

F06 B 2780

02 11 2005

TIB/UB Hannover

**Abschlussbericht**

ZE:

Innovent e. V. Technologieentwicklung, Jena  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Freie Universität Berlin

Förderkennzeichen:

16IN0111  
16IN0112  
16IN0113

Vorhabensbezeichnung:

Verbundprojekt: „Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen“,  
kurz: „InterPol“

Laufzeit des Vorhabens:

01.11.2002-31.10.2005

[ca. 2005]

Verb. . Nr.

0102 2994

TECHNISCHE  
INFORMATIONSBIBLIOTHEK  
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
HANNOVER



## Abschlussbericht

### Inhaltsverzeichnis:

<b>1. Darstellung des Vorhabens</b>	<b>Seite 3</b>
1.I. Aufgabenstellung	Seite 3
1.II. Vorhabensvoraussetzungen	Seite 3
1.III. Planung und Ablauf des Vorhabens	Seite 3
1.IV. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Vorhabensbeginn	Seite 3
1.V. Für das Vorhaben genutzte Verfahren und Schutzrechte	Seite 4
1.VI. Für das Vorhaben genutzte Fachliteratur und Dienste	Seite 4
1.VII. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	Seite 4
<b>2. Darstellung der Ergebnisse und deren Verwertung</b>	<b>Seite 5</b>
2.I. Bericht über wissenschaftlich-technische Ergebnisse	Seite 5
2.I.1 Geräteentwicklung und -bau	Seite 5
2.I.1.a Barriereentladungsanlage für Kunststoffe	Seite 5
2.I.1.b Beflammungsanlage für Kunststoffe	Seite 6
2.I.1.c UV-Aktivierungsanlage für Kunststoffe	Seite 7
2.I.2 Entwicklung von Kombinationsverfahren mit der zugehörigen Analytik	Seite 8
2.I.2.a zur Aktivierung von HD-PE, LD-PE und PP	Seite 8
2.I.2.b zur Aktivierung von Pulverlacken	Seite 17
2.I.3 Übertragung auf Spezialsysteme	Seite 20
2.I.3.a Haftverbund zwischen Korden und Spezialelastomeren	Seite 20
2.I.3.b Kunststoffbeschichtung in der Dentaltechnik	Seite 26
2.I.4 Analytische Untersuchung der molekularen Vorgänge	Seite 33
2.I.4.a Allgemeine Zielstellung	Seite 33
2.I.4.b Mechanismus der direkten Fluorierung von Polyamiden	Seite 33
2.I.4.c Beflammung von Polyethylen	Seite 36
2.I.5 Prepolymer- und Primersysteme	Seite 38
2.I.5.a Telechelsynthese und Charakterisierung	Seite 38
2.I.5.b UV-Aktivierung	Seite 39
2.I.6 Ergebnistransfer in die Unternehmen	Seite 43
2.I.6.a Transfer der Ergebnisse der Geräteentwicklung	Seite 43
2.I.6.b Transfer der Ergebnisse zu den Spezialsystemen	Seite 43
2.I.7 Zusammenfassung	Seite 43
2.II. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	Seite 45
2.III. Fortschritt auf dem Forschungsgebiet bei anderen Stellen	Seite 45
2.IV. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse	Seite 45

## **1. Darstellung des Vorhabens**

### **1.I. Aufgabenstellung**

Ziel dieses Verbundprojektes war die Schaffung von polymerspezifischen Nano-Strukturgradienten und Interdiffusionsschichten auf Kunststoffoberflächen durch die gezielte Kombination von chemischen und physikalischen Vorbehandlungsmethoden zur Vorbereitung auf nachfolgende Beschichtungen.

Dazu sollten bekannte und etablierte Verfahren in einer optimal aufeinander abgestimmten Weise zu einem innovativen Verfahrensverbund kombiniert werden, mit dem zum einen bestehende und zukünftige Beschichtungs- oder Verklebungsprobleme gelöst werden können und der zum anderen leicht in die bestehenden industriellen Produktionsprozesse integriert werden kann.

### **1.II. Vorhabensvoraussetzungen**

Die Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde, waren, dass im Rahmen des Projektes eine Vielzahl unterschiedlicher Anwenderprobleme aus den Bereichen Verklebung und Lackierung von Polymeroberflächen, Aufbau von haftfesten Polymerverbunden z. B. aus dem Bereich des metallfreien Zahnersatzes oder dem Bereich von textilverstärkten Elastomerprodukten in Zusammenarbeit der unterschiedlichen Forschungseinrichtungen mit den Anwendern gelöst werden sollte. Zusätzlich sollte eine Weiterentwicklung der physikalischen Vorbehandlungsmethoden sowohl gerätetechnisch als auch anwendungsbezogen in direkter Zusammenarbeit mit den Herstellern dieser Gerätetechnik erfolgen.

### **1.III. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Um das in diesem Projekt gestellte Ziel zu erreichen, wurden zuerst für einige wichtige Kunststoffsysteme die einzelnen am Markt vertretenen Vorbehandlungsmöglichkeiten in Rahmen eines Ringversuches getestet, ihre Wirksamkeit verglichen und die zugrundeliegenden Wirkmechanismen im Detail untersucht und systematisiert. Auf dieser Grundlage wurden Kombinationsmethoden entwickelt und getestet, um eine Auswahl einiger besonders wirksamer Kombinationsverfahren treffen zu können. Diese wurden für einige wichtige Kunststoffsysteme optimiert und auf weitere spezielle Anwendungsfälle übertragen.

Ein sehr wichtiger Schritt im Projektablauf war die technologische Umsetzung der Forschungsergebnisse.

### **1. IV. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Vorhabensbeginn**

Der wissenschaftliche und technische Stand im Bereich der Kunststoffvorbehandlung war zu Vorhabensbeginn gekennzeichnet von dem Vorliegen einer Vielzahl von unterschiedlichen physikalischen und chemischen Vorbehandlungsmethoden für Kunststoffe wie z. B. Plasmaverfahren, Beflammung, Silikatisierung sowie Gasphasenfluorierung, Primersysteme oder Säureaktivierung. All diese Verfahren wurden dabei überwiegend isoliert von den anderen verwendet und erfüllten alleine nicht mehr die komplexen Anforderungen der Industrie.

Neue Wege durch innovative Verfahren zu gehen, war äußerst selten.

### **1. V. Für das Vorhaben genutzte Verfahren und Schutzrechte**

Das Vorhaben wurde auf der Grundlage der Nutzung der Verfahren und der Technologien der beteiligten Forschungseinrichtungen und Unternehmen durchgeführt. Genutzte Verfahren waren dabei z. B. die unterschiedlichen Beflammungs-, Barriereentladungsvorbehandlungen sowie die Gasphasenfluorierung. Ebenso genutzt wurden Technologien wie der beim Projektpartner übliche Dentalaufbau oder die für die Herstellung von textilverstärkten Elastomerverbunden notwendigen Vorbehandlungsmethoden. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeit in diesem Projekt erfolgte dabei auf der Grundlage des Wissens nach dem Stand der Technik sowie auf dem durch Schutzrechte gesicherten Spezial-Know-How der beteiligten Partner.

### **1. VI. Für das Vorhaben genutzte Fachliteratur und Dienste**

Für das Vorhaben wurde hauptsächlich wissenschaftliche Fachliteratur sowie nationale und internationale Patentreliteratur genutzt. Diese Literatur wurde über Recherchen in Universitäts- und Fachhochschulbibliotheken sowie über Recherchen in Patentdatenbanken wie esp@cenet oder DEPATISnet beschafft.

### **1. VII. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Im Rahmen der Projektarbeit wurde mit anderen Stellen wie der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin zusammengearbeitet.

## 2. Darstellung der Ergebnisse und deren Verwertung

### 2.1. Bericht über wissenschaftlich-technische Ergebnisse

In diesem Bericht über die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse werden zum Abschluss des Projektes die wichtigsten Ergebnisse des gesamten Projektzeitraumes zusammengefasst dargestellt. Detailergebnisse, die bereits in den Zwischenberichten der Jahre 2002-2004 aufgeführt sind, werden nur noch zum Teil in Abhängigkeit von ihrer Relevanz verwendet.

#### 2.1.1. Geräteentwicklung und -bau

Ein wichtiger Teil des Projektes lag in der Entwicklung und Anpassung der Beflammungs-, Barriereentladungs- und UV-Aktivierungsmethoden und -geräte speziell für die Oberflächenbehandlung von Polymeroberflächen. Diese Weiterentwicklungen wurden von INNOVENT in enger Zusammenarbeit mit den Firmen ARCOGAS GmbH, ARCOTEC GmbH, SURA Instruments GmbH und UMEX GmbH durchgeführt.

##### 2.1.1.a Barriereentladungsanlage für Kunststoffe

Es wurde zusammen mit der Firma ARCOTEC GmbH eine Anlage zur Barriereentladung aufgebaut, die speziell für die Anwendung an Kunststofffolien geeignet ist. Anhand von unterschiedlichen Folienmaterialien ist es somit möglich, das Verhalten dieser Materialien nach der Barriereentladung gezielt zu untersuchen.

Es handelt sich bei dem System um eine Bandanlage, bei der ein Kupferband als Transportmittel und gleichzeitig als Gegenelektrode dient. Auf dieses werden die Folien aufgebracht und an der (in der Abb. 1 dunkel schraffierten) Barriereelektrode vorbeigeführt und aktiviert. Die Barriere wurde in einem Umlenkpunkt angebracht, damit an diesem Punkt eine gute Spannung der Folien gewährleistet ist und somit eine homogene Behandlung.

Die Anlage hat eine Gesamtlänge von 150 cm und eine Bandbreite von 56 cm.

Da beim Betreiben einer Barriereanlage durch die einströmende Umgebungsluft Ozon erzeugt wird und weil verschiedene andere Prozessgase und Abgase von Precursoren als Option denkbar sind, wurde eine Einhausung aus Profilträgern und Glasscheiben realisiert. Diese wurde entsprechend mit einer Absaugung gekoppelt, um die entstehenden Gase abzusaugen. Die Anlage ist von mehreren Seiten über Fenster erreichbar (siehe Abb. 1).

Die Ansteuerung der Barriereanlage erfolgt bei 20-40 kHz und 25 kV, die Nennleistung beträgt ca. 1 kW.



Abb. 1: Skizze der Barriereanlage

Mit Hilfe dieser Anlage wurden unterschiedliche Kunststoffmaterialien aktiviert und anschließend werkstoffanalytisch untersucht.

### 2.1.1.b Beflammungsanlage für Kunststoffe

Um bestehende Verfahren zur physikalischen Vorbehandlung von Kunststoffen zu erschließen, wurde eine Beflammungsanlage in Zusammenarbeit mit den Firmen ARCOGAS GmbH und SURA Instruments GmbH konzipiert.

Die Beflammungsanlage, deren Konstruktion das vorrangige Projektziel darstellt, sollte aus folgenden Komponenten bestehen:

- Brenner mit Steuerung
- Probenbewegungseinheit
- Gehäuse mit Absaugung

Untergebracht wurde das gesamte System in einem Gehäuse aus Aluminiumprofil. Es ist bis auf die Frontseite mit Aluminiumblechen verkleidet. Auf Arbeitshöhe ist ein Querrahmen eingebaut, welcher die Probenbewegungseinheit trägt

Für die Bewegung der Proben wird eine Linearachse der Fa. Jenaer Antriebstechnik verwendet. Sie erlaubt eine zyklische Probenbewegung im Bereich von 15 – 1500 mm/s mit frei programmierbarer Zyklenzahl sowie das Einfügen von Wartezeiten zwischen den Zyklen. Weiterhin trägt der Querrahmen zwei Brenneraufnahmen: eine für die Befestigung des Brenners „face down“ d. h. die Probe wird von oben beschichtet. Ein zweiter, ähnlich konstruierter Rahmen erlaubt es, bei Bedarf den Brenner „face up“, also unterhalb des Probenträgers zu montieren, um die Probe von unten zu beflammen. Als dritte Möglichkeit ist eine Vorrichtung vorhanden, den Brenner anstelle der Probenaufnahme auf dem Schlitten der Linearachse zu befestigen und somit die stillstehende Probe mit dem bewegten Brenner zu behandeln. Diese Option ist insofern bedeutungsvoll, als dass hiermit robotergeführte Behandlungsprozesse simuliert werden können.

Abb. 2 vermittelt einen Eindruck von dem fertigen System:

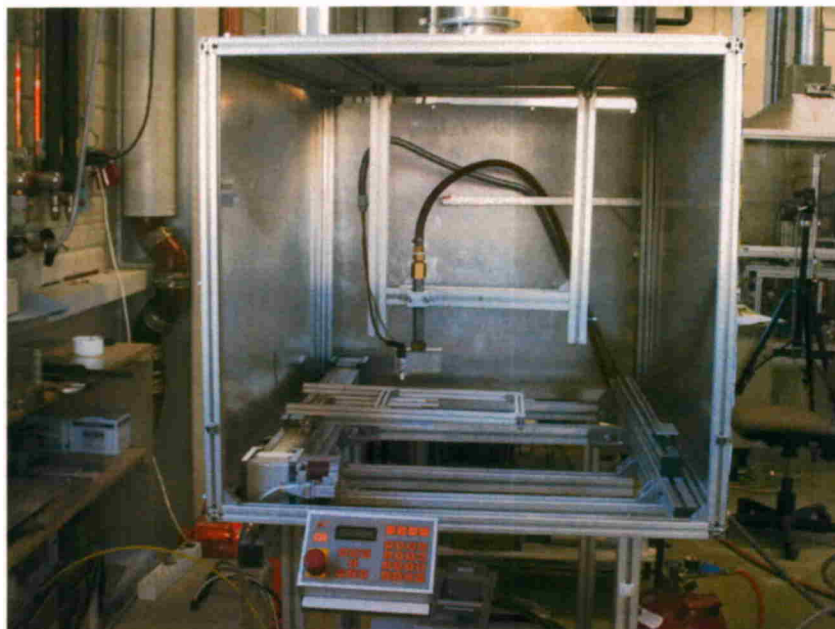


Abb. 2: Beflammungsanlage

Die Maximalgröße der zu beschichtenden Proben wird durch die Abmaße des Gehäuses und den maximalen Verfahrensweg der Linearachse bestimmt. Es können Proben mit einer Größe von A3 (29,7 cm \* 42 cm) beschichtet werden.

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Die Linearachse befindet sich auf der linken Seite der Anlage. Diese Anordnung ist mechanisch ungünstig. Die Probenaufgabe wirkt wie ein Hebel, welcher den Antriebsschlitten verkippt. Für schwere Proben bzw. bei der Montage des Brenners am Antriebsschlitten müssen diese Kräfte daher durch ein an der rechten Anlagenseite angebrachtes Gegenlager aufgenommen werden. Weiterhin treten durch die seitliche Anordnung beim Beschleunigen und Abbremsen der Achse Torsionskräfte in waagerechter Richtung auf. Diese Kräfte werden bei Verfahrensgeschwindigkeiten  $> 1000$  mm/s so hoch, dass sie von Motor und Steuerelektronik nicht mehr kompensiert werden können. Aus diesem Grund ist es notwendig für Proben, welche mit hohen Geschwindigkeiten beschichtet werden müssen, extrem leichte Haltevorrichtungen zu konstruieren.

Diese mechanisch etwas ungünstige Anordnung musste gewählt werden, um ein freies Brennen der Flamme in jeder Brennerlage zu gewährleisten. Aus technischen Gründen benötigt der Brenner einige Sekunden vom Zünden bis zur Stabilisierung der Flamme, so dass ein Abschalten derselben zwischen den Versuchszyklen nicht in Frage kommt. Daher muss die Achse soweit von der Flamme entfernt eingebaut werden, dass selbst bei Dauerbetrieb des Brenners die zulässige Umgebungstemperatur der Achse nicht überschritten wird.

### 2.1.1.c UV-Aktivierungsanlage für Kunststoffe

In Zusammenarbeit mit der Firma UMEX GmbH wurde eine für die UV-Aktivierung von Kunststoffen geeignete Vorrichtung auf der Grundlage von UVC-Strahlung aufgebaut, siehe Abb.3. Diese wurde im Projektzeitraum für die Aktivierung von Kunststoffen verwendet.

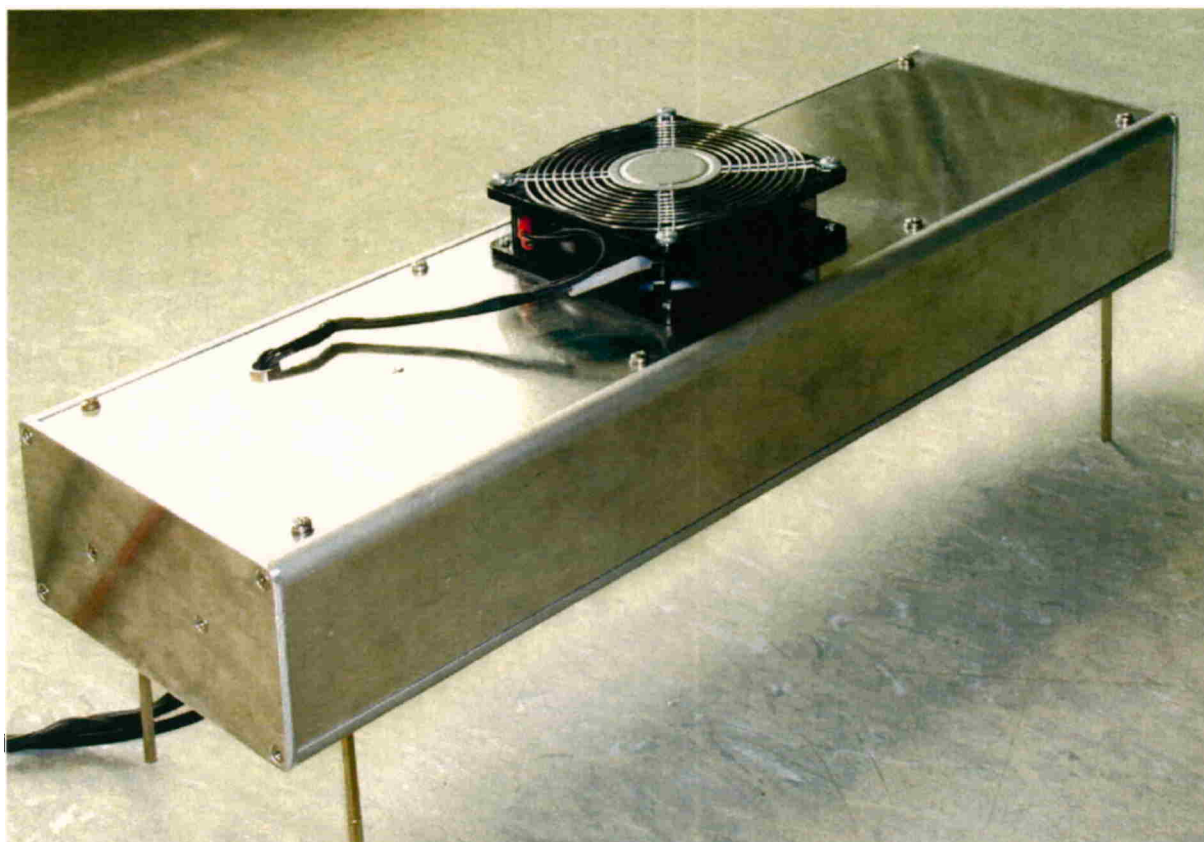


Abb. 3: UV-Aktivierung mit UVC-Strahlung

## **2.1.2. Entwicklung von Kombinationsverfahren mit der zugehörigen Analytik**

Die Entwicklung neuartiger Verfahren, die in der Kombination physikalischer und chemischer Methoden der Grenz- und Oberflächenbehandlung von Kunststoffen bestehen, erforderte die Abklärung der technologischen Anforderungen der Verfahrensanwender, die Untersuchung der Interdiffusionsprozesse, eine gezielte Auswahl von erfolgversprechenden Kombinationsmöglichkeiten und deren Testung sowie die Herausstellung der Unterschiede und Verbesserungen gegenüber den Einzelverfahren.

