Martenshärte (Eindringhärte) ist abhängig von der PP-Schichtstruktur (graduelle oder rein silikatisch). PP-Schichten mit höherer Martenshärte führen zu einer deutlich erkennbaren Farbveränderung bzw. Farbtonverschiebung (Farbdifferenz delta E), ebenso ist Vergilbung der Beschichtung z. T. verbunden mit einem Glanzabfall bzw. Mattierungseffekt unterschiedlichen Ausmaßes zu erkennen.

Die Untersuchung der Barrierewirkung gegen Diffusion und Abdunstung niedermolekularer Verbindungen ergab folgende Ergebnisse.

Alle Varianten der Plasmapolymerschichten verringern den Masseverlust der Beschichtung infolge physikalischer Abdunstungsvorgänge maßgebend.

Die nachfolgenden Abbildungen stellen das Ergebnis für die lösemittelhaltige 2K-PUR-Beschichtung und die 2K-Acrylat-Melamin-Beschichtung grafisch dar.



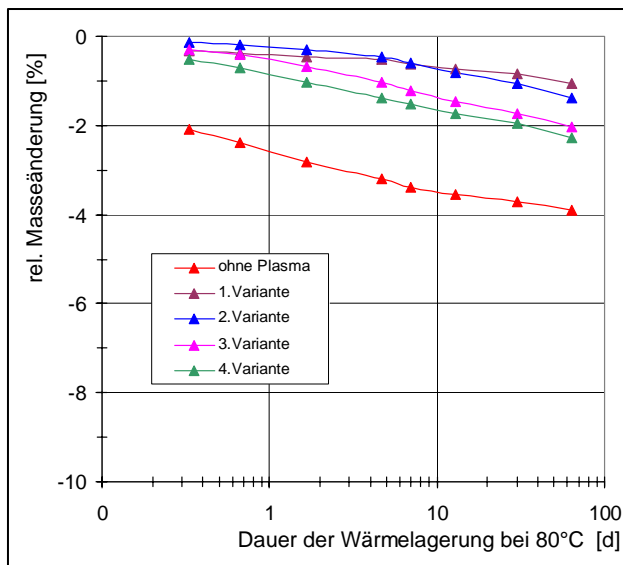


Abbildung 36: Relativer Masseverlust der lösemittelhaltigen pigmentierten 2K-PUR-Beschichtung verursacht durch Abgabe niedermolekularer Verbindungen.

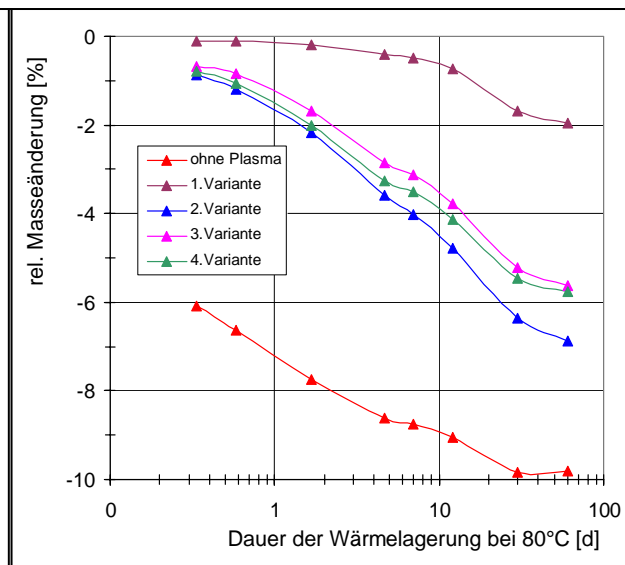


Abbildung 37: Relativer Masseverlust der lösemittelhaltigen pigmentfreien 2K-Acrylat-Beschichtung; verursacht durch Abgabe niedermolekularer Verbindungen.

