

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1: Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik

und Angewandte Materialforschung (IFAM), Bremen

Nr. 2: Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **350 ZBG**

***Neue Funktionsoberflächen für industrielle Anwendung durch Kombination von  
schaltbaren Polymerbürsten und kratzfesten Klarlacken***

(Bewilligungszeitraum: 01.05.2010 - 31.10.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DFO e.V.

*J. V. Kamm v. A. v. D.*  
Prof. Dr. B. Voit  
Wissenschaftliche Direktorin

*A. v. D.*  
A. v. Dungen  
Kaufmännischer Direktor

Vorstand

*A. Stake*  
B.Sc. Andreas Stake

*P. Uhlmann*  
Dr. Petra Uhlmann

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Dresden,  
Ort, Datum

22. FEB. 2013

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## **Danksagung**

Unser Dank gebührt den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses, die durch Ihre fachliche Kompetenz und Diskussionsbereitschaft zu einem erfolgreichen Abschluss des Vorhabens beigetragen haben. Besonders danken wir Frau Dr. Nawel Khelfallah von der Firma Chemetall GmbH und Dr. Marco Heuer von der Firma Evonik.

Weiterhin danken wir

- Dr. Mandy Kunder, Eileen Schierz und Carolin Böhm von Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)
- Dr. Thomas Lukasczyk, Dr. Volkmar Stenzel und Dr. Joerg Ihde von Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM)
- Dipl. Ing. Kuna Lukas Steffan (Döllken-Kunststoffverarbeitung)

Schließlich bedanken wir uns für die über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gewährte finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi). Der deutschen Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V. (DFO) danken wir für die professionelle organisatorische Begleitung während der gesamten Projektlaufzeit.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	4
<b>2</b>	<b>Forschungsthema</b> .....	7
<b>3</b>	<b>Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung</b> .....	7
3.1	Anlass für den Forschungsantrag .....	7
3.2	Ausgangssituation und Stand der Forschung .....	10
<b>4</b>	<b>Forschungsziel / Ergebnisse / Lösungsweg</b> .....	14
4.1	Forschungsziel .....	14
4.1.1	Angestrebte Forschungsergebnisse .....	14
4.1.2	Wissenschaftlich technische Ergebnisse .....	14
4.1.3	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse .....	16
4.2	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels .....	16
<b>5</b>	<b>Experimente und Ergebnisse</b> .....	23
5.1	Experimentelle Grundlagen .....	23
5.1.1	Verfahrenstechniken .....	23
5.1.2	Prüf- und Meßtechnik .....	28
5.2	Der Nanopartikel Ansatz .....	33
5.2.1	UV-härtender Klarlack und Charakterisierung .....	33
5.2.2	Plasmabehandlung und Probencharakterisierung .....	36
5.2.3	Schaltbare Oberflächeneigenschaften – hydrophob / hydrophil .....	46
5.2.3.1	Herstellung von Homopolymerbürsten .....	46
5.2.3.2	Herstellung binärer Polymerbürstensysteme .....	48
5.2.4	Schaltbare Oberflächeneigenschaften – hydrophil / oleophob .....	49
5.2.4.1	Anbindung f-Tensid für hydrophil/oleophobe Oberflächeneigenschaften .....	49
5.2.4.2	Herstellung und Anbindung von definierten Polymeren für hydrophil/oleophobe Oberflächeneigenschaften .....	50
5.2.5	Abrasionsbeständigkeitstest .....	54
5.3	Der Sol-Gel Ansatz .....	56
5.3.1	Das Sol-Gel System und Charakterisierung .....	57
5.3.2	Plasmaaktivierung und Probencharakterisierung .....	58
5.3.3	Schaltbare Oberflächeneigenschaften – hydrophob / hydrophil .....	62
5.3.3.1	Herstellung von Homopolymerbürsten .....	62
5.3.3.2	Herstellung binärer Polymerbürstensysteme .....	64

5.3.4	Abrasionsbeständigkeitstest.....	65
5.4	Der Slip-Additiv Ansatz .....	67
5.4.1	Slip-Additiv haltiger, UV-härtender Klarlack und Charakterisierung.....	67
5.4.2	Plasmabehandlung und Probencharakterisierung.....	69
5.4.3	Definierte Oberflächeneigenschaften – hydrophob / hydrophil.....	77
5.4.3.1	Herstellung von Homopolymerbürsten .....	77
5.4.4	Abrasionsbeständigkeitstest.....	80
<b>6</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>82</b>
6.1	Welche Lacksysteme sind für die Bepfropfung mit Polymerbürsten geeignet? .....	82
6.2	Welche Polymerbürstensysteme sind stabil auf der Lackoberfläche verankert? .....	83
<b>7</b>	<b>Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielsetzung des Antrags</b> .....	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>Wirtschaftliche Bedeutung des Themas für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)</b>	
	85	
8.1	Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse .....	85
8.2	Beitrag der Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der KMU .....	85
<b>9</b>	<b>Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse</b> .....	<b>85</b>
<b>10</b>	<b>Durchführende Forschungsstellen</b> .....	<b>87</b>

