



# Nanotechnologie in Kunststoff

Innovationsmotor für Kunststoffe,  
ihre Verarbeitung und Anwendung



An **Hessen** führt kein Weg vorbei.

# Nanotechnologie in Kunststoff

Innovationsmotor für Kunststoffe,  
ihre Verarbeitung und Anwendung

Band 15 der Schriftenreihe der Aktionslinie  
Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums  
für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung

# Impressum

## **Nanotechnologie in Kunststoff Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung**

Band 15 der Schriftenreihe der Aktionslinie  
Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums  
für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung

Erstellt von  
Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)  
Schloßgartenstraße 6  
64289 Darmstadt  
Tel.: 06151 16 2104  
www.dki-online.de  
Prof. Dr. Matthias Rehahn, DKI  
Dr. Roy Wäber, DKI  
Dr. Winfried Wunderlich, Forschungsgesellschaft  
Kunststoffe e.V.

Redaktion:  
Dr. Jürgen Sartorius, wiss. Text, Eitorf  
Sebastian Hummel  
Hessisches Ministerium  
für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung  
Alexander Bracht  
Markus Lämmer  
Hessen Agentur, Hessen-Nanotech

Herausgeber:  
HA Hessen Agentur GmbH  
Abraham-Lincoln-Straße 38-42  
65189 Wiesbaden  
Telefon 0611 774-8614  
Telefax 0611 774-8620  
www.hessen-agentur.de

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die  
Richtigkeit, die Genauigkeit und die Vollständigkeit  
der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte  
Dritter. Die in der Veröffentlichung geäußerten Ansichten  
und Meinungen müssen nicht mit der Meinung des  
Herausgebers übereinstimmen.

© Hessisches Ministerium für Wirtschaft,  
Verkehr und Landesentwicklung  
Kaiser-Friedrich-Ring 75  
65185 Wiesbaden  
www.wirtschaft.hessen.de

Vervielfältigung und Nachdruck  
- auch auszugsweise - nur nach vorheriger  
schriftlicher Genehmigung.

Gestaltung: Muhr Design+Werbung, Wiesbaden  
Druck: Werbedruck Schreckhase, Spangenberg

www.hessen-nanotech.de

September 2009



(Bildquelle vgl. S. 120)

# Inhalt

	<b>Grußworte</b> .....	<b>2</b>
<b>1.</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>4</b>
	Nanotechnologie in Kunststoff .....	5
<b>2.</b>	<b>Optimierung von Kunststoffen durch Nanopartikel</b> ...	<b>20</b>
2.1	Nanopartikelverstärkte Kunststoffe .....	21
2.2	Kunststoffe und Nanostrukturierung .....	26
2.3	Nanotechnologie zur Verstärkung und Prozessoptimierung von styrolbasierten thermoplastischen Elastomeren .....	32
2.4	Nanopartikel als Fließverbesserer in technischen Kunststoffen .....	34
2.5	Kunststoffe mit Kohlenstoff-Nanoröhren: Verarbeitungsbedingungen und Eigenschaften .....	37
2.6	Aufbereitung von leitfähigen CNT-Kompositen im Doppelschneckenextruder .....	43
2.7	Carbon Nanotubes - Herstellung und Einsatz in Kunststoff-Kompositen .....	47
<b>3.</b>	<b>Oberflächenverbesserung durch Nanotechnik</b> .....	<b>52</b>
3.1	Nanoskalige Schichtsysteme auf Kunststoffen .....	53
3.2	Kratzfeste Beschichtung von Kunststoffen mit ORMOCER®-Lacken ..	57
3.3	Nanoskalige Partikel für Fassadenfarben und industrielle Beschichtungen .....	63
3.4	Anwendung der Nanotechnologie in Lacken, Baufarben, Druckfarben und anderen Beschichtungstoffen .....	68
3.5	Elektrospinnen von polymeren Nanofasern .....	73
<b>4.</b>	<b>Anwendungen</b> .....	<b>78</b>
4.1	Anwendungsfelder in Textilien .....	79
4.2	„Plexiglas“ PMMA mit Nano-Spezialausrüstung .....	81
4.3	OLED - Leuchtende Nanowelt .....	85
4.4	Eine neue Klasse flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe .....	87
4.5	Nanooptimierte Hochleistungswerkstoffe und „smart materials“ für das Bauwesen .....	91
4.6	Nanotechnologie in der Verpackung .....	97
4.7	Nanostrukturierte Polymersysteme für die Medizin .....	102
4.7	Einsatzmöglichkeit von Drucktechniken zum Drucken funktionaler Anwendungen .....	106
<b>5.</b>	<b>Forschungsschwerpunkte</b> .....	<b>110</b>
5.1	Nanostrukturen in der modernen Optik .....	111
5.2	Kunststopale .....	115
5.3	Nanotechnologie für hocheffiziente Lichtquellen .....	120
5.4	Sensoren und Aktoren aus zellulären Kunststoffen .....	123
5.5	Roadmap für organische Elektronik .....	127
<b>6.</b>	<b>Nanoanalytik</b> .....	<b>130</b>
	Nanoanalytik - unverzichtbar für alle technologischen Durchbrüche in der Nanotechnologie .....	131
	<b>Anhang</b> .....	<b>139</b>

# Grußworte



Dieter Posch

## Sehr geehrte Damen und Herren!

Vor 100 Jahren begann mit der Herstellung des von Leo H. Baekeland entwickelten Bakelits im Rütgers-Werk in Erkner bei Berlin der Siegeszug der Kunststoffe. Zur industriellen Produktion dieses „Stoffes der 1000 Möglichkeiten“ wurde 1910 die Bakelit GmbH gegründet. Erster Abnehmer des neuen Materials war die Elektroindustrie.

Heute sind Kunststoffe in allen Wirtschaftszweigen unverzichtbar geworden. Ob Automobilbau oder Verpackungsindustrie, Bauwirtschaft oder Medizin – überall haben sich Anwendungsfelder eröffnet, die ohne die kontinuierliche Weiterentwicklung und Erforschung von Baekelands Erfindung nicht möglich gewesen wären.

Nach Angaben der Wirtschaftsvereinigung Kunststoff zählt die Kunststoffindustrie mit einem Umsatz von über 84 Milliarden Euro und 394.000 Beschäftigten in rund 3.700 Unternehmen mittlerweile zu den wichtigsten Wirtschaftszweigen in Deutschland. In Hessen arbeiten rund 40.000 Menschen in der Herstellung von Kunststoffen und Kunststoffwaren.

Mit der vorliegenden Broschüre wollen wir einen Überblick über die vielfältigen Anwendungsgebiete moderner Kunststoffe geben und aufzeigen, welche zusätzlichen Potenziale die Nutzung der Nano-

technologie in diesem Bereich erschließen kann. So steht dank der Nanotechnologie die „druckbare Elektronik“ kurz vor der Marktreife. Billigere Solarzellen, papierdünne Großbildschirme, ganze Tapeten aus organischen Leuchtdioden – diese Beispiele verdeutlichen das Leistungsvermögen dieser Technologie.

Deutschland ist nicht deshalb Exportweltmeister geworden, weil es am billigsten oder am meisten produziert, sondern weil es besonders innovative und hochwertige Produkte herstellt. Die Nanotechnologie ist die Schlüsseltechnologie, die es uns ermöglichen wird, in diesem Wettbewerb weiterhin die Nase vorne zu haben.

Ich hoffe, dass wir Ihnen mit dem vorliegenden Sammelband, den das Deutsche Kunststoffinstitut in Darmstadt für uns erstellt hat, Anregungen geben und wünsche Ihnen eine interessante Lektüre.

**Dieter Posch**

Hessischer Minister für Wirtschaft,  
Verkehr und Landesentwicklung



Dr. Winfried Wunderlich

### Innovationsmotor Nanotechnologie

Wenn Nanotechnologie auf Kunststoff trifft, kreuzen sich zwei Querschnittstechnologien auf vielfältigen Ebenen von Natur- und Ingenieurwissenschaften. Dabei entstehen Grenzflächen, die besonders fruchtbare Bereiche für die Suche nach neuen Erkenntnissen sind. Auch in der Materialforschung wendet man sich mehr und mehr den Grenzflächen zu. Denn dort unterscheiden sich Prozesse und Strukturen vielfach von bisher Bekanntem. Die vertiefte Einsicht in dieses Geschehen führt zu völlig neuen, unerwarteten Ergebnissen. Aus diesen entstehen Innovationen, die unabdingbar für Bestand und Entwicklung unserer Gesellschaft sind.

Im Deutschen Kunststoff-Institut, das seit seiner Gründung vor mehr als 50 Jahren auf die Bearbeitung von Querschnittsthemen fokussiert ist, stieß die neue Nanotechnologie auf intensive Resonanz. Zahlreiche, interdisziplinäre Projekte zeugen davon. Dabei wirkt das DKI als Zentrum eines regionalen und überregionalen Kompetenznetzwerkes, an dem neben wissenschaftlichen Instituten zahlreiche Unternehmen, Großindustrie, insbesondere aber auch Mittelständler beteiligt sind. Gemeinsame, praxisnahe Forschung, Wissensaustausch und Technologietransfer haben so eine Keimzelle für innovative technische Entwicklungen entstehen lassen, welche die wirtschaftliche Entwicklung nicht nur in Hessen nachhaltig stärken.

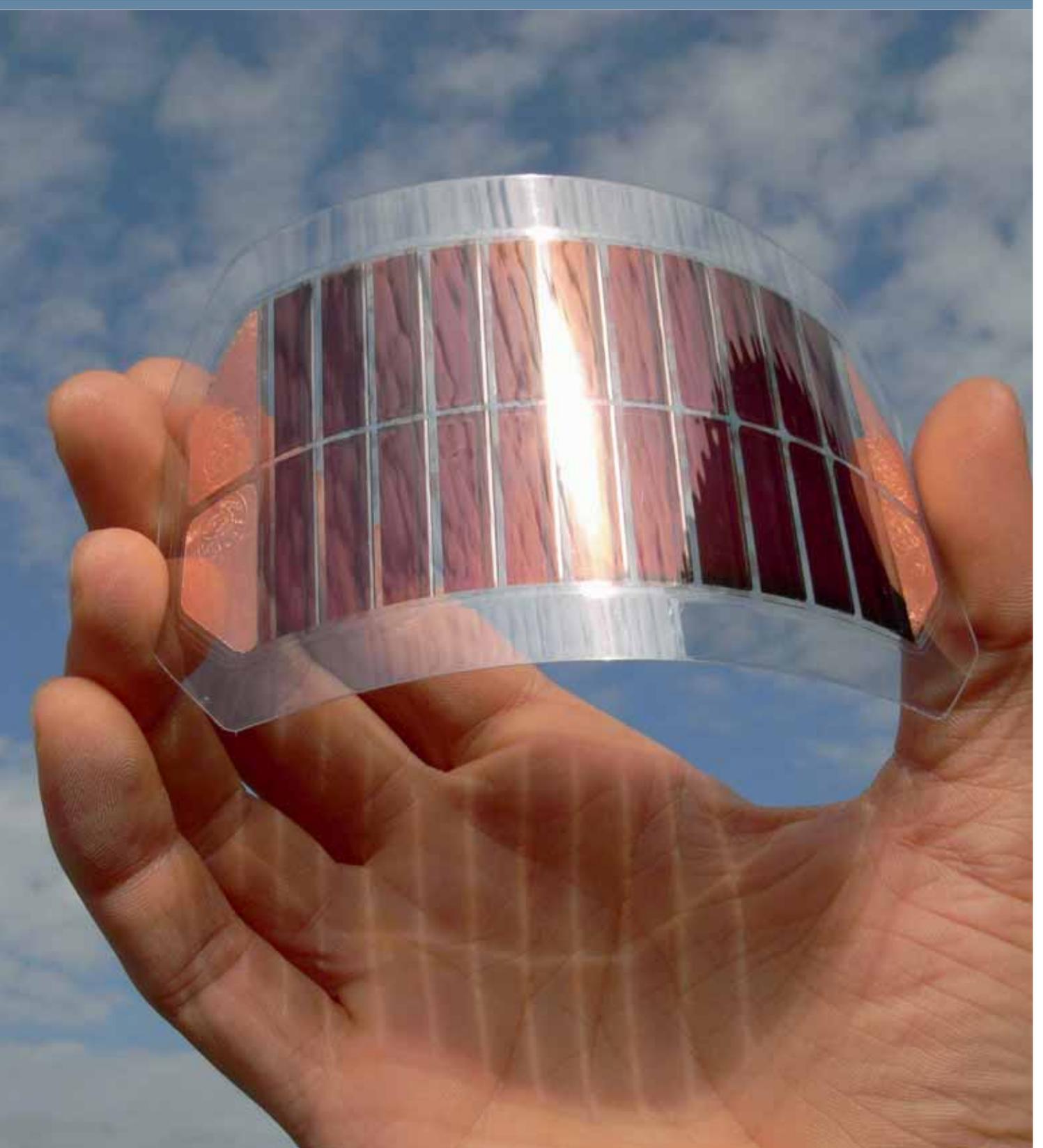
Im Mittelpunkt dieser Anstrengungen stehen Entwicklung und Anwendung neuer Materialien. Eine erste Zwischenbilanz der mit Nanostrukturen erzielten Fortschritte wurde im September 2007 beim 24. Darmstädter Kunststoff-Kolloquium gezogen, wo neue Ergebnisse und deren Umsetzung in die Praxis präsentiert wurden. Sie zeigen: Die Nanotechnologie ist bei den Kunststoffen angekommen, verbreitert ihre Basis und führt sie auf neue Wege.

Das Land Hessen unterstützt die interdisziplinäre Arbeit des DKI und seine Funktion als Zentrum für Technologietransfer nachhaltig. Deshalb nahmen wir sehr gern die Anregung an, die gewonnenen Ergebnisse zu dokumentieren und durch neue Arbeiten aus der mit uns kooperierenden Industrie zu ergänzen. Das Ergebnis belegt eindrucksvoll die enorme Steigerung von Leistung und Vielseitigkeit organischer Werkstoffe durch Nanostrukturen: ein wichtiger Hebel, die ökonomischen und ökologischen Herausforderungen unserer Zeit zu bestehen.

**Dr. Winfried Wunderlich**

Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.  
Darmstadt

# 1. Einführung





Prof. Dr. Matthias Rehahn

Unter Kunststoff versteht man gemeinhin einen Werkstoff, der aus Molekülen besteht, die riesig groß sind (Makromoleküle) und meist die Gestalt geknäuelter Fäden haben. Diese Fadenmoleküle können Verzweigungen aufweisen oder sogar miteinander zu einem Netzwerk verknüpft sein. Der überwiegende Teil der Kunststoffe besteht aber aus nahezu unverzweigten Makromolekülen, zusammengesetzt aus lauter winzigen Grundbausteinen, den Monomeren. Das Verketteten der Monomere nennt man Polymerisation, die resultierenden Makromoleküle auch Polymere oder Polymerketten. So ist z. B. Polyethylen (PE) aus vielen tausend Ethylenmolekülen aufgebaut, das Polypropylen (PP) aus Propen und das Polystyrol (PS) aus Styrol. Makromoleküle lassen sich in vielen Belangen gut mit Spaghetti vergleichen: Betrachtet man einen Topf gekochter Spaghetti, so sieht man, dass die einzelnen Fäden regellos ineinander verknäuel sind. Will man einzelne Spaghetti herausziehen, so ist das nicht ganz einfach, insbesondere wenn sie etwas „verklebt“ sind. Genau dies gilt auch für Kunststoffe: Sie bilden einen innigen Verbund aus vielen ineinander verschlauften Fadenmolekülen, den zu verformen oder gar zu zerreißen ein erhebliches Maß an Kraft benötigt. Deshalb haben Kunststoffe selbst in dünnsten Filmen oder Fasern eine immense Festigkeit, Zähigkeit und Formstabilität. Ohne wirksame Verschlaufung riesiger Fadenmoleküle wären solche Extremeigenschaften nicht denkbar.

## **Verschiedene Rezepturen ermöglichen große Bandbreite**

Daneben verfügen Kunststoffe auch über eine enorme Variationsbreite von Rezepturen. Wie Spaghetti können sie hart oder ganz weich sein, im Verbund fest und formstabil aneinander haften oder eher leicht aneinander vorbei gleiten. Der Polymerchemiker stellt dazu in seiner Rezeptur die Monomere passend zusammen, der Verarbeiter gibt Zusatzstoffe (z. B. Weichmacher oder Füllstoffe) hinzu. So kann von fließfähigen Ölen (z. B. Silikonöl) über zähe Kautschuke (Dichtmassen) bis hin zu harten Thermo- oder Duroplasten (Plastikbecher, Profile) ein weiter Bogen gespannt werden. Am fertigen Fadenmolekül kann man weitere Reaktionen vornehmen, die diese z. B. chemisch miteinander verbinden (vernetzen). So gelingt es beispielsweise, einen zähflüssigen Kautschuk in einen weichen Feststoff, den elastischen Gummi, zu verwandeln, da die Fadenmoleküle in dem entstandenen Netzwerk nicht mehr voneinander abgleiten können.

Zu dem enormen Siegeszug der Kunststoffe in den letzten 100 Jahren hat auch die vielseitige thermoplastische Verarbeitung beigetragen. Die in den Kunststoffen enthaltenen Fadenmoleküle werden umso beweglicher, je höher die Temperatur steigt. Umso leichter gleiten sie dann voneinander ab und fließen. Das wird häufig genutzt, um Kunststoffe

„in Form“ zu bringen. Sie werden – ausgehend von ihrem bei Raumtemperatur harten Zustand – aufgewärmt, bis die Kettenmoleküle hinreichend beweglich sind. Dann, bei Temperaturen zwischen 180 und 300 °C, liegt eine weiche, zähflüssige Polymerschmelze vor, die in Formen gepresst (z. B. Spritzguss), zu Folien (Plastiktüte, Frischhaltefolie) oder Fasern (Textilien, technische Fasern) verarbeitet werden kann. Nach dem Erkalten bleibt die Form erhalten. Ist die Nutzungszeit vorüber, können diese Thermoplaste wieder erwärmt und für den erneuten Gebrauch in eine andere Form gebracht werden (Recycling). Daneben zeigen Kunststoffe viele weitere Besonderheiten, die aus ihrem speziellen Aufbau resultieren und die wir jeden Tag vielfach nutzen, oft ohne dass wir uns dies bewusst machen. Beispiele sind die Gummielastizität, das komplexe Dehnverhalten oder spezielle Lösungs- und Quelleigenschaften.

### Die Natur macht es vor

Wer glaubt, dieses exzellente Funktionsprinzip der Kunststoffe sei vom Menschen ersonnen, irrt. Schon vor Jahrmillionen erfand die Natur die „Kunststoffe“ und nutzt sie bis heute in schier unglaublichem Umfang. Während wir Menschen zur Herstellung meist auf die fossilen Rohstoffe Gas, Öl und Kohle sowie auf Hochtemperatur- und katalytische Prozesse zurückgreifen müssen, baut die Natur ihre Makromoleküle aus ihr verfügbaren Stoffen (z. B. Zucker, Aminosäuren) unter Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Wasser, Luftzutritt) auf. Daher unterscheiden sich natürliche und technische Kunststoffe oft deutlich in ihren Bausteinen, nicht aber in den Wirkprinzipien. Wie virtuos die Natur ihre „Kunststoffe“ nutzt, kann man an Gräsern und Bäumen erkennen. Ohne die aus unendlich vielen Zuckerbausteinen fadenförmig aufgebaute Cellulose könnte keine Pflanze auch nur dem leisesten



Abb. 1: Kreuzspinne in ihrem Netz aus Spinnenseide, einem Werkstoff, der aus langkettigen Eiweißmolekülen (Proteinen) und somit aus biologischen Polymeren besteht (Foto: AK-Photo Hannover - Fotolia.com).

Windhauch widerstehen. Neben der Cellulose ist die Stärke ein immens wichtiger, ebenfalls aus Zucker aufgebauter „Biokunststoff“. Hier macht sich die Natur zunutze, dass Makromoleküle eine ganz andere Löslichkeit zeigen als ihre Grundbausteine. Nur in der Form der Makromoleküle können Getreidekorn oder Kartoffel ihren im Sommer gesammelten Zucker über den nassen Winter retten, ohne dass er ausgewaschen wird. Im Frühjahr, wenn der Zucker wieder gebraucht wird, spalten Enzyme die Stärke wieder zum Zucker zurück. Außer der Zuckerbasis hat die Tierwelt die Aminosäuren als Bausteine ihrer „Kunststoffe“, der Proteine (Eiweiße), erkannt. So sind Seide, Wolle wie auch unser Haar typische Beispiele natürlicher Kunststoff-Fasern. Eines der Meisterwerke aber ist der Spinnenfaden. Er ermöglicht das Abfangen auch schnell fliegender, großer Insekten, ohne zu zerreißen, kann danach die Beute aufgrund einer Klebefunktion festhalten und erlaubt es dennoch der Spinne, darüber zu laufen, ohne selbst festzukleben.

Werden dagegen sehr formstabile und harte Strukturen benötigt, so hat die Natur auch ihre Lösungen. Panzer von Insekten, Spinnen und Krebsen bestehen beispielsweise aus hoch vernetzten Polymeren, dem Chitin. Sie sind in ihrer Form so endgültig, dass sie auch vom Tier nicht mehr verändert werden können, weshalb sie beim Wachsen von Zeit zu Zeit durch Häutungen abgelegt werden müssen. Ganz auf der anderen Seite der Härteskala hat die Natur ebenfalls überragende „Kunststoffanwendungen“ zu bieten. So sind Quallen überaus weiche, dennoch aber formbeständige Individuen. Sie bestehen fast nur aus Wasser, das aber in geschickter Weise in einer vernetzten Polymerstruktur gefangen ist. Und schließlich hat die Natur auch schon vor Jahrtausenden erkannt, dass sich Biokunststoffe ideal als Datenspeicher eignen. Sie schreibt die Baupläne des Lebens auf einen ganz besonderen „Kunststoff“: Der genetische Code ist in der Abfolge der Bausteine (Basensequenz) entlang der DNA-Makromoleküle niedergelegt.

Während also die Natur weit über diese wenigen Beispiele hinaus schon lange das Bauprinzip des langen Fadenmoleküls virtuos nutzt, haben wir Menschen dies erst in den letzten Jahrzehnten – und bis

heute erst unvollkommen – gelernt. Wir schaffen es allenfalls ansatzweise, die Komplexität der Eigenschaftsmuster biologischer Kunststoffsysteme nachzubilden. Spinnenfaden, Mammutbaum, Qualle oder die DNA mögen als Messlatte dienen. Bei genauerem Hinsehen wird man aber auch schnell merken, dass dort vielfach nicht nur das einfache Fadenmolekül die Eigenschaften erzeugt, sondern ein weiteres Prinzip hilft, die Wirkung zu entfalten: Die Nanotechnologie.

### **Was heißt hier „Nano“?**

Was wird unter „Nano“ im Zusammenhang mit Kunststoffen verstanden? Oft spricht man dann von Nanotechnologie, wenn im Kunststoff oder auf seiner Oberfläche Uneinheitlichkeiten (Inhomogenitäten) vorliegen, deren Größe in etwa der Größe der einzelnen Fadenmoleküle entspricht, also im Bereich von einigen wenigen bis zu einigen hundert Nanometern (nm) liegt. Inhomogenitäten in diesem Sinne können Poren, kleine Kristallite oder sehr fein verteilte Fremdstoffe (Pigmente, Füller) sein. Solche Inhomogenitäten können trotz ihrer geringen Größe die Eigenschaften eines Materials völlig verändern. Eine weitere wichtige Referenzgröße der Nanotechnologie im Kunststoff ist die Wellenlänge des Lichtes (ca. 300 – 800 nm). Das liegt vor allem daran, dass Licht üblicherweise nur dann Inhomogenitäten eines Materials erkennt und auf sie reagiert, wenn diese zumindest eine mit der Lichtwellenlänge vergleichbare Größe haben. So erscheint Milch weiß und undurchsichtig, weil die im Wasser dispergierten Fett- und Eiweißtröpfchen deutlich größer sind als die Wellenlänge des Lichtes und dieses daher diffus streuen. Sind die im Wasser vorhandenen Fremdstoffe hingegen viel feiner dispergiert, erscheint die Flüssigkeit völlig klar (z. B. Zucker in einer Zuckerlösung). Das Licht erkennt hier die von den gelösten Zuckermolekülen erzeugte Inhomogenität des Mediums nicht mehr und durchläuft es ohne Ablenkung. Aus diesem Wechselspiel von Licht und Inhomogenitäten in Kunststoffen ergibt sich eine weite Vielzahl an Implikationen für Anwendungen. Und auch hier müssen wir anerkennen, dass die Natur uns in der Nutzung dieser Effekte weit voraus ist.



Abb. 2: Ein Mammutbaum (*Sequoiadendron giganteum*) als Extrembeispiel für die Leistungsfähigkeit der Kombination von Polymerchemie und Nanotechnologie in der belebten Natur (Foto: Botanik-Fotos.de).

Abb. 3: Das Schillern des Smaragd-Rosenkäfers ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie die Natur optische Effekte durch Struktur- und Ordnungsbildung auf der Nanometer-Skala erreicht (Foto: Frank Bick / TerraZoo Rheinberg).



### Nanotechnologie in Kunststoff – Invented by Nature

Auch wenn Cellulose der Schlüssel zur Stabilität eines Baumes ist, könnte er nicht stehen, wachsen und leben, wäre er nur einfach aus Cellulose aufgebaut. Vielmehr besitzen die Cellulosemoleküle innerhalb jeder Faser eine exakt festgelegte Anordnung, die bis auf die Nanometerskala herunter reicht. Diese Anordnung wird zusätzlich auf gleicher Größenskala durch andere Materialien stabilisiert und ergänzt. Im Holz beispielsweise dient das Lignin, ebenfalls ein „Biokunststoff“, als komplementärer Baustein. Nur mit dieser bis in den Nanometerbereich reichenden Strukturierung lassen sich Festigkeit, Flexibilität, Anpassungsfähigkeit und die zum Leben erforderlichen Prozesse gleichzeitig realisieren. Jeder Grashalm, jeder Baum ist damit ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Verbindung von Nanotechnologie und „Kunststoff“.

Ebenso weiß die Natur die Strukturierung von Oberflächen zu nutzen. Nicht umsonst wird der Schmutz abweisende Effekt nanostrukturierter Ober-

flächen, die weder Schmutz noch Wasser auf sich ruhen lassen, als Lotuseffekt bezeichnet. Auch extreme Härte, z. B. die Kratzfestigkeit von Schuppen Wüsten bewohnender Echsen, die sich bei jeder Bewegung an harten Sandkörnern reiben, erreicht die Natur durch nanometerskalige Einlagerungen harter Anorganika in die organischen Werkstoffe (Polymere) der Schuppen. Schließlich nutzt die Natur intensiv das Wechselspiel von Struktur und Licht. Jeder Schmetterlingsflügel, jeder Käfer erhält seine schillernden Farben durch eine sehr regelmäßige Strukturierung der an sich farblosen Flächen im Bereich der Lichtwellenlänge. An diesen wird das Licht nicht diffus, also mit weißem Farbeindruck zurückgeworfen, sondern sehr selektiv nach der Wellenlänge. Dies führt zu den großartigen Farbspielen, die wir als Interferenzfarben kennen.

Wo aber nutzen wir Menschen Effekte, die sich aus der Kombination von Nanotechnologie und Kunststoffen ergeben, und wo könnten sich in Zukunft weitere Anwendungsmöglichkeiten und weitere Nutzungsoptionen ergeben?