Deutlich zu erkennen ist, daß die graduelle silikatische Plasmabeschichtung die höchste Barrierewirkung hat. Während die Beschichtungen ohne Plasmapolymerschichten nach 70 tagen Wärmelagerung bei 80°C im Umlufttrockenschrank einen Masseverlust von 4% (2K-PUR) bzw. 10% (2K-Acrylat-Melamin) aufwiesen, lagen diese für die Proben mit Plasmapolymerschicht (Variante 1) bei 1% (2K-PUR) bzw. 2% (2K-Acrylat-Melamin). Aufgrund der umfangreichen Erfahrungen und Forschungsergebnisse zur Alterung und Versprödung von Beschichtungen am iLF kann geschlußfolgert werden, daß die Versprödung dieser untersuchten Beschichtungen infolge der Funktionalisierung mit einer Plasmapolymerschicht langsamer voranschreitet. Die Schutzfunktion der Beschichtungen bleibt länger erhalten, das Versagen der Beschichtung infolge von Rissbildung tritt zu einem späteren Zeitpunkt auf.

#### 4.5.3 Funktionalisierung von UV-gehärteten Beschichtungen (pigmentfrei und pigmentiert)

In die Untersuchungen wurden folgende Beschichtungen einbezogen:

Bei den Beschichtungen handelt es sich um:

- UV-Urethanacrylat, pigmentfrei, Klarlack
- UV-Urethanacrylat, pigmentiert

Die Untersuchungen zur Funktionalisierung von UV-gehärteten Beschichtungen lassen folgende Trends erkennen.

Die Oberflächenhärte erhöht sich infolge des Plasmapolymerisationsprozesses. Allerdings fallen die prozentualen Änderungen deutlich geringer aus als in den Untersuchungen im Punkt 4.3.

Die Wasserbenetzbarkeit kann deutlich verbessert werden, eine vollständige Selbstreinigung wird mit Wasserkontaktwinkeln von 20° aber noch nicht erzielt.

Die viskoelastischen Eigenschaften verändern sich infolge der Plasmapolymerisation nicht oder positiv.

Die graduelle PP-Schicht verursacht wiederum die höchsten Farbänderungen.

Positiv ist, dass die Anlösbarkeit der Beschichtungsoberfläche durch praxisrelevante Lösemittelgemische wie bei den zuvor untersuchten Beschichtungen auch um Größenordnungen abnimmt.

Die Barrierewirkung der PP-Schichten gegenüber niedermolekularen abdunstenden Beschichtungsbestandteilen ist so gut, daß die Masseabnahmen der Proben mit PP-Schicht nach 70 Tagen Wärmelagerung bei 80°C im Umlufttrockenschrank generell weniger als 2% betragen.

Besonders bewährt hat sich die Beschichtung mit der getaperten silikatischen PP-Schicht. Hier konnten die Masseabnahmen von 7% für die Klarlackbeschichtung ohne PP-Schicht auf 0,6% sowie von 4,5% für die pigmentierte Beschichtung ohne PP-Schicht auf 0% reduziert werden.

Aufgrund der geringen Änderungen bezüglich des Tg-Wertes kann nicht eindeutig festgestellt werden, inwieweit Nachhärtungsvorgänge für die Kennwertänderungen verantwortlich sind.

Die nachfolgenden Tabellen und Abbildungen fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 8: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer UV-gehärteten pigmentfreien UV-Klarlackbeschichtung, Änderung der Kennwerte.

	Ausgangswerte	graduelle PP-Schicht	silikatische PP-Schichten		
		1.Variante	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	51	83	64	63	50
Pendeldämpfungshärte [s]	31	33	46	51	34
Wasserkontaktwinkel [°]	75	48	26	34	21
Schlagtiefung	> 100	>100	>100	>100	>100
Erichsentiefung	9	8	8	8	8
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	20	20	20	25	25
Glanzeinheiten 60°-Winkelgeometrie	168	7	126	132	160
Farbe					
L*	72	63	66	64	72
a*	0	0	0	0	-1
b*	4	9	8	6	6
c*	4	9	8	6	6
Farbdifferenz delta E		10	7	8	2
Gelbwert	8	23	20	16	12
Vergilbungszahl		14	11	7	4
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	1250	361	429	272	306

Tabelle 9: Graduelle silikatische und rein silikatische Plasmapolymerschichten auf einer UV-gehärteten schwarz pigmentierten Beschichtung, Änderung der Kennwerte