Dazu wurden Versuche mit kombinierten Methoden an den zukunftsorientierten Kunststoffen PE, PP sowie an Pulverlacken durchgeführt.

### **2.1.2.a: Erprobung der Beflammung, Barriereentladung und UV-Aktivierung in Kombination mit chemischen Verfahren und Erprobung der Fluorierung zur Aktivierung von HD-PE, LD-PE und PP**

Im Rahmen des Verbundprojektes „Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen“ sollten auf Kunststoffoberflächen durch die gezielte Kombination von chemischen und physikalischen Vorbehandlungsmethoden polymerspezifische Nanostrukturen und Interdiffusionsschichten geschaffen werden, um die Haftung nachfolgender Beschichtungen zu verbessern. Dazu wurden bekannte und etablierte Vorbehandlungsverfahren, wie Plasmaverfahren, Beflammung, Gasphasenfluorierung, UV-Aktivierung und chemische Methoden, entweder einzeln oder in einer optimal abgestimmten Weise kombiniert, angewendet, um bestehende oder zukünftige Beschichtungs- oder Verklebungsprobleme zu lösen. Um eine vergleichende Datengrundlage zu schaffen, wurden diese Kombinationsverfahren zunächst für Polyethylen und Polypropylen getestet.

*Ringversuch zur vergleichenden Untersuchung der Verbesserung der Haftung und Langzeitstabilität von PU-Lacksystemen auf unterschiedlich vorbehandelten HD-PE-, LD-PE- und PP-Proben*

Die ersten Arbeiten zur vergleichenden Untersuchung der unterschiedlichen Vorbehandlungs- und Kombinationsmethoden zur Haftungsverbesserung auf PE- und PP-Proben, hatten gezeigt, dass es relativ schwierig war, die unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse für die jeweiligen Methoden objektiv zu vergleichen und zu bewerten. Daher wurde im Rahmen des Projektes ein Ringversuch zur vergleichenden Untersuchung der durch unterschiedliche Vorbehandlungen hervorgerufenen Haftungsverbesserung sowie zu ihrer Langzeitstabilität durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden für alle Versuche speziell für den Ringversuch hergestellte Proben verwendet, die Lagerung der Proben für 1 Woche und 1 Monat erfolgte jeweils unter den gleichen Bedingungen, die Proben wurden mit dem gleichen Lack, einem wasserbasierenden PU-Lack Alexit der Firma Mankiewicz beschichtet und anschließend alle durch 96 Stunden Wasserlagerung bei 80 °C belastet. Anschließend wurde die Haftfestigkeit der PU-Beschichtung auf den HD-PE-, LD-PE- und PP-Proben bestimmt. Die Versuche wurden mit jeweils 5 Proben durchgeführt.

Im Rahmen des Ringversuches wurden folgende Oberflächenvorbehandlungsverfahren eingesetzt:





## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

- Fluorierung
- undotierte Beflammung
- dotierte Beflammung mit niedriger Silankonzentration
- dotierte Beflammung mit hoher Silankonzentration
- undotierte Beflammung plus Silanprimer 1
- dotierte Beflammung mit niedriger Silankonzentration plus Silanprimer 1
- dotierte Beflammung mit hoher Silankonzentration plus Silanprimer 1
- undotierte Beflammung plus Silanprimer 2
- dotierte Beflammung mit niedriger Silankonzentration plus Silanprimer 2
- dotierte Beflammung mit hoher Silankonzentration plus Silanprimer 2
- Barriereentladung
- Barriereentladung und Epoxidaminprimer
- Barriereentladung und Silanprimer 3
- Barriereentladung und Beflammung
- UV-Aktivierung
- UV-Aktivierung + Methacrylsäure
- UV-Aktivierung + Acrylat + Photoinitiator

Auf einem Teil der Proben zeigte sich nach der 96stündigen Belastung im Wasserbad bei 80 °C ein Versagen der Haftung in Form von deutlicher Blasenbildung. Für den Fall, das mehr als die Hälfte der Proben eine solche Blasenbildung zeigten, wurde von einem völligen Versagen der Haftung ausgegangen. Ein solch völliges Versagen der Haftung zeigte sich zum einen für unvorbehandelte und zum anderen für mit bestimmten Vorbehandlungen aktivierte Proben. Ein völliges Versagen zeigte sich für Vorbehandlung mit

- Barriereentladung
- Barriereentladung und Epoxidaminprimer
- UV-Aktivierung
- UV-Aktivierung + Methacrylsäure
- UV-Aktivierung + Acrylat + Photoinitiator

Die mit den anderen Vorbehandlungen

- Fluorierung (Fluor.)
- undotierte Beflammung (Befl.)
- dotierte Beflammung mit niedriger Silankonzentration (Befl.\_S1)
- dotierte Beflammung mit hoher Silankonzentration (Befl.\_S2)
- undotierte Beflammung plus Silanprimer 1 (Befl./P1)
- dotierte Beflammung mit niedriger Silankonzentration plus Silanprimer 1 (Befl.\_S1/P1)
- dotierte Beflammung mit hoher Silankonzentration plus Silanprimer 1 (Befl.\_S2/P1)
- undotierte Beflammung plus Silanprimer 2 (Befl./P2)
- dotierte Beflammung mit niedriger Silankonzentration plus Silanprimer 2 (Befl.\_S1/P2)
- dotierte Beflammung mit hoher Silankonzentration plus Silanprimer 2 (Befl.\_S2/P2)
- Barriereentladung und Silanprimer 3 (Bar./P3)
- Barriereentladung und Beflammung (Bar./Befl.)

erzielten Haftfestigkeiten des PU-Lackes auf den Proben sind für die einzelnen Kunststoffe in den folgenden Abbildungen dargestellt.

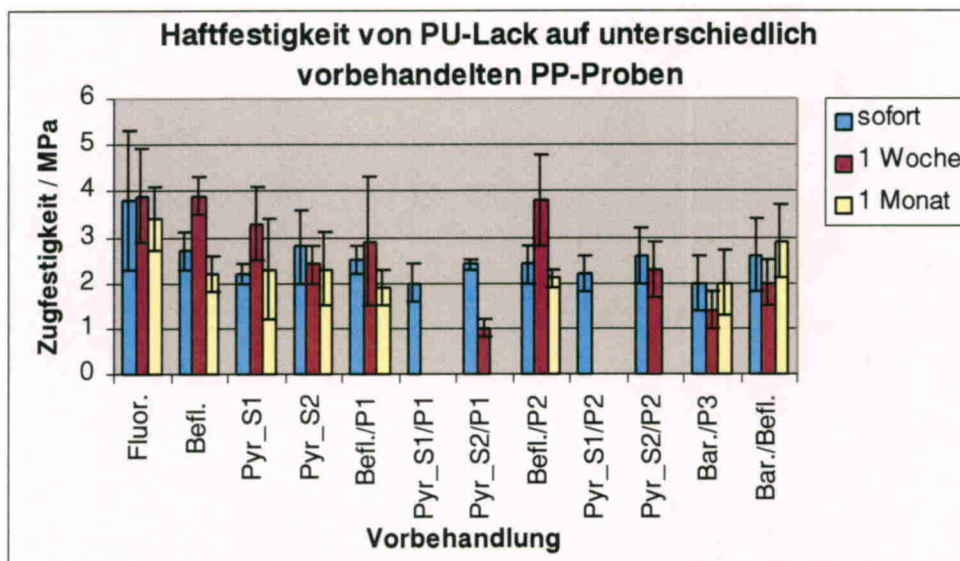


Abb. 4: Haftfestigkeitswerte auf unterschiedlich vorbehandelten und gelagerten PP-Proben

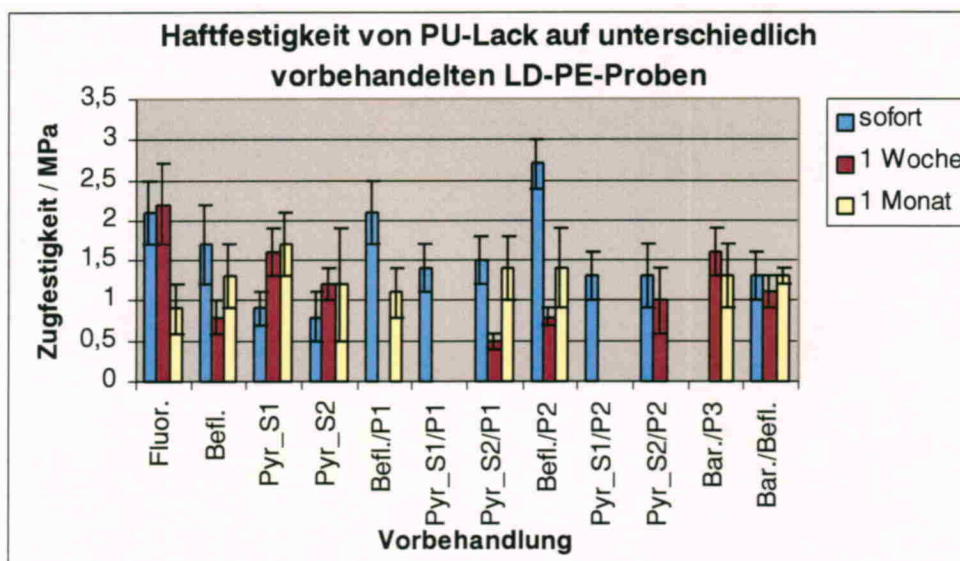


Abb. 5: Haftfestigkeitswerte auf untersch. vorbehandelten und gelagerten LD-PE-Proben

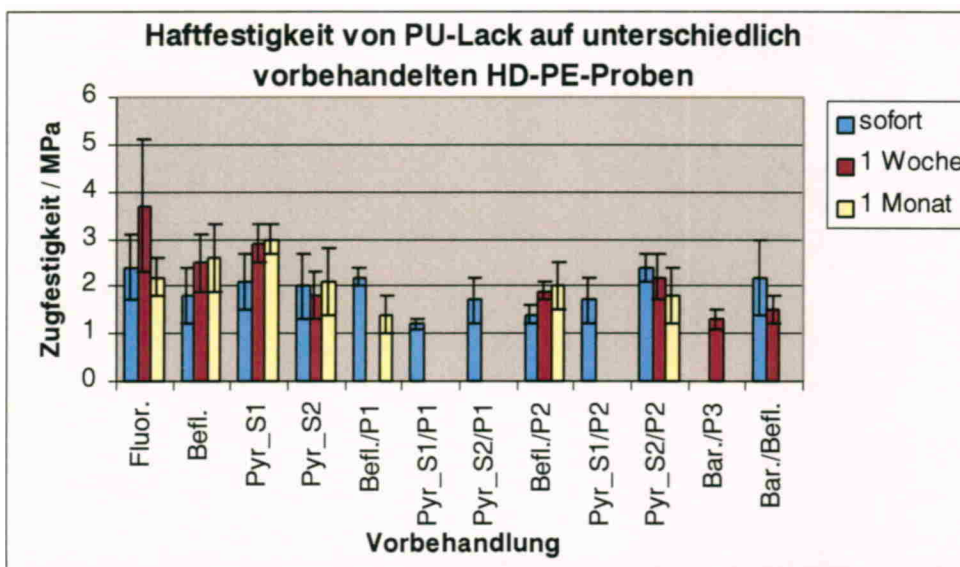


Abb. 6: Haftfestigkeitswerte auf untersch. vorbehandelten und gelagerten HD-PE-Proben

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Der Ringversuch hat gezeigt, dass zur langzeitstabilen Aktivierung von PP, LD-PE und HD-PE mehrere Verfahren gut geeignet sind. Dies sind speziell die Gasphasenfluorierung sowie alle Beflammungsverfahren. Bei dem Vergleich der Beflammungsverfahren zeigte sich, dass insbesondere die Beflammung mit undotierter Flamme gute Ergebnisse liefert. Die Kombination mit Primern führt zum Teil zu einer weiteren Verbesserung der Haftung, hier hat der Ringversuch gezeigt, dass sich der Silanprimer 2 besser für diesen Anwendungsfall eignet als der Silanprimer 1. Mit der UV-Aktivierung ohne und in Kombination mit Haftvermittlern bzw. Photoinitiatoren und der Barriereentladung allein ließ sich keine ausreichende Haftung erreichen. Die Haftung auf den mit Barriereentladung in Kombination mit dem Silanprimer 3 behandelten Proben ist zwar deutlich besser als die Haftung der nur durch Barriereentladung aktivierten Proben, aber noch nicht so gut wie die auf den fluorierten oder beflamten Proben. Eine ähnlich gute Haftung erreicht man durch die Kopplung Barriereentladung mit Beflammung. Da die mit der Kopplung erzielten Ergebnisse allerdings nicht deutlich besser sind als die nur mit Beflammung erzielten Ergebnisse, lässt sich der technologisch aufwändigere Einsatz einer gekoppelten Methode nicht rechtfertigen.

### Analytische Untersuchungen zur Beflammung

Neben den Untersuchungen zur Haftfestigkeit der vorbehandelten Proben wurde in Abhängigkeit von der Lagerzeit für mit undotierter Beflammung vorbehandelte Proben die Oberflächenenergie bestimmt, siehe nachfolgende Abbildungen für PE und PP.

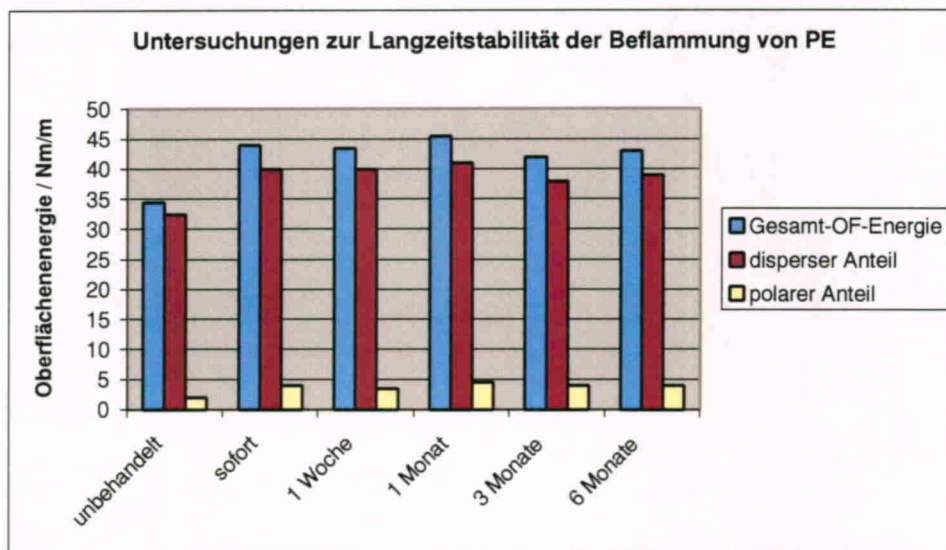


Abb. 7: Oberflächenenergiewerte für undotiert beflammte PE-Proben nach Lagerung

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

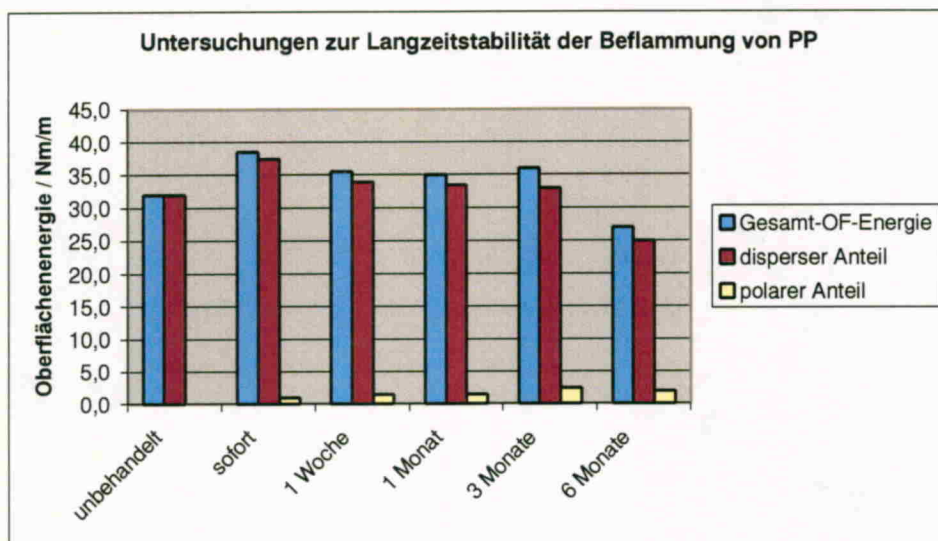


Abb. 8: Oberflächenenergiewerte für undotiert beflammte PP-Proben nach Lagerung

Man erkennt, dass die Oberflächenenergie für beflammtes PE über den Untersuchungszeitraum von sechs Monaten nur wenig abfällt, die Oberflächenenergie für beflammtes PP dagegen nur über einen Zeitraum von drei Monaten deutlich über der von unbeflammten PP-Proben bleibt und danach deutlich absinkt. Zusammenfassend kann man feststellen, dass mit optimierten Beflammungsparametern eine lagerungsstabile (Lagerzeit mindestens drei Monate) Vorbehandlung von PE und PP erreicht werden kann.

### Analytische Untersuchungen zur Barriereentladung

Neben den Untersuchungen zur Haftfestigkeit der vorbehandelten Proben wurde in Abhängigkeit von der Lagerzeit für mit Barriereentladung vorbehandelte Proben die Oberflächenenergie bestimmt, siehe nachfolgende Abbildungen für PP-, LD-PE- und HD-PE-Proben.