Abb. 4: Schlagzähe (links) bzw. hoch dehnbare und reißfeste (rechts), stets aber transparente Produkte aus dem eigentlich sehr spröden Werkstoff Polystyrol. Die Transparenz wird durch die besondere Architektur der Kunststoff-Moleküle erreicht, in die der Schlagzähigkeit vermittelnde Kautschuk so eingebaut ist, dass seine Domänen zuverlässig nur Größen weit unterhalb der Lichtwellenlänge erreichen, weshalb sie das sichtbare Licht nicht streuen (Fotos: BASF SE, Ludwigshafen).

### „Nano-Plastik“ - Eigenschaftsoptimiert und dennoch transparent

Jeder kennt von Partys oder aus Flugzeugen den transparenten Polystyrol-Plastikbecher für Getränke wie Cola, Fruchtsaft oder Mineralwasser. Und sicher hat jeder auch schon erfahren, wie leicht diese zersplittern. Auf der anderen Seite gibt es die „weißen“ Plastikbecher, die man auch für Tee oder Kaffee nutzt. Diese Becher sind deutlich schwieriger zu zerbrechen, sie sind „schlagzäher“. Das ist für den zu erfüllenden Zweck zwar besser, sieht aber nicht so ansprechend aus. Daher lohnt die Frage: Warum sind die schlagzähen Becher eigentlich weiß? Die Lösung ist, dass zum Erreichen der Zähigkeit dem spröden Basismaterial etwas weicher Kautschuk beigemischt wird, der im Polystyrol viele kleine Tröpfchen bildet. Diese fangen sehr wirkungsvoll entstandene Risse ab, bevor sie durch das ganze Material laufen. Daher zerbricht der weiße Becher viel seltener. Leider ist dieser Becher aber nicht mehr transparent, sondern undurchsichtig wie Milch. Mit Nanotechnologie kann man diese Becher aber inzwischen auch völlig transparent gestalten. Der Trick besteht darin, dass man durch geeigneten Aufbau der Makromoleküle sicherstellt, dass die Kautschuktröpfchen viel kleiner bleiben als die Lichtwellenlänge. Jetzt „sieht“ sie das Licht nicht mehr, die rissabfangende Wirkung aber bleibt bestehen. Ebenso führt eine nur minimale Veränderung der Kunststoff-Rezeptur aus dem gleichen Basismaterial zu

extrem reißfesten, dennoch gut dehnbaren und völlig transparenten Folien. Diese finden überall dort Einsatz, wo die konventionellen Klarsichtfolien an die Grenze ihrer Belastbarkeit stoßen.

Ein ganz ähnliches Prinzip wirkt auch in hochelastischen Fasern, die vor allem in Sportbekleidung Einsatz finden (s. dazu auch Artikel 4.1). Hier gilt es, perfekten Sitz am Körper zu gewährleisten, gleichzeitig aber nicht zu klemmen und zu zwicken. Dies erreicht man mit Fadenmolekülen aus sehr weichen und sehr harten Kettenstücken. Beim Spinnen zur Faser trennen („entmischen“) sich weiche und harte Kettenstücke und finden sich unter ihresgleichen zusammen. Kleine harte Inseln entstehen so in einem weichen Kontinuum (Matrix). Bei leichter Dehnung beherrschen zunächst die weichen Ketten die Eigenschaften, die Faser gibt leicht nach und übt als Textil keinen allzu großen Druck auf die Haut aus. Bei stärkerer Dehnung bauen die harten Inseln aber eine Spannung auf. Überschreitet die Dehnung daher einen in der Faser vorprogrammierten Wert, endet das Nachgeben recht abrupt, denn jetzt zieht man an schon maximal gestreckten Ketten und harten Inseln. Dieses Zug-Dehnungs-Verhalten gewährleistet beispielsweise, dass man sich auch nach einem Sprung vom Dreimeterbrett immer noch in seiner Badebekleidung wiederfindet. Das Material verhält sich also sehr ähnlich wie ein Gummi, kann aber durch den molekularen Aufbau und die Verarbeitung in seiner

Struktur auf der Nanoebene viel besser programmiert werden als durch den recht regellosen Vernetzungsprozess, der vom Kautschuk zum Gummi führt. Außerdem sind die harten Bereiche in der Faser nicht irreversibel vernetzt, sondern können durch Lösungsmittel und Temperatur wieder aufgebrochen werden, was im Gegensatz zum Gummi eine erneute Verarbeitung möglich macht. Man spricht daher von „thermoplastischen Elastomeren“ (s. dazu auch Artikel 2.3).

Nanotechnologie steckt auch in vielen Gegenständen aus Polypropylen (PP), die oft als Haushaltsware eingesetzt werden. Aus PP werden beispielsweise spülmaschinenfeste Dosen und Schalen zur Tiefkühl-Lagerung von Lebensmitteln hergestellt. Sein so nützlichem Eigenschaftsprofil erhält PP dadurch, dass sich seine Fadenmoleküle größtenteils kristallin ordnen, also wie Zucker oder Salz Kristalle bilden. Durch die starke Verschlaufung der Polymerketten kommt es hier aber nicht zu einer perfekten Kristallisation. Vielmehr bleiben einige Kettenbereiche in einem ungeordneten, amorphen Zustand zurück. Das ist genau, was benötigt wird: Während die harten, kristallinen Bereiche dem PP seine Formstabilität geben, sorgen die amorphen

für die Flexibilität. Diese guten Eigenschaften werden aber mit einem Nachteil bezahlt: Da sich die kristallinen und amorphen Bereiche in ihrer optischen Dichte unterscheiden, wird Licht an marktüblichen PP-Artikeln gestreut. Da im normalen PP die Kristallite bis zu Größen heranwachsen, die oberhalb der Lichtwellenlänge liegen, erscheint das Material trüb und weiß, obwohl es nur aus einem einzigen Polymer besteht. Will man diese Trübung beseitigen, ist wieder die Nanotechnologie gefragt. Die Idee besteht darin, die einzelnen Kristallite zu hindern, bis zu Größen der Lichtwellenlänge heranzuwachsen. Da die Gesamtkristallinität des Materials dabei gleich bleiben sollte, muss man erreichen, dass zu Beginn der Kristallisation, wenn das Material aus der heißen Schmelze auskühlt, extrem viele Kristallkeime gleichzeitig zu wachsen beginnen. Dies gelingt mit Nukleierungsmitteln und „Clarifiern“. Diese Stoffe erzeugen eine Unzahl kleiner Kristallkeime. Da sie aber nun so zahlreich sind, stoßen sie schnell aneinander. Damit ist das weitere Wachstum beendet und sie bleiben deutlich unter der Lichtwellenlänge. Das Material wird bei nahezu unveränderten mechanischen Eigenschaften nun transparent.



Abb. 5: Haushaltsprodukte aus dem teilkristallinen Kunststoff Polypropylen (PP). Das Material links erscheint aufgrund seiner vergleichsweise großen Kristallite trüb, während das rechts sehr transparent ist, da seine Kristallite auf Größen weit unter der Lichtwellenlänge limitiert wurden (Foto links: Günnemann, rechts: Grabos-Tuppi-Shop).



## Werden Autos bald Nano-Scheiben haben?

Ein weiteres, hochmodernes Gebiet der Nanotechnologie im Kunststoff zielt auf Kunststoffgläser ab. Hier spielt das nanodisperse Einbringen anorganischer Füllstoffpartikel in einen Kunststoff verschiedene wichtige Rollen. Scheiben von Kraftfahrzeugen werden heute noch überwiegend aus Glas hergestellt, da dieses hohe Transparenz und Kratzfestigkeit aufweist. Glasscheiben besitzen jedoch eine hohe Masse und sind nur mit viel Energie herzustellen. Energiesparender wäre, Scheiben aus Kunststoff einzusetzen. Kunststoffe sind aber viel weicher als anorganische Gläser und zerkratzen leicht. Daher laufen intensive Entwicklungsarbeiten, um Kunststoff-Oberflächen kratzfester zu gestalten. Wie bei den Schuppen der schon erwähnten Wüstenechsen werden dazu vor allem oberflächennah harte Partikel in den Kunststoff eingelagert (s. dazu auch Artikel 4.2). Die Partikel müssen aber hinreichend klein sein und dürfen bei der Verarbeitung nicht klumpen, da sonst die Transparenz der Scheibe verloren geht. Große Stücke ist man auf diesem Weg bereits vorangekommen, es sind aber weitere Schritte erforderlich, um die Verfahren breit zur Marktreife zu führen.

Noch größer sind die Herausforderungen an Kunststoff-Anorganik-Verbunde, wenn die Gläser nicht nur oberflächlich gehärtet, sondern im ganzen Volumen mit Partikeln durchsetzt werden müssen. Motivation dazu ist vor allem die Anwendung als optische Linsen. Brillenträger werden das Problem kennen, dass Kunststoffgläser zwar leicht und bruchstabil, dafür aber viel dicker sind. Dies liegt an dem im Vergleich zu anorganischen Gläsern viel niedrigeren Brechungsindex der Kunststoffe. Da Herstellungskosten, Tragekomfort und Gestaltungsoptionen aber für den Kunststoff sprechen, ist man dennoch bestrebt, möglichst viele Glaslinsen durch solche aus Kunststoff zu ersetzen. Dazu muss aber der Brechungsindex deutlich höher werden. Hier nutzt man folgenden Effekt: Mischt man zwei Komponenten unterschiedlicher optischer Dichte fein genug, dann „sieht“ das Licht nicht die einzelnen Komponenten mit ihren Brechungsindices, sondern nur ein Mischmaterial mit einem gemittelten Brechungsindex. Hochbrechende Kunststoff-Linsen können also dadurch entwickelt werden, indem der Kunststoff nanodispers mit möglichst hochbrechenden anorganischen Partikeln durchsetzt wird (s. dazu auch Artikel 5.1).

Abb. 6: Der Sandfisch, eine Wüstenechse mit extrem kratzfesten und glatten Schuppen, die es ihm ermöglichen, unter dem Sand quasi zu „schwimmen“: Messungen ergaben einen gegenüber poliertem Stahl um 30% reduzierten dynamischen Reibungskoeffizienten (Foto: Ingo Rechenberg).





Abb. 7: Kunststoff-Linsen für die Optik  
(Foto: JENOPTIK AG, Jena).



Abb. 8: Mineralwasser in PET-Flaschen (PET: Polyethylenterephthalat, Fotos: Informationszentrale Deutsches Mineralwasser, IDM).

Aufgrund der meist extrem schlechten Verträglichkeit zwischen Kunststoff und anorganischen Pulvern sowie dem komplexen Fließverhalten der Mischungen bei der Verarbeitung ist das eine große Herausforderung. Es setzt sowohl auf Seiten der Herstellung und Oberflächenbehandlung des hochbrechenden Füllstoffs wie auf Seiten der Kunststoff-Verarbeitungstechnologie höchste Kompetenz und noch weitere Forschung voraus. Verbunden mit der bereits diskutierten Verbesserung der Kratzfestigkeit sollten so in Zukunft äußerst leichte Brillen auch für starke Fehlsichtigkeit sowie viele weitere Linsensysteme für Technik und Datenverarbeitung billiger, flexibler und leichter herstellbar werden. Gebrauchs- und Dekorationselemente (Tische, Möbel, konstruktive Elemente) werden ebenso von diesem Fortschritt profitieren. Deren lackierte Oberflächen werden dann nicht mehr in der bisher von Kunststoffen bekannten Weise kratzempfindlich sein (s. dazu auch Artikel 3.2).

### Nanotech macht Flaschen gasdicht

In eine recht ähnliche Richtung, aber wieder mit eigenen Zusatzanforderungen, gehen die Getränkeflaschen aus Kunststoff. Diese laufen den Glasflaschen immer mehr den Rang ab, da sie weniger wiegen, billiger und energiesparender herzustellen sind und vor allem weniger schnell und wenn doch, dann splitterfrei brechen. Allerdings müssen Getränkeflaschen auch zumindest für Kohlendioxid und Sauerstoff diffusionsdicht sein: Die Kohlensäure soll im Mineralwasser bleiben, Fruchtsäfte und Bier nicht zu schnell oxidieren. Kunststoffe sind aber leider sehr selten hinreichend gasdicht. Es müssen daher Wege gefunden werden, dem Gas das Durchdringen des Kunststoffs so schwer wie möglich zu machen. Der Aufbau von Getränkeflaschen aus vielen verschiedenen Einzelschichten aus Kunststoffen (Mehrschichtverbunde) ist ein möglicher Weg, die Bedampfung mit Metall (z. B. Vakuumverpackung von Kaffee) ein

anderer. Der vielleicht den größten Erfolg versprechende Weg aber könnte sein, sehr fein verteilte Barrierefüller in den Kunststoff einzubringen, so dass die Flaschen klar und durchsichtig bleiben und vielleicht noch kratzfest und temperaturstabiler werden. Auch dieses Konzept scheint im Prinzip zu funktionieren, nur ist bis zum breit nutzbaren industrietauglichen Prozess noch viel zu tun (s. dazu auch Artikel 4.6).

Nanodisperse Einlagerung von „Fremdstoffen“ in Kunststoffe spielt darüber hinaus in den Bereichen Lebensmittel, Medizin, Tier- und Pflanzenschutz eine immense Rolle. Aroma- und Farbstoffe lassen sich durch eine nanoskalige „Kunststoff-Verpackung“ viel besser stabilisieren oder in ihren Eigenschaften anpassen.

### **Nanotech macht Medizin wirksamer**

Wirkstoffe in der Medizin werden, sofern sie nanodispers im richtigen Kunststoff eingebracht sind, sicher an der richtigen Stelle im Körper freigesetzt

(z. B. den sauren Magen überstehen und erst im alkalischen Darm hervortreten). Auch die Freisetzungsrates kann so vorgegeben werden, was beispielsweise lange Depotwirkungen ohne Wirkstoffspitzen ermöglicht (s. dazu auch Artikel 4.7).

Ein anderes Beispiel aus der Medizin betrifft den Ersatz zerstörten Gewebes (z. B. verbrannte Haut). Hier soll neues Hautgewebe auf der Wunde aufwachsen. Das setzt aber eine geeignete Basis für die ersten siedelnden Hautzellen voraus, auf der sie sich gut halten und vermehren können. Die Trägersubstanz soll dann mit fortschreitender Heilung selbständig wieder verschwinden, also abgebaut werden. Hier zeigen nanometerdicke Fasern, die z. B. durch Elektrospinning (s. dazu auch Artikel 3.5) hergestellt werden, in ersten Studien überraschend gute Ergebnisse. Sehr viele weitere Beispiele für Nanotechnologie im Kunststoff, an denen heute intensiv geforscht wird, ließen sich aus dem Bereich der Lebenswissenschaften anführen.



Abb. 9: Auch in der Medizin, wie hier bei Tabletten, spielen Kunststoffe häufig in Verbindung mit Nanotechnologie eine zentrale Rolle, beispielsweise um Freisetzungsrates und Freisetzungsort der pharmazeutisch aktiven Wirkstoffe maßzuschneidern (Foto: BilderBox.com).

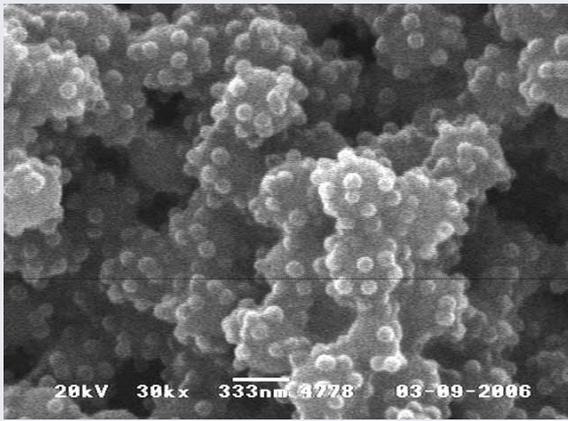


Abb. 10: Nano-auf-Mikro-Oberflächenstruktur eines Kunststoffes, die das Abperlen von Wassertropfen und damit einen sehr effektiven Selbstreinigungseffekt bewirkt (Foto: DKI).

### Nanotech schafft saubere Oberflächen

Ein weiterer Effekt, der derzeit intensiv in der Kunststoff-Welt bearbeitet wird, ist der Lotuseffekt. Er steht für das fast völlige Fehlen der Haftung von Schmutz und Wasser auf Oberflächen – mit der Konsequenz einer idealen Selbstreinigung. Lotusblätter können sich sozusagen selbst reinigen, weil der Schmutz von ihrer nanostrukturierten Oberfläche vom Wasser abgespült wird. Die empfindliche Nanostruktur wird zwar schnell zerstört, kann von der Lotuspflanze aber immer wieder regeneriert werden. Auch Kunststoffe sind schon mit solchen Oberflächenstrukturen beschichtet worden (s. dazu auch Artikel 3.3). Leider verschwinden diese ebenfalls durch Abrieb, können aber nicht wie bei der Lotuspflanze wieder nachwachsen. Es ist daher eine der großen Herausforderungen, hier den Lotuseffekt dauerhaft zu sichern.

### Optische Spezialeffekte

Eine andere Eigenschaftsoption, die sich aus der oberflächlichen oder im gesamten Volumen vorliegenden Inhomogenität von Kunststoffen ergibt, ist der Opaleffekt, der auf Lichtbeugung beruht. Der Trick dabei ist, Partikel auf der Skala der Lichtwellenlängen mit äußerster Regelmäßigkeit im oder auf dem Material anzuordnen. Dies ist z. B. bei den Kunstopaln der Fall, für die es in Technik und Datenverarbeitung zahlreiche Anwendungen gibt (s. dazu auch Artikel 5.2). Der Naturopal besteht aus sehr vielen, sehr regelmäßig in einem Gitter angeordneten und winzig kleinen Siliziumdioxid-Kügelchen einheitlicher Größe. Opale sind damit formal wie gewöhnliche Kristalle aufgebaut – nur dass hier auf den Gitterplätzen nicht Atome oder Moleküle, sondern die beinahe Mikrometer großen Siliziumdioxid-Kugeln sitzen.



Deshalb ist das Gitter sehr weitmaschig mit Abständen in der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Entsprechend treten Brechungs- und Interferenzeffekte hier nicht wie bei den echten Kristallen im Röntgenlicht, sondern im optischen Bereich auf. Konsequenz ist, dass die Naturopale in Abhängigkeit von der Größe der enthaltenen Kugeln sowie des Betrachtungswinkels in verschiedensten Farben leuchten und schillern, also „opaleszieren“. Auf Kunststoff lässt sich dieser Effekt überraschend einfach übertragen: Stellt man beispielsweise Kunststoffe so her, dass sie in einer wässrigen Emulsionen als nur wenige 100 nm kleine Kügelchen entstehen – als so genannte Latexpartikel – und stellt man auch sicher, dass alle Polymerkügelchen von nahezu gleicher Größe sind, kann man diese aus Emulsionen oder Schmelzen buchstäblich kristallisieren. Ergebnis ist, dass der als Pulver noch weiße Kunststoff plötzlich opalesziert.

Solche Produkte kann man als Effektfüller in Lacken einsetzen, aber auch zu Gebrauchsgegenständen wie

Gehäusen von Elektronikgeräten verarbeiten, die dann in „poppigen“, vom Betrachtungswinkel abhängigen Farben erstrahlen. Sogar ganze Autos kann man mit solchen Lacksystemen versehen. Heute noch vor allem wissenschaftlich interessant ist darüber hinaus die Möglichkeit, diese „Kunststoff-Opale“ als Sensoren einzusetzen: Durch mechanische Beanspruchung in Folge von Zug, Druck, Quellung oder Temperaturwechsel ändert sich der Abstand der Gitterplätze der Kugeln im Kunstopal. Da dieser Abstand aber direkt mit der Wellenlänge (also Farbe) des reflektierten Lichtes korreliert, kann schon ein geringer Stimulus eine deutlich erkennbare Farbänderung bewirken. Viele weitere Anwendungen auf der Basis der Kunstopale sind heute denkbar, aber noch weit von einer Realisierung entfernt. Als Beispiel seien hochporöse Trägerstrukturen für Katalysatoren und Filter genannt, aber auch Lichtleit-Systeme für die optische Datenverarbeitung. Vor einer praktischen Realisierung ist noch viel Forschungsarbeit im Grenzbereich zwischen Chemie, Physik und Materialwissenschaft erforderlich.



Abb. 11: Ein natürlicher Opal (links), der seine schillernde Farbe als Ergebnis der sehr regelmäßigen Anordnung kleiner Siliziumdioxid-Kügelchen (rechts) erhält (Foto links: reproduziert mit Erlaubnis von FloraCura® [www.floracura.com](http://www.floracura.com), rechts: DKI).

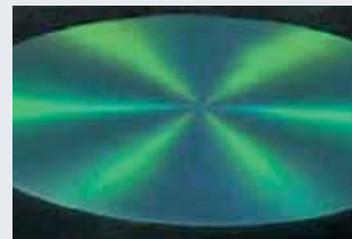
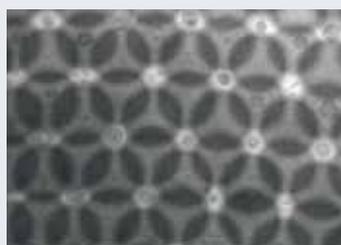
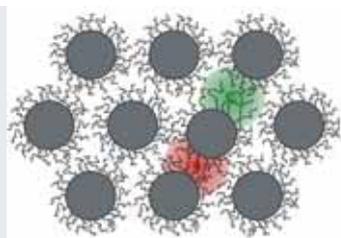


Abb. 12: Aufbauprinzip (links) und Beispiele für Farbeffekte von „organischen Opalen“ aus Kunststoff (Bilder: DKI).

## Kunststoff-Nanotechnologie in der Elektronik

Kunststoffe sind gemeinhin dafür bekannt, dass sie den elektrischen Strom nicht leiten. Entsprechend verlassen wir uns darauf, ein Elektrokabel anfassen zu können, wenn es seine Isolation trägt. Ebenfalls, aber eher leidvoll, erfahren wir die Isolareigenschaft von Kunststoffen, wenn wir nach dem Laufen über einen Teppich am Türgriff einen Schlag bekommen, oder an der schnellen Verstaubung von Kunststoff-Gegenständen. Daher – wie aus vielen anderen Gründen auch – ist es wichtig, Kunststoffe je nach Anwendung elektrisch leitfähig oder isolierend gestalten zu können. Dies gelingt dadurch, dass man in den Kunststoff elektrisch leitfähiges Material wie Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder Pulver anderer (halb)leitender Stoffe einarbeitet (s. dazu auch Artikel 2.6 und 2.7).

leitend sind, als auch solche, die möglichst viel von diesen Partikeln enthalten, ohne zu leiten. Entsprechende leitende Kunststoffe sollten nicht aus runden, sondern aus stäbchenförmigen Füllpartikeln bestehen. Dies ist einer der Gründe für das sehr große Interesse an Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Zuschlagstoff in Kunststoff-Compounds (CNTs, s. dazu auch Artikel 2.5). Es gilt, diese äußerst zerbrechlichen Gebilde möglichst zerstörungsfrei und dennoch fein und ohne Verklumpung sowie in wechselseitiger Berührung einzuarbeiten. Theoretisch genügen dann Prozentbruchteile, um Leitfähigkeit zu erreichen. Im anderen Extrem möchte man zur weiteren Verbesserung von Dünnschicht-Isolatoren gerne einen hohen Anteil leitfähiger Partikel in einen dennoch isolierenden Kunststoff einarbeiten. Dies ist eine vergleichbar schwierige Herausforderung an die Nanotechnologie im Kunststoff, die in der nächsten

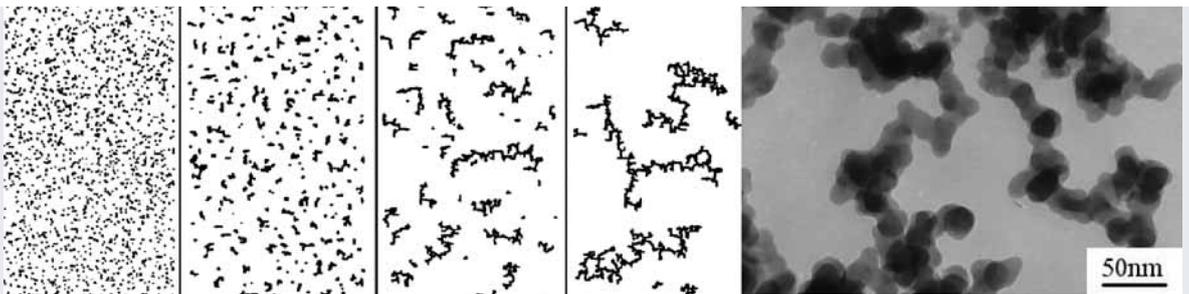


Abb. 13: Zunehmend miteinander verbundene Rußpartikel in einer Kunststoff-Matrix (links) und TEM-Aufnahme eines perkolierten Rußpartikel-Netzwerkes (rechts) (Bilder: DKI).

Die Anforderung dabei besteht darin, die Partikel entweder voneinander getrennt zu halten, so dass das Material immer noch ein Isolator bleibt, oder sie so zu aggregieren, dass die Füllpartikel durch das gesamte Werkstück hindurch geschlossene Leitungspfade für die Elektronen ausbilden, wodurch das Material zum Leiter wird. Den ersten Fall kennen wir vom Autoreifen, der zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sehr viel Ruß enthält, aber trotzdem nicht leitet. Der letztere Fall ist bei antistatisch ausgerüsteten Kunststoffgehäusen verwirklicht, die weniger Ruß enthalten, aber dennoch Ladungen ableiten können. Mit Hilfe der Nanotechnologie versucht man heute, beide Fälle zu optimieren. Man benötigt sowohl Werkstoffe, die mit möglichst wenig leitenden Füllpartikeln schon

Zeit zu lösen sein wird. Denn die leitfähigen wie die hoch isolierenden Kunststoff-Compounds sind für sehr viele Anwendungen interessant, vor allem im Bereich der Beschichtungen und der Datenverarbeitung. Sie spielen vor allem in dem in den letzten Jahren rasant wachsenden Bereich der organischen Elektronik, der „Plastics Electronics“ und – in Verbindung damit – der „gedruckten Elektronik“ eine immer zentralere Rolle (s. dazu auch Artikel 5.5).

In diesem Umfeld kommt noch eine zweite Klasse leitfähiger Kunststoffe zum Einsatz: Solche, die schon aus sich heraus eine gewisse Leitfähigkeit zeigen, also intrinsisch (halb)leitend sind. Hier besitzen die Fadenmoleküle eine besondere elektronische Struktur, die den Elektronen die Möglichkeit gibt, entlang der Po-

lymerkette zu „laufen“ oder von Kette zu Kette zu „hüpfen“. Diese Leitfähigkeit ist zwar meist weit geringer als bei Metallen, aber für viele Anwendungen, vor allem im Bereich der Informationstechnologie, wo Dünnschicht-Anwendungen dominieren, die Elektronen also nur wenige 10 nm weit wandern müssen, durchaus hinreichend. Eine solche Anwendung ist die in organischen Leuchtdioden (OLEDs): Der halbleitende Kunststoff wird hier als eine ca. 100 nm dicke Schicht auf eine optisch transparente Elektrode aufgetragen und dann mit der Gegenelektrode überschichtet (s. dazu auch Artikel 4.3 und 5.3). Legt man zwischen den beiden Elektroden Spannung an, so wandern auf der Kathodenseite Elektronen in den Polymerfilm, auf der Anodenseite Elektronen aus dem Polymer heraus. Sie hinterlassen im Polymer Elektronen-Fehlstellen, sog. „Löcher“. Diese verhalten sich wie positive Ladungsträger und wandern unter dem Einfluss des angelegten

elektrischen Feldes in den Polymerfilm hinein und auf die von der Kathodenseite her kommenden Elektronen zu. Im Inneren des Polymerfilms treffen sich Elektronen und Löcher paarweise auf einem der dortigen Polymermoleküle und verschmelzen zu einem Elektronen-Loch-Paar. Dieses stellt einen elektronisch hoch angeregten Zustand dar, der unter Aussendung eines Lichtquants „relaxieren“, in seinen Grundzustand zurückkehren kann. Treten viele solcher „Lichtblitze“ gleichzeitig auf, so leuchtet der Kunststoff-Film, die Diode arbeitet. Ein Reiz solcher organischer Leuchtdioden ist, dass man sie nicht nur aus Kunststoff erzeugen, sondern auch auf Kunststoff-Folien herstellen kann, was zu flexiblen Displays führt, die aufrollbar sind wie eine Leinwand, oder die man als flächige Raumbelichtung anstelle der Tapete anbringen könnte.