## 1 Zusammenfassung

Im Rahmen des AiF-Projektes „OPA“ wurden drei unterschiedliche Ansätze für Lacksysteme auf anwendungsrelevanten Substraten, wie z.B. technischen Oberflächen von unterschiedlichen Aluminiumlegierungen und Glas appliziert, plasmabehandelt und anschließend mit Polymerbürsten so modifiziert, dass definierte sowie variable Oberflächeneigenschaften erfolgreich hergestellt werden konnten. Dabei erfolgte am IFAM die Formulierung, Applikation und Plasmabehandlung der Lacksysteme. Am IPF wurden im Anschluss verschiedene Polymerbürstensysteme auf den entsprechenden Oberflächen hergestellt und charakterisiert. Folgende Lacksysteme wurden dabei untersucht: ein nanopartikelhaltiges UV-Lacksystem, ein Sol-Gel-System und ein Slip-Additiv-haltiges UV-Lacksystem. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst dargestellt werden.

*Nanopartikelhaltiges UV-Lacksystem:* Bei diesem Ansatz wurden SiO<sub>2</sub>-nanopartikelhaltige, transparente, UV-härtende Klarlacke formuliert und anschließend auf verschiedene Substrate, wie Siliziumwafer, Aluminium 2024, Aluminium 6060 und Glas appliziert. Die SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel hatten zwei Funktionen, zum einen sorgten sie für eine erhöhte Kratzfestigkeit der Beschichtung und zum anderen dienten die SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel als Ankerpunkte für die spätere Bepfropfung mit endgruppen-funktionalisierten Polymeren zur Erzeugung von Polymerbürstenschichten.

Der UV-Lack wurde auf vorbehandelten (korundbestrahlten) Substraten appliziert und mittels Härteprüfung eine hervorragende Haftfestigkeit sowie durch einen Chemikaliertest eine gute Lösungsmittelbeständigkeit ermittelt. Durch die sich anschließende Plasmabehandlung am IFAM sollten die Nanopartikel durch den Abtrag der oberen Lackmatrix partiell freigelegt sowie die Lackoberfläche aktiviert werden. Sowohl XPS-Messungen als auch mikroskopische Untersuchungen zeigten eindeutig die plasmainduzierte Freilegung der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel aus der Lackmatrix. Eine AD-Plasmabehandlung mit reinem Sauerstoff als Prozessgas erwies sich dabei als sehr effektiv. Die geätzten und gleichzeitig funktionalisierten Oberflächen wiesen nach der Plasmabehandlung ein stark hydrophiles Benetzungsverhalten auf, was auf den Einbau von funktionellen Gruppen an der verbleibenden Lackoberfläche schließen lässt. Dieser Aktivierungseffekt zeigte auch eine deutliche Langzeit- und damit Transportstabilität, wodurch die entsprechend behandelten Proben für den Versand an das IPF zur Bepfropfung mit endgruppenfunktionalisierten Polymeren und Tensiden sehr gut geeignet waren. Durch die kommerziell erhältlichen Polymere Polystyrol (PS) und Poly-2-vinylpyridin (P2VP) konnten sowohl durch Homopolymerbürstenschichten definierte Oberflächeneigenschaften (hydrophil, hydrophob) eingestellt als auch eine reversible Schaltbarkeit zwischen zwei Benetzungszuständen (hydrophil und hydrophob) bei binären Polymerbürstenschichten nachgewiesen werden. Durch die Immobilisierung von verschiedenen f-PEG-Verbindungen auf

der Lackoberfläche konnte ein adaptives Verhalten der Oberflächeneigenschaften (zwischen hydrophil und oleophob) erzielt werden, dabei war es möglich Öltröpfen mit Wasser zu unterschichten und von der Oberfläche zu spülen. Mittels RAFT-Polymerisation konnten die beiden Homopolymere Poly(methoxyoligoethylenglykol)acrylat (P-OEG) und Poly(perfluorodecyl)acrylat (P-FDA) erfolgreich hergestellt und auf Lackoberflächen appliziert werden, mit dem Ziel binäre Polymerbürstenschichten mit einer Schaltbarkeit zwischen hydrophil und oleophob zu erreichen. Durch Homopolymer-bürstenschichten wurden hydrophile als auch stark hydrophobe und oleophobe Oberflächeneigenschaften gezielt hergestellt. Optimierungsbedarf besteht weiterhin beim binären Polymerbürstensystem P-FDA/P-OEG, bisher konnte kein Schalteffekt festgestellt werden. Anschließend wurden am IFAM Abrasionstests von PS- und P2VP-Bürstenschichten auf nanopartikel-haltigen UV-Lackoberflächen durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigten, dass die modifizierten Oberflächen eine hohe mechanische Beständigkeit aufwiesen.