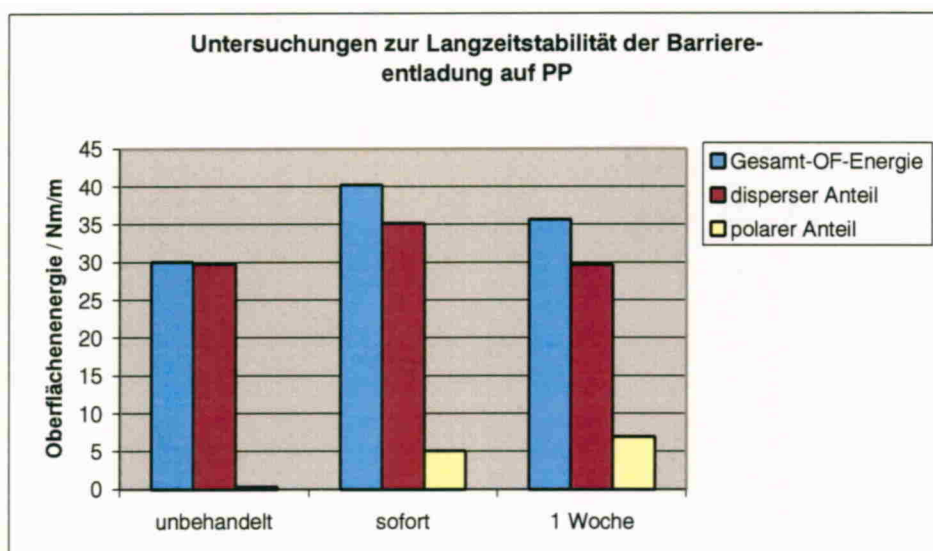


Abb. 9: Oberflächenenergiewerte für mit Barriereentladung vorbehandelte PP-Proben

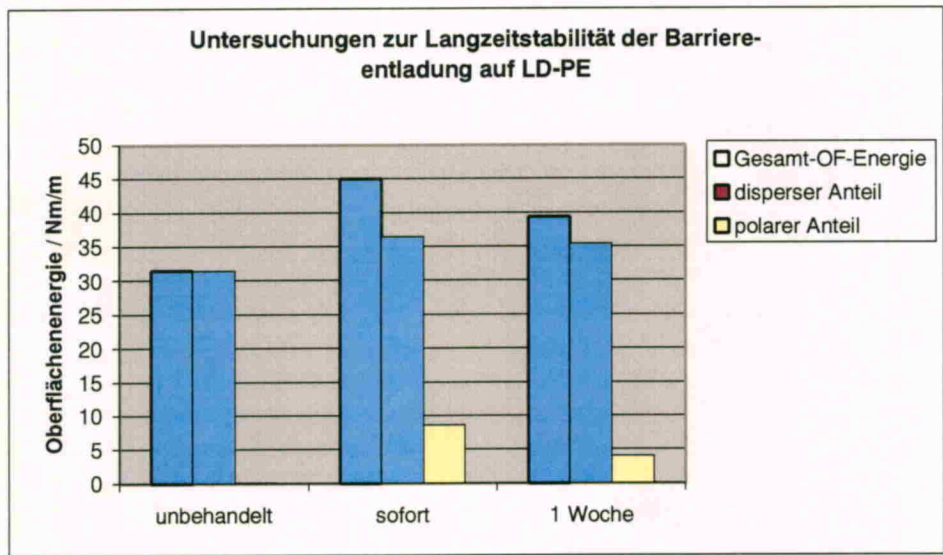


Abb. 10: Oberflächenenergiewerte für mit Barriereentladung vorbehandelte LD-PE-Proben

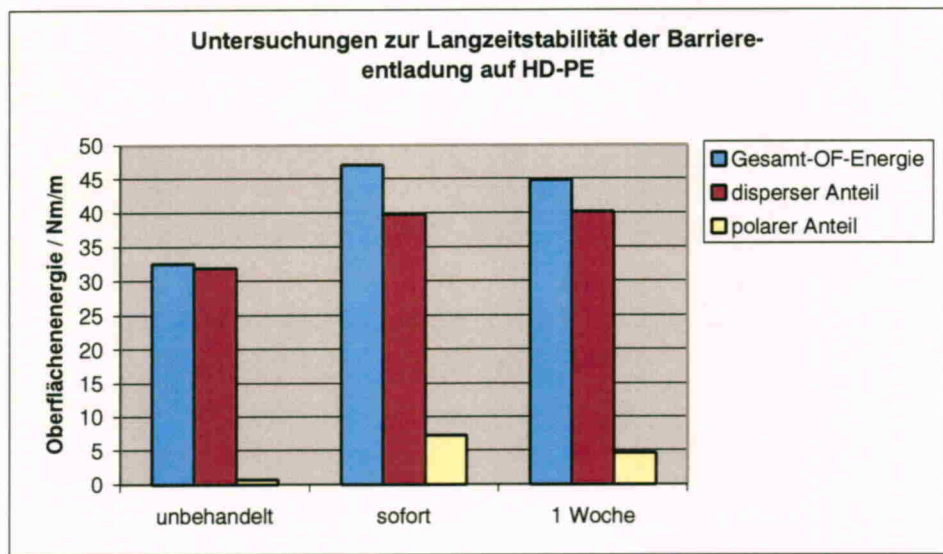


Abb. 11: Oberflächenenergiewerte für mit Barriereentladung vorbehandelte HD-PE-Proben

Erwartungsgemäß steigt die Oberflächenenergie nach der Barrierebehandlung bei allen Proben stark an, fällt jedoch nach einer Woche Lagerzeit bereits wieder ab. Das bedeutet, eine Vorbehandlung mit Barriereentladung ist nur wenige Tage lagerstabil.

**Analytische Untersuchungen zur UV-Aktivierung**

Über die Untersuchungen im Rahmen des Ringversuches hinaus wurde eine Vielzahl von Versuchen zur Haftungsverbesserung unter Verwendung von UVC-Strahlung und / oder UV-vernetzbaren Beschichtungen durchgeführt. Dazu wurde ein eigens für die anstehenden Untersuchungen synthetisierter copolymerisierbarer Photoinitiator ([4-(2-Acryloxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon) eingesetzt. Diese Verbindung besitzt neben einer polymerisierbaren Doppelbindung eine durch Einwirkung von UV-Licht in Radikale spaltbare stark polare C-C-Einfachbindung.

## Polyethylen

Die Bestrahlung von Polyethylen mit einer energiestarken UVC-Lampe (Leistung  $70 \text{ mW/cm}^2$ ) bei geringem Abstand (2 cm) zeigt erst nach längerer Einwirkung der Strahlung ( $t > 60 \text{ min}$ ) eine signifikante Steigerung der Haftfestigkeit im Falle der Verklebung mit Epoxidklebstoffen (z. B. DP 460 von 3M).

Bei dieser Art der Bestrahlung findet eine Erwärmung des Materials auf etwa  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  statt, außerdem beginnt es ab etwa 30 min Strahlungseinwirkung zu vergilben. Parallelversuche haben ergeben, dass eine Temperierung auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ohne Bestrahlung keine Verbesserung der Haftung zur Folge hat.

Zusätzlich zu der Bestimmung der Haftfestigkeiten wurden mit Hilfe von XPS-Untersuchungen die Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung, die durch die UV-Bestrahlung hervorgerufen werden, untersucht. Besonders interessant ist hierbei der Anteil an Sauerstoff auf der Oberfläche. Dieser steigt von 2,1 %  $\text{O}_2$  nach 0 min über 2,2 %  $\text{O}_2$  nach 60 min und 3,5 %  $\text{O}_2$  nach 120 min auf 8,1 %  $\text{O}_2$  nach 270 min Bestrahlungszeit an. Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen korrelieren gut mit den Untersuchungen der Haftfestigkeiten, bei denen ein deutlicher Anstieg ebenfalls nach einer Bestrahlungszeit von 120 min zu verzeichnen ist.

Die Beschichtung des Substrates mit einem Gemisch (Molverhältnis 1:1) aus Photoinitiator und THMPA erfolgt nach Bestrahlung der Oberfläche mit der o. a. UVC-Lampe. Das aufgebrauchte Gemisch wird anschließend 60 s lang mit derselben Lampe ausgehärtet.

Es ergibt sich eine gegenüber der reinen Bestrahlung deutlich erhöhte Haftfestigkeit, die sich in Teilen auch auf die Acrylatverklebung übertragen lässt. Dabei werden zumeist die höchsten Werte bei Verwendung der unverdünnten Beschichtungsmischung erreicht; 10- bzw. 25%ige Lösungen in Isopropanol führen zu niedrigeren Haftfestigkeiten. Eine Variierung der Zusammensetzung unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel zur eventuellen Anquellung des Substrates ergibt keine Unterschiede.

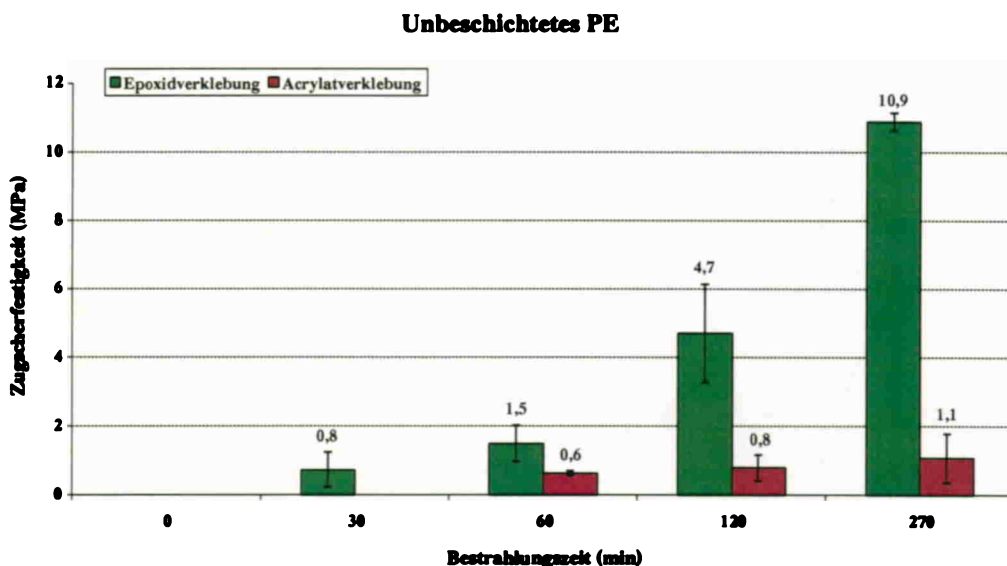


Abb.12: Haftfestigkeitswerte auf UV-aktivierten und beschichteten PE-Proben

Werden die Proben einer Belastung (Wasserlagerung für zwei Tage bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unterzogen, sinken die Haftwerte um etwa die Hälfte.

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Neben THMPA kann auch Ethylenglycolbismethacrylat (EGMA) zusammen mit dem genannten Initiator als nachträglich photohärtbare Beschichtung eingesetzt werden, allerdings werden dort bei ähnlicher Vorgehensweise niedrigere Haftwerte erhalten.

### Polypropylen

Es gelten dieselben Voraussetzungen wie beim PE. Durch reine, länger dauernde Bestrahlung ergeben sich gegenüber dem PE leicht erhöhte Haftfestigkeiten. Eine Vergilbung des Materials findet hier nicht statt.

Analog zum PE wurde auch auf PP-Oberflächen die Kombination von UVC-Strahlung und einer nachträglich aushärtbaren Photoinitiator-Acrylat-Mischung und ihre Auswirkungen auf die Haftfestigkeit untersucht. Die Ergebnisse liegen etwas niedriger als beim PE.

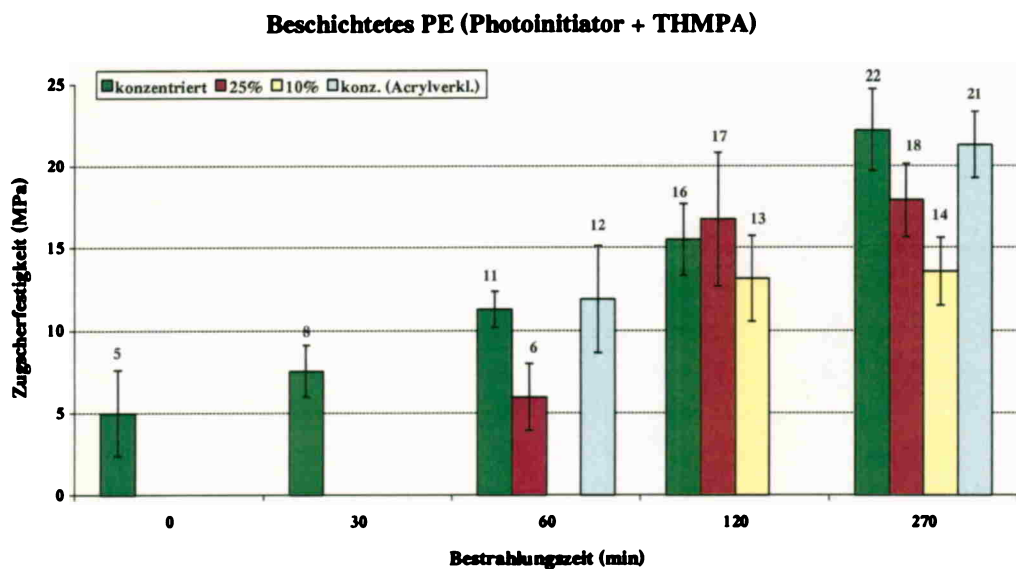


Abb.13: Haftfestigkeitswerte auf UV-aktivierten und beschichteten PP-Proben

### Zusammenfassung

Die Aktivierung von Polyolefinoberflächen mittels energiereicher UVC-Strahlung ist möglich. Allerdings müssen dafür sehr lange Bestrahlungszeiten von mindestens 60 Minuten in Verbindung mit geringem Lampenabstand in Kauf genommen werden, um zu vertretbaren Haftfestigkeiten zu gelangen. Wird diese langandauernde Bestrahlung mit einer sich anschließenden photohärtbaren acrylischen Beschichtung kombiniert, lassen sich Haftwerte von 15 bis über 20 MPa erzielen, welche im Bereich einer Corona- bzw. (dotierten) Beflammungsaktivierung liegen. Nach Durchlaufen eines Koch-Belastungstests fallen die Haftwerte um etwa die Hälfte ab. In einigen Fällen lassen sich auch bei Acrylatverklebungen Verbesserungen erreichen.

Vom energetischen und apparativen Standpunkt aus betrachtet stellt die Strahlungsaktivierung von polyolefinischen Substraten keine echte Alternative zu anderen Oberflächenmodifizierungen wie Fluorierung und Beflammung dar. Polymere, die einen ausgeprägt polaren Charakter haben (z. B. PET und PVC) lassen sich dagegen bereits durch kurzzeitige (< 1 min) UVC-Bestrahlung aktivieren.

## Analytische Untersuchungen zur Fluorierung

Neben den Untersuchungen zur Haftfestigkeit der vorbehandelten Proben wurde in Abhängigkeit von der Lagerzeit für fluoridierte Proben die Oberflächenenergie bestimmt, siehe nachfolgende Abbildungen für PP, LD-PE und HD-PE.

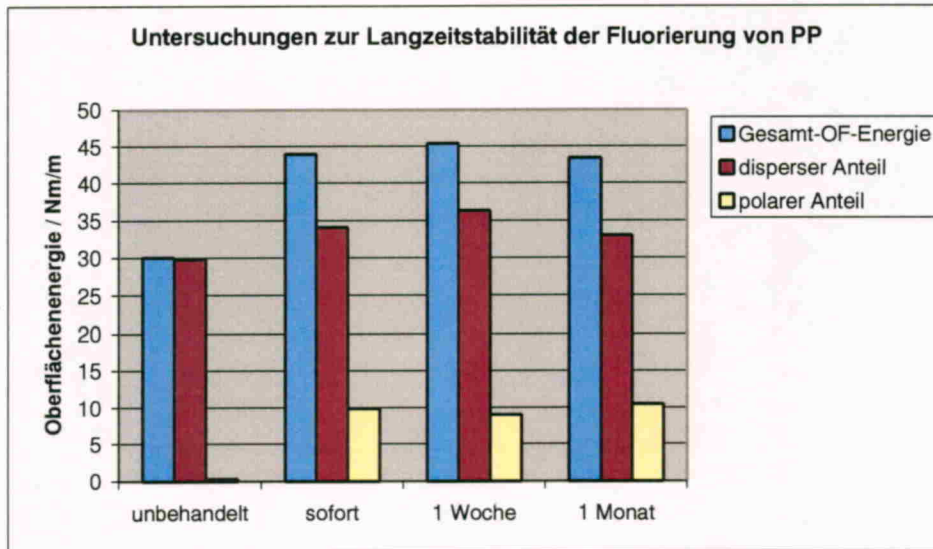


Abb.14: Oberflächenenergiewerte für fluoridierte PP-Proben nach Lagerung

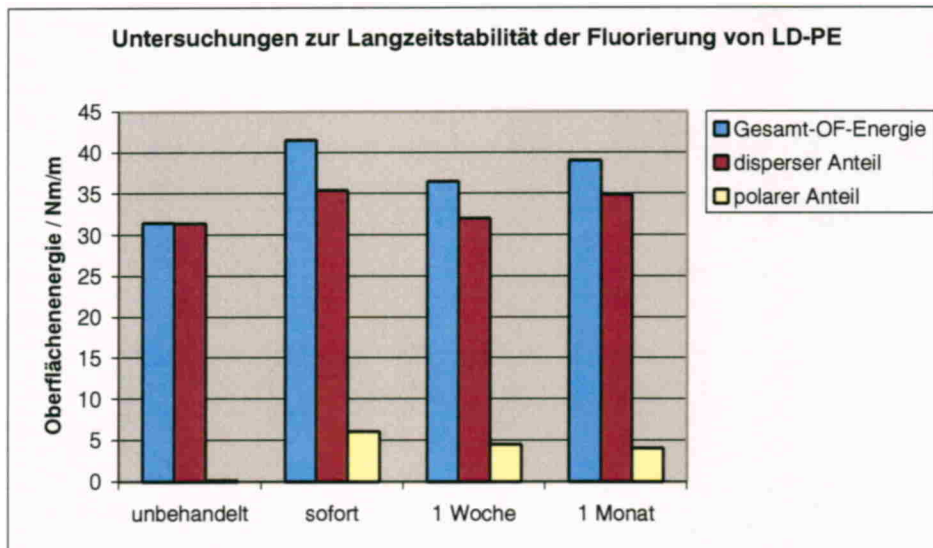


Abb.15: Oberflächenenergiewerte für fluoridierte LD-PE-Proben nach Lagerung



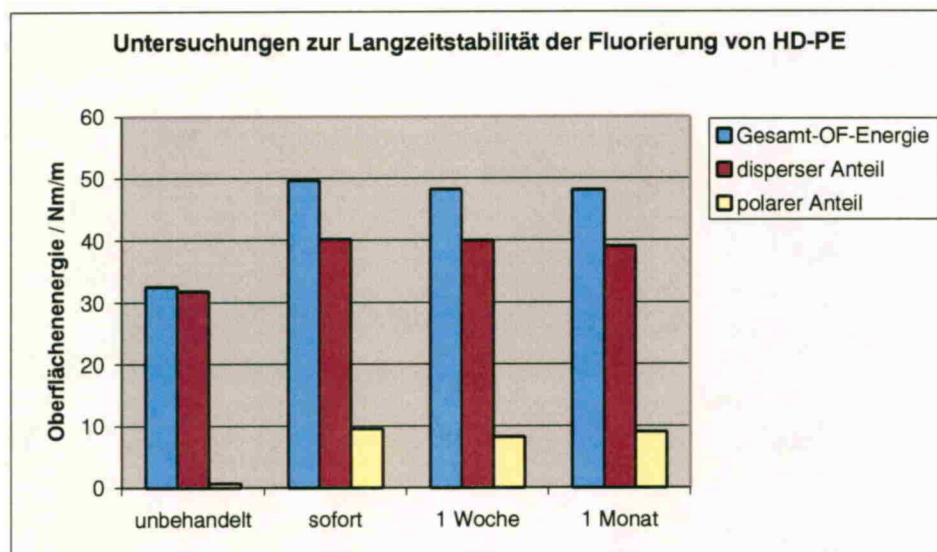


Abb.16: Oberflächenenergiewerte für fluorierte HD-PE-Proben nach Lagerung

Man erkennt, dass die Oberflächenenergie für alle untersuchten Proben über den Untersuchungszeitraum von einem Monat innerhalb der Messgenauigkeit konstant bleibt. Insgesamt kann man feststellen, dass mit der Gasphasenfluorierung eine lagerungsstabile Vorbehandlung von PP, LD-PE und HD-PE erreicht werden kann.

### **2.1.2.a: Erprobung der Beflammung, Barriereentladung und UV-Aktivierung in Kombination mit chemischen Verfahren und Erprobung der Fluorierung zur Aktivierung von Pulverlacken**

Neben der Untersuchung von Polyethylen und Polypropylen lag ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten in diesem Projekt in der Aktivierung von Pulverlackoberflächen für nachfolgende Beschichtungen.

Bei der Aktivierung von Pulverlackoberflächen war eine technologische Lösung für Haftungs- und Haltbarkeitsprobleme zu entwickeln. Die Probleme bei einer nachträglichen oder doppelten Beschichtung von Pulverlacken betrafen die Haftung und Haltbarkeit von weiteren Beschichtungen, wie z. B. Verklebungen, einer zweiten Pulverlackschicht, von Nasslacken oder UV-härtenden Lacken auf Pulverlackoberflächen. Die Nasslacke sollten hauptsächlich zur Reparatur der pulverlackierten Oberflächen eingesetzt werden. Der Auftrag einer zweiten Pulverlackschicht bei einer Neulackierung sollte ohne die Entlackung der ersten Pulverlackschicht möglich sein. Voraussetzung hierfür war eine gute Haftfestigkeit der zweiten Pulverlackschicht auf der ersten. Darüber hinaus können mit einer nachfolgenden Beschichtung bestehende Pulverlackoberflächen veredelt werden, indem z. B. der Glanzgrad oder die Kratzfestigkeit erhöht werden.