Abb. 14: Raumbelichtung durch polymerbasierte organische Leuchtdioden (Foto: OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Regensburg).

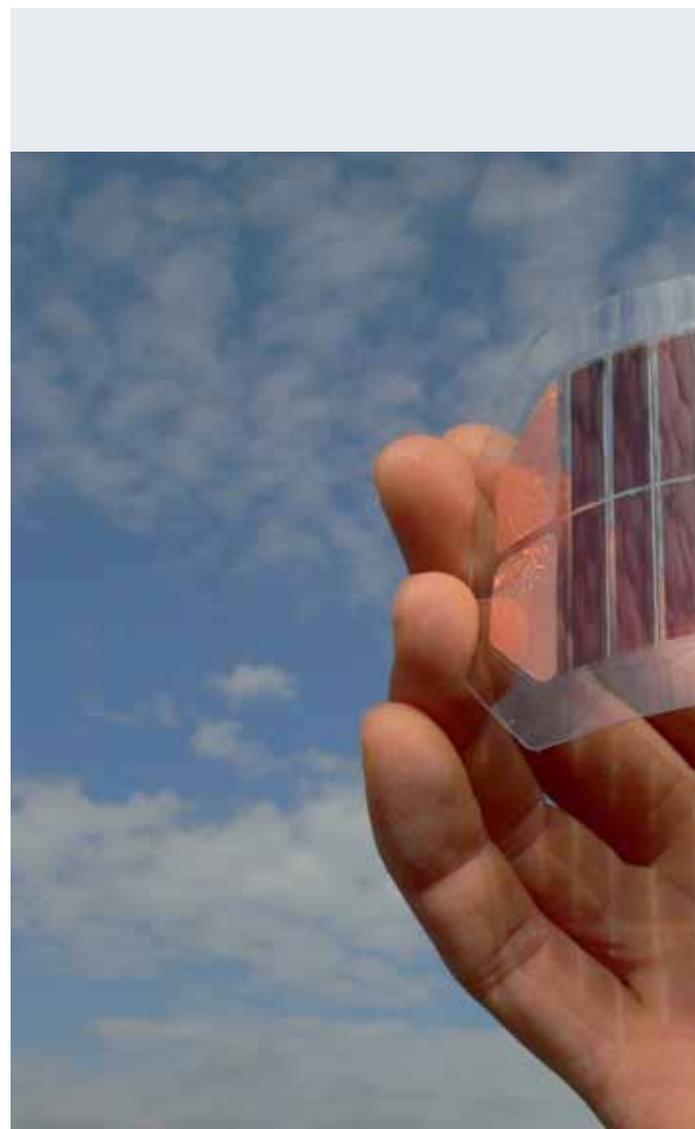




Abb. 15: Rolle-zu-Rolle-Druck zur Produktion von polymerbasierten Bauteilen für die Elektronik (Foto: PolyIC-Pressbild).

Die zu lösenden Aufgaben sind komplex, denn Drucken der Bildpunkte alleine reicht nicht aus. Vielmehr muss jede einzelne Punktdiode getrennt angesteuert werden und in ihrer Leuchtstärke jederzeit zu kontrollieren sein. Auch die gesamte Schaltelektronik ist daher entsprechend zu miniaturisieren und möglichst ebenfalls durch Drucken auf dem gleichen Träger herzustellen. Hier finden zunehmend auf Polymeren basierende Transistoren, sog. organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs), Verwendung. Dass auch diese in Dicke und lateraler Ausdehnung in der Nanowelt angesiedelt sind, ist unmittelbar einleuchtend. Damit aber immer noch nicht genug. Nicht nur Displays mit zugehöriger Schaltelektronik sollen möglichst gemeinsam auf einer flexiblen Kunststoff-Folie gedruckt werden, sondern zusätzlich auch das Energie-Management sowie Eingabeoptionen: Zur Energiegewinnung ließen sich z. B. Solarzellen in analoger Weise wie die OLEDs drucken: Solarzellen stellen – sehr vereinfacht – nichts anderes als inverse Leuchtdioden dar. Sie fangen (Sonnen-)Licht ein, bilden mit dessen Energie im Inneren des Kunststoffes ein Elektronen-

Die nächste Stufe der Komplexität solcher organischer Leuchtdioden ist, sie nicht nur als flächige Hintergrundbeleuchtung, sondern nach sehr feiner Strukturierung als Bildpunkte aktiv leuchtender Displays zu verwenden. Für einen Farbbildschirm müssen dazu in extremer Feinheit dicht beieinander jeweils drei Dioden in den Farben rot, blau und grün zu einem Pixel zusammengeführt werden. Aus deren jeweiliger Leuchtstärke ergeben sich in der Überlagerung dann alle Farben des jeweiligen Bildpunktes. Diese Bildpunkte müssen dabei so klein sein, dass das menschliche Auge sie nicht mehr einzeln auflösen kann, es also zu einem homogenen Bildeindruck kommt. Die einzelnen Leuchtdioden müssen hier also nicht nur nanometerdünn, sondern auch in ihrer flächigen Ausdehnung nicht viel größer sein. Um das zu ermöglichen, werden heute Drucktechniken wie das Tintenstrahl-Drucken sowie Rolle-zu-Rolle-Verfahren zum Drucken solcher Displays aus leitfähigen Kunststoffen intensiv beforscht (daher der Begriff „gedruckte Elektronik“) (s. dazu auch Artikel 4.8).



Loch-Paar, und die wieder auf der Nanoebene strukturierte Peripherie hat dann die Aufgabe, Elektron und Loch schnell zu trennen und sie als elektrischen Strom ihrer Nutzung zuzuführen.

Neben der Solarzelle sollen auch Batterien als Speicherelemente ebenso wie die Tastatur, die z. B. aus druckempfindlichen Piezosystemen bestehen könnte, druckbar werden (s. dazu auch Artikel 5.4). So entständen fast komplette Systeme zur Datenverarbeitung alleine auf der Basis gedruckter und im Nanometerbereich strukturierter Polymere. Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten hierzu laufen weltweit auf Hochtouren.

Abschließend soll auf eine heute schon in der Pilotphase befindliche Anwendung polymerbasierter gedruckter Elektronik hingewiesen werden. Diese zielt auf den Ersatz der optischen Barcodes auf Produktverpackungen, die meist per Hand über Scanner ausgelesen werden müssen. Stattdessen sollen elektronische Systeme Einsatz finden, die „Radio-Frequency Identification Devices“ (RFIDs).

Abb. 16: Flexible Solarzelle auf Polymer-Basis  
(Foto: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg).

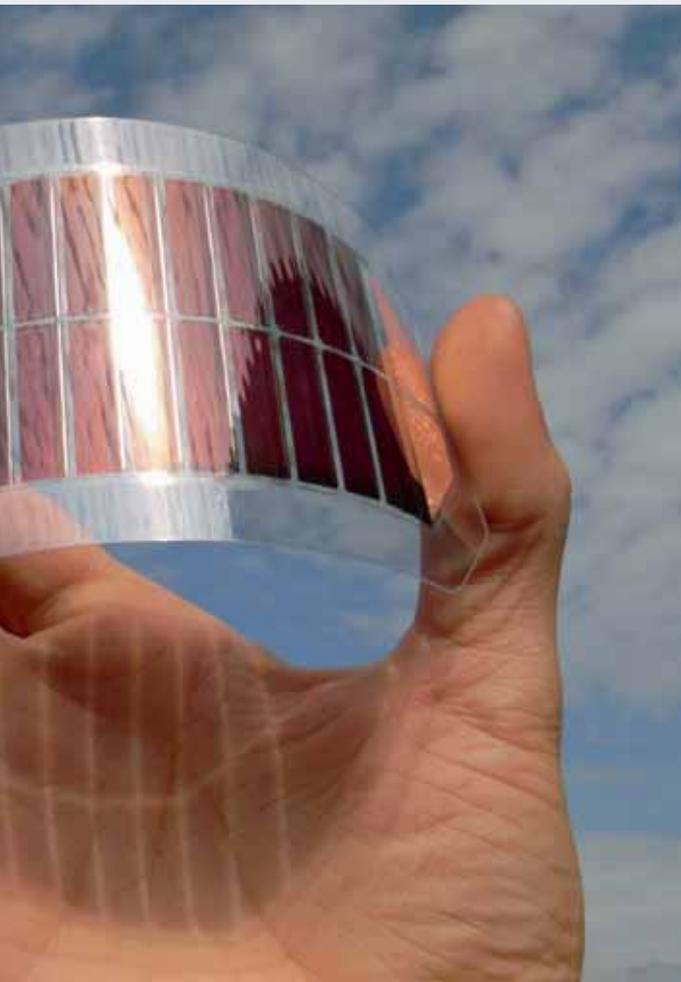
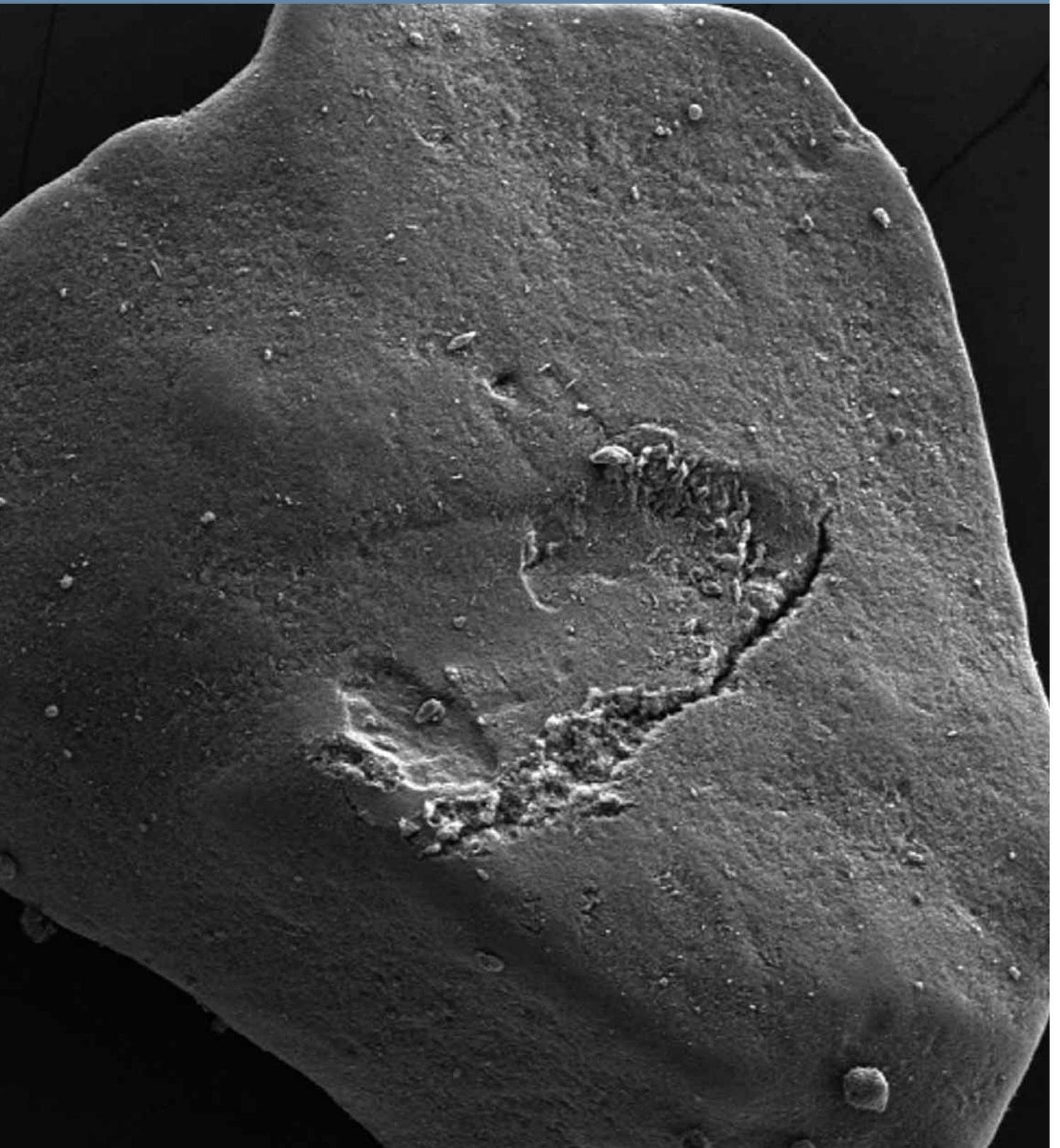


Abb. 17: Radio-Frequency Identification Device (RFID) auf Polymersubstrat (Foto: PolyIC-Pressbild).

Diese bestehen aus einem kleinen (gedruckten) Mikrochip und einer (ebenfalls gedruckten) Antenne. Befindet sich in der Nähe ein Lesegerät, das ein Funksignal abgibt, so sendet der RFID sofort alle im Chip gespeicherten Informationen an das Lesegerät. Dann weiß z. B. die Kasse, welche Waren sich im Einkaufswagen befinden, und das Warenwirtschaftssystem, was es nachzuordern gilt. Auch wenn hier noch einiges an Forschung nötig ist (z. B. müssen die RFIDs einfach und billig auf jede Produktverpackung druckbar werden), gehen die Ideen schon weiter. Beispielsweise möchte man die RFIDs mit ebenfalls aufgedruckten Sensoren kombinieren, die z. B. aktuelle Angaben zu Frische, Lagerungs- und Transportbedingungen sammeln und im Mikrochip abspeichern. So könnte z. B. bei gefrorenen Lebensmitteln ein Temperatursensor integriert werden, der meldet, wenn die Kühlkette einmal unterbrochen war, das Produkt also nicht mehr zum Verkauf geeignet ist. Viele weitere Beispiele ließen sich anfügen. Nicht wenige meinen daher, das 21. Jahrhundert würde zum Jahrhundert der Plastikelektronik werden. Sollte das so sein, dann zweifellos nur in engster Verbindung mit der Nanotechnologie.

**Professor Dr. Matthias Rehahn,**  
**Technische Universität Darmstadt**  
**und Deutsches Kunststoff-Institut**  
[www.dki-online.de](http://www.dki-online.de)

## 2. Optimierung von Kunststoffen durch Nanopartikel



## 2.1 Nanopartikelverstärkte Kunststoffe



Dr. Frank Hauptert



Prof. Dr. Alois K. Schlarb



Dipl.- Ing. Markus Englert

### Nanopartikelverstärkte Kunststoffe

Verbundwerkstoffe sind in den verschiedensten Bereichen unseres täglichen Lebens vorzufinden, beginnend im Bereich des Automobilbaus über die Luft- und Raumfahrt, den Hochleistungssport bis hin zur Medizintechnik- und der Freizeitindustrie. Der prinzipielle Aufbau von Verbundwerkstoffen besteht aus einer kontinuierlichen Phase (Matrix) und einer Verstärkungsphase (z. B. Fasern, Partikel), wobei Metalle, aber auch nichtmetallische Werk-

stoffe wie Keramiken und Polymere als Matrix Verwendung finden. Die eingesetzten Polymere untergliedern sich dabei in Duroplasten (z.B. Epoxidharz, Polyester, Phenol) und Thermoplasten (z.B. PP, PA, PET, PEEK). Bei der Verstärkungsphase ist zwischen kontinuierlicher (z.B. parallel, gewebestrukturartig) und diskontinuierlicher Anordnung (z.B. Partikel, Kurzfasern) zu unterscheiden. Im Falle von Nanoverbundwerkstoffen werden polymere Matrices mit nanoskaligen Partikeln oder Fasern gefüllt (Abb. 1) [1].

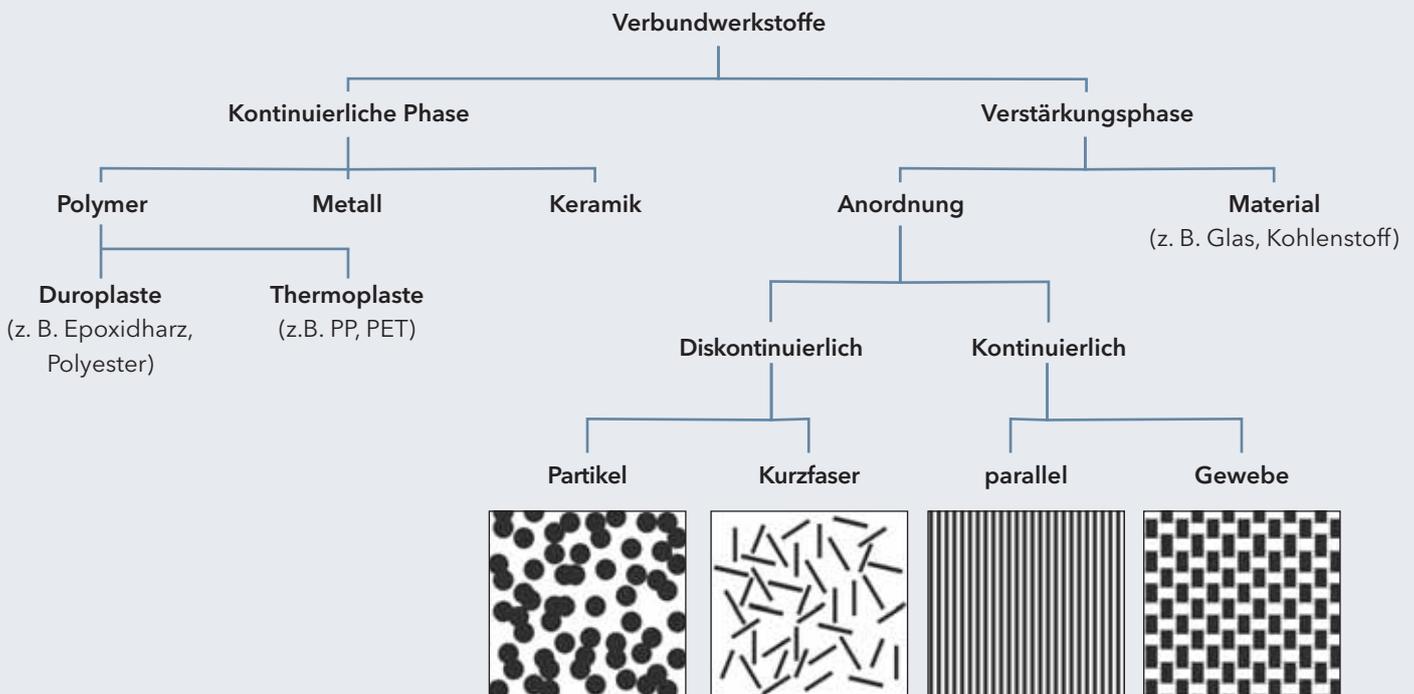


Abb. 1: Übersicht der materiellen und strukturellen Zusammensetzung von Verbundwerkstoffen (Quelle: IWW GmbH).

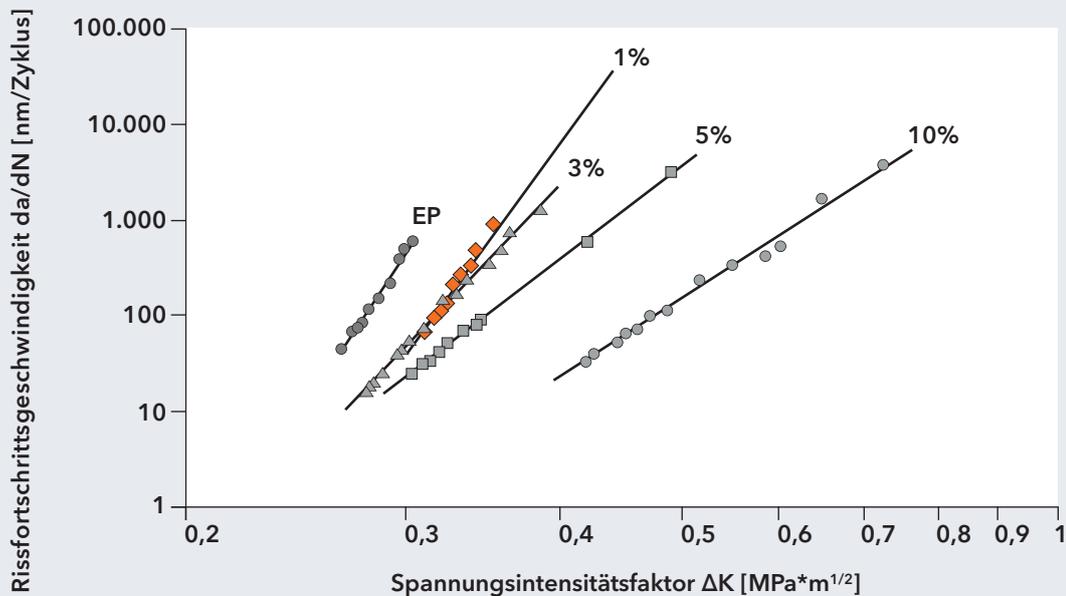


Abb. 2: Ermüdungsrisssausbreitung von EP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoverbundwerkstoffen in Abhängigkeit des Partikelgehalts [6] (Quelle: IVW GmbH).

In der Gruppe der Nanoverbundwerkstoffe ist mindestens ein Verstärkungselement in der Größenordnung von 10 bis 100 nm oder zumindest kleiner als 500 nm. Unter dieser Voraussetzung besteht die Struktur des Materials aus einer extrem großen Grenzfläche zwischen der Matrix und den Nanopartikeln. Dies führt zu besonderen Effekten, welche mit den klassischen Füllstoffen praktisch nicht erreichbar sind. Dadurch ist es möglich, im Vergleich zu den traditionellen Füllstoffen, mit gleichem Füllstoffgehalt völlig neue Werkstoffeigenschaften zu erzielen, wie z.B. der gleichzeitigen Erhöhung von Modul, Festigkeit und Zähigkeit [2,3]. Auch die tribologische Leistungsfähigkeit von polymeren Verbundwerkstoffen, wie beispielsweise der Verschleißwiderstand, kann durch nanoskalige Füllstoffe positiv beeinflusst werden [4,5].

### Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen

Nanopartikel liegen im Ausgangszustand nicht verteilt vor, da sich die Primärpartikel aufgrund von Van-der-Waals-Kräften zu Agglomeraten in der Größenordnung einiger Mikrometer zusammenlagern. Somit besteht die Herausforderung bei der Fertigung von Nanoverbundwerkstoffen, vorhandene Agglomerate aufzubrechen und die Primärpartikel homogen in der thermoplastischen oder duroplastischen Matrix zu verteilen.

Thermoplasten können mit einem Doppelschnecken-Extruder verarbeitet werden (siehe auch Artikel 2.6), indem nanoskalige Verstärkungsstoffe in die Schneckengänge eingezogen werden und durch Scherung homogen und agglomeratfrei in der Schmelze verteilt werden. Das erhaltene Extrudat wird danach zu Granulat verarbeitet, wobei die anschließende Formgebung der Bauteile in einer Spritzgießmaschine erfolgt.

Zur Herstellung duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe werden Rührwerkskugelmöhlen eingesetzt, die die Matrix und die Partikel zusammen mit Mahlkörpern durch einen schnell drehenden Rotor in Bewegung versetzen. Dadurch können aufgrund der Translation und Rotation der verschleißfesten Mahlkörper die Nanopartikel-Agglomerate durch Prall- und Scherwirkungen aufgebrochen werden.

### Struktureigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen

In diesem Abschnitt werden die besonderen, werkstofflichen Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen als Extrakt der Forschungsarbeiten aus der jüngsten Vergangenheit schlaglichtartig skizziert.

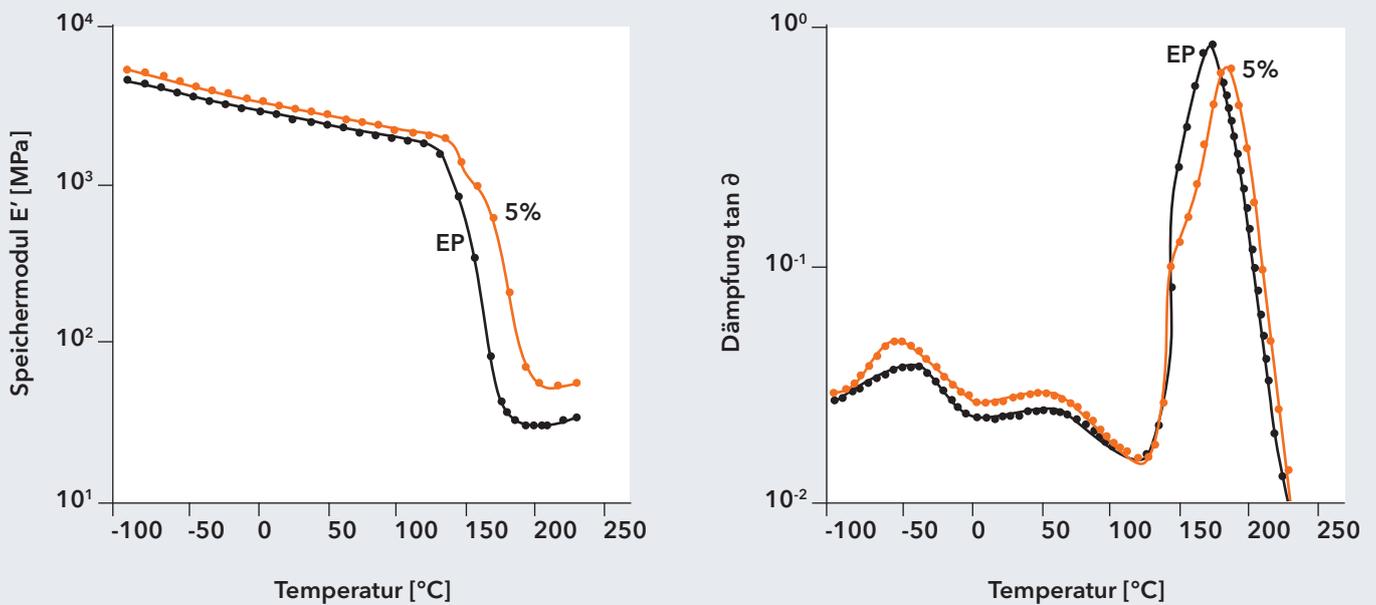


Abb. 3: Speichermodul (links) und Dämpfung (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur, EP und EP/ $Al_2O_3$  (5 Vol.-%) [6] (Quelle: IVW GmbH).