*Sol-Gel-System:* Bei diesem Ansatz wurde ein kommerziell erhältliches Sol-Gel-System, eine transparente 1K-Einbrennbeschichtung, die eine hohe mechanische Beständigkeit aufwies, ausgewählt. Die auf Polysiloxan-basierende Sol-Gel Beschichtung wurde auf verschiedenen Substratoberflächen, wie Siliziumwafern, Aluminium 2024 und Aluminium 6060 appliziert. Eine Gitterschnittprüfung zeigte die gute mechanische Stabilität sowie ein Chemikaliertest die gute Lösungsmittelbeständigkeit des Systems auf Substraten. Die Proben wurden anschließend einer Plasmabehandlung unterzogen. Die Behandlung mit reinem Sauerstoff als Prozessgas erwies sich dabei als sehr effektiv. Zusammen mit einer plasmainduzierten Reduktion des organischen Anteils führte dies zur Ausbildung einer glasartigen Schichtstruktur an der Oberfläche. XPS-Untersuchungen bestätigten den Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen im oberflächennahen Bereich und Kontaktwinkelmessungen ein hydrophiles Benetzungsverhalten. Aufgrund einer Rehydrophobierung der Oberfläche nahm dieser Aktivierungseffekt mit zunehmender Lagerungszeit jedoch schnell ab. Um den daraus entstehenden, negativen Effekt bei der Bepflanzung mit Polymerbürsten zu minimieren, wurde die Plasmabehandlung der entsprechenden Proben daher möglichst kurzfristig vor dem Versand an das IPF durchgeführt. Das Sol-Gel-System eignete sich hervorragend für eine nachträgliche Oberflächenmodifikation. Es konnten sowohl definierte Oberflächeneigenschaften (hydrophil und hydrophob) durch die kovalente Anbindung von PS und P2VP sowie eine reversible Schaltbarkeit des binären Polymerbürstensystems PS/P2VP gezeigt werden. Abschließende Abrasionstests wurden von PS- und P2VP-Bürstenschichten am IFAM durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigten, dass die modifizierten Oberflächen eine hohe mechanische Beständigkeit aufwiesen.

*Slip-Additiv-haltiges UV-Lacksystem:* Dieser Ansatz basierte auf der Einarbeitung von verschiedenen Slip-Additiven in eine UV-Lackmatrix. Folgende Slip-Additive, die die Firma Evonik zur Verfügung stellte, wurden in verschiedenen Konzentrationen eingearbeitet: TEGORad 2500 (Siliconacrylat-basiert) und TEGOFlow 370 (Polyacrylat-basiert). Nach anschließender Plasmabehandlung zeigten XPS-Untersuchungen den Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen im oberflächennahen Bereich der beiden Lacksysteme. Gleichzeitig fand auch eine Reduktion des organischen Anteils der behandelten Bereiche statt, was beim Siliconacrylat-haltigen Lack zur Ausbildung einer glasartigen Schichtstruktur an der Oberfläche führte. Für die Plasmabehandlung der beiden Lacksysteme erwies sich die Verwendung von reinem Sauerstoff als Prozessgas als effektiv. Die Siliconacrylat-haltigen Proben wiesen nach der Plasmafunktionalisierung ein stark hydrophiles Benetzungsverhalten auf, die Polyacrylat-haltigen Proben dagegen einen deutlich höheren Kontaktwinkel. Diese Beobachtung wurde entweder einer vergleichsweise schwachen Funktionalisierung mit sauerstoffhaltigen, reaktiven Gruppen oder einer im Rahmen von sehr kurzen Zeiträumen auftretenden Rehydrophobierung der Oberfläche bei den Lacksystemen mit TEGOFlow 370 zugeschrieben. Bei beiden Slip-Additiv-haltigen Lacksystemen nahm der Aktivierungseffekt der Oberfläche mit der Lagerungszeit sehr schnell ab. Dieser Rehydrophobierungseffekt wurde auf die Migration der unbehandelten Slip-Additive durch die plasmachemisch oberflächennah modifizierte Schicht zurückgeführt. Bei dem Siliconacrylat-haltigen Lack ist diese Rehydrophobierung ausgeprägter als bei dem Polyacrylat-haltigen Lack. Zusätzlich deuten Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen der Slip-Additive darauf hin, dass bei dem Lacksystem mit TEGOFlow 370 die Geschwindigkeit der Rehydrophobierung in gewissem Maße durch den Gehalt der Additive angepasst werden kann. Aufgrund der bei den vorliegenden, Slip-Additiv-haltigen Lacksystemen auftretenden Rehydrophobierung der Oberfläche waren die zugehörigen Proben nur bedingt für einen längeren Transport geeignet. Trotzdem wurden entsprechend hergestellte und plasmabehandelte Proben für erste Tests an das IPF gesandt. Dort konnten erfolgreich PS und P2VP kovalent angebunden und damit definierte aber nicht nachhaltige Oberflächeneigenschaften (hydrophil und hydrophob) durch Homopolymerbürstenschichten hergestellt werden. Abschließende Abrasionstests am IFAM zeigten, dass die TEGOFlow 370 bepfropften Proben im Vergleich zu den TEGORad 2500 Proben, eine erhöhte mechanische Beständigkeit aufwiesen.

**Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.**