#### *Beschichtung von Pulverlacken mit Nasslacksystemen*

Um die Haftfestigkeit von Nasslacksystemen auf Pulverlackoberflächen testen zu können, mussten zunächst entsprechende Pulverlackoberflächen auf metallischen Untergründen hergestellt werden. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit den beteiligten Firmen, der Plastcoat GmbH & Co sowie der Pulverbeschichtung Osterloh GmbH, chromatierte Aluminiumbleche mit Pulverlacken beschichtet. Die Chromatierung gewährleistet eine

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

ausgezeichnete Haftung der Pulverlackschicht auf dem Metall, so dass Fehlinterpretationen bei der Prüfung der Doppelbeschichtung auszuschließen sind. Anschließend an die Pulverlackbeschichtung werden die Pulverlackschichten mit einem Nasslack versehen.

Für die Untersuchungen wurden folgende Pulverlack- und Nasslackssysteme verwendet:

Pulverlacke: 029 / Polyesterbasis  
069 / Epoxidbasis

Nasslacke: 2K PU-Decklack weiß  
Aqualack 464/90001 + H 460/00001  
Wasserverdünnbar, lufttrocknend  
Mischungsverhältnis = 4 Teile Lack : 1 Teil Härter  
  
1K-Decklack weiß  
Aqualack 415/99010  
Wasserverdünnbar, luft- und wärmegeforcert trocknend

Für die Untersuchungen wurden folgende Oberflächenvorbereitungsmethoden eingesetzt:

Beflammung dotiert / undotiert und zum Teil mit Primer  
Barriereentladung, Koronabehandlung  
UV-Aktivierung ohne und mit einer chemischen Vorbehandlung  
Gasphasenfluorierung  
Chemisches Ätzen

Für die Untersuchungen wurden folgende Testmethoden eingesetzt:

Bestimmung der Schichtdicke  
Bestimmung der Oberflächenenergie  
Gitterschnitt / Tiefungsprüfung  
Stempelabriss  
Kondenswasser- / Klimawechselprüfung (VDA-Test)

Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen ein sehr gutes Haftungsergebnis des 2 Komponenten-PU-Nasslackes auf dem Polyesterpulverlack, so dass mit einer zusätzlichen Oberflächenvorbereitung keine durchgreifenden Haftungsverbesserungen erzielt werden können. Anders sieht es bei der Verwendung des 1 Komponenten-Nasslackes aus. Dieser haftet ohne Vorbehandlung nur geringfügig auf der Pulverlackoberfläche. Lediglich durch die Anwendung einer UV-Aktivierung konnte eine deutliche Zunahme der Haftfestigkeiten erzielt werden, was sich auch noch nach der Durchführung des VDA-Tests nachweisen lässt.

### *Beschichtung von Pulverlacken mit Pulverlacksystemen*

Um die Haftfestigkeit von Pulverlacksystemen auf Pulverlackoberflächen testen zu können, müssen zunächst entsprechende Pulverlackoberflächen auf metallischen Untergründen hergestellt werden. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit den beteiligten Firmen chromatierte Aluminiumbleche mit Pulverlacken beschichtet. Die Chromatierung soll eine ausgezeichnete Haftung der Pulverlackschicht auf dem Metall gewährleisten, um Fehlinterpretationen bei der

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Prüfung der Doppelbeschichtung auszuschließen. Anschließend an die Pulverlackbeschichtung werden die Pulverlacksschichten mit einem weiteren Pulverlack versehen.

Für die Untersuchungen wurden folgende Pulverlackdeckschichten auf folgenden Pulverlacksystemen verwendet:

Pulverlacke:	029/40100 RAL 5002 blau	Polyesterbasis
	069/70000 dryprotektiv grau	Epoxidbasis
	044/90050 RAL 9006 antigraffiti grau	Polyurethan
	009/10100 RAL 9010 weiß	Mischpulver (PE/EP)

Pulverlack als Decklack: 029 grün

Die für die Untersuchungen eingesetzten Oberflächenvorbereitungsmethoden und Testmethoden entsprechen denen, die für die Untersuchungen zur Beschichtung von Pulverlacken mit Nasslacksystemen getestet wurden.

### Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Die Beschichtung von Pulverlackoberflächen mit Pulverlacken gleichen Bindemittels zeigt zwischen den Pulverlacksschichten keine Haftungsprobleme. Probleme treten lediglich bei der Verwendung von Polyurethanpulverlacken auf; bei dieser Lackart ist mit den bisher angewandten Oberflächenvorbereitungen kaum eine Haftungsverbesserung im Vergleich mit der Nullprobe zu erkennen.

Eine Haftungsverbesserung auf der PU-Oberfläche brachte lediglich die Verwendung der Fluorierung mit sich, wobei hier von einer Steigerung der Haftung nach einem Belastungstest (VDA) auch bei den anderen Lackoberflächen ausgegangen werden kann.

Generell stellt die Haftung von Pulverlacken aufeinander kein größeres Problem dar, was anhand der Versuche unschwer zu erkennen ist.

### **2.1.3. Übertragung auf Spezialsysteme**

Die Übertragung der Verfahrensparameter auf spezielle Kunststoffe und Kunststoffverbunde beispielsweise für die Herstellung von polyesterverstärkten Kautschukelastomerschläuchen oder die Dentaltechnik erforderten eine gezielte Anpassung an die jeweiligen Applikationen. Die hier eingesetzten speziellen Kunststoffmaterialien und die höheren Anforderungen, die sich aus den Applikationen ergeben, bedingten weitergehende Untersuchungen zur notwendigen Anwendung kombinierter Vorbehandlungsmethoden und zur Überprüfung ihrer Effektivität.

#### **2.1.3.a Entwicklung eines Haftverbundes zwischen textilen Festigkeitsträgern und wärme- und alterungsbeständigen Spezialelastomeren**

Ziel dieses Projektteils war die Entwicklung eines haftvermittelnden Beschichtungsverfahrens für Polyester- bzw. Polyamidgarn, um Kord zu produzieren, die eine Herstellung hochfester Verbunde mit Hochleistungselastomeren wie EPDM und HNBR ermöglichen. Die neuen Kordprodukte sollen als textile Festigkeitsträger Anwendung finden, die hauptsächlich für die Produktion von Keilriemen, Förderbändern oder Druckschläuchen benötigt werden.

##### *Ausgangssituation und Startversuche*

##### Spezielle Produkt- und Verfahrensanforderungen

Bei der Projektbearbeitung waren die spezifischen Bedingungen der Kord-Produktion als textile Fertigung zu berücksichtigen, die sowohl an das zu entwickelnde Verfahren als auch an die Materialien besondere produkt- und produktionsbedingte Anforderungen stellen.

Mit dem herzustellenden Kord sollen ausreichend hohe Haftfestigkeiten zum Verbundpartner bei gleichzeitiger Einhaltung der geforderten Garnparameter realisiert werden. Der haftvermittelnd behandelte Kord muss so beschaffen sein, dass sowohl die Aufspulfähigkeit als auch die Abspulbarkeit nicht beeinträchtigt werden. Weiterhin ist aus markttechnischen Gründen eine Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten bei Erhalt der vorgenannten Produkteigenschaften gefordert.

Das zu entwickelnde Beschichtungsverfahren sollte in die vorhandenen Produktionsabläufe integriert werden können und eine wirtschaftlich lukrative Variante darstellen.

Die Spezifik der textilen Produktion, bei der mit hohen Durchlaufgeschwindigkeiten Garne als Endlosprodukte hergestellt werden, grenzt die Palette der augenscheinlich zur Anwendung geeigneten Kombinationsverfahren im wesentlichen auf Kombinationen der chemischen Beschichtung mit mechanischen oder beflammungstechnischen Verfahren ein.

Innerhalb des Projektes bestand die Aufgabe vor allem darin, bei Anwendung derartiger Kombinationen hochwirksame Beschichtungssysteme zu entwickeln, die sich zusätzlich durch technologisch sinnvolle Lagerbeständigkeiten sowie Topfzeiten auszeichnen.

##### Prüfung der Verbundfestigkeiten

Die Wirksamkeit einer Garn-Vorbehandlungsmethode für die Herstellung von Elastomer-verbunden wurde standardmäßig durch Ermittlung der statischen Haftfestigkeit beurteilt.

Die einheitliche Prüfung der im Labor hergestellten Versuchsverbunde erfolgte sowohl bei INNOVENT als auch bei der Interkordsa GmbH durch den in der Branche üblichen T-Test (Abb. 17).

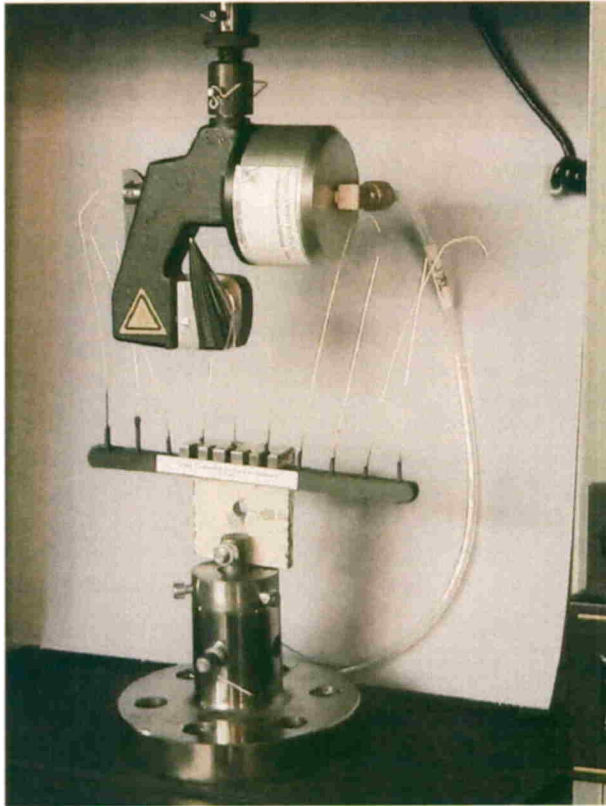


Abb. 17: Prüfanordnung zur Ermittlung von Verbundfestigkeiten im T-Test-Verfahren

Ergänzend dazu wurden im Produktionslabor der Firma Interkordsa auch Peel-Test-Prüfungen durchgeführt.

Die Erstprüfungen erfolgten jeweils an unbelasteten Verbunden.

Für ausgewählte Versuchsmuster wurden zusätzlich die Verbundfestigkeiten nach oder während Belastungen (thermische Belastung, Hydrolyse, verschiedene Medien) ermittelt.

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch Einvulkanisieren der vorbehandelten Garne in das jeweilige Elastomer, wofür geeignete Vulkanisationsformen verwendet wurden.

Die Vulkanisation wurde unter Druck- und Temperatureinwirkung in einer hydraulischen Presse bei INNOVENT bzw. Interkordsa durchgeführt. Die erforderlichen Vulkanisationsparameter für die verschiedenen Elastomertypen wurden von den Elastomerherstellern übernommen bzw. in Vorversuchen ermittelt und festgelegt.

Für die Vorbehandlung der Garne in unterschiedlichen Kombinationsverfahren und die anschließende Vulkanisation in Spezialelastomere wurden bei INNOVENT geeignete Rahmenkonstruktionen gebaut, um eine Aufspannung der zu behandelnden Garnfäden in jeweils gleichartiger Weise zu realisieren.

Verbunde, die für die Herstellung von Kraftübertragungselementen vorgesehen sind, müssen zur Beurteilung der Belastbarkeit zusätzlich auch dynamischen Prüfungen unterzogen werden. Hierfür wurden von ausgewählten Versuchsprodukten Riemen gefertigt, die dann bei dem jeweiligen Riemenhersteller verschiedene Tests auf Motorprüfständen durchliefen. Die dynamischen Belastungen wurden dabei mit Hydrolyse- und thermischen Beanspruchungen gekoppelt.

Die dynamische Prüfung wird jeweils bis zur Zerstörung des Riemens geführt, der dann einer Schadensbetrachtung unterzogen werden kann.

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

### Verbundherstellung nach dem Stand der Technik

Entsprechend der Projektaufgabe ist der Stand der Technik in bezug auf Verbunde aus

- Polyesterkord und EPDM sowie
- Polyamidkord und HNBR

zu betrachten.

Für Verbunde mit diesen Elastomeren können die geforderten Haftungseigenschaften mit den für gängige Elastomertypen üblicherweise angewendeten RFL-Beschichtungen nicht erreicht werden. Von der Mehrzahl der Hersteller werden deshalb Zusatzbeschichtungen als Haftvermittler aufgebracht.

Technisch angewendet werden hierfür größtenteils Produkte aus der Chemosil®-Reihe.

Die Firma Interkordsa GmbH geht ebenfalls den Weg der zweischichtigen Ausrüstung Ihrer Kordprodukte für EPDM und HNBR, indem nach der Beschichtung mit einem RFL-Dip noch eine zusätzliche Haftvermittlerschicht (HVM) aufgetragen wird (Abb. 18).

Mit derartigen zweifach beschichteten Korden können zwar deutlich höhere Haftfestigkeiten, erzielt werden als mit traditionellen Systemen, die hergestellten Verbunde sind jedoch insbesondere in bezug auf die Haftungseigenschaften unter Belastung (Hydrolyse, thermische und dynamische Belastung) verbesserungsbedürftig.

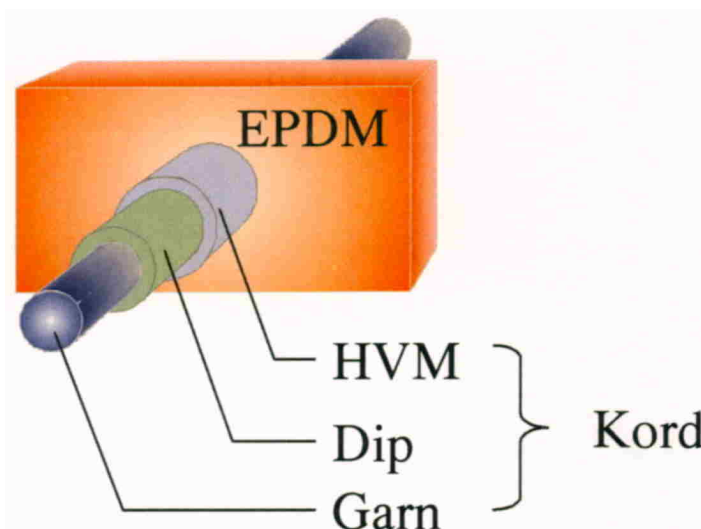


Abb. 18: Prinzipieller Aufbau eines Verbundes zwischen Polyesterkord und EPDM

### Festlegung einer Basismaterialpaarung

In Abhängigkeit von den Elastomerproduzenten und Kordherstellern gibt es für die obengenannten Materialpaarungen eine Vielzahl von Rezepturvarianten.

Die Elastormischungen, in denen verschiedene Additive und Hilfsmittel enthalten sind, werden herstelllerspezifisch formuliert und für den jeweiligen Verarbeitungsprozess angepasst.

Weiterhin werden unterschiedliche Vernetzersysteme eingesetzt, wobei je nach Anwendungsgebiet entweder schwefel- oder peroxidisch vernetzende Systeme bevorzugt werden.

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Die chemischen Zusammensetzungen der Beschichtungen, die von den Kordherstellern aufgebracht werden, sind ebenfalls vielfältig. Jeder Hersteller, so auch die Firma Interkordsa verwendet speziell angepasste Rezepturen.

Zur Definition der Startbedingungen wurden deshalb Vergleichsversuche durchgeführt, in denen Korde unter Anwendung aktueller Verfahrensweisen der Firma Interkordsa sowohl im Laborversuch als auch auf der Produktionsanlage hergestellt worden sind. Aus diesen Produkten wurden Versuchsverbunde mit EPDM-Mischungen verschiedener Produzenten hergestellt und deren statischen Haftfestigkeiten durch T-Test-Prüfung verglichen.

Die T-Test-Ergebnisse (Abb. 19) lieferten neben den angestrebten Richtwerten folgende Aussagen:

- die Wirksamkeit einer Haftvermittlerbeschichtung (HVM) kann für verschiedene EPDM-Mischungen bereits infolge geringer chemischer Differenzen unterschiedlich sein
- die maximalen Haftfestigkeiten, die mit bisher vorliegenden Methoden erzielt werden, liegen in ähnlichen Größenordnungen, sind jedoch nicht ausreichend.
- Die Festigkeiten der Verbunde nehmen insbesondere unter dynamisch-thermischen Belastungen sowie Feuchteinfluss stark ab (Reduzierung um ca. 40 – 60 %).

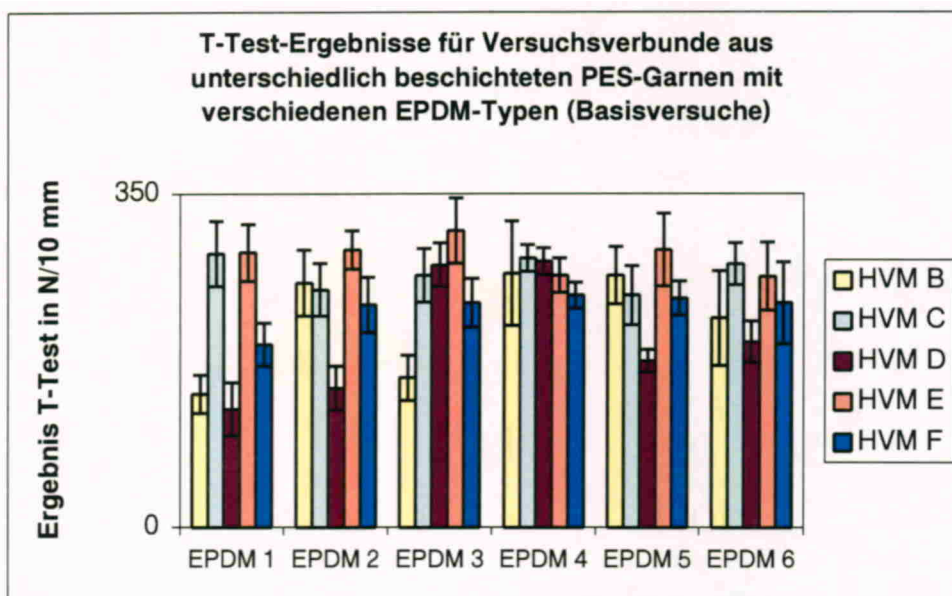


Abb. 19: T-Test-Ergebnisse für Versuchsverbunde aus Polyesterkord und EPDM

Zur Begrenzung des Untersuchungsaufwandes auf ein sinnvolles Maß erfolgten die Entwicklungsarbeiten und Testversuche zunächst für die Materialpaarungen EPDM 1 und EPDM 2 mit Polyesterkord. Ungeachtet dessen wurde jedoch eine weitgehend universelle Lösung für möglichst viele Materialpaarungen angestrebt. Wichtige Kriterien für die Auswahl der Startmaterialpaarung waren:

- wirtschaftliche Priorität
- großer zu erzielender Effekt
- zuverlässige Verfügbarkeit der EPDM-Mischungen
- Zugang zu dynamischen Prüfmöglichkeiten

### *Entwicklung des Beschichtungsverfahrens*

#### Laborversuche

Die Laborarbeiten zur Entwicklung eines neuen Beschichtungsverfahrens wurden vorwiegend bei INNOVENT durchgeführt. Dabei wurden im Hinblick auf die zu erarbeitenden Kombinationsverfahren zwei Teilschwerpunkte gesetzt:

- Entwicklung eines geeigneten Haftvermittlersystems auf wässriger Basis
- Anpassung des Dips an das neue Beschichtungsverfahren

Für die Labor-Versuche wurde einheitlich Polyester-Steifkord 1100 x 2 x 3 als textiler Festigkeitsträger verwendet. Das erforderliche Probenmaterial (EPDM und Kord) wurde von der Interkordsa GmbH zur Verfügung gestellt.