### Verbesserter Widerstand gegen dynamische Rissausbreitung

Bei spröden Werkstoffen ist der Widerstand gegen das Wachstum von Rissen bei dynamischer Belastung von entscheidender Bedeutung. Zur Veranschaulichung ist die Rissfortschrittsgeschwindigkeit  $da/dN$  eines künstlichen, scharfen Risses in Abhängigkeit der anliegenden Wechselbeanspruchung, die durch den Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze  $\Delta K$  charakterisiert wird, aufgetragen [6] (Abb. 2). Im Bereich des stabilen Risswachstums kann der Verlauf des Ermüdungsrisswachstums durch die Gleichung von Paris-Erdogan beschrieben werden. Die dazugehörigen Ausgleichgeraden, die in Abb. 2 eingezeichnet sind, können die gemessenen Daten sehr gut linear approximieren.

Gemäß Abb. 2 ist zu beobachten, dass sich die Ermüdungsrisswachstumskurven mit wachsendem Partikelgehalt in Richtung höherer  $\Delta K$ -Werte verschieben und die Geraden weniger steil ansteigen. Je flacher der Anstieg der Geraden ist, desto langsamer wächst der Riss. Demnach bedeutet der relativ starke Anstieg des reinen Epoxidharzes eine große Empfindlichkeit des spröden Polymers gegenüber der dynamischen Rissausbreitung. Jedoch nimmt mit steigendem Nanopartikelgehalt die Rissempfindlichkeit deutlich ab, so dass die Paris-Erdogan-Geraden flacher verlaufen.

Somit reduzieren die im Epoxidharz präsenten Nanopartikel die Rissfortschrittsrate wirkungsvoll.

### Verbesserung der thermo-mechanischen Eigenschaften

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse gibt Auskunft über die viskoelastischen Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe. Abb. 3 (links) zeigt für EP/ $Al_2O_3$  eine Zunahme des Speichermoduls (elastischer Anteil der Deformation). Die Nanopartikel verbessern außerdem den Modul im Bereich des gummielastischen Verhaltens bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Bei 220°C ist der Speichermodul von EP/ $Al_2O_3$  (5 Vol.-%) um 67% höher als der des EP. Die Glasübergangstemperatur von EP steigt durch  $Al_2O_3$ . Bei fünf Volumenprozent  $Al_2O_3$  beträgt die Verschiebung  $\Delta T \approx +15^\circ C$ , gemessen jeweils im Maximum der Dämpfung  $\tan \delta$ .

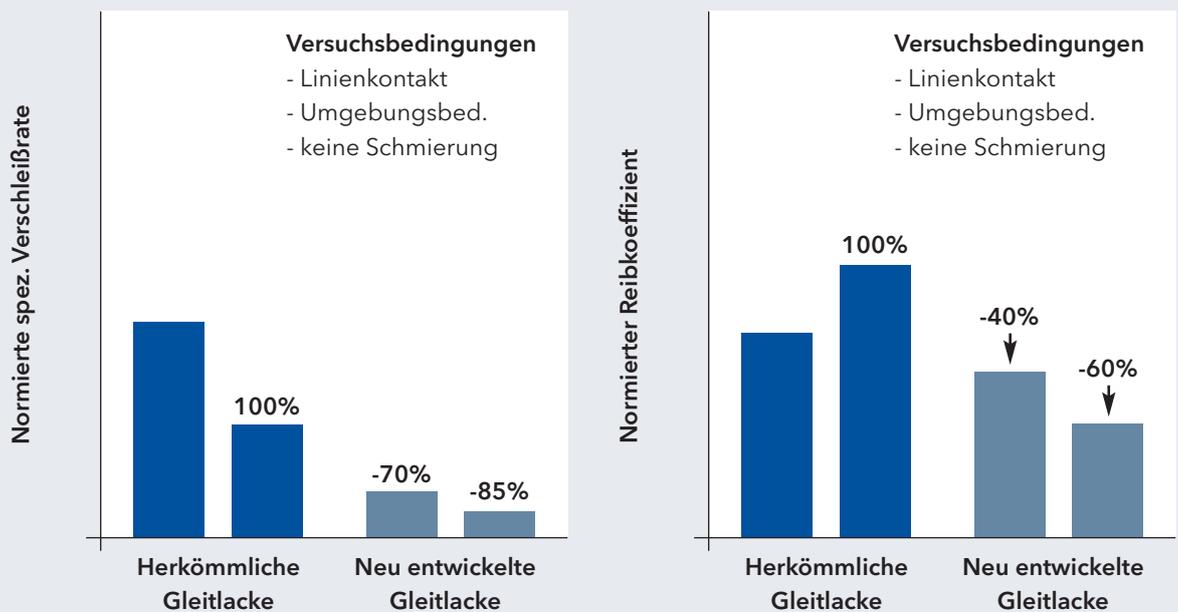


Abb. 4: Spezifische Verschleißrate und Reibungskoeffizienten nanopartikelverstärkter Gleitlacke im Vergleich zu herkömmlichen Gleitlacken. Der jeweils technisch bessere herkömmliche Gleitlack wurde als 100%-Marke gesetzt (Quelle: IWV GmbH).

#### Verbesserung der tribologischen Eigenschaften

Abb. 4 zeigt die spezifische Verschleißrate (links) und den Reibkoeffizient (rechts) von zwei nanopartikelverstärkten Gleitlacken im Vergleich zu bislang verwendeten, kommerziellen Produkten. Erkennbar ist eine drastische Verringerung der Verschleißrate und des Reibkoeffizienten der Neuentwicklungen gegenüber den herkömmlichen Werkstoffen. Zum Erfolg führte dabei eine systematische Rezeptentwicklung, bei der die Nanopartikel unter anderem zusammen mit Graphit zur Reduktion des Reibungskoeffizienten und kurzen Kohlenstofffasern zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit eingesetzt wurden.

Durch die Verwendung von Nanopartikeln in Kombination mit klassischen mikroskaligen Füllstoffen werden synergetische Effekte hervorgerufen, die es ermöglichen, die Leistungsgrenzen bisheriger polymerbasierter Gleitwerkstoffe deutlich zu erweitern.

#### Beispiele aus der Praxis

Nanopartikelverstärkte Polymere sind hervorragend als Gleitlagerwerkstoffe in Automotoren wie z.B. Kolbenbeschichtungen (Abb. 5) geeignet. Nanoverbundwerkstoffe finden beispielsweise auch Anwendung als Beschichtungen von Kalandrwalzen

(Abb. 6), einem wichtigen Bestandteil von Papiermaschinen. Diese Walzen haben eine Länge von bis zu 10 m, einen Durchmesser von 1 m und die Beschichtungsdicke kann mehrere Zentimeter betragen.

#### Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Unterstützung des Projektes „Nanopartikelverstärkte polymere Hochleistungskunststoffe – Technische Leistungsfähigkeit und wirtschaftliche Herstellverfahren“ (03X5500) im Rahmen der Nachwuchsförderung, sowie den Projektpartnern Sachtleben Chemie GmbH und Evonik Degussa GmbH. Zusätzlich danken wir der KS Kolbenschmidt GmbH und der Stowe Woodward AG für die langjährige Zusammenarbeit.

Dipl.-Ing. Markus Englert  
 Dr. Frank Hauptert  
 Prof. Dr. Alois K. Schlarb  
 Institut für Verbundwerkstoffe  
 Technische Universität Kaiserslautern  
[www.ivw.uni-kl.de](http://www.ivw.uni-kl.de)

## Literatur

- [1] Friedrich K., Hauptert F., Zhang Z.: Tribological performance of micro- and nano-particle reinforced polymer composites, the 1st International Conference of Micro- and Nano-Technology, Vienna, Austria, March 9-11, 2005
- [2] Bhushan B.: Springer Handbook of Nanotechnology, Springer 2005
- [3] Englert M., Bittmann B., Hauptert F.; Schlarb A. K.: Zähigkeitsverbesserung von Epoxydharz durch keramische Nanopartikel; Vortrag bei Nanotage (Nanotechnologie: Verstehen und Erleben), 3.-4. Mai 2006, München
- [4] Ji Q. L., Zhang M. Q., Rong M. Z., Wetzel B., Friedrich K.: and Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites, Journal of Materials Science, 256 (2004), S. 1072-1081
- [5] Li R. K. Y., Xing X. S.: Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron spherical silica particles, Wear 2004, 256: 21-26
- [6] Wetzel, B.: Mechanische Eigenschaften von Nano-verbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln, Dissertation, Institut für Verbundwerkstoffe, Technische Universität Kaiserslautern, 2006



Abb. 5: Tribologisch optimierter Leichtbaukolben mit nanopartikelverstärkter Gleitschicht auf Kolbenschaft (Quelle: KS Kolbenschmidt GmbH).



Abb. 6: Kalanderverwalzen in der Papierindustrie (Quelle: Stowe Woodward AG).

## 2.2 Kunststoffe und Nanostrukturierung



Prof. Dr. Manfred Stamm

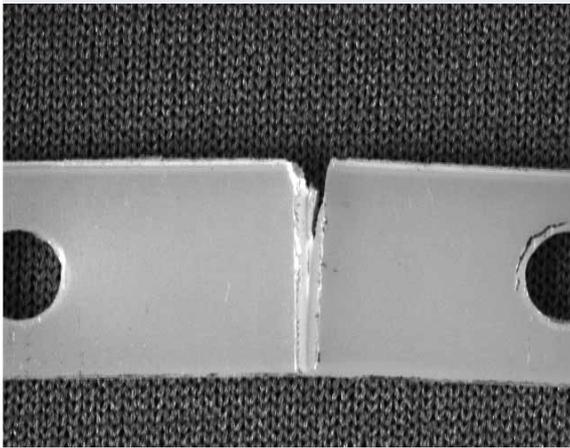
Die vielfältigen Eigenschaften und Möglichkeiten von Kunststoffen sind auf die große Vielfalt an chemischen Grundbausteinen und Architekturen der Makromoleküle zurückzuführen. Aber auch die innere Struktur bestimmt ganz entscheidend die Werkstoffeigenschaften. Diese Struktur lässt sich auf verschiedene Weise steuern und häufig ermöglichen bereits unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen, die Eigenschaften in einem weiten Bereich zu variieren. Dies gilt auch für die lokalen Eigenschaften an einem einzelnen Werkstück, wo sich beispielsweise bei einem Spritzgussteil aus isotaktischem Polypropylen die mechanischen Eigenschaften an unterschiedlichen Stellen leicht um den Faktor 5 unterscheiden können. Isotaktisches Polypropylen ist ein teilkristalliner Kunststoff, in dem sich aufgrund von Scherfeldern und Temperaturgradienten bei der Herstellung lokal unterschiedliche Orientierungen und Kristallinitäten ausbilden können. Diese Strukturen auf der Nanoskala beeinflussen die mechanischen Eigenschaften ganz entscheidend.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften von den Verarbeitungsbedingungen kann einerseits ein Problem darstellen, eröffnet aber andererseits interessante Möglichkeiten der Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften bei der Herstellung, wenn die zugrunde liegenden Prozesse hinreichend bekannt sind. Die Analytik der Strukturen auf verschiedenen Größenskalen ist daher von entscheidender Bedeutung, wie im Folgenden drei Bei-

spiele aus unserer Arbeit zeigen. In den folgenden Beiträgen werden verschiedene weitere Beispiele aus Forschung und Anwendung aufgezeigt, wobei Nanostrukturierung und Präparation die Materialeigenschaften deutlich beeinflussen.

### Kristallisation und Deformation

Viele technische Kunststoffe können kristallisieren und die Eigenschaften hängen entscheidend von Kristallinität und Orientierung ab. Die klassische Technik zur Untersuchung der Nanostruktur teilkristalliner Materialien ist die Röntgenstreuung, mit der Kristallstruktur, Kristallinität, Orientierung, Kristallmodifikationen, Defekte etc. bestimmt werden können. Neuentwickelte Techniken unter Nutzung von Synchrotron-Strahlung erlauben jetzt auch die punktgenaue lokale Messung dieser Größen, so dass auch die Vorgänge während Verstreckung und Bruch von Kunststoffen analysiert werden können [1]. Während die Theorie bei kleinen Deformationen noch eine hinreichend genaue Beschreibung der lokalen Verstreckung liefert, wird die Situation bei größeren Deformationen recht komplex: Die Deformation ist nicht-linear und über die Probe stark inhomogen, es bilden sich Defekte, Hohlräume und Fibrillen, die Probengeometrie spielt eine Rolle etc. [2,3]. Die Synchrotron-Röntgenstreuung bietet die Chance, an makroskopischen Werkstücken die nanoskopische Struktur zielgenau zu untersuchen, so dass in Verbindung mit anderen Messungen eine bessere Beschreibung der ablaufenden Prozesse er-



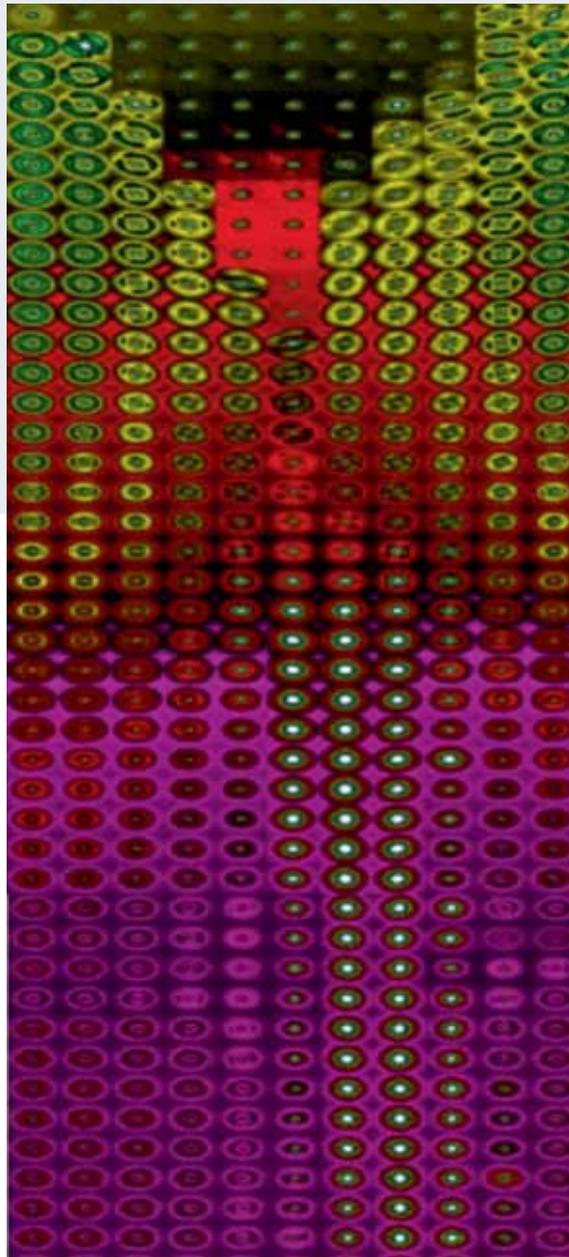
a)

möglichst wird. Abb.1 zeigt ein Beispiel, wie in einer gekerbten Probe die lokal stark unterschiedliche Deformation aufgelöst wurde. Dabei kann nicht nur eine lokale, sondern auch eine zeitlich aufgelöste Messung durchgeführt werden [4,5].

### Schaltbare und adaptive Oberflächen

Weitgehend unabhängig von den Materialeigenschaften im Innern lassen sich mit nanoskopisch dünnen Filmen an der Oberfläche völlig neue Funktionalitäten erzeugen, die die Gebrauchseigenschaften ganz entscheidend beeinflussen können. Hierbei spielt häufig nur eine nanoskopisch dünne Oberflächenschicht eine Rolle, wobei die Struktur, Ordnung und Konformation der Makromoleküle interessante Gestaltungsmöglichkeiten bieten. Prominentes Beispiel ist die Ultrahydrophobie in Verbindung mit der Selbstreinigung der Oberfläche („Lotus-Effekt“, siehe dazu auch Artikel 3.3), die durch eine Kombination von Struktur und Chemie der Oberfläche mit geeigneten Polymeren synthetisch erzeugt werden kann.

Wenige Nanometer dünne Polymerfilme können das Erscheinungsbild an Oberflächen und wichtige Gebrauchseigenschaften von Materialien signifikant verändern. Besonders stabil sind sogenannte „Polymerbürsten“-Schichten, wo endfunktionalisierte Polymere mit einem Ende chemisch an der Oberfläche verankert werden [6]. Durch äußere Einflüsse lassen sich die Komponenten auf molekularer Di-



b)

Abb. 1.: Kerbschlag-Test an Polyamid 6,

(a) Bild der Probe, an der im Bereich der Kerbe mit einem Röntgenstrahl bei einer Strahlgröße von  $5\ \mu\text{m}$  in  $100\ \mu\text{m}$  Abstand rastermäßig Aufnahmen erstellt wurden,

(b) aneinander gereihete 2D-Röntgenbilder aus dem Bereich der Kerbe, die die unterschiedliche Kristallinität, Orientierung und Defektbildung zeigen. Die Kerbe ist im oberen Bereich zu erkennen, wo auch die stärkste Deformation stattfindet, während die plastische Deformationszone sich über einige Millimeter nach unten erstreckt [1] (Quelle: Autor).

mension wechselseitig an der Oberfläche anreichern und damit die Oberflächeneigenschaften des Materials zwischen den Eigenschaften der beiden Polymere reversibel hin und her schalten. Ein solcher Film kann abhängig vom Schaltzustand beispielsweise Wasser abweisen oder aufnehmen.

Der Schaltprozess wird durch externe Stimuli (selektive Lösungsmittel, pH-Wert, Temperatur etc.) ausgelöst, und ist durch eine rein physikalische Umlagerung der Moleküle bedingt (schematische Darstellung in Abb. 2). In gutem Lösungsmittel für die „roten“ Ketten nehmen diese eine gestreckte Konformation ein, während die „blauen“ Ketten in dem selben Lösungsmittel nicht gelöst werden und eine kollabierte Konformation innehaben. Durch die Wahl eines selektiven Lösungsmittels kann eingestellt werden, welches der beiden Polymere der Bürste eine gestreckte Konformation einnimmt und die Oberflächeneigenschaften des Polymerfilms

nach dem Trocknen bestimmt. Die Schichten sind insofern schaltbar bzw. adaptiv. Durch verschiedene externe Stimuli kann reversibel zwischen den Oberflächeneigenschaften der beiden Komponenten hin- und hergeschaltet werden [7]. Dieses Konzept lässt sich nutzen für die Kontrolle von Adsorptionsprozessen von (Bio-)Molekülen aus Lösung und Dispersion [8], die Erzeugung und Löschung von Strukturen an Oberflächen [9], die Trennung von Flüssigkeitsgemischen auf Gradienten-Bürsten-Oberflächen [10] oder die Einbindung von Nanopartikeln für die Oberflächen-Sensorik [11,12]. Solche Sensoren können beispielsweise mittels Immobilisierung von CdSeS-Nanokristallen (quantum dots) an Polymerbürsten hergestellt werden (Abb. 3). Änderungen der Umgebungsbedingungen induzieren eine Konformationsänderung der Polymerketten, die sich in der Änderung des Fluoreszenzsignals ausdrückt.

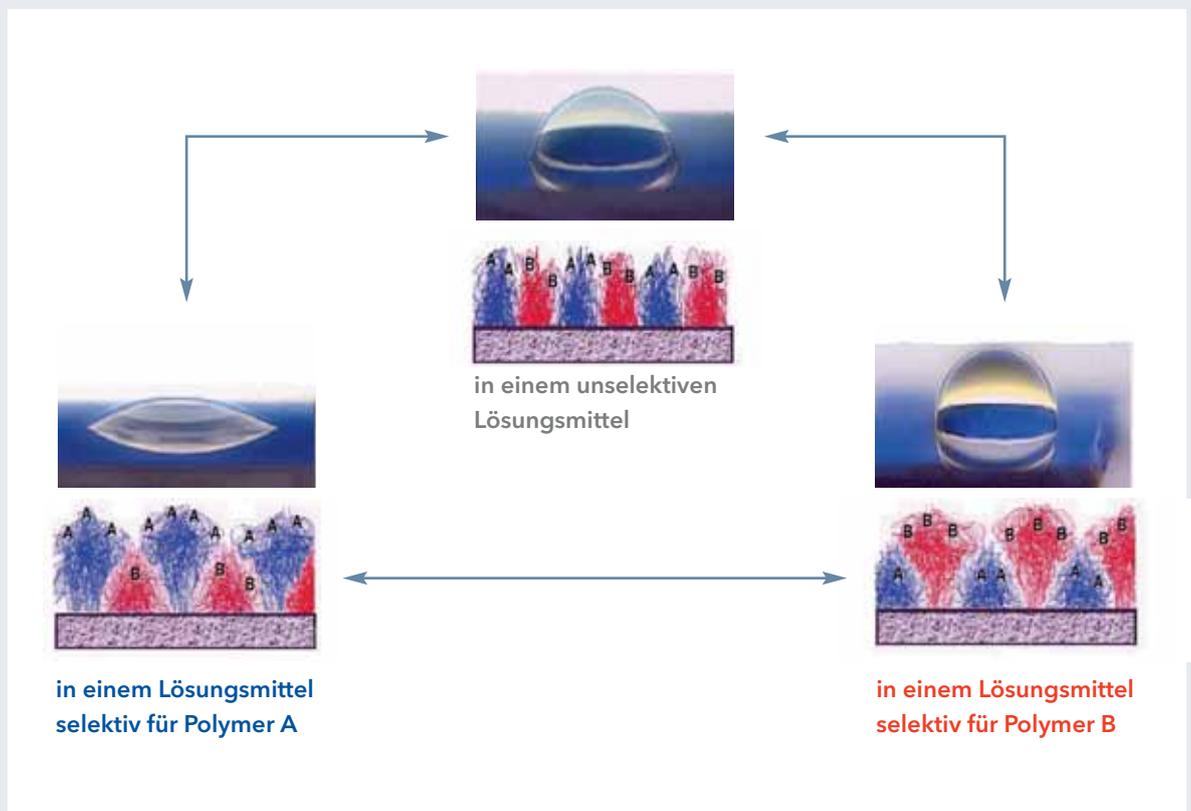


Abb. 2: Schematische Darstellung des Schaltens der Oberflächeneigenschaften von binären Polymerbürsten in Lösungsmitteln unterschiedlicher Qualität für die Komponenten der Bürste [7]. Die Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf den Polymerbürstenschichten (kleine Bilder über den Bürsten-Schemabildern) ändern sich von 15 zu 90 Grad (hydrophil zu hydrophob) (Quelle: Autor).

## Nanostrukturierte Blockcopolymer-Filme

Nanoskopisch geordnete Strukturen lassen sich mittels der Selbstorganisation von Blockcopolymeren herstellen. Blockcopolymeren bestehen aus Blöcken meist unverträglicher Makromoleküle, welche chemisch miteinander verbunden sind. Dadurch kann die Entmischung der Komponenten nur auf molekularer Ebene stattfinden. Es bilden sich geordnete Phasen-Morphologien abhängig vom Molekulargewicht auf einer Längenskala von typischerweise 10 nm bis 50 nm [13]. So kann durch Selbst-Organisation beispielsweise eine geordnete Zylindermorphologie entstehen. Durch die Zugabe einer niedermolekularen Komponente, die sich selektiv in einer Phase anreichert, werden Phasendiagramm und Morphologie weiter beeinflusst. Für die geordnete Nanostruktur eines dünnen Blockcopolymer-Films von einigen 10 bis 100 nm sind darüber hinaus maßgeblich die beiden Grenzflächen

Substrat-Polymer sowie Polymer-Luft von Bedeutung. So können sich zum Beispiel Zylinder je nach Randbedingungen entweder parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche orientieren. Dieser geordnete Zustand bildet die Basis für die Erzeugung funktioneller Nanostrukturen.

Aus einer senkrecht zur Substratoberfläche orientierten Zylinderstruktur kann man die niedermolekulare Komponente entfernen - es entstehen Löcher und man erhält eine nanoporöse Membran, welche als „Maske“ für weitere Verarbeitung verwendet werden kann - ein sogenanntes Nanotemplate [14]. Abb. 4 zeigt das Bild eines Nanotemplates nach dem Auswaschen des niedermolekularen Zusatzes. Man erkennt eine weitgehend einheitliche Orientierung der einzelnen leeren Poren in einem hexagonalen Muster. Es ist auf diese Weise möglich, Nanotemplates für die Herstellung von funktionellen geordneten Nanodots einzusetzen [15,16]. Bei

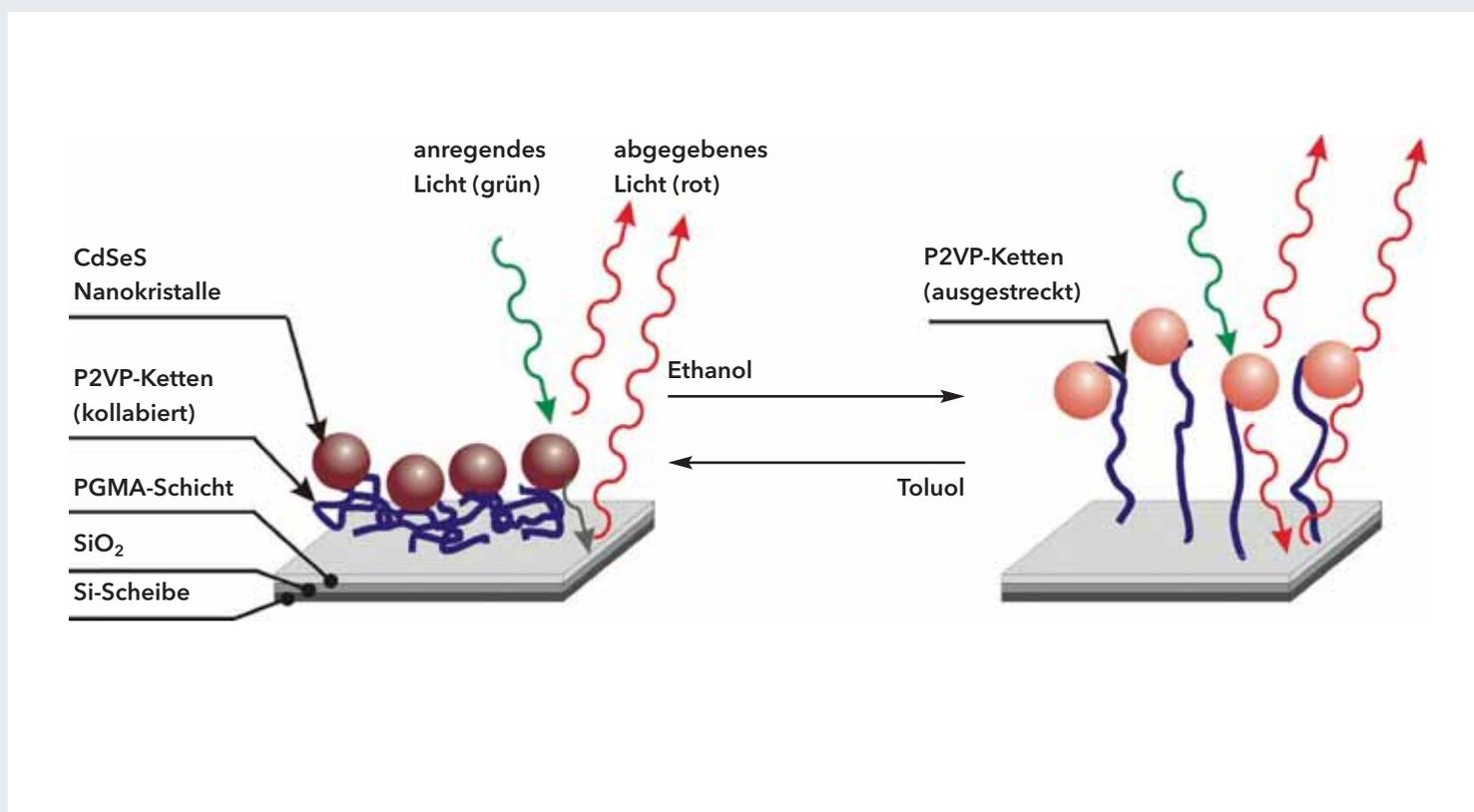
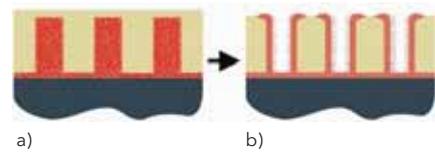
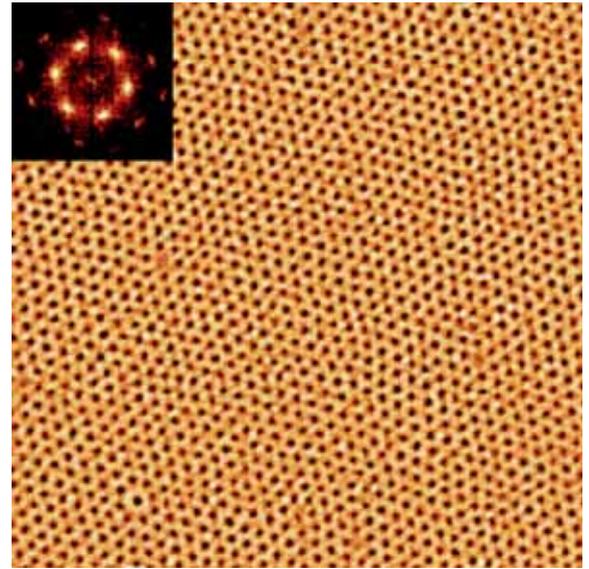
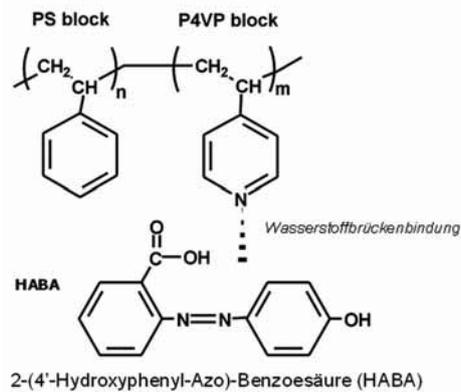


Abb. 3: Schema des Dünnschichtensors: Nanokristalle sind an einer stimuli-responsiven Polymerbürstenschicht adsorbiert. Der Abstand zwischen Nanopartikel und Substratoberfläche ändert sich mit der Konformation der Polymerketten durch Quellen in verschiedenen Lösungsmitteln, wodurch sich eine Änderung der Fluoreszenzintensität ergibt (verändert aus [12]).