	Ausgangswerte	graduelle PP-Schicht	silikatische PP-Schichten		
		1.Variante	2.Variante	3.Variante	4.Variante
Martenshärte [N/mm <sup>2</sup> ]	157	224	204	235	198
Pendeldämpfungshärte [s]	129	120	131	138	131
Wasserkontaktwinkel [°]	74	87	54	41	44
Schlagtiefung	18	54	25	16	18
Erichsentiefung	8	7	7	7	7
180° - Biegung	0T	0T	0T	0T	0T
Tg-DSC [°C]	20	20	20	23	25
Glanzeinheiten 60°-Winkelgeometrie	77	19	85	76	84
Farbe					
L*	26	22	25	22	28
a*	0	-3	-4	0	-2
b*	0	-6	1	-7	-1
c*	0	10	8	10	5
Farbdifferenz delta E		7	4	8	3
Gelbwert	-2	-41	4	-43	10
Vergilbungszahl		-39	7	-41	12
Anlösbarkeit ERA [M-Wert]	1042	491	552	219	365

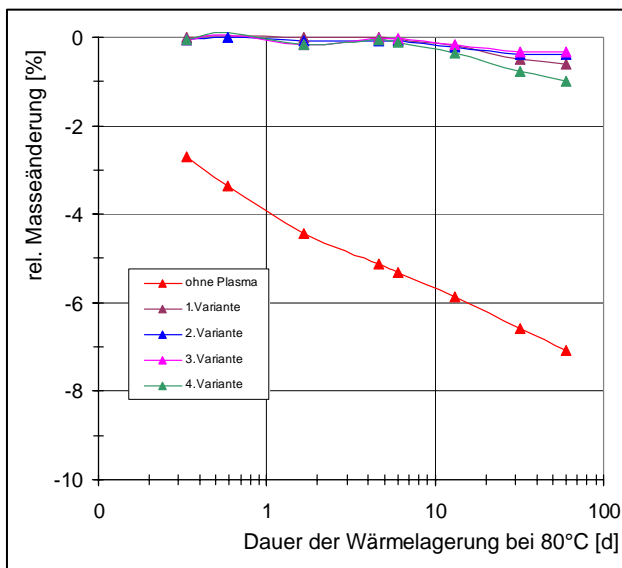


Abbildung 39: Masseverlust von UV-Klarlackbeschichtungen mit graduellen silikatischen und rein silikatischen Plasmapolymerschichten infolge einer Wärmelagerung bei einer Temperatur von 80°C

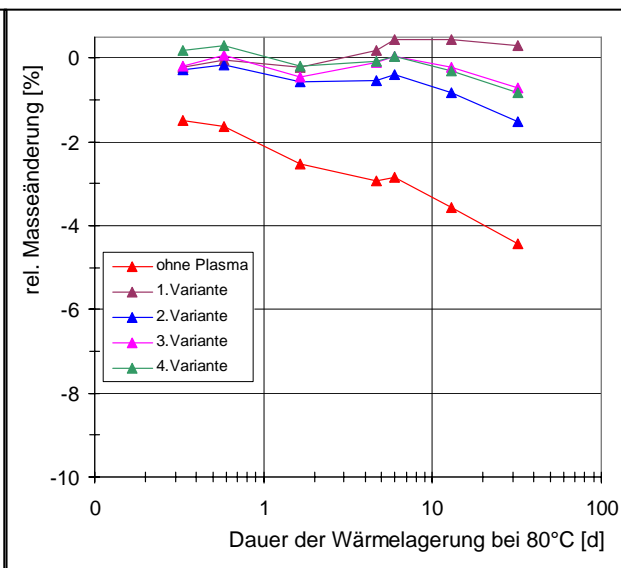


Abbildung 38: Masseverlust von schwarz pigmentierten UV-Beschichtungen mit graduellen silikatischen und rein silikatischen Plasmapolymerschichten infolge einer Wärmelagerung bei einer Temperatur von 80°C

## 5 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Funktionalisierung von konventionellen Beschichtungen durch nanoskalige Plasmapolymerschichten an

- einer Industrie-Polyester-Pulverbeschichtung
- einer Polyester-Epoxy-Pulverbeschichtung
- einer bei Raumtemperatur härtenden, lösemittelbasierenden 2K-PUR-Beschichtung
- einer bei Raumtemperatur härtenden lösemittelbasierenden Klarlack-Beschichtung auf Basis 2K-Acrylat-Melamin
- einer oxidativ härtenden, lösemittelarmen und festkörperreichen High-Solid-Beschichtung
- einer UV-gehärteten Klarlackbeschichtung auf Basis von Urethanacrylat
- einer UV-gehärteten Beschichtung auf Basis von Urethanacrylat

ergaben folgendes Bild.