Es wurde ein neues Beschichtungsverfahren entwickelt, mit dem durch geeignete Kombination von chemischen Wirkungsweisen mit mechanischen Komponenten gravierende Verbesserungen der statischen Haftfestigkeiten an Versuchsverbunden erreicht werden konnten.

Bei dem neu entwickelten Beschichtungsverfahren wird ebenfalls ein Zweischichtsystem eingesetzt, wobei neben der Neuentwicklung des Haftvermittlers auch eine Anpassung des Dips erfolgte (Tab. 1).

Für die Versuche im Labormaßstab wurden hierfür geeignete Modellverfahren und Vorrichtungen konstruiert und verwendet.

Zur Prüfung und Charakterisierung der Verbunde, der Beschichtungsmittel und der vorbehandelten Korde wurden umfangreiche Versuchsreihen und Belastungstests durchgeführt.

Mit dem neuen Beschichtungsverfahren wurden im Labor erfolgversprechende, gegenüber der gegenwärtigen Produktion verbesserte Ergebnisse sowohl bei den Verarbeitungs- und Lagereigenschaften der Beschichtungsmittel als auch in bezug auf die Verbundstabilitäten erzielt (Tab. 2).

#### Produktionsversuche

Das im Labormaßstab entwickelte Beschichtungsverfahren für Polyesterkorde wurde an Produktionsanlagen der Firma Interkordsa in mehreren Testserien überprüft, wobei

- die Beschichtungsrezepturen optimiert und an den Prozess angepasst wurden.
- für die Produktionsanlage geeignete Verfahrensparameter zur Erzielung der geforderten Kordspezifikationen ermittelt wurden.

Mit dem neuen und weiterentwickelten Beschichtungsverfahren konnten an der Produktionsanlage qualitätsgerechte Kordprodukte hergestellt werden, die in den statischen Prüfungen sehr gute und gegenüber den Standardprodukten gravierend erhöhte Haftfestigkeiten aufwiesen (Tab. 1).

Tab. 1: T-Test-Ergebnisse (N / 10 mm) aus Produktionsversuchen für EPDM 1 und Polyester-Steifkord 1100 x 2 x 3

	<b>Standardbehandlung</b>	<b>Haftvermittler neu</b>
Dip Standard	240	350
Dip neu	330	> 420



Tab. 2: Relative Veränderungen der Verbundstabilitäten bei verschiedenen statischen Beanspruchungen für EPDM-Polyesterkord-Verbunde unter Einsatz der neuen Vorbehandlungsmethode für den Kord und Vergleich mit Test-Verbunden nach dem Stand der Technik

Beanspruchung	Verbundfestigkeit in %	
	neu	Standard
ohne	100	100
Temperaturbelastung 60 °C	95	78
Temperaturbelastung 130 °C	67	45
30 Tage Hydrolysebelastung bei 60 °C	73	47
Haftvermittler, 7 Tage gelagert	100	100
Haftvermittler 30 Tage gelagert	100	
Haftvermittler 3 Monate gelagert	100	
Haftvermittler 6 Monate gelagert	100	
vorbehandelter Kord, 7 Tage gelagert	100	100
vorbehandelter Kord 30 Tage gelagert	100	
vorbehandelter Kord 3 Monate gelagert	100	
vorbehandelter Kord 6 Monate gelagert	98	

*Untersuchungen zur Universalität des neuen Beschichtungsverfahrens*

In Vergleichsversuchen mit EPDM-Typen verschiedener Hersteller wurde ermittelt, dass die mit dem neuen Vorbehandlungsverfahren hergestellten Korde auch für die Herstellung von Verbunden mit Elastomertypen weiterer Hersteller eingesetzt werden können und hier ebenfalls Verbesserungen der statischen Verbundfestigkeiten im Vergleich zum bisherigen Produkt der Firma Interkordsa erzielt werden können (Tab. 3).

Dazu wurden im Labor Testverbunde der Korde mit dem jeweiligen Elastomer hergestellt.

Tab. 3: T-Test-Versuche zur Bewertung von Verbundfestigkeiten vorbehandelter Polyesterkorde 1100 x 2 x 3 mit verschiedenen EPDM-Typen

EPDM-Typ	Mittelwert T-Test in N/10 mm		
	Standardverfahren Interkordsa	neues Verfahren	% Steigerung
EPDM 1	240	> 420	> 75
EPDM 2	255	> 394	> 55
EPDM 3	312	> 372*	> 19
EPDM 4	198	331*	67
EPDM 5	246	350*	42
EPDM 6	278	352*	27

\* Beschichtung im Laborverfahren

Aufgrund der positiven Ergebnisse der statischen Tests wurden einige Riemen- und Schlauchhersteller mit Korden bemustert, die nach der neuen Methode vorbehandelt worden sind. Mit den neuen Produkten konnten deren Anforderungen für die Weiterverarbeitung erfüllt werden, so dass die Test-Fertigung von Riemen bzw. Schläuchen erfolgen konnte. Die gefertigten Versuchsriemen wurden bzw. werden dynamischen Testversuchen unterzogen.

### *Zusammenfassung*

Innerhalb des Projektrahmens wurde ein neues Vorbehandlungsverfahren für Polyester- und Polyamidkorde zur Produktionsreife entwickelt.

Das neue Verfahren ist gekennzeichnet durch

- deutliche Steigerungen der statischen Haftfestigkeit (T- und Peel-Test) in Verbunden gegenüber etablierten Verfahren
- höhere Temperatur- und Medienbeständigkeit der Verbunde mit EPDM
- gute bis sehr gute Ergebnisse in dynamischen Prüfungen bei Kundenversuchen
- Haftvermittler auf wässriger Basis ist robust und lagerbeständig; es werden Topfzeiten > 2 Monate erreicht
- ausreichende Lagerbeständigkeit der vorbehandelten Korde (entsprechend Laborergebnissen > 6 Monate)
- Einsetzbarkeit für verschiedene Elastomer-Typen, wodurch die Kord-Anwendungspalette erweitert werden kann
- Kosteneinsparung gegenüber der bisherigen Variante.

### **2.1.3.b Kunststoffbeschichtung in der Dentaltechnik**

Neben metallischen Werkstoffen werden in der Dentaltechnik zunehmend neuartige biokompatible, nichtmetallische, faserverstärkte Verbundwerkstoffe als Gerüstmaterialien für Brücken und Kronen eingesetzt. Um die für den Einsatzzweck erforderlichen mechanischen Eigenschaften zu erfüllen, handelt es sich bei diesen Verbundwerkstoffen um hochgefüllte, meist opake Werkstoffe auf der Basis organischer Polymersysteme. In der Zahnmedizin werden die Gerüstmaterialien der besseren Optik wegen mit Kompositmaterialien auf Methacrylatbasis zahnfarben verblendet.

Im Verlauf des Projektes wurden dafür von VITA und INNOVENT hoch gefülltes PEEK-Material und PMMA-Substrat als potentielle Gerüstmaterialien getestet. Mit einer entsprechenden physikalischen und chemischen Vorbehandlung der Substrate wurden die Verbundfestigkeiten nach Aufbau des Verblendmaterials getestet. Das Verblendmaterial besteht aus einem Opakersystem und einem synthetischen Dentinmaterial. Für die Untersuchungen wurden zwei Opakersysteme eingesetzt:

- der Zweikomponenten Reset-Opaker (Pulver: 2M2 OP Test01 und liquid#5548) der Firma Vita
- der Einkomponenten Pastenopaker (INNO-Opaker), der bei Innovent im Rahmen dieses Projektes entwickelt wurde.

Bei dem Dentinmaterial handelte es sich um das derzeit von Vita angebotene Dentin: 2M2 BASE DENTINE bzw. 1M1 BASE DENTINE.

Die Ergebnisse zu PMMA wurden bereits im Zwischenbericht 2004 umfassend dargelegt. Berichtsgegenstand des Abschlussberichtes sind die FuE-Ergebnisse zum hochgefüllten Polyetheretherketon (PEEK). Bei ersten Vorversuchen wurden als Oberflächenvorbehand-

lungsmethoden für die Verbesserung der Verbundfestigkeiten bei der Verblendung des PEEK-Materials mit Vita-Dentin Sandstrahlen und Mikrowellenplasma eingesetzt. Hierbei wurde der Einsatz eines Titanatprimers zur Keramisierung bevorzugt untersucht.

Die Ergebnisse zeigten, dass mit der Keramisierung der Oberfläche nach vorherigem Sandstrahlen mit beiden Opakersystemen (Reset-Opaker und INNO-Opaker) Verbundfestigkeiten erreicht werden, die im Bereich der Eigenfestigkeit des PEEK-Materials liegen. Man muss allerdings feststellen, dass das einfache Sandstrahlen ebenfalls in dieser Größenordnung liegt. Richtige Materialbrüche im PEEK treten nur bei Einsatz des Keramisierungsverfahrens und Verwendung des Innovent-Pastenopakers (INNO-Opaker) auf.

Seitens der Fa. VITA hat eine wiederholte Analyse des Marktes ergeben, dass sich Kunststoffe als Substratmaterial für Kronen und Brücken nur durchsetzen können, wenn sie mit so wenig wie möglich Arbeitsschritten verblendet werden können. Dazu gehört vor allem das Entfallen des Arbeitsschritts Sandstrahlen. Gleichzeitig sollte möglichst bereits das am Markt etablierte Resetopaker-Systeme für das neue Kunststoffgerüstmaterial verwendbar sein. Unter Berücksichtigung dieser Randparameter wurden die weiteren FuE-Arbeiten auf PEEK als Trägermaterial konzipiert.

Im Rahmen eines ersten Untersuchungsabschnittes wurden folgende Oberflächenvorbehandlungsmethoden auf ihre Wirksamkeit hinsichtlich eines Verbundes PEEK-Resetopaker-Dentin getestet. Basis aller Haftfestigkeitsbeurteilungen ist eine 24stündige Wasserlagerung der Verbunde bei 37°C. In Tabelle 4 sind die eingesetzten Oberflächenvorbehandlungsverfahren (OF-Vorbehandlung) aufgelistet.

Tab. 4: Übersicht über die eingesetzten Vorbehandlungsmethoden

<b>OF-Vorbehandlung</b>	<b>Verfahrensbezeichnung</b>	<b>Verfahrensbeschreibung / Prozessparameter</b>
ohne Vorbehandlung		das Probenmaterial wurde lediglich mit Isopropanol von losen Schmutzpartikeln befreit
Flamme mit Silan (Anl.STS03(0013))	Pyrosil <sup>®</sup> verfahren	zusätzlich zur Aktivierung durch die Flamme wird eine dünne SiO <sub>2</sub> -Schicht auf die Oberfläche abgeschieden
Flamme ohne Silan (Anl. GS100)	Beflammungsverfahren	durch Behandlung mit der Propan/Luft-Flamme werden die Oberflächen funktionalisiert und aktiviert
TEPLA-PEN	Plasmaverfahren	das Normaldruck-Plasmaverfahren erzeugt durch die Ionen des Plasmas funktionelle Gruppen auf der Polymeroberfläche
UVC	UV-Aktivierung	durch Behandlung der Substrate mit UVC-Strahlung werden die Oberflächen aktiviert Aktivierungszeit: 90s
Primer M + UVC	UV-Aktivierung	durch Auftragen eines speziellen Primers und anschließende Bestrahlung mit UVC werden die Oberflächen 90s aktiviert.

UVA	UV-Aktivierung	Aktivierung der Substrate mit UVA-Strahlung Aktivierungszeit: 90s
Ti4 + FB07, undotiert	Keramisierung der Substratoberfläche	Auftragen eines speziellen Titanatprimers und anschließende Keramisierung auf der Oberfläche durch Wärmebehandlung des modifizierten Substrats mit dem Pyrosil®-Pen 2 x 3s
Sandstrahlen + Ti4 + FB07, undotiert	Keramisierung der Substratoberfläche	die Proben werden vor der Keramisierung mit Aluminiumoxid 130 µm bei 3,5 bar gesandstrahlt, die Bedingungen für die Keramisierung siehe oben
Sandstrahlen		die Substrate werden mit Aluminiumoxid 130 µm bei 3,5 bar gesandstrahlt

Durch die kleintechnischen Anlagen STS03(0013) für das Pyrosil®verfahren und GS100 für das Beflammungsverfahren wurden die PEEK-Probekörper unter den Bedingungen vorbehandelt, wie sie sich für technisch relevante Probekörper bewährt hatten. Für die Vorbehandlung wurden kleintechnischen Anlagen eingesetzt, da damit im Allgemeinen deutlich reproduzierbarere Ergebnisse als mit Handbrennern erzielt werden können. Eine entsprechende Vorbehandlung durch diese Anlagen zeigte aber keinen fördernden Einfluss bezüglich der Haftfestigkeit im PEEK-Resetopaker-Dentin-Verbund. Zu gleichen Aussagen gelangt man ebenfalls, wenn die PEEK-Probekörper mit den anderen in der Tabelle 4 aufgelisteten Verfahren vorbehandelt werden. Im Gegensatz zu PMMA zeigen sich bei PEEK als potentielltem Gerüstmaterial erhebliche Probleme bei der Herstellung eines akzeptablen Haftverbundes unter Beachtung der marktrelevanten Parameter (z. B. kein Sandstrahlen, eingeführtes Resetopaker-System). Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 5: Vergleichsdaten für PEEK

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
keine	nein	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,2	0,1
keine	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,4	0,3
Sandstrahlen	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	3,2	0,3

Tab. 6: Ergebnisse zu den Vorbehandlungsverfahren aus Tabelle 4 für PEEK

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
Flamme (Anl. GS 100)	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,8	0,5
Flamme mit Silan (Anl. STS03(0013))	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,8	0,2

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Plasma-Pen	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	1,2	0,5
UVC	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,5	0,2
Primer M + UVC	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,7	0,4
UVA	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	0,4	0,2
Sandstrahlen + Keramisieren	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	3,9	1,0

Um einen Anhaltspunkt für die Eignung des Opakersystems zu erhalten, wurden einzelne vergleichende Versuche mit dem bei Innovent entwickelten Pastenopakersystem (INNO-Opaker OP22-4) durchgeführt. Die erhalten Verbundfestigkeiten sind tendenziell besser, jedoch weit von praxisrelevanten Werten entfernt.

Tab. 7: Ausgewählte Vergleichswerte mit Innovent-Pastenopaker (OP22-4)

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
Flamme (Anl. GS 100)	ja	OP22-4-VITA-Dentin	2,3	0,8
Flamme mit Silan (Anl. STS03(0013))	ja	OP22-4-VITA-Dentin	2,6	1,0
Plasma-Pen	ja	OP22-4-VITA-Dentin	3,7	0,2

Die Einführung eines komplett neuen Opakersystems ist für die Firma VITA nicht akzeptabel. Gleichzeitig steht man auch einer Modifizierung des bisherigen Resetopakers sehr kritisch gegenüber. Eine Optimierung des Schichtaufbaus war nach vorliegenden Erkenntnissen im Kunststoffbereich, aber auch aufgrund vorliegender Daten von Verbunden auf Metallbasis als sinnvoll einzuschätzen. Unter Beachtung der Wünsche seitens der Fa. VITA wurde eine sogenannte INNO-BOND-Schicht in umfangreichen Versuchsserien entwickelt.

Exemplarisch soll die Effizienz der INNO-BOND-Schicht in der Tabelle 8 dargestellt werden.

Tab. 8: Beispiele für die Effizienz der neuen BOND-Schicht

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
Sandstrahlen, keramisieren	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	3,9	1,0
Sandstrahlen, keramisieren	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	13,4	1,0
Fräsen, keramisieren	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	5,7	0,4
Fräsen, keramisieren	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	9,4	0,9
Fräsen, Flamme mit Silan (Anl. STS03(0013))	ja	Reset-Opaker-VITA-Dentin	5,6	0,8
Fräsen, Flamme mit Silan (Anl. STS03(0013))	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	9,1	1,0

Unter der Annahme, dass beim Einsatz von Kunststoffen als Gerüstmaterial als formgebendes Verfahren *Fräsen* zum Einsatz kommen wird, würde eine aus dem Fräsprozess spezifische Oberflächenbeschaffenheit herrühren, die als Ausgangspunkt für den Haftverbund genutzt werden könnte. Im weitesten Sinne entstehen Mikrostrukturen, die eine frische, aufgeraute Oberfläche erwarten lassen. Ein Vergleich der Ergebnisse aus der folgenden Tabelle 9 demonstriert den Einfluss des Fräsens im Vergleich zum Sandstrahlen und den Einfluss des Keramisierungsverfahrens in Kombination mit Sandstrahlen und Fräsen.

Tab 9: Vergleich der erzielbaren Haftfestigkeiten bei Sandstrahlen und Fräsen und in Kombination mit Keramisieren als Oberflächenvorbehandlung

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
Sandstrahlen	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	13,8	
Sandstrahlen, keramisieren	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	13,4	1,0
Fräsen, keramisieren	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	9,4	0,9
Fräsen	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,9	0,9

Im Ergebnis kann geschlussfolgert werden, dass das Keramisieren der PEEK-Oberfläche keinen entscheidenden Beitrag zur Verbundfestigkeit liefert.

Sinnvoll für akzeptable Haftverbunde scheint die Schaffung einer Interdiffusionsschicht in der Oberfläche des PEEK-Probenmaterials. Vorteilhaft sollte sich dabei die Erhöhung der Oberfläche durch den Fräsvorgang erweisen. PEEK gilt als ein chemisch recht stabiler Kunststoff. Die Ausbildung einer Interdiffusionsschicht soll trotzdem durch gezielte chemische Vorbereitung der PEEK-Oberfläche in Kombination mit einem optimierten Primer / Opakersystem erfolgen. In diesem Untersuchungsabschnitt soll prinzipiell die Erzeugung einer Interdiffusionsschicht im Vordergrund stehen. Dazu wurden entsprechende Versuche auf gefrästen PEEK-Probekörpern durchgeführt.

Geprüft wurde eine chemische Vorbehandlung der gefrästen PEEK-Probekörper auf saurer (VB1), alkalischer (VB2), oxidativer (VB3) und auf Lösemittelbasis (VB4).

Tab 10: Haftfestigkeiten bei saurer Oberflächenvorbehandlung des PEEK-Materials

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
VB 1 - 1	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,8	1,9
VB 1 - 2	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	10,6	2,4
VB 1 - 3	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,7	2,1
VB 1 - 4	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	10,8	2,3
VB 1 - 4 nicht gefräst	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	18,6	4,0

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Im Ergebnis dieser Versuchsreihe kann festgestellt werden, dass eine exakte Anpassung der Benetzung auf die vorliegende Oberflächenstruktur erfolgen muss, um die angestrebte Interdiffusionsschicht vorbereiten zu können.

Tabelle 11 zeigt exemplarisch die mit alkalischen und oxidativen Vorbehandlungslösungen erzielten Ergebnisse.

Tab 11: Haftfestigkeiten bei alkalischer oder oxidativer Oberflächenvorbehandlung des PEEK-Materials

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
VB 2 - 1	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,9	2,7
VB 2 - 2	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	7,8	3,8
VB 3 - 1	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	7,6	0,6

Weder alkalische noch oxidative Vorbehandlungslösungen zeigten einen deutlichen Einfluss bezüglich der Erhöhung der Haftfestigkeiten in den geprüften Systemen.

Als vierte Möglichkeit wurde eine Vorbehandlung auf Basis von Lösemittel geprüft.

Tab. 12: Haftfestigkeiten bei einer auf Lösemittel basierenden Oberflächenvorbehandlung des PEEK-Materials

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
VB 4 - 1	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	9,0	0,8
VB 4 - 2	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	13,6	2,5
VB 4 - 3	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	10,7	2,5
VB 4 - 4	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	10,0	2,9
VB 4 - 5	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	9,9	3,2
VB 4 - 6	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,9	3,4

Neben dem Ansatz einer sauren Vorbehandlung wäre auch eine auf Lösemittelbasis vorstellbar.

In diesem Zusammenhang wurde in einem weiteren Schritt noch der Einfluss des Primers im Haftverbund geprüft.