Polystyrol-*block*-Poly(4-Vinylpyridin) (PS-P4VP)



(c)

Abb. 4: Schema der Herstellung eines Nanotemplates mit Copolymer PS-*b*-P4VP und niedermolekularer Komponente HABA, die sich selektiv in der PVP-Phase (rot) anreichert [14, 15]: (a) vor und (b) nach dem Auswaschen von HABA, (c) kraftmikroskopische Aufnahme eines nanostrukturierten Films (mit Fourier-Transformation des Bildes) (Quelle: Autor).

Verwendung magnetischer Materialien könnten solche Strukturen als Speicherelemente extremer Speicherdichte dienen. Die erreichbaren Strukturgrößen stoßen momentan an die Auflösungs-Grenzen, für die eine detaillierte magnetische Charakterisierung noch möglich ist.

Kunststoffe und ihre Nanostrukturierung lassen sich insofern in verschiedenster Weise zur Gestaltung der Materialeigenschaften nutzen. Die Vielfalt der Möglichkeiten, die durch Chemie, Architektur, aber auch Struktur, Konformation und Variation der Verarbeitungsbedingungen erreichbar ist, wird bei weitem noch nicht ausgeschöpft und lässt einen großen Spielraum für zukünftige innovative Entwicklungen und Anwendungen.

Ich bedanke mich bei meinen Mitarbeitern, insbesondere Dieter Schneider, Petra Uhlmann und Markus Böhme, für die Hilfe bei der Erstellung des Manuskripts sowie bei der DFG für die Förderung in diesem Themenfeld.

**Prof. Dr. Manfred Stamm**  
**Leibniz-Institut für Polymerforschung**  
**Dresden**  
[www.ipfdd.de](http://www.ipfdd.de)

## Literatur

- [1] Zafeiropoulos N., Davies R. J., Roth S. V., Burghammer M., Schneider K., Riekel C., Stamm M.: *Macromolecular Rapid Communications*, 26, (2005) 1547
- [2] Schneider K., Trabelsi S., Zafeiropoulos N., Davies R., Riekel C., Stamm M.: *Macromol. Symp.*, 236, (2006) 241
- [3] Zafeiropoulos N., Davies R., Schneider K., Burghammer M., Riekel C., Stamm M.: *Macromolecular Rapid Communication*, 27, (2006) 1689
- [4] Schneider K., Schöne A., Stamm M.: *Werkstoffprüfung 2007*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, ISBN 987-3-514-00753-6, (2007) 157
- [5] Li X., Schneider K., Kretschmar B., Stamm M.: *Macromolecules*, 41, 4371-4379 (2008)
- [6] Rühle, J. et al.: *Adv. Pol. Sci.* 165 (2004) 79
- [7] Minko S., Müller M., Motornov M., Nitschke M., Grundke K., Stamm M. J.: *Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3896
- [8] Uhlmann P., Houbenov N., Brenner N., Grundke K., Stamm M.: *Langmuir* 23 (2007) 57
- [9] Gohy J. F., Ionov L., Jérôme R., Minko S., Scholl A., Stamm M.: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 8302
- [10] Ionov L., Houbenov N., Sidorenko A., Stamm M., Minko S.: *Advanced Functional Materials* 16 (2006) 1153
- [11] Ionov L., Sapra S., Synytska A., Rogach A. L., Stamm M., Diez S.: *Advanced Materials* 18 (2006) 1453
- [12] Gupta S., Uhlmann P., Agrawal M., Lesnyak V., Gaponic N., Simon F., Stamm M., Eychmüller A.: *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 214
- [13] M. W. Matsen , Bates F. S.: *Macromolecules*, 29 (1996) 1091
- [14] Sidorenko A., Tokarev I., Minko S., Stamm M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 12211
- [15] Seifarth O., Krenek R., Tokarev I., Burkov Y., Sidorenko A., Minko S., Stamm M., Schmeisser D., *Thin Solid Films* 515 (2007) 6552
- [16] Zschech D., Milenin A. P., Scholz R., Hillebrand R. , Sun Y., Uhlmann P., Stamm M., Steinhart M., Gösele U.: *Macromolecules* 40 (2007) 7752

## 2.3 Nanotechnologie zur Verstärkung und Prozessoptimierung von styrolbasierten thermoplastischen Elastomeren



Dieter Kuhn



Dr. Mario Scholz

Elastomere wie Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) müssen vulkanisiert werden, um einem Bauteil die gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Der Rohstoff selbst ist im Vergleich zu thermoplastischen Elastomeren (TPE) relativ preisgünstig, aber der Verarbeitungsprozess ist aufwändig und macht – je nach Anwendung – weitere Montageschritte, wie z.B. das Ankleben der „Gummi“-Dichtung an ein Automobilteil, notwendig. TPE haben sich seit einigen Jahren als eine neue Stoffklasse auf dem Markt für verschiedenste Anwendungen etabliert. Sie vereinigen die vorteilhaften Eigenschaften der Elastomere mit den hervorragenden Verarbeitungseigenschaften der Thermoplaste.

Vorteile der TPE sind zum Beispiel:

- schneller Prozess
- keine Vulkanisation notwendig, dadurch recycelbar
- niedriges Gewicht
- Mehrkomponentenspritzguss möglich, dadurch entfallen weitere Montageschritte

Durch stetig wachsende Materialanforderungen und steigenden Preisdruck werden neue Entwicklungen zur Verbesserung der Materialien gesucht, kombiniert mit Kosteneinsparungen im Prozess. In diesem Zusammenhang stellen wir eine Entwicklung für styrolbasierte thermoplastische Elastomere (TPS-Systeme) vor, die sich durch die oben genannten Vorteile aus-

zeichnet und den heutigen Anforderungen entspricht. Über 60 Jahre Erfahrung, Entwicklung und Forschung hat Evonik-Degussa, früher Degussa, weltweit zum häufigsten Ansprechpartner für die Erzeugung, Modifikation und Charakterisierung von Oberflächeneffekten gemacht. Eingesetzt wird pyrogene Kieselsäure zum Beispiel in erdbebensicheren Fundamenten von Gebäuden, in Silicondichtungsmassen für Badewannen, zur Produktion von Yachten, in Isolationsmaterialien für Cerankochfelder oder in Farben und Lacken.

Zur Untersuchung des Effektes von Produkten aus pyrogener Kieselsäure im TPS-System wurde eine TPS-Formulierung basierend auf Styrol-Ethylen-Ethylen-Propylen-Styrol (SEEPS) und Polypropylen (PP) verwendet, in die im Compoundierschritt die pyrogenen Kieselsäuren hinzugefügt wurde. Alle Compounds lagen in einem Härtebereich von 60-65 Shore-A.

In vielen Anwendungen werden hohe mechanische Eigenschaften gefordert. Durch den Einsatz von 4% bis 8% pyrogener Kieselsäure ist es möglich, die Zugfestigkeit in Fließrichtung signifikant zu erhöhen. Durch „Formulierungsanpassung“ kann die Zugfestigkeit ebenfalls erhöht werden. Dies führt in vielen Fällen aber zu einer Verschlechterung anderer Eigenschaften wie zum Beispiel dem Druckverformungstest.

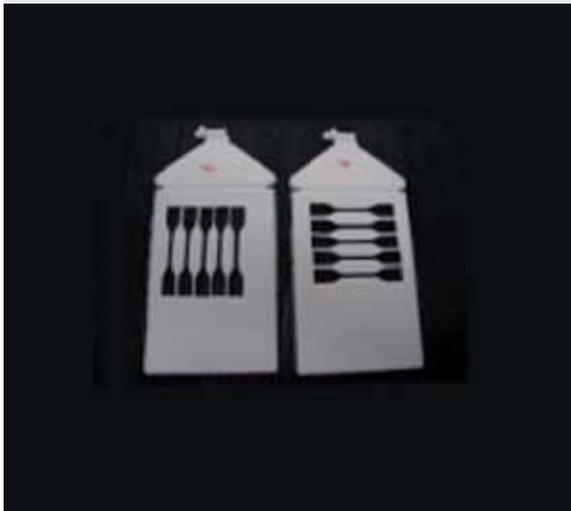


Abb. 1: Im Filmanguss-Spritzgußverfahren hergestellte Prüfplatten (Foto: Evonik Degussa GmbH).

Aus den mit pyrogener Kieselsäure gefüllten TPS-Compounds wurden 2 mm dicke Prüfplatten im Filmanguss-Spritzgießverfahren hergestellt und die mechanischen Eigenschaften längs und quer zur Fließrichtung gegenüber der Referenz, dem ungefüllten TPS-Compound, untersucht.

## Isotropie

Durch pyrogene Kieselsäure wird nicht nur die Zugfestigkeit in Fließrichtung erhöht, sondern auch eine signifikante Verbesserung der Bruchdehnung in Fließrichtung. Die Bruchdehnung, gemessen quer zur Fließrichtung, wird durch den Einsatz von pyrogener Kieselsäure nicht weiterverbessert, da sie bereits auf sehr hohem Niveau ist. Die Eigenschaften nähern sich längs und quer zur Fließrichtung deutlich an.

Dadurch können folgende Vorteile erzielt werden:

- hohe Dimensionsstabilität
- dünnwandigere Bauteile möglich
- kürzere Abkühlzeiten erlauben schnellere Prozesse
- Materialersparnis

## Hitzestabilität

Speziell im Automobilbereich steigen die Hitzestabilitätsanforderungen stetig. Nach einer Wärmelagerung (7 Tage bei 150°C) von Prüfplatten zeigte sich, dass durch den Einsatz von pyrogener Kieselsäure die mechanischen Eigenschaften nach der Wärmelagerung nochmal deutlich verbessert werden, woraus eine deutlich verbesserte Hitzestabilität resultiert.

## Fazit

Durch den Einsatz von pyrogener Kieselsäure im TPS-System können die mechanischen Eigenschaften sowie resultierend daraus das isotrope Verhalten und die Hitzestabilität signifikant verbessert werden.

Durch die deutlich verbesserte Isotropie sind Materialeinsparungen sowie eine Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit möglich.

**Dieter Kuhn**  
Technical Market Manager TPE  
**Dr. Mario Scholz**  
Director Global Applied Technology  
Silicone Rubber  
Evonik Degussa GmbH  
[www.evonik.com](http://www.evonik.com)

## 2.4 Nanopartikel als Fließverbesserer in technischen Kunststoffen



Dr. Andreas Eipper

Polybutylenterephthalat (PBT) ist ein teilkristalliner Thermoplast und gehört zur Gruppe der gesättigten Polyester. Er zeichnet sich durch eine hohe Steifigkeit und Festigkeit, sehr gute Formbeständigkeit in der Wärme, geringe Wasseraufnahme, hohe Dimensionsstabilität sowie eine gute Widerstandsfähigkeit gegen zahlreiche Chemikalien aus. Spezielle Typen zeigen darüber hinaus eine sehr gute Witterungsbeständigkeit und ein gutes Wärmealterungsverhalten.

### Nanopartikel verbessern Fließverhalten

Durch ein speziell entwickeltes Polymersystem gelang es, die Schmelzeviskosität von PBT signifikant abzusenkten, was zu einer wesentlichen Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften führte. Dabei werden die übrigen Merkmale von PBT wie mechanische Eigenschaften, Schwindungsverhalten und Wärmeformbeständigkeit durch die Modifizierung kaum beeinträchtigt.

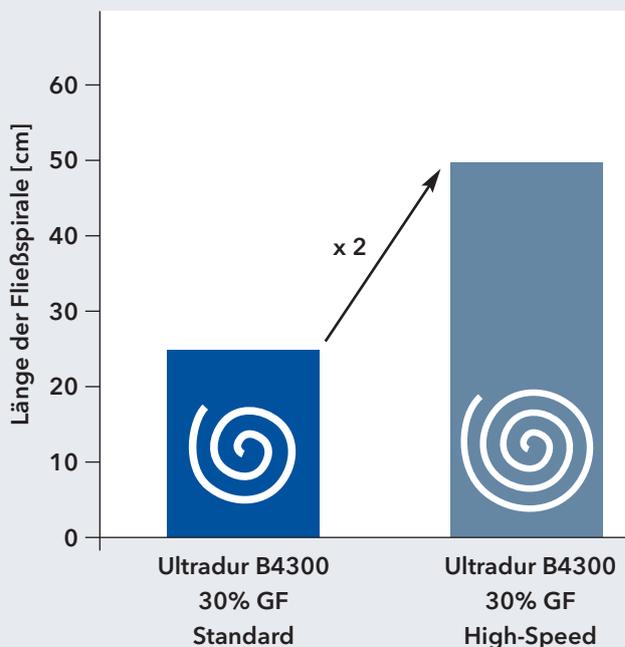


Abb. 1: Fließspiralen eines Standardprodukts im Vergleich zu der eines fließoptimierten Nanokomposit-Produkts, hergestellt über Spritzguss (Quelle: BASF SE).

Ermöglicht wurde die Innovation durch die Zugabe von Nanopartikeln. Solche Polymere, wie auch andere Werkstoffe, in die kleinste Teilchen (Nanoobjekte) fein verteilt eingearbeitet wurden, nennt man Nanokomposite. Insbesondere bei gleichmäßiger Verteilung können so Werkstoffeigenschaften stark positiv beeinflusst und die rheologischen Eigenschaften geändert werden. So lag während der Entwicklung die Herausforderung nicht nur darin, die optimale Partikelgröße zu finden, sondern dabei auch die Nanoteilchen gleichmäßig zu verteilen: Im fertigen Produkt sind die Additivpartikel nun 50 bis 300 Nanometer groß. Das fließoptimierte Produkt fließt bei gleichen Verarbeitungsbedingungen doppelt so weit wie das Standardprodukt (Abb. 1).

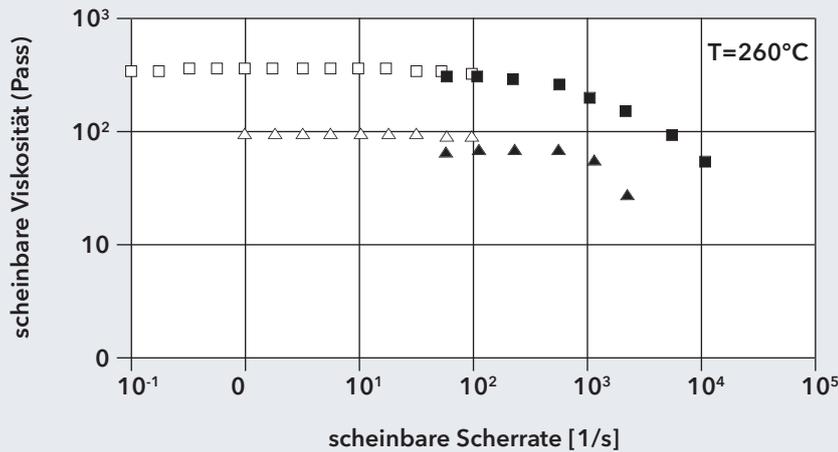


Abb. 2: Rheologisches Verhalten des Standardprodukts (□) gegenüber dem des fließoptimierten Nanokomposit-Produktes (Δ). Eine deutliche Absenkung der Schmelzeviskosität in den untersuchten Scherbereichen ist zu erkennen (nicht ausgefüllte Symbole: Scherrheologie, ausgefüllte Symbole: Kapillarrheologie) (Quelle: BASF SE).

### Nanoteilchen verändern Rheologie

Das Additiv in Form von feinverteilten Nanopartikeln sowie die spezielle Art der Zumischung verändern die Rheologie des Basispolymeren grundlegend: Bei gleichbleibender Strukturviskosität nimmt die Schmelzeviskosität stark ab: Bei einem Ultradur mit 30 Prozent Glasfasern um etwa 50 Prozent (Schmelztemperatur: ca. 260° Celsius) (Abb. 2).

### Pluspunkte für Verarbeiter und Konstrukteure

Für den Spritzguss bringt das verbesserte Fließverhalten eine Reihe von Vorteilen. So reichen auf Grund der niedrigeren Schmelzeviskosität geringere Einspritz- und Nachdrücke aus. Beim Produktionsprozess lassen sich folgende Parameter zu Gunsten einer niedrigeren Gesamtzykluszeit und damit eines höheren Outputs verändern:

- Absenkung der Masstemperatur
- Absenkung der Nachdruckzeit
- Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit

Durch die geringeren Einspritzdrücke ergeben sich zusätzlich maschinentechnische Vorteile. So sind beim Spritzgussprozess zum einen kleinere Zuhaltkräfte notwendig, zum anderen ist ein geringerer Verschleiß des Werkzeugs bzw. von Werkzeugkernen zu erwarten. Abhängig vom Bauteil kann man durch Absenken der Masstemperatur und Verkürzen der Nachdruckzeit die Zykluszeit im Vergleich zu herkömmlichen PBT-Typen um bis zu 20 Prozent verringern – ein Verarbeitungsvorteil, der sich durch einen deutlich gesteigerten Output auszahlen wird.

Ein weiterer Vorteil betrifft die Konstruktionsmöglichkeiten. Weil das neue PBT leichter fließt, sind Artikel mit einem größeren Anteil an Verstärkungsstoffen (z. B. Glasfasern, mineralische Füllstoffe etc) und damit besseren mechanischen Eigenschaften bei geringerer Wanddicke realisierbar. Auf diese Weise bieten sich Konstrukteuren beim Design mehr Freiheiten und einige neuartige Anwendungen können überhaupt erst erschlossen werden. Darüber hinaus kann die Zahl der Anspritzpunkte und damit auch die Zahl der teuren Heißkanaldüsen beim Auslegen neuer Werkzeuge reduziert werden.



Abb. 3: Freischwingerstuhl „MYTO“ auf der Triennale in Mailand im Mai 2008 (Quelle: BASF SE).

### Stühle im Nano-Design

Die hervorragende Fließfähigkeit, die Kunststoffe mit Nanopartikeln aufweisen, hat auch den vielfach ausgezeichneten Designer Konstantin Grcic inspiriert: Er entwarf einen Freischwinger „MYTO“, der komplett aus dem neuartigen Kunststoff besteht. Die besonders filigrane Struktur von Lehne und Sitzfläche und die hohe Festigkeit des Stuhls wurden durch das neue Material erst möglich. Auch für Design-Künstler eröffnen die Nanopartikel-Kunststoffe also völlig neue Möglichkeiten.

### Ökobilanz verbessern durch Energieeinsparung

Aufgrund der guten Fließfähigkeit des neuen Materials ist die Herstellung von spritzgegossenen Kunststoffbauteilen nicht nur kostengünstiger, sondern hilft aufgrund niedrigerer Verarbeitungstemperaturen auch dabei, Energie einzusparen und damit die Umwelt zu schonen (vgl. Broschüre "Materialeffizienz durch Nanotechnologie und neue Materialien", Band 14 der Schriftenreihe Hessen-Nanotech). Untersuchungen in Zusammenarbeit mit dem TÜV Berlin sowie der ETH in Zürich zeigen, dass Produkte, die aus Ultradur High Speed® gefertigt werden, deutlich ökoeffizienter sind als Produkte aus einem Standard-PBT.

Das daraufhin verliehene Ökoeffizienz-Siegel erhalten Produkte oder Verfahren, die ökologisch und ökonomisch besser abschneiden als vergleichbare Produkte oder Verfahren. Die Analyse wird dann von einer unabhängigen dritten Partei einer sogenannten kritischen Begutachtung (engl. critical review) nach

DIN EN ISO 14040 bis 14043 unterzogen, in diesem Fall von Professor Hungerbühler von der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich.

### Auch im Polyamid funktioniert die Nanotechnologie

Der Erfolg der Winzlinge trieb die Forscher an, die Nanopartikel auch in andere Kunststoffe einzubauen. Es gelang ihnen, einen weiteren technischen Kunststoff, das Polyamid, ebenfalls mit den Nano-Additiven zu versehen. Sie entwickelten Nanopartikel, die genau auf die Polyamid-Matrix abgestimmt sind. Dadurch steigerten sie die Fließfähigkeit von speziellen Polyamid-Sorten um bis zu 100 Prozent. Die neuen Polyamide weisen bis zu 50 Prozent Glasfaseranteil auf. Das erhöht neben der Festigkeit auch die Wärmeformbeständigkeit. Ein Aspekt, der bei den hohen Temperaturen unter der Motorhaube besonders wichtig ist und das Material deshalb für Bauteile wie Zylinderkopfhäuben oder Ladeluftkühlerkappen interessant macht. Polyamid gehört zu den wichtigsten technischen Kunststoffen. Der Werkstoff zeichnet sich auch durch besonders hohe Härte, Steifigkeit und Beständigkeit gegen heiße Schmierstoffe und heißes Wasser aus. An vielen Stellen im Automobilbau finden sich denn auch PA-Bauteile. Typische Beispiele sind Ansaugrohre, Motorabdeckungen, Ölwannen, Ölfiltergehäuse oder Ventildeckel.

**Dr. Andreas Eipper**  
**BASF SE, Ludwigshafen**  
[www.basf.com](http://www.basf.com)

## 2.5 Kunststoffe mit Kohlenstoff-Nanoröhren: Verarbeitungsbedingungen und Eigenschaften



Privatdozent  
Dr. Ingo Alig



Dr. Dirk Lellinger



Dr. Tetyana Skipa

Vermutlich sind rußgefüllte Gummiteile die ältesten von Menschenhand hergestellten „polymeren Nanokomposite“. Zu dieser Produktklasse gehören die 1838 von Dunlop entwickelten Luftreifen, ohne die unser heutiger Autoverkehr kaum vorstellbar wäre. Auch viele andere Industrie- und Gebrauchsgüter wie Motorlager, Dichtungsringe oder Förderbänder enthalten Ruß als Füllstoff. Für die mechanischen Anforderungen dieser Produkte ist es nötig, das Polymernetzwerk des Gummis durch einen Füllstoff zu verstärken, da es allein zu weich ist. Aufgrund der geringen Kosten, der guten Verfügbarkeit sowie der zusätzlichen Schutzwirkung vor Alterung durch UV-Strahlung ist Ruß bis heute der am häufigsten eingesetzte Füllstoff für Gummi. Neben der mechanischen Wirkung wird Ruß aber auch zur leitfähigen oder elektrostatischen Ausrüstung von Kunststoffen oder als schwarzer „Farbstoff“ verwendet. Ruß besteht aus amorphem Kohlenstoff, wobei die Primärpartikel fest zu Rußaggregaten mit Dimensionen im Nanometerbereich verbunden sind. Letztere neigen dazu, große Überstrukturen (Cluster/Agglomerate) zu bilden.

### Vom Ruß zu Kohlenstoff-Nanoröhren

Seit Anfang der neunziger Jahre kennt man die so genannten Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes: CNT). Es handelt es sich dabei um molekulare Gebilde, bei denen Graphit-Ebenen zu Zylindern zusammengerollt sind. Hierbei unterscheidet man nach der Anzahl der Graphitschichten

zwischen Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) und Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) (Abb. 1). Während MWCNT immer elektrisch leitfähig sind, hängt bei SWCNT die Leitfähigkeit von der Chiralität der aufgerollten Schicht ab, so dass sie Leiter, Halbleiter oder Nichtleiter sowie Dioden darstellen können. Eine Anwendung als leitfähige bzw. halbleitende Additive für Kunststoffe lag deshalb nahe. Heute wird elektrische Leitfähigkeit oder Antistatikausrüstung von Kunststoffen nach wie vor zumeist durch Füllen mit Leitrußen oder metallischen Partikeln realisiert. Die zum Erreichen einer hinreichenden elektrischen Leitfähigkeit notwendigen Füllstoffgehalte liegen dabei über 10 Volumenprozent [1] (Abb. 2, links). Solche Füllgrade sind jedoch fast immer mit anderen Einbußen, wie z.B. dem Abfall des mechanischen Eigenschaftsniveaus oder einer verschlechterten Verarbeitbarkeit, verbunden. Aufgrund des großen Aspektverhältnisses (Verhältnis Länge/Durchmesser; bis zu 10.000) zeigen Polymerverbunde mit Carbon Nanotubes bereits bei Füllgraden von 0,1 bis 5 Volumenprozent ein sprunghaftes Anwachsen der Leitfähigkeit, den sogenannten Perkolationsübergang [1]. Bei der Perkolationskonzentration haben sich so viele leitfähige Partikel (hier: Ruße oder Nanotubes) eingelagert, dass ein zusammenhängendes Netzwerk entsteht, welches die gesamte Probe durchdringt. Für MWCNT in Polycarbonat wurde der Perkolationsübergang ( $p_c$ ) bei einer Konzentration zwischen 1 und 1,5 Masseprozent [2] gefunden (Abb. 2, rechts). Bei solch

geringen Gehalten bleiben andere Eigenschaften der polymeren Matrix weitgehend unbeeinflusst. Aufgrund der außerordentlichen mechanischen Eigenschaften der CNT ist im Gegenteil sogar ein zusätzlicher mechanischer Verstärkungseffekt zu erwarten.