Durch die Abscheidung von Plasmapolymerschichten auf konventionellen Beschichtungen können deren Oberflächeneigenschaften und Funktionalitäten signifikant verändert werden. Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

Die Oberflächenhärte (Martenshärte) kann durch graduelle und reine silikatische Plasmapolymerschichten deutlich verbessert werden. Die höchsten prozentualen Änderungen werden mit der graduellen silikatischen PP-Schicht erzielt, die geringsten mit einer reinen silikatischen PP-Schicht auf Basis von Polymerisation von Propargyloxy-trimethylsilan in Kombination mit Sauerstoff.

Allerdings muß in Kauf genommen werden, daß die Beschichtungen infolge der Funktionalisierung eine Farbänderung und einen Glanzabfall erfahren.

Die Farbänderung wird z. T. durch die Eigenfarbe der Plasmapolymerschicht verursacht und manifestiert sich zusätzlich in einer Vergilbung.

Die graduelle silikatische PP-Schicht weist aufgrund der eingesetzten Ausgangsmomere in den Punkten Farbe und Vergilbung die höchsten Änderungen auf. Diese sind bei den Beschichtungen mit reinen silikatischen PP-Schichten deutlich geringer und zum Teil für das menschliche Auge nicht zu erkennen.

Alle PP-Schichten verbessern die Wasserbenetzbarkeit der Beschichtungen deutlich. Die Wasserkontaktwinkel fallen auf Werte von 30° bis 20° oder sind wie im Fall der 2 Pulverbeschichtungen nicht mehr meßbar.

Hervorzuheben ist, daß die Abscheidung der Plasmapolymerschichten zwar die Oberflächeneigenschaften der Beschichtungen verändert aber nicht deren viskoelastisches Verhalten. Die plasmabeschichteten Proben haben eine gegenüber der Ausgangsbeschichtung unveränderte Glasübergangstemperatur. Sie zeichnen sich zusätzlich durch eine gleichbleibende oder verbesserte Dehnbarkeit und Flexibilität bei langsamer und schlagartiger Verformung aus.

Infolge der Funktionalisierung der Beschichtungen mit PP-Schichten kann die Abdunstung niedermolekularer Beschichtungsbestandteile deutlich reduziert werden. Damit üben die PP-Schichten die Funktion einer Diffusionsbarriere aus und verzögern die Alterung und Versprödung dieser Beschichtungen.

Die Ergebnisse machen aber auch deutlich, dass die optimale Zusammensetzung der PP-Schicht auf den Einsatzbereich der Beschichtung abgestimmt werden muß.

## **6 Veröfentlichungen**

Eine Veröfentlichung im Tagungsband zum „16. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium“, verbunden mit einem Vortrag ist bereits angekündigt.

Das Manuskript wird bis 31.08.2008 beim Veranstalter (Dresdner Transferstelle für Vakuumtechnik e. V. und Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.) eingereicht. Die Kopie des Tagungsablaufs ist dem Schlussbericht beigelegt.

Weiterhin vorgesehen sind eine Posteranfertigung in elektronischer Form und Druckform, die der EFDS übergeben werden sowie die Ergebnispublikation auf der Homepage des iLF (<http://www.lackinstitut.de>).

## **7 Schutzrechte**

Gewerbliche Schutzrechte wurden bisher nicht angemeldet bzw. erworben.

## **8 Danksagung**

Das Forschungsvorhaben 14753 BR der Forschungsvereinigung Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. wurde im Programm zur Förderung der 'Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)' vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert."

Unser Dank gilt den genannten Einrichtungen für die Förderung.

Unser Dank gilt auch

- Frau Jana Schulz, Ganzlin Beschichtungspulver GmbH
- Frau Monika Zschuppe und Frau Angela Kuhrt, FEW Chemicals GmbH
- Herrn Rudolf Knes und Herrn Mathias Beß, Pink GmbH Plasma Finish
- Herrn Michael Kraft, Lankwitzer Lackfabrik
- Herrn Joachim Keller, Roth und Rau AG
- Frau Susanne Krieg, Heubach GmbH

für die Mitarbeit im Betreuerkreis, die Bereitstellung von Verbrauchsmaterial sowie die Durchführung von Konsultationen, Musterbeschichtungen und Analytikdienstleistungen.