Tab. 13: Einfluss des Primers auf den Haftverbund

OF-Vorbehandlung	Primer	Verbund	Haftfestigkeit (MPa)	Standardabweichung
VB 4 - 3	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	10,7	2,5
VB 4 - 3	nein	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	11,8	1,7

Fräsen	ja	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,9	0,9
Fräsen	nein	INNO-Bond-Reset-Opaker-VITA-Dentin	8,2	0,8

*Zusammenfassung*

1. Im Gegensatz zu PMMA zeigen sich bei PEEK als potentiellm Gerüstmaterial erhebliche Probleme bei der Herstellung eines akzeptablen Haftverbundes unter Beachtung der marktrelevanten Parameter

2. Die Einführung eines komplett neuen Opakersystems bzw. die Modifizierung des bisherigen Resetopakers ist für die Firma VITA nicht akzeptabel. Eine Optimierung des Schichtaufbaus war nach vorliegenden Erkenntnissen nötig. Unter Beachtung der Wünsche seitens der Fa. VITA wurde eine sogenannte INNO-BOND-Schicht erfolgreich entwickelt.

3. Der Haftverbund PEEK (sandgestrahlt) / INNO-Bond / Reset-Opaker / Dentin liefert Haftfestigkeiten von 13,8 MPa.

Der Haftverbund PEEK (gefräst) / INNO-Bond / Reset-Opaker / Dentin liefert Haftfestigkeiten von 8,9 MPa. Eine gefräste Oberfläche kann offensichtlich durchaus einen akzeptablen Beitrag für einen funktionierenden Haftverbund liefern.

4. Vorbehandlungsmethoden auf saurer oder Lösemittelbasis ermöglichen in Kombination mit dem spezifischen INNO-BondsysteM die Ausbildung einer Interdiffusionsschicht, die maximale Haftfestigkeiten von durchschnittlich 18,6 MPa bzw. 13,5 MPa als realisierbar erscheinen lassen. Es ist davon auszugehen, dass bei entsprechenden Optimierungsarbeiten für Dentallabore einfache chemische Vorbehandlungsverfahren etablierbar sind, durch die Haftfestigkeit um die 20 MPa realisiert werden können.

5. Das Sandstrahlen der Proben kann beim Fräsen als formgebenden Verfahren entfallen, ein separater Primerauftrag ist z. Z. überflüssig. Für gute Haftverbunde im untersuchten System ist das einfach zu handhabende INNO-BOND-System zwingend erforderlich.



#### **2.1.4. Analytische Untersuchung der molekularen Vorgänge**

(Berichtsteil FU Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, Physikalische und Theoretische Chemie)

##### **2.1.4.a Allgemeine Zielstellung**

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens bestand in der Schaffung geeigneter Nano- und Mikrostrukturen auf Kunststoff-Oberflächen zur Vorbereitung einer nachfolgenden Weiterverarbeitung. Aufgabe des Kooperationspartners FU Berlin war die Aufklärung und Beschreibung der zugrunde liegenden Vorgänge auf molekularer Ebene mit der Absicht, die vorhandenen industriellen Verfahren gezielt zu verbessern. Diese Aufgabenstellung wurde in vollem Umfang erreicht. Die eingesetzten Methoden ermöglichten grundsätzliche und fundamentale Einblicke in die molekularen Vorgänge bei der Oberflächenbearbeitung. Die Ergebnisse sind Gegenstand von 4 Publikationen, wovon drei bereits in ausgewiesenen Fachzeitschriften erschienen sind.

Thermodynamisch gesehen begrenzt die niedrige Oberflächenenergie der Kunststoffe erheblich die Anwendungen wie eine permanente Beschichtung, Verklebung oder die Beschriftung. Viele spezielle, meistens auf einer empirischen Basis entwickelte Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen wurden bisher entwickelt. Hierzu gehören verschiedene chemische Behandlungen, Flammen- und Koronabehandlung, Niederdruck-Plasmen, Bestrahlung mit UV-Licht oder mit Elektronen, Fluorierung, usw. Eine gezielte Kombination dieser Verfahren ermöglicht eine deutliche Verbesserung bei einer Reihe von industriellen Prozessen. Oft scheidet ein solches Vorgehen allerdings daran, dass die molekularen Mechanismen der verwendeten Verfahren zur Oberflächenaktivierung nicht bekannt sind.

##### **2.1.4.b Mechanismus der direkten Fluorierung von Polyamiden**

Diese Arbeiten wurden in enger Kooperation mit INNOVENT Technologieentwicklung, Jena, der Fa. Fluor Technik GmbH, Lauterbach und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin durchgeführt.

Polyamide (PA) sind schlagzäh, schwingungsdämpfend, abriebfest und verfügen über gute Gleit- und Notlaufeigenschaften. Die chemischen Eigenschaften von PA zeichnen sich vor allem durch eine gute Beständigkeit gegenüber Fetten, Ölen, Schmierstoffen sowie schwachen Laugen aus. Aus diesen Gründen sind sie von erheblicher technischer Bedeutung. Die direkte Gasphasenfluorierung ist eine attraktive Methode zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen, da sie eine simultane Behandlung der inneren und äußeren Oberflächen komplexer Objekte erlaubt. Gravierende ökologische Probleme sind damit nicht verbunden, da unverbrauchtes Fluor sehr effektiv mit CaO und CaCO<sub>3</sub> in speziellen Absorbentien chemisch gebunden werden kann. Da sich die Fluorierung als ein attraktives Verfahren zur *langzeitbeständigen* Aktivierung von Polyethylenen und Polypropylenen bisher schon erwiesen hat, ergab sich von Seiten der Industrie die Frage, ob ein solches Verfahren auch für die Aktivierung von Polyamiden einsetzbar ist. Die ersten Untersuchungen bei Innovent haben dies bestätigt. Sogar Beschichtungen auf Wasser-Basis zeigen nach mehreren Monaten Lagerung noch eine sehr gute Haftung. Aus diesen Gründen wurden an der FU Berlin, in Kooperation mit INNOVENT und der BAM Berlin, eine Reihe spektroskopischer Untersuchungen durchgeführt. Wie im Folgenden kurz erläutert, führten

diese Untersuchungen zur Aufklärung des molekularen Mechanismus der Fluorierung sowie einer strukturell-analytischen Charakterisierung des modifizierten Oberflächenbereiches. Es wurden Volumenproben und ultradünne Filme der Polyamide (PA6 und PA12) untersucht. Die ultradünnen Filme (10-1000 nm Dicke) wurden auf verschiedenen Substraten (Si, Si/Al, Au) durch Spincoating hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe der verwendeten Sonden (IR; Röntgenstrahlen) erfassen die eingesetzten spektroskopischen Methoden ein mehr oder weniger großes Volumen des untersuchten Kunststoffes. Über die Variation der Filmdicke erhält man aber Auskunft über diejenigen spektralen Banden, die zur Charakterisierung der Oberfläche relevant sind. Die PA-Proben wurden verschiedenen Fluor-Konzentrationen (1-10 Vol% in N<sub>2</sub>-Gas) ausgesetzt und danach mit Photoelektronen- (XPS) und verschiedenen Infrarotspektroskopien (RA-FTIR, ATR-FTIR) untersucht. Es wurde gezeigt, dass bei der Fluorierung beide Komponenten des Polymers involviert sind, die Kohlenwasserstoff CH<sub>2</sub>-Kette und die Amid-Gruppe. Dabei wird in der CH<sub>2</sub>-Kette nur dasjenige Kohlenstoffatom fluoriert, das sich am nächsten zur Carbonyl-Gruppe befindet. Darüber hinaus ist die Amid-Gruppe beteiligt. Dies spiegelt sich z. B. in den XPS-Spektren in den sehr starken Verschiebungen (+5eV) des N-(1s)-Niveaus wider (Abb. 20). Eine weitere, wichtige strukturelle Information erhält man aus den korrespondierenden infrarot (IR)-Spektren. Gerade hier hat sich die Verwendung von ultradünnen Filmen auf reflektierenden Substraten als sehr erfolgreich erwiesen. Die Spektren ultradünner Filme ermöglichen direkt, die spektralen Merkmale des modifizierten Oberflächenbereiches einer dickeren Probe zu identifizieren. Anhand der Infrarotspektren konnte gezeigt werden (z. B. über die C=O-Schwingung bei etwa 1734 cm<sup>-1</sup>, siehe Abb. 21), dass durch Fluorierung auf der Oberfläche COOH-Gruppen entstehen, die zu Polarität und Erhöhung der Oberflächenenergie führen. Im modifizierten Bereich, der bis zu einer Tiefe von einigen 100 nm reicht, wurde bei einer großen Zahl der Amid-Gruppen die C-N-Bindung gebrochen, mit dem Ergebnis, dass sich funktionelle Endgruppen bilden, die aus COOH und NF<sub>2</sub> bestehen. Diese Schlussfolgerung konnte mit NMR-Untersuchungen bestätigt werden. Dabei erhält man zwei verschiedene <sup>19</sup>F-Signale, einmal bei etwa 190 ppm, welches CHF zugeordnet werden kann, und zum anderen bei etwa 30 ppm, welches NF<sub>2</sub> entspricht. Dieses *eindeutige* Ergebnis bezüglich der chemischen Zusammensetzung von Polyamidoberflächen nach erfolgter Fluorierung ist von großer Bedeutung für die Optimierung von Fluorierungsverfahren (z. B. durch Zusatz von O<sub>2</sub> zu F<sub>2</sub> bei der so genannten Oxyfluorierung).

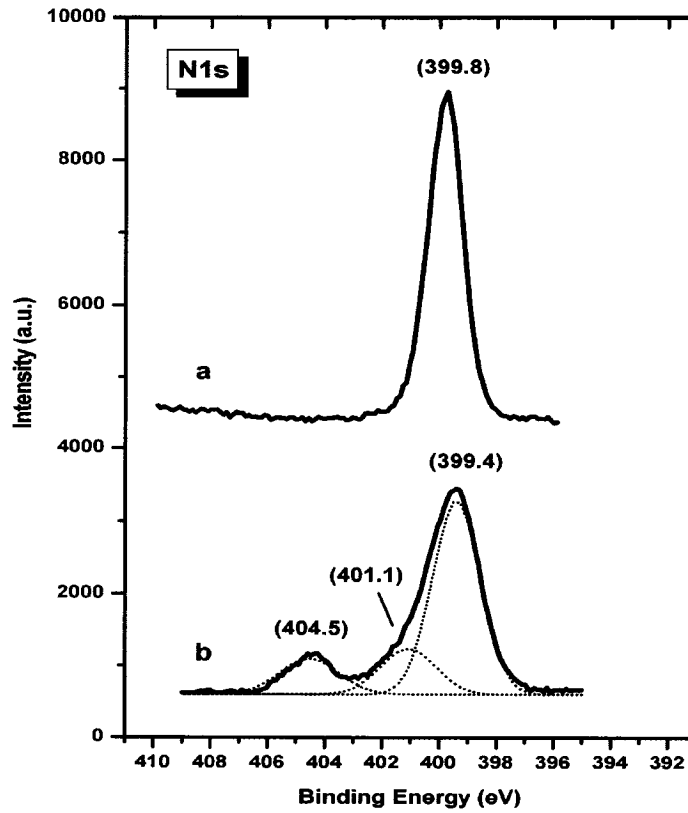


Abb. 20: N(1s) XPS-Spektrum eines 92 nm dicken PA6 Films vor (a) und nach (b) Fluorierung.

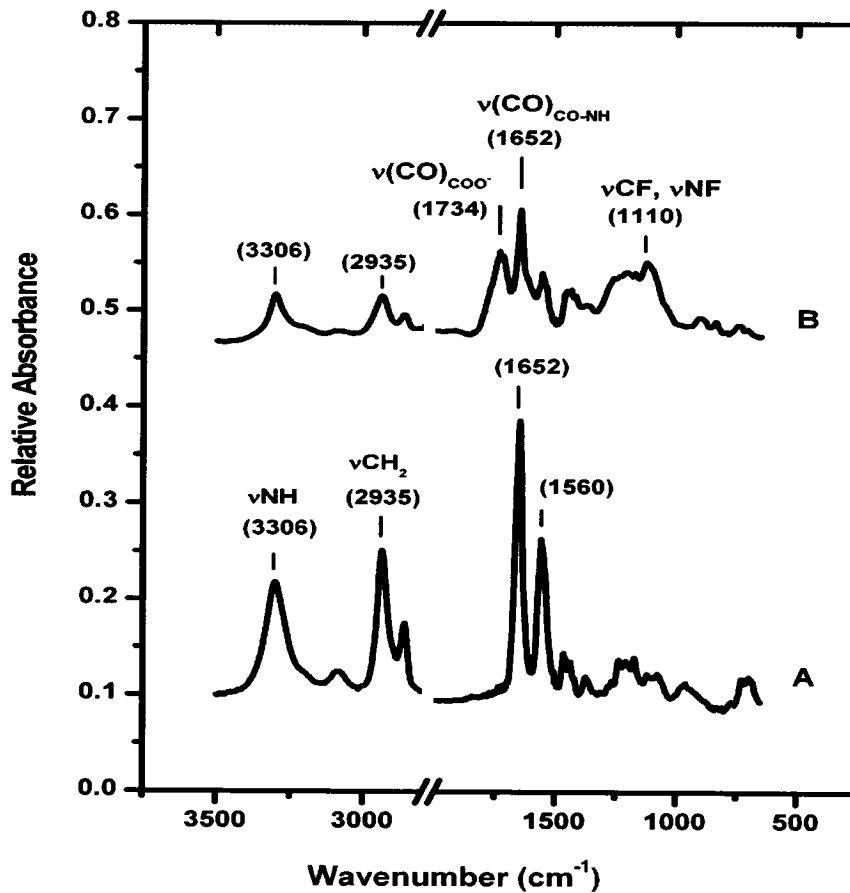


Abb. 21: FTIR-Spektren eines 92 nm dicken PA6 Films vor (a) und nach (b) Fluorierung.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Untersuchungen wurden weitere experimentelle Verfahren entwickelt bzw. Geräte gebaut, die grundlegende Studien zur Beflammung bzw. Corona-Behandlung von Polymeren als Aktivierungsmethoden ermöglichen. Hierzu gehört die Herstellung ultra-dünner (nm-Bereich) Polymerfilme auf Si-Substraten und ihre strukturelle Charakterisierung mit Atomic-Force-Microscopy (AFM, Zusammenarbeit mit BAM Berlin, Abb. 22)

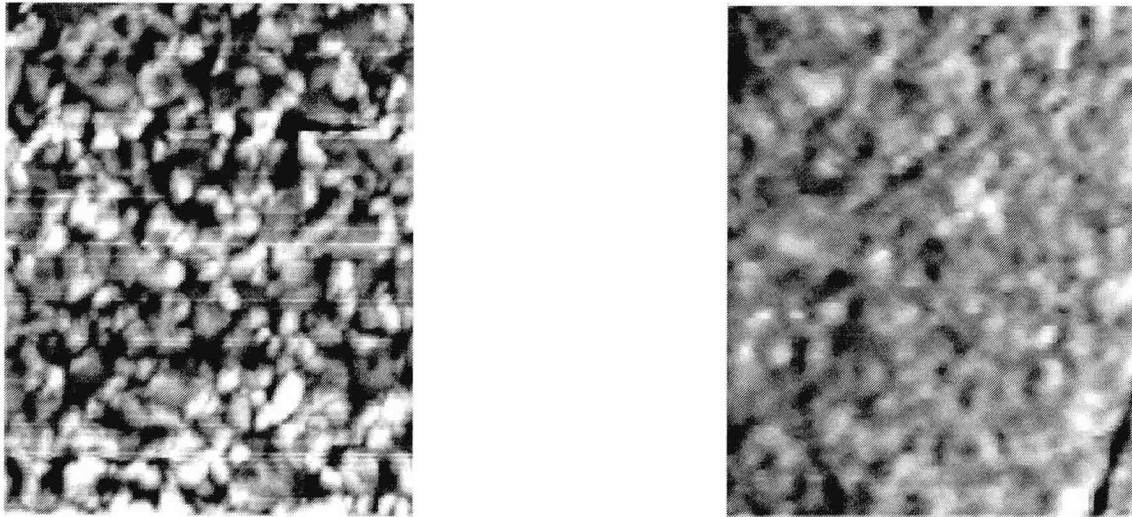


Abb. 22: Kontaktmode AFM Bilder ( $1\mu\text{m}^2$ ) eines Si/Al-Substrats (links) und bedeckt mit einem 465 nm dicken Polymer Film (rechts).

### 2.1.4.c Beflammung von Polyethylen

Bei dem Verfahren handelt sich um eine Modifizierung von Polyethylen-Oberflächen durch die Bildung eines organisch-anorganischen Übergangs auf Polyethylen. Diese Modifizierung ist unersetzlich für viele Anwendungen von PE, u.a. bei der Verklebung, Beschriftung, Barrierebildung im Gas- und Flüssigkeits-Behälter, etc. Für die Untersuchungen werden wohl-definierte PE-Proben (niedriges Molekulargewicht von 20500 Da;  $M_w/M_n=1.46$ ) auf Si-Wafern benutzt. Ein besonders schwieriges Problem dabei war die Herstellung der ultradünnen PE-Filme. Diese wurden u. a. durch ein *Hochtemperatur-Spincoating-Verfahren* erfolgreich gelöst. Ultradünne (50-700 nm) PE-Filme wurden dabei mit einer Flamme behandelt, die eine spezielle Si-Verbindung (INNOVENT) enthält, und die chemischen Veränderungen der PE Oberflächen mit den Methoden RA-FTIR, XPS und AFM untersucht. Dabei wurden systematisch mehrere für industrielle Anwendung wichtige Parameter variiert, z. B. die Anzahl der Durchläufe mit und ohne Silanzusatz (Abb. 23) etc.

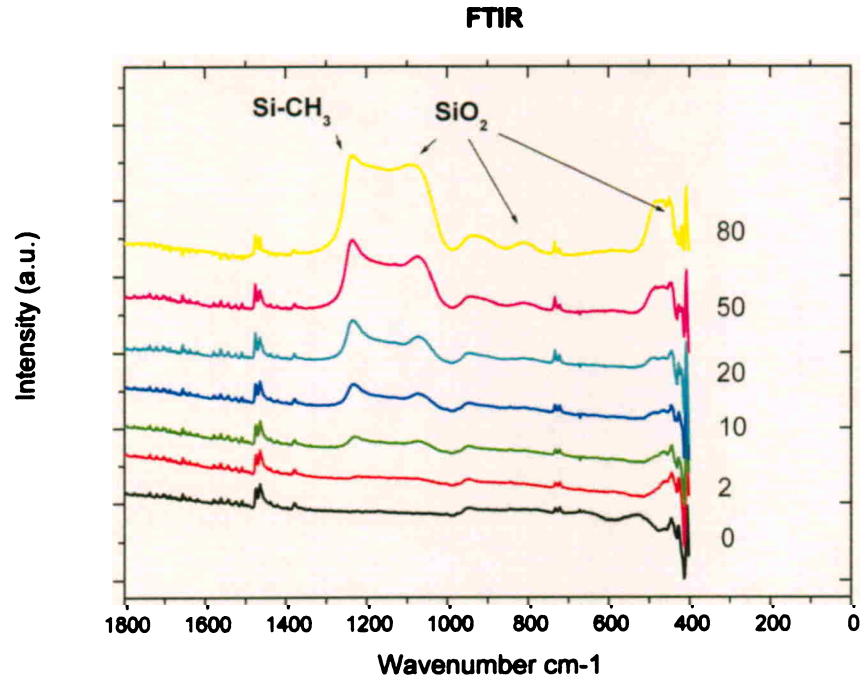


Abb. 23: Infrarotspektren eines PE-Films bei verschiedener Anzahl (2-80) der Durchläufe unter Beflammung mit Silanzusatz.