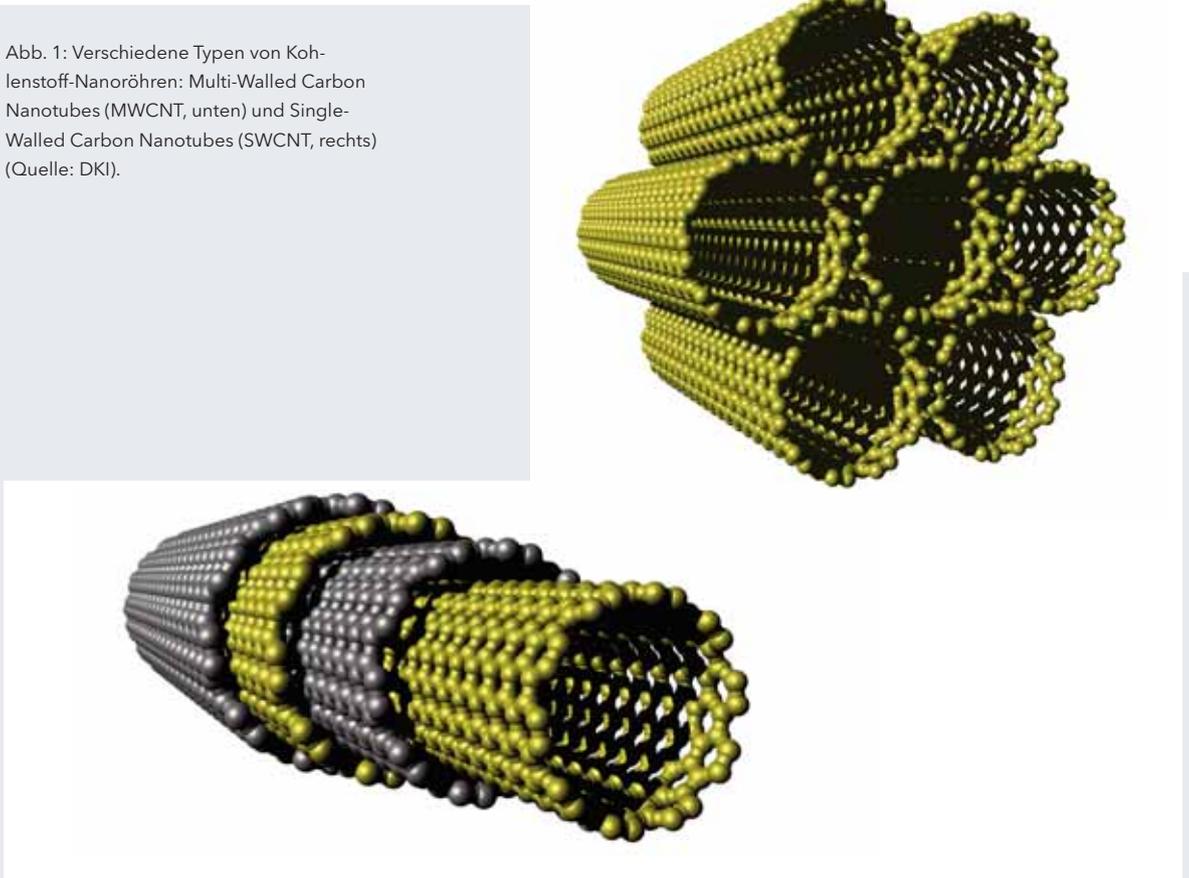
Voraussetzung für einen breiteren Einsatz von CNT-Polymer-Kompositen ist es, konstante Produkteigenschaften bei möglichst geringem CNT-Anteil zu erzielen. Die hierzu notwendigen Kenntnisse zum Zusammenhang zwischen Prozessbedingungen, der Struktur des leitfähigen Perkolationsnetzwerkes und Eigenschaften der Halbzeuge oder Bauteile sind bisher wenig verstanden. Dies gilt insbesondere für die technologischen Fragestellungen bei der Schmelzverarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen durch Extrusion und Spritzguss. So treten Leitfähigkeitsunterschiede von vielen Größenordnungen für verschiedene Prozessbedingungen oder Matrixkunststoffe, aber auch an verschiedenen Positionen des gleichen Bauteils auf. Zur Untersuchung des leitfähigen Füllstoffnetzwerks sowie des Zusammenhangs zwischen

thermischer und mechanischer Vorgeschichte und den Bauteileigenschaften wurden deshalb elektrische bzw. dielektrische Messungen im Labor und unter Prozessbedingungen angewendet. Dabei zeigt sich, dass hierbei die gesamte Prozesskette (Abb. 3) betrachtet werden muss.

### **Einfluss der Vorgeschichte**

Abb. 4 zeigt eindrucksvoll den Einfluss der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die elektrische Leitfähigkeit am Beispiel eines teilkristallinen Kunststoffs. In diesem Experiment wurde Polypropylen mit 2,0 Masseprozent MWCNT einem Temperaturprogramm (obere Grafik in Abb. 4) ausgesetzt und gleichzeitig die Leitfähigkeit gemessen. Das Material wurde zuvor in einem Mikrocompounder (DACA) bei 200°C mit 50 U/Minuten für 5 Minuten gemischt und in einer Laborpresse (Labo Press) bei 200°C zu Platten gepresst. Zunächst wurde die Leitfähigkeit der so präparierten Probe bei einer Temperatur von 100°C gemessen. Diese Temperatur liegt noch unterhalb der Schmelztemperatur von  $T_m \approx 145^\circ\text{C}$ . Nach einem sehr

Abb. 1: Verschiedene Typen von Kohlenstoff-Nanoröhren: Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT, unten) und Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT, rechts) (Quelle: DKI).



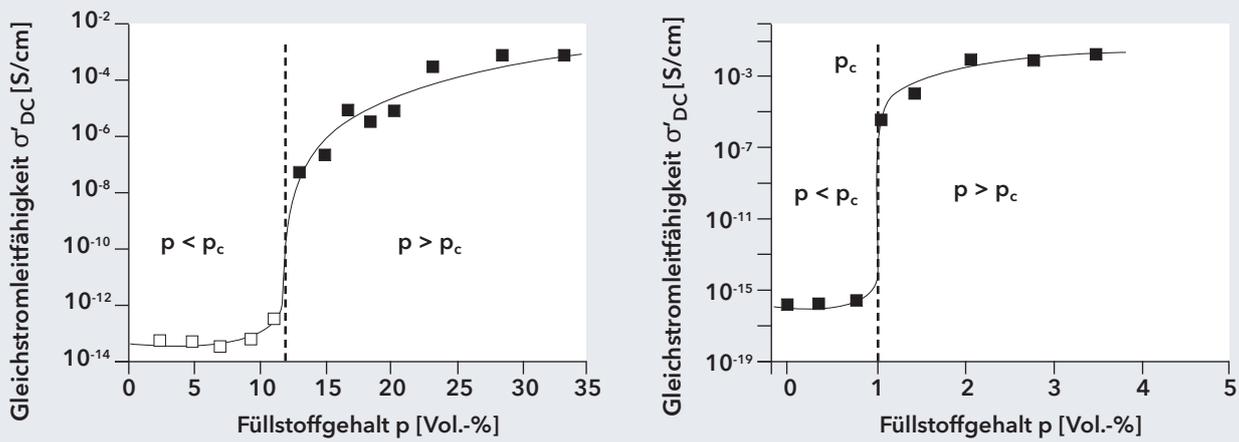
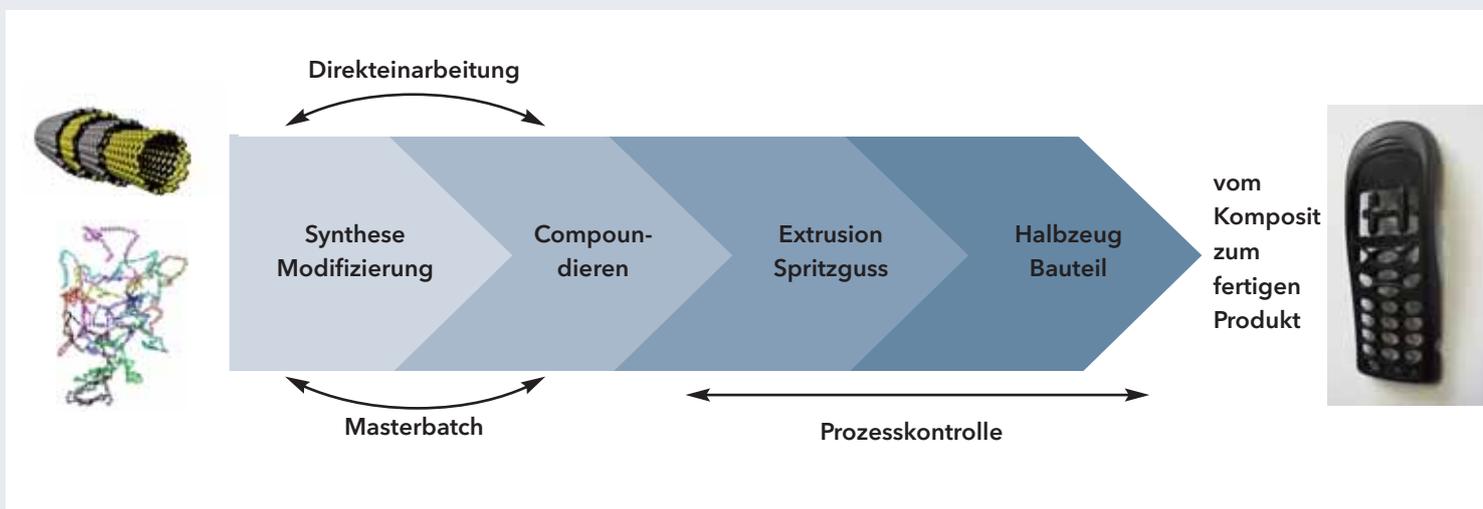


Abb. 2: Gleichstromleitfähigkeit ( $\sigma_{DC}$ ) über dem Volumenanteil von Ruß in Naturkautschuk (links) und von MWNT in Polycarbonat (rechts). Der Perkolationsübergang ist mit  $p_c$  gekennzeichnet [1,2].

schnellen Aufheizen von 100°C auf 200°C (Überführung in den Schmelzzustand) wurde die Probe fünf Stunden getempert. Während die Leitfähigkeit bei 100°C einen sehr geringen Wert (typisch für die reine Polymermatrix) zeigt, durchläuft die Probe beim Tempern einen Isolator-Leitfähigkeits-Übergang. Es wird daher angenommen, dass der „squeeze flow“ bei der Probenpräparation durch Pressen das leitfähige CNT-Netzwerk teilweise zerstört hat und diese Struktur durch die kristalline Erstarrung eingefrorenen wurde. Aufgrund der kurzen Zeit von wenigen Minuten zwischen Pressen und Erstarren konnte sich das leitfähige Netzwerk nicht „rege-

nerieren“. Erst nach dem Schmelzen hatte das System bei geringer Viskosität genügend Zeit, damit sich das leitfähige CNT-Netzwerk wieder ausbilden („erholen“) konnte. Ein erneutes Abkühlen (Kühlrate: 0,2 K/min) führt zur Kristallisation der PP-Matrix. Hierbei bleibt das beim Tempern entstandene leitfähige Netzwerk weitgehend erhalten. Die Leitfähigkeit vor und nach dem Tempern unterscheidet sich hierbei um etwa acht Größenordnungen, wobei die Temperzeit gegenüber den typischen Prozesszeiten der Kunststoffverarbeitung (wenige Sekunden bis Minuten) sehr lang ist. Dieses Experiment zeigt die Komplexität der Herstellung und Qualitätssicherung von CNT-gefüllten Kunststoffbauteilen und Halbzeugen.

Abb. 3: Prozesskette für CNT-Polymer-Kompositebis zum fertigen Produkt (Quelle: DKI).



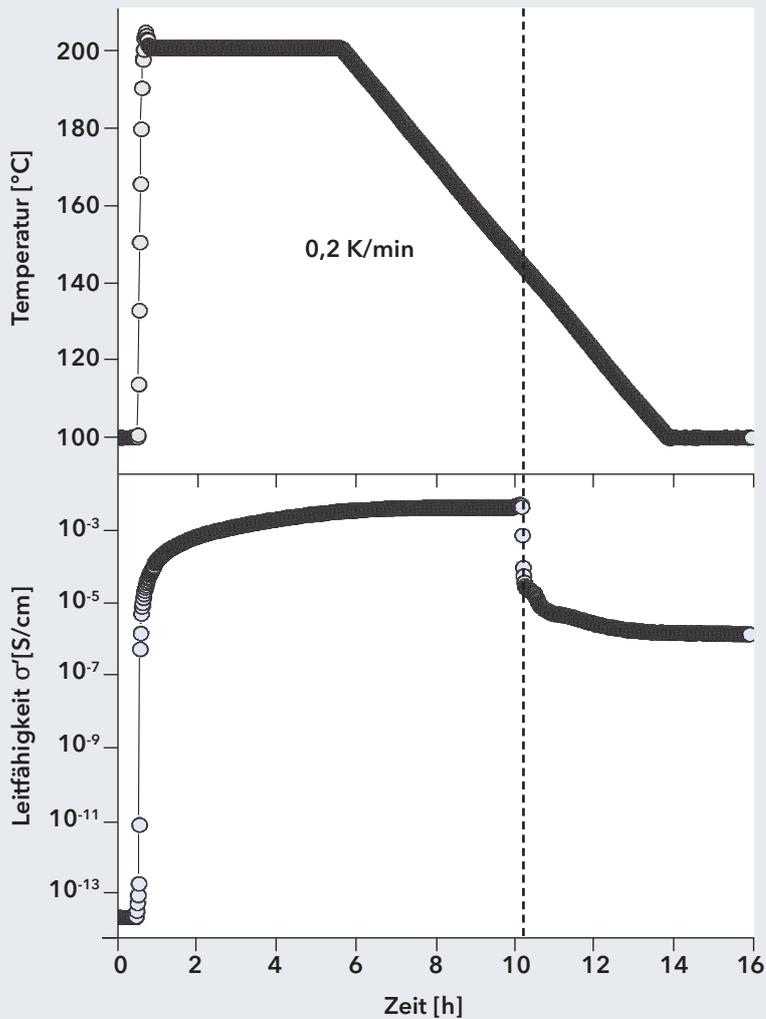


Abb. 4: Einfluss der Vorgeschichte und der Temperatur (Temperaturprogramm obere Grafik) auf die Leitfähigkeit eines CNT/PP-Komposites mit 2 Masseprozent MWCNT (verändert aus [1,2]).

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass Unterschiede in der Dispergierung der Nanotubes zu dramatischen Unterschieden in der elektrischen Leitfähigkeit führen können. Überraschenderweise ist die Leitfähigkeit im Falle einer homogenen Dispergierung eher gering, wogegen eine sekundäre Agglomeration der Nanotubes zu hohen Werten der elektrischen Leitfähigkeit führt [3-6]. Unter dem Einfluss mechanischer Deformationen kommt es dabei zu zeit- oder scherratenabhängigen Isolator-Leitfähigkeits-Übergängen [3,4]. Ähnlich zu neuronalen Netzwerken zeigt sich dabei ein ausgeprägter „Gedächtniseffekt“ des CNT-Netzwerkes für die thermo-mechanische Vorgeschichte [3-5]. Abb. 5 zeigt die gleichzeitige Wiederherstellung des leitfähigen und mechanisch-aktiven CNT-Füllstoffnetzwerkes nach einer kurzen Scherdeformation (10 s mit 1 rad/s) bei  $t = 0$  s.

Die Leitfähigkeit und der Modul der Schmelze ( $T = 230^{\circ}\text{C}$ ) betragen kurz vor der Scherdeformation  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm und etwa 1200 Pa. Durch die kurze Scherung wird das leitfähige und mechanisch-aktive Füllstoffnetzwerk weitestgehend zerstört. Während der Wiederherstellung des Netzwerkes zeigen Leitfähigkeit und Schubmodul ein unterschiedliches Zeitverhalten und sehr verschiedene relative Änderungen. Zur Beschreibung der „Leitfähigkeitserholung“ wurde die Perkolationstheorie mit einem Cluster-Aggregations-Modell gekoppelt [3,4].

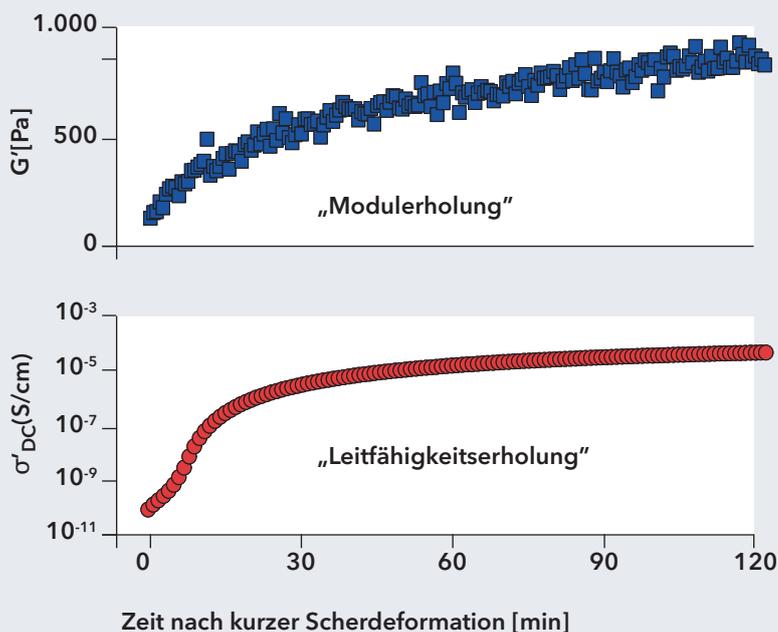
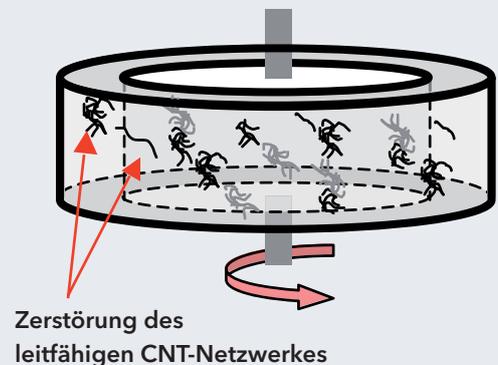


Abb. 5: Wiederherstellung des leitfähigen- und mechanisch-aktiven Füllstoffnetzwerkes nach einer kurzen Scherdeformation in einem CNT-PC-Komposit (verändert aus [4]).



## Inline-Messungen bei der Extrusion und im Spritzguss

Zur Sicherung definierter Eigenschaften (insbesondere der Leitfähigkeit) von CNT-Polymer-Kompositen während der Kunststoffverarbeitung können Inline-Messungen hilfreich sein. Darüber hinaus dienen solche Messungen einem besseren Verständnis des Zusammenhangs von Prozessbedingungen und Halbzeug- oder Bauteileigenschaften. Am Deutschen Kunststoffinstitut in Darmstadt wurden in den letzten Jahren solche Techniken zur Verfolgung der Extrusion und des Spritzgießprozesses entwickelt.

Abb. 6 zeigt Inline-Leitfähigkeitsmessungen am Extruder für Polycarbonat mit 0,6 Vol.-% MWCNT während der Extrusion und nach dem Stopp des Extruders für drei Extrusions-Stopp-Zyklen bei Schmelzetemperaturen von 230°C, 240°C und 250°C [7,8]. Die aufgeklappte Messdüse mit einer in Keramik eingebetteten Kondensatoranordnung ist rechts dargestellt. Während der Extrusion mit einer Drehzahl von 175 U/min und einem Durchsatz von 1,4 kg pro Stunde liegt die Leitfähigkeit nur wenig oberhalb der Nachweisgrenze und entspricht typischen Werten der ungefüllten Polymermatrix. Nach dem Anhalten des Extruders kommt es – analog zur Abb. 5 – zu einer „Leitfähigkeitserholung“. Diese „Leitfähigkeitserholung“ be-

schleunigt sich mit zunehmender Temperatur und kann mit der schnelleren Wiederherstellung des leitfähigen CNT-Netzwerkes aufgrund der abnehmenden Viskosität der Polymermatrix erklärt werden.

Abb. 7 zeigt einen Vergleich der inline und offline gemessenen Leitfähigkeiten für ein MWCNT in Polycarbonat (PC) und Polyamid 12 (PA 12) mit 2,0 Ma.-% bzw. 4,0 Ma.-% MWCNT (unten) in einer Spritzgießform (oben) in Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit (PC:  $T_{\text{Schmelze}} = 340^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{Wand}} = 90^{\circ}\text{C}$ ; PA12:  $T_{\text{Schmelze}} = 240^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{Wand}} = 80^{\circ}\text{C}$ ). Inline und offline gemessene Leitfähigkeiten (9 s nach dem Einspritzen und an der erstarrten Probe bei Raumtemperatur) stimmen gut überein. Dies zeigt, dass die Inline-Messung nach 9 s bereits den erstarrten Zustand erfasst. Die starke Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit kann mit der zunehmenden Zerstörung des CNT-Netzwerkes durch die Scher- und Dehnströmungen erklärt werden.

## Zusammenfassung

Komposite aus thermoplastischen Polymeren und Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen ein hohes Anwendungspotenzial für elektrisch leitfähige und leitfähig ausgerüstete Materialien. Aufgrund der extremen Festigkeit der Nanoröhren können diese

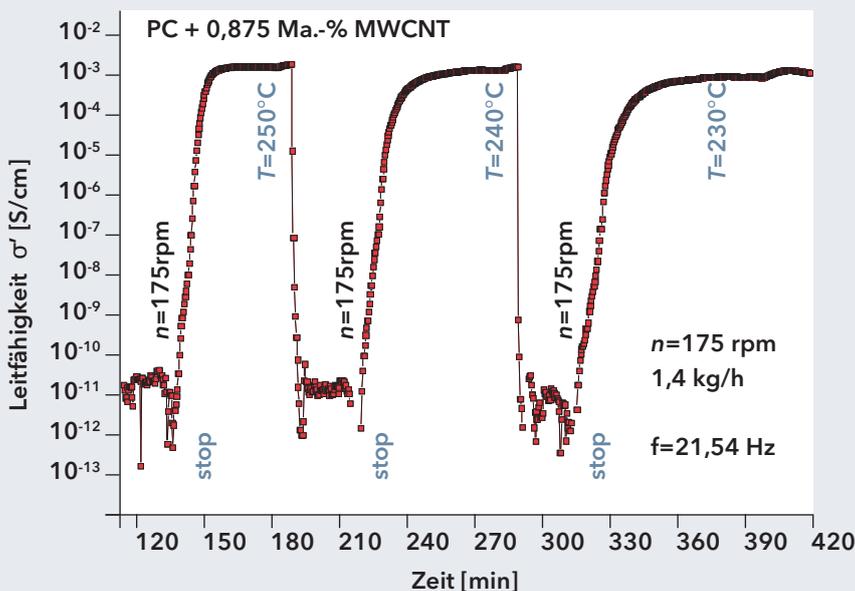


Abb. 6: Messdüse (rechts, aufgeklappt) für Leitfähigkeitsmessungen am Extruder und inline gemessene Leitfähigkeit eines CNT-Polymer-Komposites mit 0,6 Vol.-% MWCNT während der Extrusion und nach den Stopp des Extruders (drei Zyklen bei verschiedenen Schmelzetemperaturen) (verändert aus [8]).

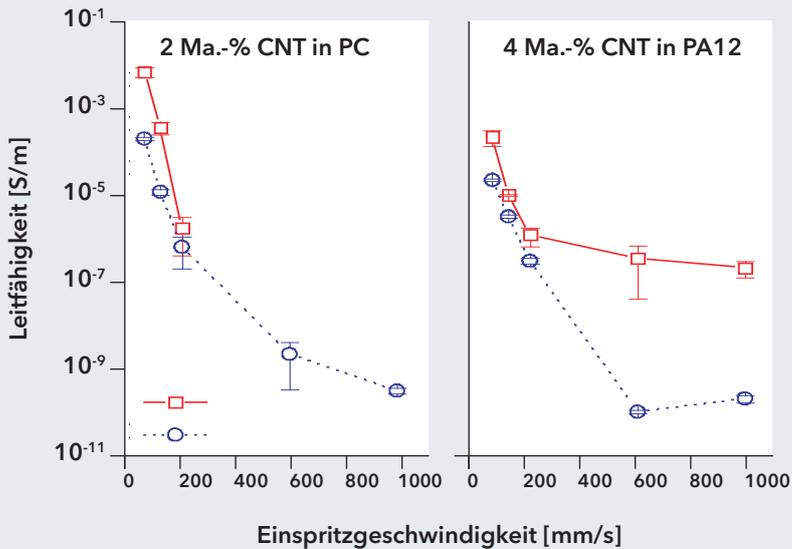
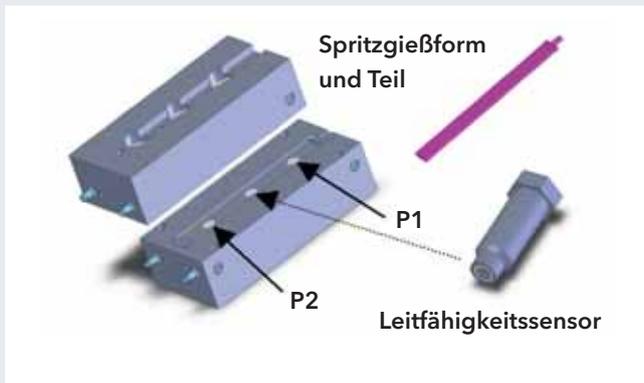


Abb. 7: Oben: Spritzgießform (aufgeklappt) mit Leitfähigkeitssensor und Spritzgießteil. Unten: Inline und offline gemessene Leitfähigkeiten (9 s nach dem Einspritzen und an der erstarrten Probe) für Polycarbonat und Polyamid 12 mit 2,0 Ma.-% bzw. 4,0 Ma.-% MWCNT (verändert aus [9]).

zu einer gleichzeitigen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führen. Für die kostengünstige Herstellung von Halbzeugen und Bauteilen spielt die Schmelzverarbeitung solcher Komposite eine entscheidende Rolle. Um gleichbleibende Produkteigenschaften zu garantieren, sind detaillierte Kenntnisse zum Zusammenhang zwischen Prozessbedingungen, der Struktur des leitfähigen Netzwerkes und den Endeneigenschaften erforderlich. Anhand von Laboruntersuchungen und Inline-Messungen während der Schmelztemperatur, der Kristallisation, bei der Extrusion und im Spritzguss wurde der Einfluss der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die elektrische Leitfähigkeit diskutiert.

Dieses Forschungsprojekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsgesellschaften (AiF-Projekte 122 Z und 14454 N) sowie durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des WING-Programms „Virtuelle Werkstoffentwicklung“ (Projekt CarboNet Nr. 03X0504E) sowie im Programm „Forschung für die Produktion von morgen“ (Nr. 02PU2394) gefördert.