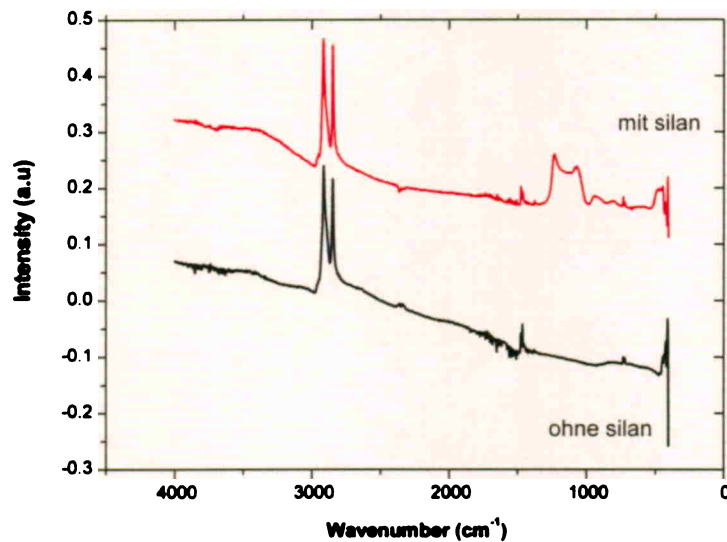


Abb. 24: IR- spektroskopischer Vergleich der Modifizierung eine PE-Oberfläche durch eine Propan-Flamme mit und ohne Silan Zusatz.

An Hand dieser Daten, und auf der Basis weiterer Untersuchungen (XPS, AFM), konnten wir eindeutig zeigen, dass sich eine Siloxanschicht auf PE bildet, die einerseits SiO<sub>2</sub> ähnlich ist jedoch Inhomogenitäten aufweist. Diese qualitativen und quantitativen Erkenntnisse sind nach Auskunft der Fachleute von INNOVENT (wo das Verfahren in industriellem Maßstab angewendet wird) von großer Bedeutung für die Optimierung des Prozesses. Die Ergebnisse aus den vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten repräsentieren somit ein

Beispiel erfolgreicher Kooperation zwischen Anwendungs- und Grundlagenforschung mit interessanten Fragestellungen.

Darüber hinaus sind die Ergebnisse auch von breiterem wissenschaftlichem Interesse, eindrucksvoll dokumentiert durch entsprechende Publikationen in international ausgewiesenen Fachzeitschriften, siehe Punkt 2.IV..

### 2.1.5. Prepolymer- und Primersysteme

(Berichtsteil FSU Jena, Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie)

Als Telechele bezeichnet man im allgemeinen Oligomere mit funktionellen Endgruppen. Sie werden als Zwischenprodukte für die Herstellung von Linearpolymeren, Kompositen, Laminaten, Beschichtungen oder Lacken verwendet. Gegenüber Hochpolymeren haben sie den Vorteil einer niederen Viskosität und niedriger Schmelzbereiche; im Vergleich zu Monomeren liegt ihr Vorteil in der herabgesetzten Toxizität und dem niedrigeren Dampfdruck.

#### 2.1.5.a: Telechelsynthese und Charakterisierung

Im Projekt wurden Thiol- bzw. Epoxid-terminierte Prepolymere durch Polyaddition von 1.8-Bis-mercapto-3.6-dioxa-octan mit 2,4,4-(2,2,4)-trimethylhexamethyl-1.6-diisocyanat synthetisiert und charakterisiert. Den Arbeiten lagen eigene Ergebnisse zugrunde, die in einer Promotionsarbeit erhalten worden waren. Im Rahmen des Projektes konnte erstmals chromatographisch die SH-Überschussverbindung abgetrennt werden und auch das formelreine Dimer mit SH-Endgruppen isoliert werden. Folgende Versuchsdurchführung ist geeignet:

1 mol 3.6-Dioxaoctan-1.8-dithiol und 0,5 mol TMDI (Trimethylhexamethylen-diisocyanat) werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft (Argon) homogen vermischt. Dazu gibt man 0,005 Ma% eines tert. Amins als Katalysator. Die Reaktion ist exotherm und macht sich in einer Viskositätserhöhung bemerkbar. Die Temperatur soll 60-80 °C nicht übersteigen. Die Molmasse des farblosen Telechels beträgt 574 g/mol. Aus der Polykondensationstheorie ist bekannt, dass Telechele keine einheitlichen Verbindungen gleicher Kettenlänge darstellen, sondern vielmehr Oligomere mit unterschiedlicher Zahl an Wiederholungseinheiten sind. Die Kettenlänge wird vom Ausgangsmolverhältnis der Monomere bestimmt; das Überschussmonomer legt die Funktionalität des Prepolymers fest. Die Gewichtsanteile der einzelnen Oligomeren am Prepolymer lassen sich nach Grethlein berechnen.

$$w_i = \frac{0,5 [P_n (1+a) + (a-1)] r_0^{(P_n-1)/2} (1-r_0)^2}{(a+r_0)}$$

$w_i$  : Gewichtsanteil der einzelnen Oligomere

$r_0$  : Ausgangsmolverhältnis der Komponenten

a:  $\frac{M(\text{Überschussmonomer})}{M(\text{Unterschussmonomer})}$

$P_n$ : Polymerisationsgrad

Das nach eingangs formulierter Vorschrift synthetisierte Telechele  $a = 0,5$  enthält somit 25 Gew.-% des Oligomers mit  $P_n = 5$ , 14,8 Gew.-% mit  $P_n = 7$ , 9 Gew.-% mit  $P_n = 9$  und außerdem 15,8 Gew.-% Ausgangsmonomer. Es ist uns gelungen, durch Chromatographie an

Kieselgel das Überschussmonomer abzutrennen und somit ein weitgehend geruchsarmes farbloses Telechel für die Oberflächenbeschichtungen von PE oder PP zur Verfügung zu haben. Darüber hinaus sind die SH-terminierten Telechelen anwendbar für Polyadditionsreaktionen beispielsweise mit Isocyanaten oder Di- bzw. Polyallylmonomeren.

### 2.1.5.b: UV-Aktivierung

PE und PP sind aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie sehr schwer zu verkleben, lackieren oder bedrucken. Als eine mögliche Methode zur Erhöhung der Oberflächenenergie dieser Polymere wurde die UV-Aktivierung im Teilprojekt untersucht. Die eingestrahlte Energie reichte aus, C-C und CH-Bindungen zu spalten. Die Versuche wurden unter Standardbedingungen (Luft) durchgeführt, was bedeutet, dass als Reaktionsprodukte der Primär-Radikale auf den PE- und PP-Oberflächen polare –OH- und –C=O-Gruppen gebildet werden (Nachweis im IR eindeutig,  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$ ). Sie sind die Grundlage für die gewünschte reaktive Wechselwirkung mit dem aufzutragenden Klebstoff oder Lacksystem. Als Strahlungsquelle dient ein Hg-Niederdrucklampe. Der Grad der Funktionalisierung ist von der Bestrahlungsintensität und Bestrahlungszeit abhängig. Messungen ergaben eine Erniedrigung des Randwinkels von Wasser auf PE mit der Erhöhung der Lichtintensität ( $32\text{ W/m}^2 \rightarrow 78\text{ W/m}^2$ ) und Bestrahlungszeit (0 h  $\rightarrow$  24 h  $\rightarrow$  48 h  $\rightarrow$  72 h  $\rightarrow$  96 h) von  $89^\circ$  auf  $56^\circ$ , sowie eine Erhöhung der IR-Absorption der Hydroxyl- und Carbonylgruppen. Die so aktivierten Polymere (als dünner Film) wurden mit lichthärtbaren Lacken und photopolymerisierbaren Initiatoren beschichtet und anschließend die aufgetragene Schicht gehärtet. In weiteren Versuchen wurden unmittelbar mit SH-Telechelen oder SH-Modellmonomeren in Anwesenheit von Benzophenon (Sensibilisator für H-Abstraktion) beschichtete PE(PP)-Folien UV bestrahlt. Diese so behandelten Folien sind dann verwendbar für nachfolgendes Verkleben, Bedrucken etc. Die Haftfestigkeit der aufgetragenen Schichten wurde durch Zugscher-Versuche ermittelt. In der Regel werden hierzu zwei gleiche oder zwei differente Materialien miteinander verklebt. Bei Polymeren zeigen sich bei diesem Verfahren Mängel, da sich diese unter Zugbelastung ausdehnen und so das Ergebnis verfälschen. Deshalb wurden in unseren Versuchen die PE- bzw. PP-Filme, je nach Klebstoff, mit Edelstahlzylindern (bei Epoxid-Telechelen-Klebstoffen) oder mit Glaszylindern (bei Acrylat-Klebstoffen) verklebt. Der zu erreichende Wert ist für Anwendungen mindestens 8 MPa; er wird bei Corona-Aktivierung oder Beflammung erreicht.

Ergänzend zu Zugscherfestigkeitsmessungen wurden für ausgewählte Proben zusätzlich Schältestigkeiten ermittelt. Folgende Methacrylat/Acrylat-Monomere (M1-M4) wurden auf die UV-aktivierten PP/PE-Oberflächen aufgetragen:

M1: 1.1.1-Trishydroxymethylpropantriacylat (Trimethylolpropan-trisacrylat)

M2: Ethylenglycolbismethacrylat (EDMA)

M3: Glycidylmethacrylat

M4: [4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-propylketon  
Umsetzungsprodukt Irgacure 2959 mit Acrylsäurechlorid)

Die Monomere M1 – M4 sind auch als Primer zu bezeichnen, sie vermitteln den Verbund PE, PP mit folgenden von uns getesteten Additions- bzw. Polymerisations-(Klebstoff)-Systemen:

A. Epoxid/Amin-Additionsklebstoff bestehend aus:

Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

3,3'-Oxybis-(ethylenoxy)bis(propylamin)

H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (Additionskomponente)

2,4,6-Tri(dimethylamino-methyl)phenol (als Katalysator) und

Bisphenol-A-diglycidylether (als Oligomer/Telecheles).

B. Acrylatklebstoff B 682 c 10921

In jeder Messreihe wurden die Zugscherfestigkeiten von 7-10 PE/PP-Proben ermittelt.

Daraus wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse tabellarisch gegeben:

1. unbeschichtetes PE
  - a) mit EP/Amin-
  - b) mit Acrylat-Klebstoff

EP/Amin-Klebstoff			Acrylat-Klebstoff	
t <sub>VB</sub> [min]	Zugscherfestigkeit	Standardabweichung	Zugscherfestigkeit	Standardabweichung
0	0	-	0	-
30	0,7	0,5	-	-
60	1,5	0,5	0,6	0,1
120	4,7	1,4	0,8	0,4
270	10,9	0,3	1,1	0,7

Die Tabelle zeigt, dass das Verkleben des unbeschichteten, unbehandelten (t<sub>VB</sub> = 0) PE nicht möglich ist. Mit zunehmender Bestrahlungszeit nimmt aber insbesondere bei dem EP/Amin-Klebstoff die Haftfestigkeit deutlich zu (10,9 MPa). Das ist auf die intermolekulare Wechselwirkung des EP/Amin-Additionspolymers mit den polaren -OH- und -C=O-Gruppen der aktivierten PE-Oberfläche zurückzuführen.

2. beschichtet mit Monomer 1
  - a. EP/Aminverklebung

a <sub>1</sub> konzentrierte M-1/Photoinitiator-Lösung				
auf PE			auf PP	
t <sub>VB</sub> [min]	Zugscherfestigkeit (MPa)	Standardabweichung	Zugscherfestigkeit	Abweichung
0	5,0	2,6	0,9	0,2
30	7,6	1,6	-	-
60	11,3	1,1	10,6	0,5
120	15,5	2,2	15,5	3,7
270	22,2	2,5	16,3	1,9

a <sub>2</sub> konzentrierte M-1/Photoinitiator-Lösung				
auf PE			auf PP	
t <sub>VB</sub> [min]	Zugscherfestigkeit (MPa)	Standardabweichung	Zugscherfestigkeit	Abweichung
60	6,0	2,0	-	-
120	16,8	4,1	8,5	4,8
270	17,9	2,2	15,7	1,4



## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

Man erkennt, dass die zusätzliche Acrylatprimer-Schicht gegenüber dem unbeschichteten PE-Filmen einen verstärkenden Einfluss auf die Haftfestigkeit ausübt. Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei konzentrierten Lösungen auf. Bei  $t_{VB} = 270$  Minuten wurde ein sehr guter Wert von 22,2 MPa erreicht. Bei PP ist dieser Wert geringer (16,3 MPa).

### Vergleich der Ergebnisse mit der Coronaentladung und Beflammung

Die Werte für die Coronaentladung und Beflammung wurden in früheren Arbeiten bei INNOVENT ermittelt:

Vorbehandlung	Versuchsparameter	Zugscherfestigkeit PE in MPa	Zugscherfestigkeit PP in MPa
UVC + Monomer 1 (konz.)	270 min	22,2	16,3
UVC + Monomer 1 (25 m%)	270 min	16,8	15,7
UVC (ohne Beschichtung)	270 min	10,9	12,7
Coronaentladung	600 mW 0,4 mm Abstand 50 mm/s Vorschub	21,7	28,3
Beflammung (dotiert)	Luft/Gas 60:30 Brenner B1-100 Pyrosil: 1,41 ml/s Vorschub:300 mm/s 20 mm Abstand	22,8	27,9
Beflammung (undotiert)	Bedingungen siehe dotierte Beflammung, aber ohne Pyrosil	22,4	27,7
Beflammung (undotiert) + Monomer 1 (konz.)	siehe Beflammung (undotiert)	19,0	

Die Zugscherfestigkeit des mit der konzentrierten Lösung von Monomer 1 beschichteten Polyethylens bei einer UVC-Vorbehandlungszeit von 270 Minuten ist mit den Werten der Coronaentladung und Beflammung vergleichbar. Es ergibt sich ein sehr guter Wert von 22,2 MPa. Durch die Beschichtung der 25 m%igen Lösung erreicht man zwar einen geringeren Wert, dieser liegt aber noch im gewünschten Bereich. Bei PP hingegen sind die Unterschiede zu den anderen drei Vorbehandlungsarten deutlicher. Wenn man PE über die undotierte Beflammung aktiviert und danach mit der konzentrierten Lösung des Monomers 1 beschichtet, steigt die Zugscherfestigkeit nicht wie bei der Beschichtung des UV-aktivierten PE an. Ab einer bestimmten Konzentration an funktionellen Gruppen hat die Lackschicht auf die Haftfestigkeit keinen Einfluss mehr. Allgemein ist festzustellen, dass Zugscherfestigkeiten von 21 – 23 MPa bei PE und 26 – 27 MPa bei PP einen Grenzwert bilden.

Die UV-Aktivierung ist aber angesichts der hohen Bestrahlungszeiten bei weitem nicht so effektiv wie die Coronaentladung und Beflammung. Besonders deutlich wird das bei den Zugscherergebnissen der UV-aktivierten, unbeschichteten PE-Proben. Mit der Corona-

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

entladung und Beflammung wird die PE-Oberfläche innerhalb von wenigen Sekunden um das Doppelte stärker aktiviert, als mit UV-Strahlung innerhalb von 270 Minuten. Zu lange Bestrahlung führt außerdem zur Vergilbung des Materials.

Negativ ist ferner der zu große Verbrauch der konzentrierten und der 25 m%igen Lösungen zu nennen.

### Zur Analytik UV-aktivierter PE-Oberflächen

#### XPS-Messungen an UV-aktivierten PE-Oberflächen

Die XPS-Analyse ist ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Oberflächen. In unseren Untersuchungen ging es vorwiegend um die Ermittlung des prozentualen Sauerstoffanteils auf der PE-Oberfläche in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit  $t_{VB}$ . Folgende Daten wurden erhalten:

$t_{VB}$ [min]	0	2,0	60	120	270
C[at-%]	97,4	97,1	97,5	96,4	90,9
O[at-%]	2,1	2,5	2,2	3,5	8,1

Es sei bemerkt, dass auch unbehandelte PE Proben 2,1 at-% Sauerstoff enthalten. Dieser Wert wird bei allen an der Luft gelagerten PE-Filmen gefunden, er ist auf Oberflächenoxidation zurückzuführen.

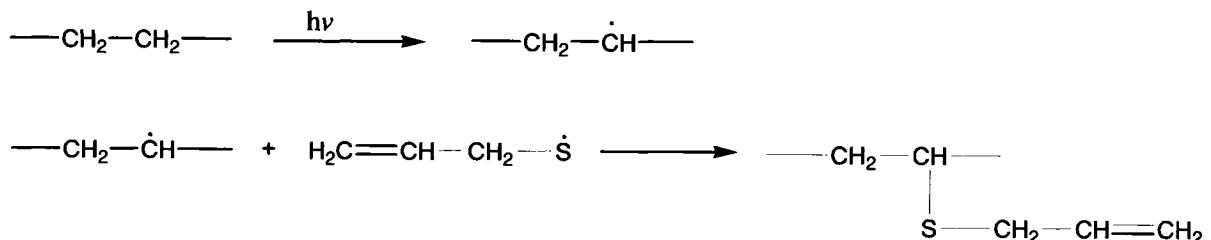
#### ESR-Messungen

Die bestrahlten PE-Proben zeigen ein wenig intensives Signal, das mit der Bestrahlungszeit ansteigt,  $g = 2.0045$ . Es ist für ein C-Radikal an sich zu hoch. Um definitive Aussagen treffen zu können, müsste für weitere Versuche eine UV-Lampe höherer Leistung und mit einem Emissionsmaximum von 254 nm verwendet werden. Sie stand allerdings nicht zur Verfügung.

#### Pfropfung mit Allylmercaptan

(Modellreaktion für SH-terminierte Telechele)

PE-Filme werden in Anwesenheit von Luftsauerstoff und Allylmercaptan mit UVC-Licht bestrahlt. Anschließend werden die Filme mit Isopropanol gewaschen, um überschüssiges Allylmercaptan zu entfernen. Die Elementaranalyse ergab einen S-Gehalt von 0,584 %. Zur Verifizierung des Ergebnisses, was 5 x wiederholt wurde, sind unbehandelte PE-Proben auf S-Gehalt untersucht worden. Sie zeigen elementaranalytisch keinen Schwefel. So kann geschlussfolgert werden, dass sich gebildete S-Radikale des Allylmercaptans an die Primär-radikale des UV-aktivierten PE addieren lassen.



Dieses Ergebnis hat Bedeutung für die Verwendung von Mercaptosilanen (Haftvermittler) als Primer für PE oder PP.

### **2.1.6. Ergebnistransfer in die Unternehmen**

Ein sehr wichtiger Punkt für die erfolgreiche Durchführung des Forschungsprojektes war, die im Rahmen des Projektes erhaltenen Forschungsergebnisse dem Anwender zur Verfügung zu stellen und ihm so die Grundlage dafür zu schaffen, diese Ergebnisse in seinem Unternehmen für die Etablierung von neuen Produkten und Verfahren einzusetzen. Dazu erfolgte parallel zu den laufenden Forschungsarbeiten eine ständige Prüfung der erfolgreichen Integration der neu entwickelten Verfahren in die industrielle Anwendung und der dazu notwendige Know-How-Transfer.

#### **2.1.6.a Transfer der Ergebnisse der Geräteentwicklung und der Entwicklung von Kombinationsverfahren in die Unternehmen**

Der Transfer der Ergebnisse der Geräteweiterentwicklungen in die Firmen der Geräteentwickler und -bauer wurde erfolgreich durchgeführt. Die im Projektverlauf erzielten Ergebnisse zur Vorbehandlung von Kunststoffen mit Barriereentladung, Beflammung, UV-Aktivierung und Gasphasenfluorierung wurden den jeweils interessierenden Firmen SURA Instruments GmbH, Arcogas GmbH, Arcotec GmbH, Umex GmbH und Fluor Technik System GmbH zur Verfügung gestellt. Das im Rahmen des Forschungsprojektes bei INNOVENT aufgebaute Applikationszentrum zur Kunststoffvorbehandlung diente außerdem als Grundlage für die technische Umsetzung der Weiterentwicklungen in den beteiligten Unternehmen der Gerätehersteller.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Beschichtung von unterschiedlichen Pulverlacksystemen mit Nass- und Pulverlacken wurden den beiden Pulverlackierern, der Plastcoat GmbH & Co sowie der Pulverbeschichtung Osterloh GmbH zur Verfügung gestellt.