Privatdozent Dr. Ingo Alig  
 Dr. Dirk Lellinger  
 Dr. Tetyana Skipa  
 Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)  
[www.dki-online.de](http://www.dki-online.de)

#### Literatur

- [1] Alig I., Pötschke P., Pegel S., Dudkin S., Lellinger D.: GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 60, 5 (2007) 280; RFP-Rubber Fibres Plastics International 3 (2008) 92
- [2] Pötschke P., Dudkin, S.M., Alig I.: Polymer 44 (2003) 5023
- [3] Alig I., Skipa T., Engel M., Lellinger D., Pegel S., Pötschke P.: Physica Status Solidi (b) 244 (2007) 11
- [4] Alig I., Skipa T., Lellinger D., Pötschke P.: Polymer 49 (2008) 3524
- [5] Skipa T., Lellinger D., Alig I., Birdel M., Meyer H.: Physica Status Solidi (b) 245 (2008) 2264
- [6] Pegel S., Pötschke P., Petzold G., Alig I., Dudkin S.M., Lellinger D.: Polymer 49 (2008) 974
- [7] Alig I., Lellinger D., Dudkin S.M., Pötschke P.: Polymer 48 (2007) 1902
- [8] Alig I., Lellinger D., Engel M., Skipa T., Pötschke P.: Polymer 49 (2008) 1020
- [9] Lellinger D., Xu D., Skipa T., Ohneiser A., Alig I.: Physica Status Solidi (b) 245 (2008) 2268

## 2.6 Aufbereitung von leitfähigen CNT-Kompositen im Doppelschneckenextruder



Kunststoffe werden heute in einer großen Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, angefangen von einfachen Bauteilen, z.B. im Haushalt, bis hin zu technisch hoch anspruchsvollen Applikationen in der Luftfahrt- und Automobilindustrie. Das große Spektrum der Einsatzmöglichkeiten von polymeren Werkstoffen erfordert eine Anpassung der Materialien in Bezug auf ihre Endanwendung. Neben der Optimierung der mechanischen Eigenschaften spielt auch die Herstellung elektrisch leitfähiger Kunststoffe eine Rolle.

Durch die Verwendung der Carbon Nanotubes (CNT) als Füllstoff ergeben sich völlig neue Möglichkeiten zur Eigenschaftsverbesserung von Polymeren, speziell hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen mechanischen sowie ihrer hervorragenden elektrischen Eigenschaften sieht man für die Zukunft ein hohes Potential für dieses Nanomaterial (siehe auch Artikel 2.7).

### CNT-Komposite in der Elektronik

Vor allem in der Elektronik und Elektrotechnik ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise Gehäuse für ESD (elektrostatische Entladung), die wie ein Faradayscher Käfig wirken. Durch eine kontrollierte und langsame Abgabe von statischer Aufladung an der Gehäuseoberfläche werden innenliegende elektronische Komponenten vor Überspannung und Funkenschlag geschützt. Ein weiteres Anwendungsgebiet

sind EMV (Elektromagnetische Verträglichkeit)-Applikationen. Ziel ist hierbei, empfindliche elektronische Bauteile gegenüber Störfrequenzen abzuschirmen. Ist dies nicht gewährleistet, könnten sich die unterschiedlichen elektronischen Komponenten gegenseitig beeinflussen, was im schlimmsten Fall zu einem Ausfall oder einer Fehlfunktion führt. EMV-Gehäuse finden meist dort Verwendung, wo viele Bauteile auf engem Raum verbaut sind, wie etwa der Motorraum von Kraftwagen oder das Cockpit von Flugzeugen.

### Voraussetzung für elektrisch leitfähige CNT-Komposite

Schon bei geringer Leitfähigkeit ist es möglich, leitfähige Kunststoffe elektrostatisch zu lackieren. Hierbei werden die Lackpartikel mit einer negativen Spannung aufgeladen und das zu lackierende Werkstück positiv geerdet. Dadurch wird ein elektrisches Feld erzeugt, dem die Lackpartikel folgen. Dieses elektrische Feld führt dazu, dass sich die Lackpartikel gleichmäßig auf der Oberfläche verteilen.

Um eine Leitfähigkeit im Polymer erzeugen zu können, müssen sich die CNT untereinander berühren. Dies geschieht ab einer bestimmten Füllstoffkonzentration: Das leitfähige Netzwerk im Polymer transportiert die Ladung (Abb. 1). Dieser Vorgang wird als Perkolation bezeichnet. Um das hohe Aspektverhältnis auszunutzen zu können, sollte möglichst eine vollständige Vereinzelung der CNT stattfinden.

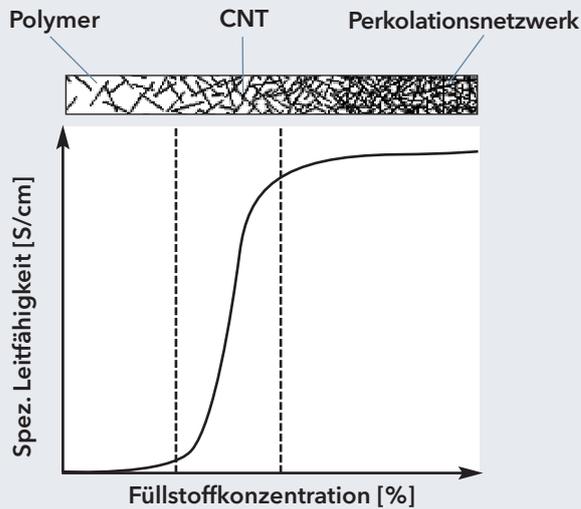


Abb. 1: Perkolationsnetzwerk; Aufbau eines leitfähigen Netzwerkes  
Zusammenhang von Füllstoffkonzentration und Leitfähigkeit  
(Quelle: Coperion GmbH).

## Gerätehäusevarianten



Abb. 2: Gehäusevarianten 1. Einlaufgehäuse, 2. Zugabe flüssiger Additive, 3. Seitenzuführung mit atm. Entgasung, 4. Vakuumentgasung) (Quelle: Coperion GmbH).

Zur Herstellung von CNT-Kompositen bieten sich aufgrund ihrer hohen Mischwirkung und der hohen Scherkräfte vor allem gleichläufige, dichtkämmernde Doppelschneckenextruder an. Sie sind heute in einem weiten Durchsatzbereich, angefangen von 1 kg/h bis zu Durchsätzen von über 80 t/h erhältlich. Der Aufbau besteht aus einer Antriebseinheit mit Motor, Kupplung und Getriebe sowie einem Verfahrensteil mit Austrageinheit. Durch das geringe Spiel zwischen den beiden Schnecken und zwischen Schnecke und Gehäusewand ist das System nahezu selbstreinigend. Das Verfahrensteil ist modular aufgebaut, d.h. einzelne Gehäusetyper sowie Schneckenelemente lassen sich nach Prinzip eines Baukastensystems kombinieren. Es stehen hierfür eine Vielzahl von unterschiedlichen Gehäusen und Schneckenelementen zur Verfügung. Dies ermöglicht eine individuelle Anpassung an die jeweilige verfahrenstechnische Aufgabe. In Abb. 2 sind einige Beispiele verschiedener Gehäuse und deren Anwendung abgebildet.

Der modulare Aufbau ermöglicht es dem Anwender, jederzeit Veränderungen am Verfahrensteil vorzunehmen und somit flexibel auf Änderungen im Produktspektrum eingehen zu können.

Im nächsten Bild ist ein typischer Aufbau skizziert, der für die Einarbeitung von Füllstoffen verwendet werden kann. Das Schema zeigt jedoch nur die

grundlegenden Vorgänge und ist nicht als allgemeingültig zu betrachten.

Im ersten Gehäuse werden Polymere sowie eventuell vorhandene Additive in den Doppelschneckenextruder zugegeben. Werden nur geringe Füllstoffgehalte verwendet, so kann bereits hier eine Zugabe der Füllstoffe erfolgen. Im Allgemeinen bietet sich aber aus Qualitätsgründen eine Zugabe nach der Aufschmelzung über eine zweiwellige Seitenbeschickung an. Bei höheren Füllstoffgehalten kann es sonst zu einer starken mechanischen Kompaktierung des Füllstoffs in der Aufschmelzzone kommen, was zum einen zu starker Agglomeratbildung führen kann, zum anderen auch in höherem Verschleiß resultiert. Nach der Benetzung des Füllstoffs mit der Polymerschmelze und einer Vordispersierung folgt meist eine atmosphärische Entgasungszone, um eingetragene flüchtige Komponenten wie z.B. Wasser aus der Anlage zu entfernen. Eine zweite Mischzone sorgt für die homogene Verteilung des Füllstoffes in der Polymerschmelze. Wird eine zusätzliche Entgasung der Polymerschmelze unter Unterdruck durchgeführt, so schließt diese meist mit einem abstauenden Element ab. Im letzten Abschnitt wird in der Regel eine Steigungsreduzierung vorgenommen, um einen ausreichenden Druckaufbau für die Austragsteile sicherzustellen.

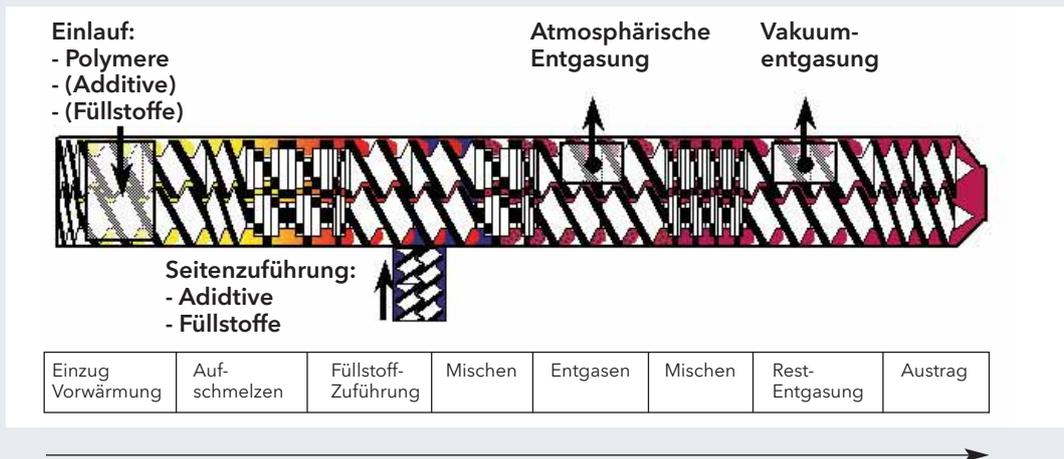


Abb. 3: Schematischer Aufbau für die Einarbeitung von Füllstoffen (Quelle: Coperion GmbH).

In gleichläufigen Doppelschneckenextrudern unterscheidet man grundlegend zwischen dispersiven und distributiven Mischvorgängen. Unter dispersiven Mischvorgängen versteht man das Aufbrechen von Agglomeraten und das Verteilen der Primärpartikel in der Schmelze. Das distributive Mischen bezeichnet das homogene Verteilen von Primärpartikeln. Es gibt eine Auswahl an verschiedenen Mischelementen für distributive und dispersive Mischvorgänge. Dabei ist festzuhalten, dass jedes Mischelement nicht nur dispersiv oder nur distributiv mischt. Die Klassifizierung der Mischelemente richtet sich unter diesem Aspekt nach der vorrangigen Mischwirkung.

Knetblöcke werden vor allem in der Aufschmelzung und für dispersive Mischvorgänge eingesetzt und sind somit für die Einarbeitung von CNT von besonderer Bedeutung. Der Förderwirkungsgrad ist abhängig von dem Versatzwinkel der einzelnen Scheiben zueinander. Somit stehen fördernde, neutrale und gegenfördernde Knetelemente zur Verfügung. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Verweilzeit des Produktes in der Mischzone zu beeinflussen. Neben maßgeblich dispersiven Mischelementen gibt es auch spezielle distributive Mischelemente. Dabei steigt die distributive Mischwirkung mit der Anzahl an Stromteilungen, die das Produkt erfährt.



Abb. 4: Knetelemente (Quelle: Coperion GmbH).

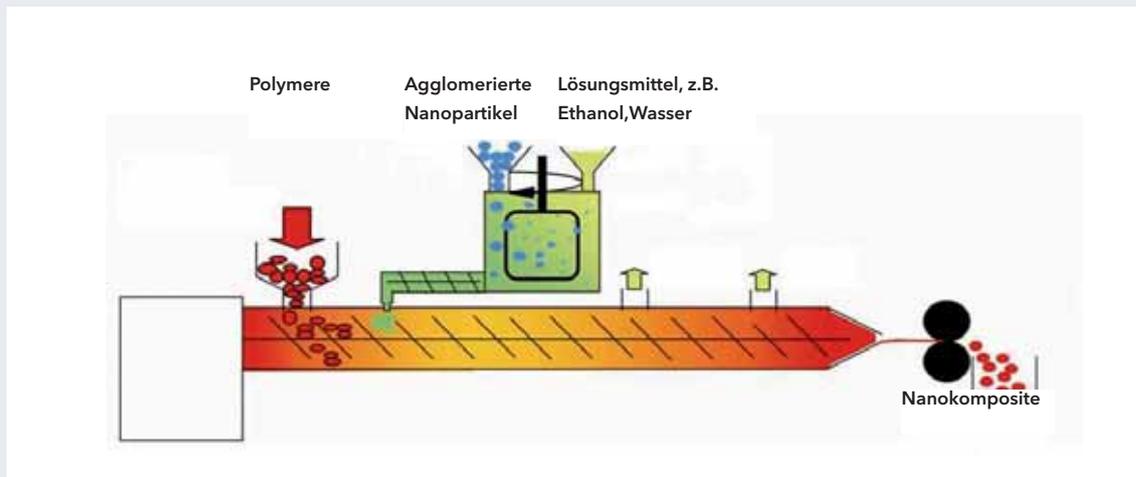


Abb. 5: Einarbeitung von Nanopartikel mittels Suspension (verändert aus [1]).

### Verfahrensvarianten zur Aufbereitung von CNT-Kompositen

Die Coperion GmbH ist Partner der BMBF Forschungsprojekte CarboNet und NanoDirekt. Im Rahmen dieser Projekte wurden bereits eine Reihe von Versuchen hinsichtlich der Dispergierung von CNT's in verschiedenen thermoplastischen Matrices durchgeführt. Hierbei liegt der Fokus in der experimentellen Ermittlung optimaler Verfahrensparameter bezüglich der Vereinzelung dieser Agglomerate. Es hat sich herausgestellt, dass vor allem eine hohe Drehzahl des Extruders sowie der Schneckenbesatz mit einer größeren Anzahl an dispersiven Mischelementen positiv auf die Dispergierung der CNT auswirkt. Unter anderem wurde auch ein deutlicher Einfluss des verwendeten Polymers auf die Dispergierung ersichtlich. Dieser Einfluss lässt sich gegenüber der Direktcompounding (d.h. die Einstellung des Füllstoffgehaltes entspricht der Endanwendung) mittels Masterbatchverdünnung verringern. Hierzu wird zunächst ein hochkonzentriertes CNT-Compound, in aller Regel mit einem Füllstoffanteil größer 15 Masseprozent, hergestellt. Anschließend wird dieser Masterbatch entsprechend des benötigten Füllstoffanteils für die Weiterverarbeitung in einem zweiten Schritt verdünnt. Dies hat den Vorteil, dass

die noch nicht aufgebrochenen CNT-Agglomerate in diesem zweiten Verdünnungsschritt weiter separiert werden können.

Eine weitere Möglichkeit zur Einarbeitung von Nanopartikeln in die Polymerschmelze wird zur Zeit im BMBF Projekt NanoDirekt untersucht. Hierbei handelt es sich um einen Direktprozess, wobei zunächst die in agglomerierter Form vorliegenden Nanopartikel mit einem Lösungsmittel benetzt werden und man diese nachfolgend im deagglomerierten Zustand in einer Suspension stabilisiert. Diese Suspension wird dann letztendlich dem Extruder zudosiert und die flüchtigen Bestandteile durch Entgasen entfernt (Abb. 5).

**Joerg Metzger**  
**Process Engineer**  
**Coperion GmbH**  
[www.coperion.com](http://www.coperion.com)

[1] New direct process for the processing of nanocomposites. S. Lüssenheide, E. Bosch, I. Mikonsaari-Fraunhofer Institute for Chemical Technology, Pfinztal, Germany

## 2.7 Carbon Nanotubes - Herstellung und Einsatz in Kunststoff-Kompositen



Dr. Helmut Meyer



Dr. Paul Pires



Dr. Péter Krüger

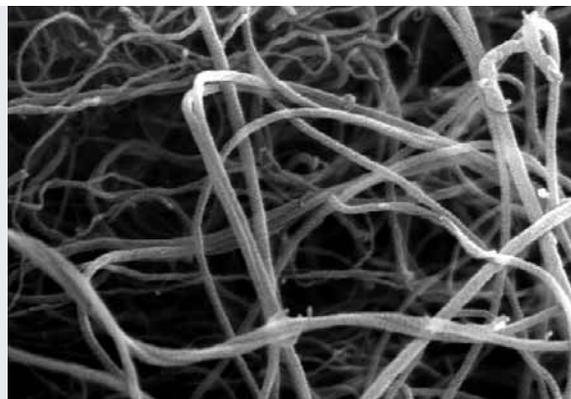
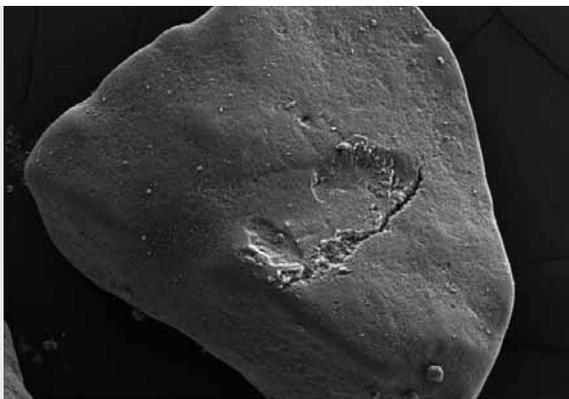
In den letzten Jahren haben neuartige Kohlenstoff-Nanostrukturen, insbesondere die Kohlenstoffnanoröhren - Carbon Nanotubes (CNT) - in vielen Industriebereichen eine große Aufmerksamkeit erregt. Das liegt im Wesentlichen an den einzigartigen Werkstoffeigenschaften der nanoskaligen Röhren aus reinem Kohlenstoff, die das einzig bekannte Material darstellen, mit dem man einen Fahrstuhl ins All konzipieren könnte.

Bezogen auf ihr Gewicht besitzen CNT eine um den Faktor bis zu 400fach höhere spezifische Festigkeit als Stahl und um eine bis zu 20fach höhere Festigkeit als Carbonfasern. Da sie darüber hinaus ein hohes Aspekt-Verhältnis aufweisen und auch eine extrem hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, lassen sich über den Zusatz von CNTs als Additiv in verschiedenen Matrixmaterialien schon bei geringen Mengen grundlegende Verbesserungen der Werkstoffeigenschaften realisieren (siehe auch Artikel 2.5 und 2.6).. Abb. 1 zeigt die stark

vergrößerte Aufnahme von Multi Wall Carbon Nanotubes (Baytubes®) mit einem Durchmesserbereich von nur 13-16 nm, die frei von Verunreinigungen an amorphem Kohlenstoff sind. Sie liegen als stark verknäuelte Agglomerate vor und sind damit leicht rieselfähig und gut handhabbar.

### Herstellung

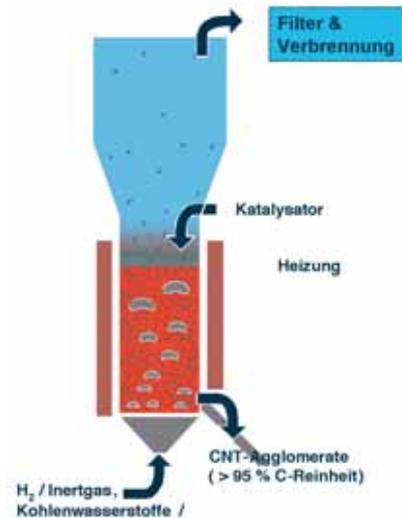
Einwandige Carbon Nanotubes wurden erstmals 1991 im Lichtbogenverfahren unter Verwendung von metallischen Katalysatoren hergestellt. Heute gängige Verfahren für die Herstellung der einwandigen Carbon Nanotubes basieren überwiegend auf katalytischen Gasphasenverfahren. Wichtiger hinsichtlich ihrer technischen Bedeutung sind aber bisher insbesondere die mehrwandigen Carbon Nanotubes, die in großen Mengen kostengünstig hergestellt werden.



→ 1.300 fache Vergrößerung

Abb. 1: Baytubes® Multi Wall Carbon Nanotube Agglomerate (Fotos: Bayer MaterialScience AG).

Abb. 2: Wirbelschichtreaktor zur technischen Herstellung von Multi Wall CNT (Quelle: Bayer MaterialScience AG).



Die meisten kommerziellen Verfahren zur Herstellung von Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT) basieren heute auf der katalytischen Gasphasentechnologie. Sie sind derzeit insbesondere bei Vertretern der Großchemie in Entwicklung. Als Katalysatoren kommen Mischmetalloxide auf Basis von Eisen, Kobalt und Nickel zum Einsatz. Oft sind diese Katalysatoren auf Aluminium, Magnesium oder auch Silizium geträgert.

In Deutschland ist Bayer vor einigen Jahren in die Entwicklung der Herstellung von CNT eingestiegen. In dieser Zeit wurde ein hochaktiver Katalysator entwickelt, der Kohlenwasserstoffe in einem Gasphasenprozess im Wirbelschichtreaktor (Abb. 2) zu hochwertigen, dünnwandigen Multi Wall Carbon Nanotubes umsetzt.

Wesentliche Grundlage des Herstellverfahrens ist der hierfür speziell entwickelte nanoskalige Katalysator, der hohe Ausbeuten hervorragender Produktqualitäten liefert und zusammen mit dem leicht skalierbaren Verfahren im Wirbelschichtreaktor die zukunftsweisende MWCNT-Herstelltechnologie bedingt.

Die großen Vorteile des Wirbelschichtverfahrens gegenüber anderen Verfahren sind die damit erzielbaren hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und die einfache Skalierbarkeit des Verfahrens. Zusammen mit dem hochaktiven Katalysator lassen sich damit hochreine MWCNT ohne nennenswerte Verunreinigungen durch Katalysatorreste herstellen. Über eine nachgeschaltete Reinigung sind hochreine „high purity“ Qualitäten erreichbar.

Innerhalb der Nanotechnologie sind CNT heute schon zu einer neuen Schlüsseltechnologie gereift, die zwischenzeitlich auf der Schwelle der weltweiten Kommerzialisierung steht. Erste technische Anlagen zur kostengünstigen Herstellung von CNT, insbesondere mehrwandigen CNT, die mehrheitlich auf der katalytischen Gasphasentechnologie basieren, sind derzeit im Bau.

### Einsatz in Kunststoffen

Seitdem Carbon Nanotubes zu erschwinglichen Preisen in größeren Mengen und in guten Qualitäten und auf dem Markt verfügbar sind, ist seitens verschiedener Anwenderindustrien ein großes Interesse vorhanden, diese in neuen Produktgenerationen zu nutzen. Erste Anwendungsentwicklungen zielen im Wesentlichen auf die Schaffung neuer Werkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit und/oder verbesserter mechanischer Festigkeit, insbesondere im Bereich der Kunststoffe.

Der Einsatz von CNT in Kunststoffen eröffnet ein breites Feld neuer Möglichkeiten, da aufgrund der nanoskaligen Struktur der CNT verbunden mit dem hohen Aspektverhältnis eine gleichzeitige positive Beeinflussung verschiedener Kunststoff-Eigenschaften möglich ist. Dank des ungewöhnlich großen Aspektverhältnisses ermöglichen CNT die Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes in einer elektrisch isolierenden Polymermatrix bereits bei sehr geringen CNT-Gehalten und verleihen dem ansonsten isolierend wirkenden Polymer gleichzeitig verbesserte mechanische und elektrische Eigenschaften wie Antistatik, elektrostatische Ableitung, elektrische Leitfähigkeit oder auch elektromagnetische Abschirmung.



Abb. 3: Lösungsmittelfass mit CNT-haltiger PE-Deckschicht zur elektrostatischen Ableitung (Foto: Bayer MaterialScience AG).

Im Bereich der Thermoplaste werden CNT derzeit im Wesentlichen für die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit eingesetzt oder zur Erzielung einer elektrostatischen Ableitung wie z.B. im Lösungsmittelfass in Abb. 2. Dabei hängt die elektrische Leitfähigkeit, die sich im fertigen Bauteil einstellt, extrem von den Herstell- und Verarbeitungsbedingungen der Compounds ab, sowie auch von Typ und Qualität der CNT und von Art und Charakteristik des Polymers. Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit um bis zu 8-10 Zehnerpotenzen bei Variation der Verarbeitungsparameter sind keine Seltenheit.

Zunächst ist bei der Herstellung der Compounds eine homogene Dispergierung der CNT in der Polymermatrix erforderlich, um die potentielle Effizienz der Nanoteilchen voll ausnutzen zu können. Nur wenn möglichst alle Agglomerate vollständig dispergiert und die CNT einzeln in der Matrix verteilt sind, kann sich das elektrisch leitfähige Perkolationsnetzwerk bei minimalem CNT-Gehalt gut ausbilden. Abb. 4 zeigt die bei optimalen Verarbeitungsbedingungen erzielbare Primäragglomeratzerkleinerung. Während im Beispiel links noch eine große Anzahl unaufgelöster Primäragglomerate vorhanden sind, zeigt das Beispiel rechts nur noch eine minimale Zahl unaufgelöster Primäragglomerate in einem Größenbereich bis 20 µm. Hinsichtlich der Dispergierung in Polymeren bzw. hochviskosen Materialien hat sich in der Technik bisher die Schmelzecompoundierung mittels eines Zweiwellenextruders (ZSK) etabliert. Ein kürzlich entwickelter Disentanglement-Vorsatz zum Aufschließen der stark agglomerierten Carbon Nanotubes zeigt positive Ansätze; weitere Entwicklungsarbeiten sind noch notwendig.

Die speziell für sehr hochviskose Schmelzen entwickelten Planetwalzen- oder Ringextruder sind für die CNT-Dispergierung ebenfalls gut geeignet (Abb. 5). Deutliche Vorteile gegenüber einer herkömmlichen ZSK sind bisher aber nicht zu erkennen.

Beste Dispergierqualität erhält man allgemein durch einen hohen Energieeintrag während der Compoundherstellung. Wichtig ist hierbei eine Dosierung der CNT zusammen mit dem Kunststoffgranulat in die Aufschmelzzone der Schnecke. Ein späteres Dosieren in die Schmelze über einen Seitenextruder bringt deutlich schlechtere Ergebnisse.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Dispergierung in thermoplastischen Kunststoffen erzielt man oft durch Zweifachextrusion. Diese lässt sich am einfachsten über eine Masterbatch-Stufe realisieren, wobei zunächst ein hochprozentiger Masterbatch hergestellt und auf die gewünschte Endkonzentration dann in einer zweiten Compoundierstufe verdünnt wird.

Die gute Dispergierung im Polymer ist nur eine hinreichende Voraussetzung, um im späteren Formteil eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Diese hängt zu einem wesentlichen Anteil von den noch folgenden Verarbeitungsbedingungen ab. Für thermoplastische Polymere sind das im Allgemeinen die Verfahrensbedingungen bei der Spritzgussverarbeitung, die die elektrische Leitfähigkeit im Formteil bedingen.