#### **2.1.6.b Transfer der für die Spezialsysteme gewonnenen Ergebnisse in die Unternehmen**

Der Transfer der für die Spezialsysteme gewonnenen Ergebnisse in die Unternehmen ist ebenfalls erfolgt. So werden zur Zeit die für den metallfreien Zahnersatz entwickelten Vorbehandlungen und Bondsysteme bei der Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG getestet. Das für den Hersteller von technischen Fäden, die Interkordsa GmbH entwickelte Haftvermittlersystem wird zur Zeit den zur Freigabe von Elastomerprodukten benötigten dynamischen Prüfungen bei einigen Kunden der Interkordsa GmbH unterzogen. Wenn diese Prüfungen erfolgreich abgeschlossen werden, ist die Einführung des neuentwickelten Haftvermittlersystems als Standard-Haftvermittler für die Produktion von Polyester-Korden bei der Interkordsa GmbH geplant.

### **2.1.7 Zusammenfassung**

Das Forschungs- und Entwicklungsprojekt „Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen“ wurde erfolgreich und umfassend bearbeitet. Es konnten für unterschiedliche Applikationsfälle und eine Vielzahl von verschiedenen Kunststoffen Lösungen entwickelt werden, die sowohl für Haftungsprobleme bei der Lackierung und Verklebung von Kunststoffoberflächen angewendet werden können als auch für den Aufbau von Kunststoffverbunden z. B. aus dem Bereich der Dentaltechnik oder dem Bereich der textilverstärkten Elastomerprodukte.

Für die Entwicklung dieser Lösungen wurde ein Ringversuch zur vergleichenden Untersuchung der Verbesserung der Haftung und Langzeitstabilität von PU-Lacksystemen auf unterschiedlich vorbehandelten PP-, HD-PE- und LD-PE-Proben im Rahmen des Arbeitspunktes „Entwicklung von Kombinationsverfahren“ durchgeführt.

Dabei hat sich gezeigt, dass zur langzeitstabilen Aktivierung von PP, LD-PE und HD-PE mehrere Verfahren gut geeignet sind, und zwar speziell die Gasphasenfluorierung und alle Beflammungsverfahren, dies sind gleichzeitig auch die Verfahren, für die über die Bestimmung der Oberflächenenergiwerte in Abhängigkeit von der Lagerzeit die beste Langzeitstabilität nachgewiesen werden konnte. Ein Vergleich der Beflammungsverfahren führt zu dem Ergebnis, dass speziell die undotierte Beflammung gute Ergebnisse liefert. Die Kombination mit Primern führt zum Teil zu einer weiteren Verbesserung der Haftung.

Die Versuche zur Aktivierung von Pulverlacken für nachfolgende Beschichtungen mit Nasslack- oder Pulverlacksystemen führten zu dem Ergebnis, dass hier nur wenige Vorbehandlungen positive Effekte zeigen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um die UV-Aktivierung in Kombination mit einem Epoxid-Acrylat-Primer, für die sich insbesondere für einen nachfolgenden Nasslackauftrag eine Haftungsverbesserung auch nach einer Belastung durch einen VDA-Klimawechseltest nachweisen ließ, und um die Gasphasenfluorierung, die sich positiv auf die Haftungsfestigkeit für einen nachfolgenden Pulverlackauftrag auswirkte.

Bei der Entwicklung und Optimierung eines biokompatiblen Klebverbundes zwischen Kunststoffgerüstmaterial und Verblendmaterial für den dentalen Einsatz konnte gezeigt werden, dass sich durch eine Aktivierung mit UVC-Strahlung oder durch eine Plasmavorbehandlung mit dem für die Dentaltechnik gut geeigneten TEPLA-Pen eine deutliche Erhöhung der Haftwerte auf PMMA-Proben erzielen lässt.

Für PEEK-Material zeigten sich dagegen erhebliche Probleme bei der Herstellung eines akzeptablen Haftverbundes unter Beachtung der marktrelevanten Parameter. Um diese Probleme zu lösen, wurde unter Beachtung der Wünsche des Projektpartners Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG ein neues Bond-System erfolgreich entwickelt, die sogenannte INNO-BOND-Schicht. Mit dieser lassen sich in Kombination mit Vorbehandlungsmethoden auf saurer oder Lösungsmittelbasis für den Aufbau von metallfreien Kunststoffverbunden ausreichend hohe Haftfestigkeitswerte realisieren.

Innerhalb des Projektrahmens wurde ein neues Vorbehandlungsverfahren für Polyester- und Polyamidkorde bis zur Produktionsreife entwickelt.

Das neue Verfahren ist gekennzeichnet durch eine deutliche Steigerungen der statischen Haftfestigkeit (T- und Peel-Test) in Verbunden gegenüber etablierten Verfahren und eine höhere Temperatur- und Medienbeständigkeit der Verbunde mit EPDM. Außerdem wurden in ersten Kundenversuchen gute bis sehr gute Ergebnisse in dynamischen Prüfungen erreicht. Der entwickelte Haftvermittler auf wässriger Basis ist robust und lagerbeständig, es werden Topfzeiten größer als zwei Monate erreicht. Die vorbehandelten Korde weisen eine ausreichende Lagerbeständigkeit auf und es ergibt sich eine Kosteneinsparung gegenüber der bisherigen Variante.

Gerade die Tatsachen, dass man mit dem neu entwickelten Haftvermittlersystem Kosten einspart und dass es sich um ein umweltfreundliches wässriges System handelt, sind neben der Verbesserung der Haftungseigenschaften ganz entscheidende Pluspunkte für die Interkordsa GmbH bei der Vermarktung dieser Entwicklung.

## **2.II. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die Verwertung der Ergebnisse, die in diesem Projekt erzielt wurden, wird zum überwiegenden Teil in den am Projekt beteiligten Firmen erfolgen bzw. erfolgt bereits in ihnen.

Die Hersteller der Oberflächenbehandlungsanlagen profitieren zum einen von verfahrens- und gerätetechnischen Weiterentwicklungen, die in diesem Projekt speziell für den Bereich der Kunststoffvorbehandlung durchgeführt wurden, und zum anderen von der Erweiterung ihrer Methoden auf neue Anwendungsgebiete wie z. B. die Veredelung von Pulverlackoberflächen. Die Zahnfabrik H. Rauter GmbH und Co. KG prüft zur Zeit den neuentwickelten Schichtaufbau mit dem INNO-BOND in praxisrelevanten Tests, um auf der Grundlage dieser Tests über eine Markteinführung dieses neuen Produktes zu entscheiden.

Ähnlich sieht es mit der Einführung des neuentwickelten wässrigen Haftvermittlers für die Behandlung von Polyester- und Polyamidkorden aus. Zur Zeit werden die für die Freigabe benötigten Tests wie z. B. dynamische Prüfungen bei den Kunden der Interkordsa GmbH durchgeführt. Führen diese zur Freigabe der mit den so behandelten Korden hergestellten Riemen, ist eine Markteinführung des neuen Produktes bis spätestens Ende 2006 geplant. Zu diesem speziellen Produkt liegen von Seiten der Interkordsa GmbH und INNOVENT zwei Patentanmeldungen vor (INNOVENT: DE102006003523.2, Interkordsa: PCT/DE2005/000106). Der Hauptnutzen für die Forschungseinrichtungen liegt darin, dass das Projekt mit seinen umfangreichen Ergebnissen aus vielen verschiedenen Bereichen der Oberflächenvorbehandlung von Polymeren eine gute Grundlage für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet bietet. Darüber hinaus führte ein Teil der Ergebnisse bereits zu Veröffentlichungen in bekannten Fachzeitschriften, siehe auch Punkt 2.IV., und zu der bereits erwähnten Patenanmeldung. Ein weiterer langfristiger Nutzen sowohl für die Forschungseinrichtungen als auch für die Hersteller der Anlagentechnik liegt in der Möglichkeit, das auf der Grundlage der Projektaktivitäten bei INNOVENT aufgebaute Applikationszentrum zur Kunststoffvorbehandlung auch in Zukunft für die Lösung von oberflächentechnischen Problemen im Bereich der Kunststoffvorbehandlung einsetzen zu können.

## **2.III. Fortschritt auf dem Forschungsgebiet bei anderen Stellen**

Fortschritte, die auf den in diesem Projekt bearbeiteten Forschungs- und Entwicklungsgebiet bei anderen Stellen erzielt worden sind, sind uns nicht bekannt. Bei einem Großteil der bearbeiteten Applikationsfälle hat es sich um sehr spezielle Probleme der im Projekt beteiligten Firmen gehandelt, für die Lösungen von anderen Stellen nicht zu erwarten waren.

## **2.IV. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse**

Im Rahmen des Vorhabens wurden bisher in Zusammenarbeit der FU Berlin mit INNOVENT drei Publikationen in bekannten Fachzeitschriften veröffentlicht, eine weitere Publikation befindet sich in Vorbereitung, siehe nachfolgende Liste:

1. *Reactions of Amide Group with Fluorine as Revealed with Surface Analytics*  
Tihomir Solomun, Arnd Schimanski, Heinz Sturm, Renate Mix and Eugen Illenberger  
Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 312-316.

## Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen

### *2. Surface Modification of Polyamides by Direct Fluorination*

Tihomir Solomun, Arnd Schimanski, Heinz Sturm, Renate Mix and Eugen Illenberger  
e-Polymers 008 (2004) 1-16.

### *3. Efficient Formation of Difluoroamino Functionalities by Direct Fluorination of Polyamides*

Tihomir Solomun, Arnd Schimanski, Heinz Sturm and Eugen Illenberger  
Macromolecules 38 (2005) 4231-4236.

### *4. Flame Silanization of Polyethylene Surfaces*

T. Solomun, A. Schimanski, H. Sturm, W. Unger, E. Illenberger, in Vorbereitung

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlussbericht
3a. Titel des Berichts <b>Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Polymeroberflächen</b>	
3b. Titel der Publikation	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Prof. Dr. Tiller, Hans-Jürgen Dr. Niemann, Anke	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.10.2005
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Innovent e. V. Technologieentwicklung Prüssingstr. 27B 07745 Jena	9. Ber.Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) 16IN0111
	11a. Seitenzahl Bericht
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA)  53107 Bonn	12. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Ziel des Verbundprojektes war die Schaffung von polymerspezifischen Nano-Strukturgradienten und Interdiffusionsschichten auf Polymeroberflächen durch die gezielte Kombination von chemischen und physikalischen Vorbehandlungsmethoden zur Vorbereitung auf nachfolgende Beschichtungen. Um das in diesem Projekt gestellte Ziel zu erreichen, wurden zuerst für einige wichtige Kunststoffsysteme die einzelnen am Markt vertretenen Vorbehandlungsmöglichkeiten in Rahmen eines Ringversuches getestet, ihre Wirksamkeit verglichen und die zugrundeliegenden Wirkmechanismen im Detail untersucht und systematisiert. Auf dieser Grundlage wurden Kombinationsmethoden entwickelt und getestet, um eine Auswahl einiger besonders wirksamer Kombinationsverfahren treffen zu können. Diese wurden für einige wichtige Kunststoffsysteme optimiert und auf weitere spezielle Anwendungsfälle übertragen. Im Rahmen des Projektes wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Anwenderprobleme aus den Bereichen Verklebung und Lackierung von Polymeroberflächen, Aufbau von haftfesten Polymerverbunden z. B. aus dem Bereich des metallfreien Zahnersatzes oder dem Bereich von textilverstärkten Elastomerprodukten in Zusammenarbeit der unterschiedlichen Forschungseinrichtungen mit den verschiedenen Anwendern gelöst. Zusätzlich erfolgte eine Weiterentwicklung der physikalischen Vorbehandlungsmethoden sowohl gerätetechnisch als auch anwendungsbezogen in direkter Zusammenarbeit mit den Herstellern dieser Gerätetechnik.	
19. Schlagwörter Oberflächenvorbehandlung, Polymerverbunde, Interdiffusionsschichten, Polymerbeschichtung	
20. Verlag	21. Preis

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMWA soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report
3a. Report Title Interdiffusion and Intradiffusion activation of polymer surfaces	
3b. Title of Publication	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Tiller, Hans-Jürgen Niemann, Anke	5. End of Project 2005-10-31
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date
8. Performing Organization(s) (Name, Address)  Innovent e. V. Technologieentwicklung Prüssingstr. 27B 07745 Jena Germany	7. Form of Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA)  53107 Bonn	9. Originator's Report No.
16. Supplementary Notes	10. Reference No. 16IN0111
17. Presented at (Title, Place, Date)	11a. No. of Pages Report
18. Abstract This network project dealt with the creation of polymer specific nano structures and interdiffusion layers on polymer surfaces by combination of chemical and physical pretreatment methods. So in first we compared the common pretreatment alternatives with a round robin test. Additionally we determined the modifications of the pre-treated polymer surfaces with a lot of analytical methods. On this base we developed and tested different combinations of physical and chemical pretreatment methods to get optimised parameters. These new developed methods were afterwards applied on some important polymers like PE and PP and other special topics. During the project a lot of different application problems like bonding resp. varnishing of polymer surfaces, building of metal free dental composites with high adhesion and imbedding textile fibres in elastomers were solved in cooperation between the research institutes and the industrial enterprises. In addition to that we realised both a device-related and an applied further development of the physical pretreatment methods in close cooperation with the manufacturers of the pretreatment equipment.	11b. No. of Pages Publication
19. Keywords surface pretreatment, polymer compound, interdiffusion layer, polymer coating	12. No. of References
20. Publisher	14. No. of Tables
21. Price	15. No. of Figures



## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart <b>Abschlussbericht</b>		
3a. Titel des Berichts <b>Telechele für die Oberflächenmodifizierung</b>			
3b. Titel der Publikation			
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) <b>Klemm, Elisabeth; Schmidt, Kathrin</b>		5. Abschlussdatum des Vorhabens <b>31.10.2005</b>	
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum	
		7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) <b>Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, FSU Jena, Humboldtstraße 10, 07743 Jena</b>		9. Ber.Nr. Durchführende Institution	
		10. Förderkennzeichen *) <b>16INO112</b>	
		11a. Seitenzahl Bericht	
		11b. Seitenzahl Publikation	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) <b>Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA)  53107 Bonn</b>		12. Literaturangaben	
		14. Tabellen	
		15. Abbildungen	
16. Zusätzliche Angaben			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)			
18. Kurzfassung  <p>Im Teilprojekt wurde zu folgenden Schwerpunkten gearbeitet:                      Prepolymersynthese für die Interdiffusionsschicht, polymerisierbare Photoinitiatoren, UV-Aktivierung von PE und PP, Verbundbildung mit Epoxid-Additionssystemen, Charakterisierung des Polymerverbundes z.B. mittels ESR, IR, Elementaranalyse und Haftfestigkeit. Es ist gelungen, kovalente Pfropfungen mit SH-Verbindungen nachzuweisen, die durch H-Substitution bzw. Addition an dehydrierten PE-Einheiten gebildet werden. Die Ergebnisse sind prinzipiell ausbaufähig und auf Polymerverbunde allgemein übertragbar.</p>			
19. Schlagwörter <b>SH-En-Addition, Photoaktivierung, Polymerverbunde</b>			
20. Verlag		21. Preis	

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMWiAsoll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report <b>Abschlussbericht</b>
3a. Report Title <b>Telechele für die Oberflächenmodifizierung</b>	
3b. Title of Publication	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) <b>Klemm, Elisabeth; Schmidt, Kathrin</b>	5. End of Project <b>31.10.2005</b>
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date
8. Performing Organization(s) (Name, Address)  <b>Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, FSU Jena, Humboldtstraße 10, 07743 Jena</b>	7. Form of Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address)  <b>Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA)  53107 Bonn</b>	9. Originator's Report No.
	10. Reference No. <b>16INO112</b>
	11a. No. of Pages Report
	11b. No. of Pages Publication
	12. No. of References
	14. No. of Tables
	15. No. of Figures
16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date)	
18. Abstract  In the subproject were worked to the following topics: prepolymer synthesis for the interdiffusion layer, photoinitiators able to polymerize, uv-activation of PE and PP, compound formation with epoxide addition systems, characterization of the compound by ESR, IR, elemental analysis and bond strength. The covalent bonding of the SH-component with the PE surface was proved (substitution and addition resp.). The results are of common important for polymer compounds.	
19. Keywords <b>SH-En-addition, photoactivation, polymer compounds</b>	
20. Publisher	21. Price

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlußbericht	
3a. Titel des Berichts Molekulare Vorgänge bei der Inter- und Intradiffusionsaktivierung von Kunststoffoberflächen		
3b. Titel der Publikation 3 verschiedene Publikationen, siehe Anhang		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Dr. Tihomir Solomun, Prof.Dr.Eugen Illenberger		5. Abschlussdatum des Vorhabens 30. September 2005
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Chemie und Biochemie FU Berlin Takustr. 3 14195 Berlin		7. Form der Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) 53107 Bonn		9. Ber.Nr. Durchführende Insitution
		10. Förderkennzeichen *)
		11a. Seitenzahl Bericht
		11b. Seitenzahl Publikation
		12. Literaturangaben
		14. Tabellen
		15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Die Aktivierung von Kunststoffoberflächen (Polyamide, Polyethylen) durch Fluorierung und Beflammung wurde mit spektroskopischen Methoden untersucht, um die molekularen Vorgänge aufzuklären, die der Aktivierung zugrunde liegen. Über verschiedene infrarot (IR) Techniken sowie Methoden der Elektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass bei der Fluorierung von Polyamiden sowohl die CH <sub>2</sub> - als auch die Amid-Gruppe involviert ist. In der CH <sub>2</sub> -Kette wird allerdings nur dasjenige Kohlenstoffatom fluoriert, welches sich am nächsten zur Carbonyl-Gruppe befindet. Durch die Fluorierung entstehen auf der Oberfläche COOH-Gruppen, die über eine Erhöhung der Polarität zur Aktivierung beitragen. Die Beflammung von Polyethen-Oberflächen mit Silanzusatz führen zur Ausbildung einer Silanschicht. Mit diesen Erkenntnissen sind die entscheidenden Grundlagen geschaffen zur Anwendung Maß geschneiderter Verfahren der Oberflächenaktivierung für spezielle Probleme.		
19. Schlagwörter Oberflächenaktivierung, ultradünne Schichten, Fluorierung, Beflammung		
20. Verlag		21. Preis

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMWiAsoll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Final Report		
3a. Report Title Molecular Processes during Activation of Polymer Surfaces via Interdiffusion and Intradiffusion			
3b. Title of Publication 3 publications, see attachment			
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) T. Solomun and E. Illenberger		5. End of Project 30 September 2005	
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))		6. Publication Date	
8. Performing Organization(s) (Name, Address)		7. Form of Publication	
13 Sponsoring Agency (Name, Address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA)  53107 Bonn		9. Originator's Report No.	
		10. Reference No.	
		11a. No. of Pages Report	
		11b. No. of Pages Publication	
12. No. of References		14. No. of Tables	
15. No. of Figures			
16. Supplementary Notes			
17. Presented at (Title, Place, Date)			
18 Abstract  <p>The activation of polymer surfaces through fluorination and flame techniques has been investigated by spectroscopic methods with the aim to reveal the processes behind surface activation on a molecular level. Using different infrared (IR) methods as well as techniques of electron spectroscopy it was shown that in fluorination of polyamides both the CH<sub>2</sub> and the amid component is involved. In the CH<sub>2</sub> chain, however, only those C atoms nearest to the carbonyl group undergo fluorination. Fluorination also generates COOH groups which enhances polarity thereby contributing to activate the surface.</p> <p>A flame containing silan causes a layer of siloxan. These findings are essential prerequisites for the application of techniques for tailored surface activation</p>			
19 Keywords			
20 Publisher		21. Price	