Die resultierenden elektrischen Eigenschaften hängen dabei maßgeblich von der Kontrolle der CNT-Dispersion in der Matrix, der Kinetik des sich ausbildenden

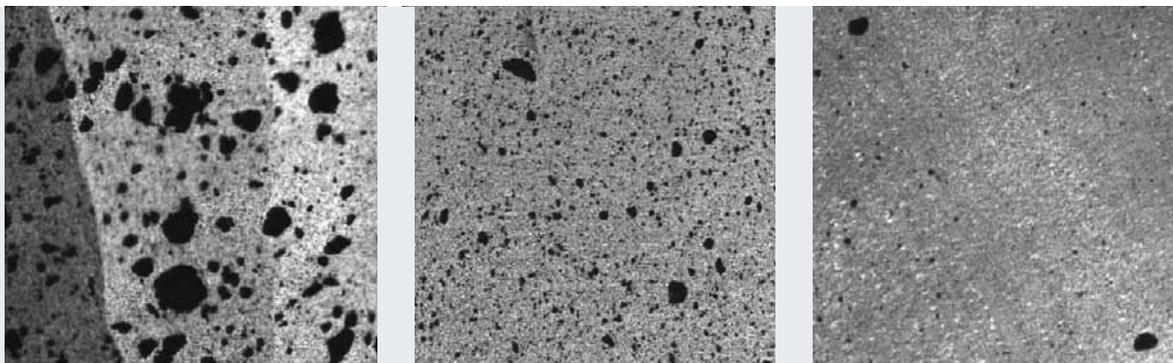


Abb. 4: Primäragglomerat-Zerkleinerung bei der Herstellung von CNT-Polymercompounds; linkes Beispiel: schlechte Primäragglomeratzerkleinerung; mittleres Beispiel: mäßige Primäragglomerat-Zerkleinerung; rechtes Beispiel: gute Primäragglomerat-Zerkleinerung (Fotos: Bayer MaterialScience AG)

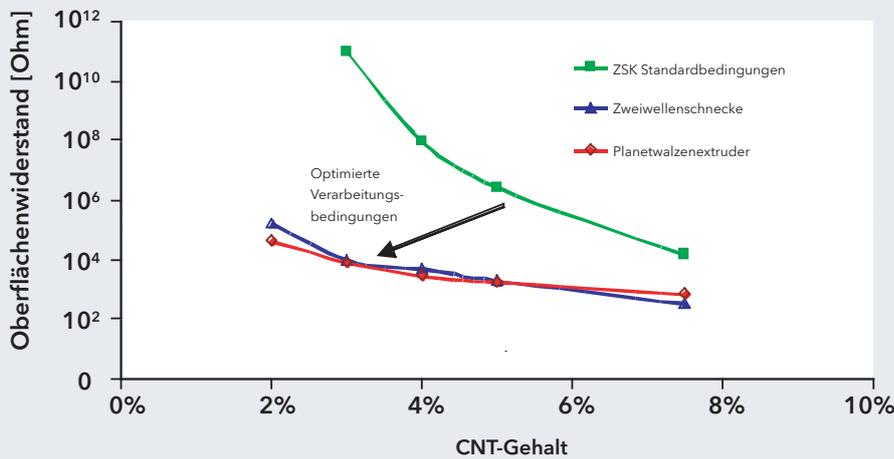


Abb. 5: Dispergierung von CNT in Kunststoff-Compounds durch Schmelzemischung im Zweiwellen- oder Planetwalzenextruder unter optimierten Verarbeitungsbedingungen (Quelle: Bayer MaterialScience AG).

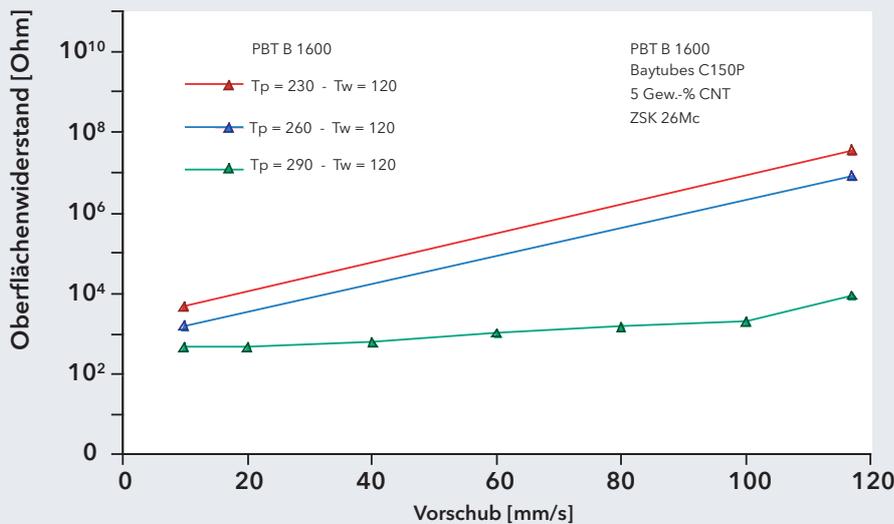


Abb. 6: Oberflächenwiderstand in PBT-CNT Formteilen in Abhängigkeit der Spritzgussbedingungen (Quelle: Bayer MaterialScience AG).

Nano-Kohlenstoff-Netzwerks sowie den thermodynamischen, viskoelastischen bzw. rheologischen Eigenschaften der Polymermatrix ab: Der Effekt der mechanischen Eigenschaftsverbesserung wird zusätzlich von der Phasenbindung zwischen CNT und der Matrix sowie der Änderung des Kristallisationsverhaltens teilkristalliner Polymere durch CNT beeinflusst. Versuche haben gezeigt, dass hohe Massetemperaturen und langsame Einspritzgeschwindigkeiten, ggf. unterstützt durch höhere Werkzeugtemperaturen die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit in Spritzgussteilen begünstigen. Abb. 6 zeigt am Beispiel von Polybutylenterephthalat (PBT) eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Erhöhung der Massetemperatur und zurückgehender Vorschubgeschwindigkeit.

Während bei den Thermoplasten derzeit hauptsächlich die elektrischen Eigenschaften im Vordergrund stehen, erfolgt der Einsatz der CNT in Reaktionsharzen überwiegend mit dem Ziel, eine mechanische Verstärkung

zu realisieren, die entweder als solche genutzt oder bei gleicher mechanischer Festigkeit auch zu einer Materialeinsparung genutzt werden kann.

In duroplastischen Systemen erfolgt der Zusatz der CNT in der Regel in die mehr oder weniger viskose Harzphase. Für die Dispergierung stehen verschiedene Technologien zur Verfügung. Neben einem Kalandrieren oder einer Ultraschallsonde, die insbesondere für höherviskose Medien gut geeignet sind, kommen für niederviskose Medien auch Kugel- oder Perlmühle, bzw. Hochdruck-Scherdispergatoren, ggf. unter Zusatz von Dispergierhilfsmitteln, zum Einsatz.

Der Einsatz von CNT in derartigen Harzsystemen eröffnet über die bei schon sehr geringen CNT-Gehalten erzielbaren Eigenschaftsgewinne ein breites Feld neuer Einsatzmöglichkeiten. Besonders schnell hat das die Sportgeräteindustrie erkannt, die bei den hier üblichen kurzen Entwicklungszeiten schon seit geraumer Zeit CNT-haltige

Produkte auf dem Markt hat. Neben der hohen mechanischen Festigkeit und Bruchsicherheit und der daraus resultierenden Schwingungsdämpfung sind die realisierbaren Material- und Gewichtseinsparungen wichtige Attribute für die hohe Marktattraktivität.

### Gesundheitsaspekte

Ein wichtiger Teil der Marktvorbereitung für die Baytubes®, den MWCNTs von Bayer MaterialScience (BMS), ist ein umfangreiches Produktverantwortungsprogramm, das bei BMS von Beginn an vorangetrieben worden ist. Wesentliches Ziel ist die Gewährleistung der sicheren Anwendung der Baytubes® - Multi Wall Carbon Nanotubes. Alle sicherheitsrelevanten Ergebnisse fließen in die regelmäßigen Updates des Sicherheitsdatenblattes ein. Das Ziel aller Untersuchungen ist schließlich die Schaffung und Verbreitung von relevanten Ergebnissen hinsichtlich Gesundheit und Arbeitssicherheit in Bezug auf Baytubes®.

Die Ergebnisse von Standardstudien nach internationalen Prüfrichtlinien unter Berücksichtigung der „Good Laboratory Practices“(GLP) zur dermalen und oralen Toxizität und zur Genotoxizität geben keinen Hinweis auf eine Gefährdung in expositionsrelevanten Konzentrationen

Um die mögliche Gefährdung bei der Aufnahme von Baytubes über die Atemwege zu charakterisieren, wurden Inhalationsstudien durchgeführt. Sowohl die akute, als auch die subchronische Studie zeigen für die Baytubes eine für schwerlösliche Stäube typische Wirkung. Die Ergebnisse dieser Studie werden die Festlegung eines Arbeitsplatzgrenzwertes für Baytubes ermöglichen. Dieser Arbeitsplatzgrenzwert wird nach Finalisierung in das Sicherheitsdatenblatt integriert und Kunden mitgeteilt werden.

Die Produktion der Baytubes® selbst erfolgt in geschlossenen, automatisierten Systemen unter Berücksichtigung der Prinzipien von Responsible Care . Produktbezogene Sicherheitsdatenblätter legen die Standards für die Handhabung fest. Bei gewissenhafter Berücksichtigung dieser Vorgaben im Umgang mit Baytubes® können unnötige Expositionen mit CNTs weitgehend ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus werden Positionen und Empfehlungen zum sicheren Umgang mit Baytubes® fortlaufend auf einer eigens eingerichteten Internet-Plattform unter [www.baycareonline.com](http://www.baycareonline.com) der Öffentlichkeit vorgestellt.

### Ausblick

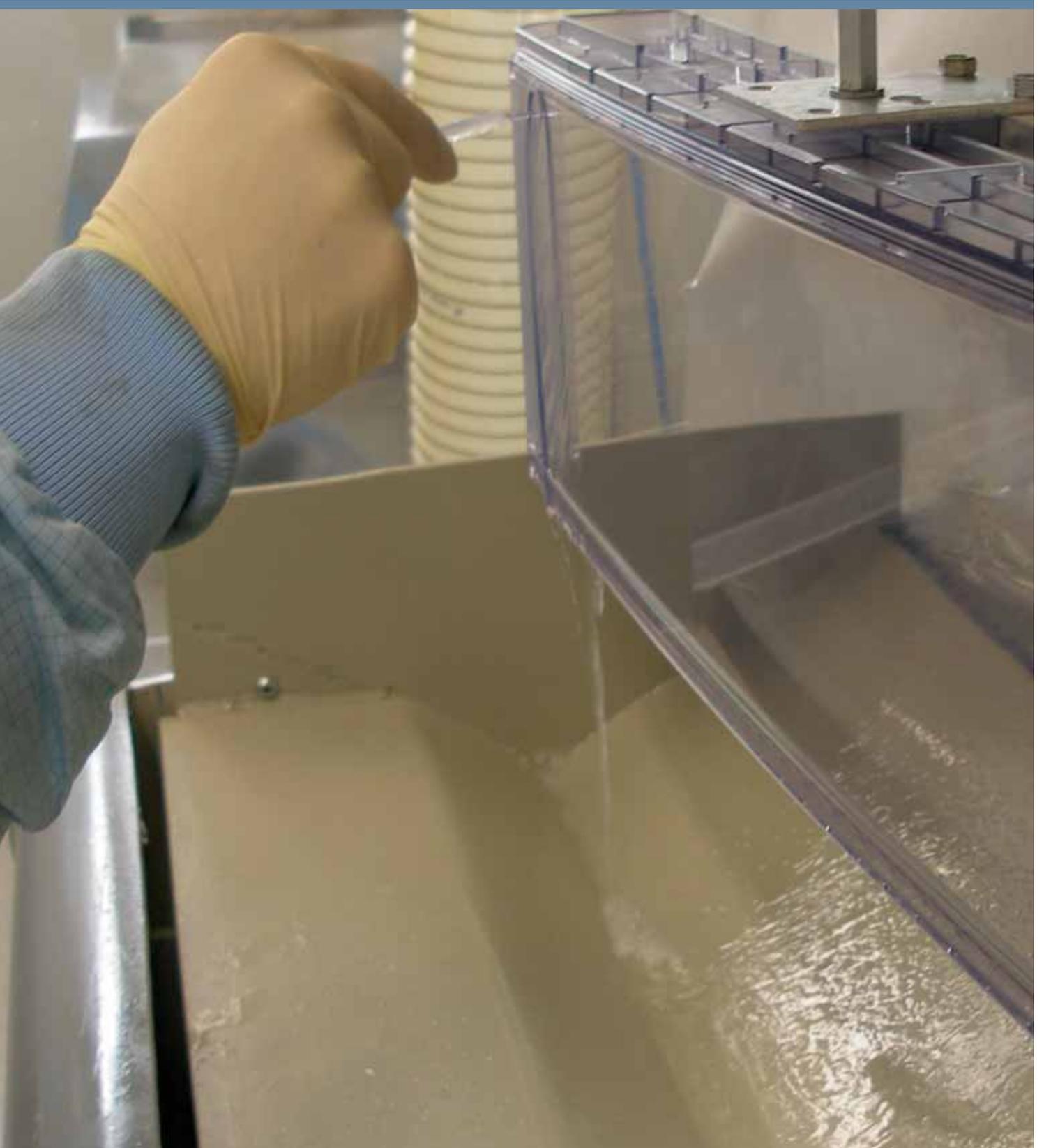
CNT haben heute schon einen Spitzenplatz in der Nanotechnologie erklommen. Sie besitzen ein enormes Marktpotenzial, sofern man den optimistischen Schätzungen der Marktforschungsinstitute glauben kann. Nicht nur Frost & Sullivan traut den Nanoröhren zukünftig eine jährliche Wachstumsrate von 25 Prozent zu. Das würde bedeuten, dass mit Carbon-Nanotubes 2013 ein Umsatz von 100 Millionen Euro erzielt werden kann.

In den letzten Jahren ist der Preis für Carbon Nanotubes mit den steigenden Herstellmengen schon deutlich zurückgegangen. Dadurch wurden viele Anwendungen für CNT zunehmend auch unter wirtschaftlichen Aspekten realisierbar. Für eine Vielzahl von potentiellen neuen Anwendungen ist der heutige Rohstoffpreis für Carbon Nanotubes noch an der Schwelle der Realisierbarkeit. Mit steigenden Produktionsmengen und Herstellung in großtechnischen Anlagen können die Herstellkosten weiter gesenkt werden, wodurch sich zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten öffnen, die heute aufgrund des Preises noch nicht wirtschaftlich realisierbar sind.

Bayer hat in den letzten Jahren ein technisches Verfahren für die Herstellung der CNTs entwickelt, das eine wirtschaftliche und skalierbare Produktion erlaubt. Eine erste Versuchsanlage hat bereits 60 Tonnen mehrwandiger Carbon Nanotubes im Jahr produziert. Eine größere Pilotanlage mit einer Jahreskapazität von 200 t wird derzeit in Leverkusen in Betrieb genommen. Für die Zukunft sind weitere Kapazitätssteigerungen geplant.

**Dr. Helmut Meyer**  
**Dr. Raul Pires**  
**Dr. Péter Krüger**  
**Bayer MaterialScience AG**  
[www.bayermaterialscience.com](http://www.bayermaterialscience.com)

### 3. Oberflächenverbesserung durch Nanotechnik



### 3.1 Nanoskalige Schichtsysteme auf Kunststoffen



Dr. Karl-Heinz Haas

Wie alle anderen Werkstoffklassen auch, zeigt das Eigenschaftsprofil von Kunststoffen - neben vielen Stärken - gewisse Schwächen (siehe Tabelle 1). Seit langem werden daher Verbundwerkstoffe (Zugabe von Füll- und Effektstoffen) bzw. Werkstoffverbunde (Beschichtung von Bauteilen) eingesetzt, um einige dieser Schwächen auszugleichen, ohne wesentliche Einbußen bei anderen Eigenschaften in Kauf nehmen zu müssen. Oft sind jedoch bei Verbund-

werkstoffen hohe Füllgrade nötig, um die jeweiligen Eigenschaften zu erreichen. Unter anderem hier setzt die Nanotechnologie bei Kunststoffen an. Wesentliche Eigenschaftsverbesserungen können teilweise schon bei sehr niedrigen Füllgraden erzielt werden, ohne das Gesamteigenschaftsprofil völlig zu verändern und insbesondere die Transparenz durchsichtiger Polymere zu verlieren.

Stärken	Schwächen
<p><b>Eigenschaften:</b>                      leicht                      fest                      dehnbar                      transparent                      isolierend</p> <p><b>Herstellung:</b>                      schnell                      geringer Energieverbrauch (T&lt;)                      komplexe Formen möglich                      recycelbar</p> <p><b>Wirtschaftlichkeit:</b>                      gut</p>	<p><b>Eigenschaften:</b>                      geringe Steifigkeit*/Festigkeit, Härte*                      geringe Temperaturbeständigkeit                      hohe thermische Ausdehnung*                      optische Brechzahl relativ niedrig*                      hohe Gasdurchlässigkeit*                      geringe Lösemittelbeständigkeit*                      geringe thermische Leitfähigkeit*                      geringe elektrische* Leitfähigkeit                      Brennbarkeit*</p>

Tabelle 1: Eigenschaftsprofil von Polymeren und Beispiele für Verbesserungsmöglichkeiten.

(\*) durch Nanotechnologie (NT) über Füllstoffe bzw. Nanoschichten

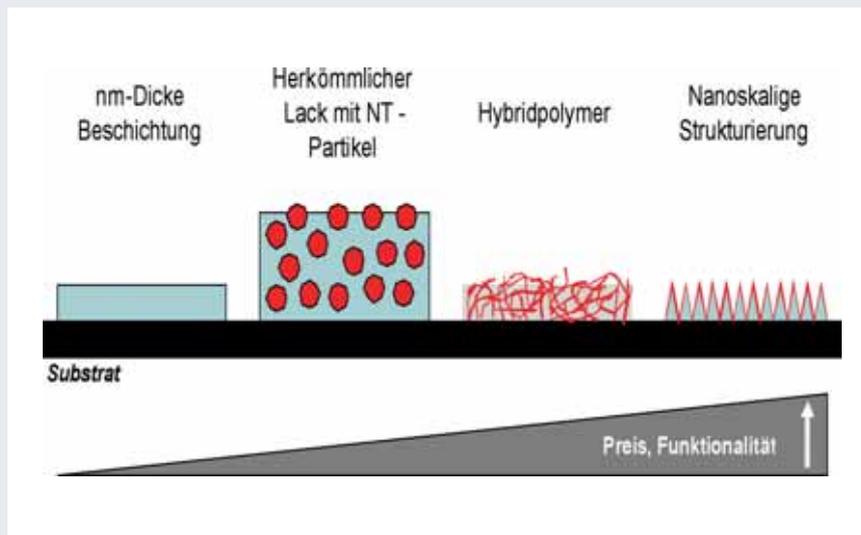


Abb. 1: Nanoschichten über Lackierverfahren (Quelle: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung).

Die Nanotechnologie kann für Polymere auf verschiedene Weise eingesetzt werden, entweder durch die Zugabe von nanoskaligen Füll- und Effekstoffen oder durch die Beschichtung mit sehr dünnen bzw. nanoskalig aufgebauten Schichten. Durch die Beschichtung können Polymere neuen Anwendungen zugeführt werden, die neue Märkte erschließen können.

Wesentliche Funktionen/Anwendungsbereiche von Nanoschichten auf Polymeren können sein:

- **mechanisch**  
transparente Schutzschichten/Hartschichten teilweise mit Zusatzfunktionen (Multifunktionalität, bsp. Abriebfestigkeit und Antireflexionsausrüstung oder Easy-to-clean Funktion)
- **optisch/elektrooptisch**  
Entspiegelung, flexible Displays (LED, OLED), Laser, Solarzellen, Photo-/Elektrochromie, photonische Kristalle, optische Wellenleiter, UV-Schutzschichten
- **elektrisch**  
Polymerelektronik mit aktiven Schichten auf flexiblen Polymerfolien; Antistatik, elektromagnetische Abschirmung
- **sensorisch/aktorisch**  
Sensoren, Biosensoren, intelligente Verpackungen
- **bioaktiv**  
Controlled-Release, antimikrobiell

#### ■ saubere Oberflächen

easy-to-clean, Lotuseffekt®, Photokatalyse, Antifogging

#### ■ Barrierefunktion

transparente Gas-/Feuchte-Barrieren (Folien), Verhinderung der Migration von Weichmachern

### Herstellungsmöglichkeiten für Nanoschichten auf Polymeren

Die Herstellung von Nanoschichten erfolgt über Verfahren, die aus der Gasphase (PVC, CVD, Sputtern, Plasma) oder über Flüssigphasenabscheidung arbeiten, d. h. Nanoschichten, die über Lackierverfahren möglich sind. Dies geht von extrem dünnen (Haftvermittlerschichten) über klassische Lacke und Zugabe von Nanopartikeln über Hybridpolymere bis hin zu strukturierten Oberflächen (Antireflexausrüstung, Lotuseffekt; siehe Abb.1).

Zur Erzielung bestimmter Eigenschaften wie z. B. erhöhter Abriebbeständigkeit (Kratzfestigkeit) können Nanopartikel in einem klassischen Lack dispergiert werden oder der oft kritische Dispersierschritt entfällt durch die in-situ-Herstellung von Füllstoff und Matrix in einem Schritt wie bei den anorganisch-organischen Hybridwerkstoffen, deren Herstellung und Strukturprinzip in Abbildung 2 gezeigt ist.

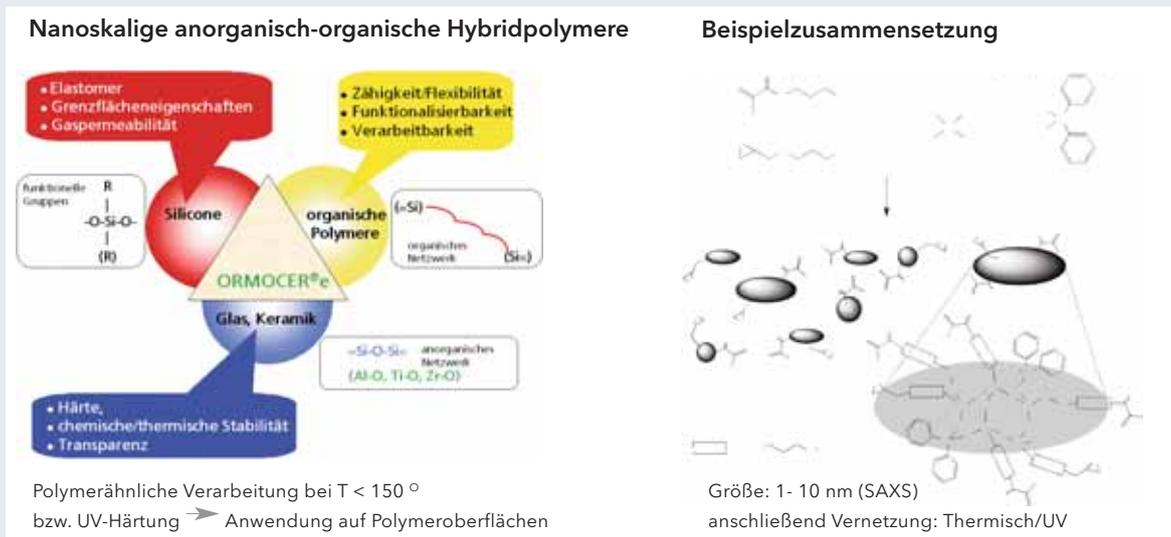


Abb. 2: Aufbau anorganisch-organischer Hybridpolymere (Quelle: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung).

Diese Werkstoffklasse wird ausgehend von organisch modifizierten Metall-Alkoxiden (meist Silane) über Hydrolyse und Polykondensationsreaktionen in Lösung hergestellt. Die nanoskalige Zwischenstufe (Teilchengrößen 1-10 nm) kann in Form eines Lacks auf verschiedene Oberflächen aufgebracht werden und anschließend bei relativ milden Bedingungen über Temperatur oder UV-Bestrahlung ausgehärtet werden. Dies ermöglicht ihre Anwendung auf Polymeroberflächen.

### Anwendungsbeispiele

Weit verbreitete Anwendungen von Nanoschichten auf Kunststoffen beschäftigen sich mit der Verbesserung der Oberflächenhärte unter Erhalt der Transparenz. Dies wird entweder durch die Zugabe von oxidischen Nanopartikeln (bei sehr kleinen Partikeln verschwindet die Lichtstreuung) oder durch die Verwendung von Hybridpolymeren erreicht (siehe Artikel 3.2). Der Effekt von nano-



Abb. 3: Abrasionsschutz transparenter Kunststoffe durch UV-härtende  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel haltige Lacke, Stahlwolletests, linke Seite beschichtet (Quelle: Firmenbroschüre Fa. Caparol Industrial Solutions GmbH).



Abb. 4: Antifoggingausrüstung von Polycarbonatabdeckungen für Automobilscheinwerfer, rechte Seite beschichtet mit Hybridpolymer. Die Transparenz bleibt auch bei hohen Luftfeuchten erhalten - Konstantklima  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 100 % Feuchte nach DIN 50017 (Quelle: Fa. Genthe X Coatings; Workshop at IQPC - Intelligent Interior Lighting Frankfurt/Main September 27, 2004).



Abb. 5: Einfluss der Plasmaoberflächenbehandlung auf die Entleerbarkeit von PET-Flaschen (Quelle: Fraunhofer IVV/IGB Freising/Stuttgart).

skaligen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln auf die Kratzfestigkeit eines UV-härtenden Acrylatlackes für die Beschichtung von PMMA zeigt Abbildung 3.

Eine weitere technisch relevante Anwendung von Hybridpolymeren ist die dauerhafte Antifogging-ausrüstung von transparenten Polymeren (Beschlagsverhinderung durch Feuchte). Dies wird z. B. in Automobilscheinwerfern auf Polycarbonatbasis zum Erhalt der Lichtausbeute eingesetzt. Hier wird eine sehr hohe dauerhafte Hydrophilie der Schicht durch den Einbau von Tensiden erzielt (siehe Abb. 4).

Ein Beispiel für die Effektivität dünnster Schichten bzw. Oberflächenfunktionalisierungen, die durch Plasmaverfahren möglich ist, zeigt Abbildung 5. Hier kann die Grenzflächenenergie so modifiziert werden, dass die Wechselwirkung zwischen Behälteroberfläche und Inhaltsstoff minimiert wird, was zu einer verbesserten Restentleerbarkeit führt.

#### Weiterführende Literatur:

- [www.nano.fraunhofer.de](http://www.nano.fraunhofer.de)
- [www.ormocer.de](http://www.ormocer.de)
- Caparol Industrial Solutions:  
[www.caparol.de/desktopdefault.aspx?tabID=465](http://www.caparol.de/desktopdefault.aspx?tabID=465)
- Genthe-X Coatings  
[www.gxc-coatings.de](http://www.gxc-coatings.de)
- Restentleerbarkeit:  
<http://www.fibl.org/fileadmin/documents/en/switzerland/organic-facts/saengerlaub-nano-verpackung.pdf>
- [www.ivv.fraunhofer.de](http://www.ivv.fraunhofer.de)
- [www.polo.fraunhofer.de](http://www.polo.fraunhofer.de)

**Dr. Karl-Heinz Haas**  
**Fraunhofer-Institut für Silicatforschung**  
[www.isc.fraunhofer.de](http://www.isc.fraunhofer.de)

## 3.2 Kratzfeste Beschichtung von Kunststoffen mit ORMOCER®-Lacken



Dipl.-Ing. Bernhard Möller

Kunststoffe sind leicht, flexibel, schlagzäh und vor allem lassen sich daraus auch komplex geformte Bauteile in großen Stückzahlen kostengünstig herstellen. Nachteilig an Kunststoff ist die hohe Anfälligkeit für Verschleiß. Kunststoffbauteile mit höher Verschleißbeständigkeit an der Oberfläche eröffnen neue Perspektiven und Einsatzmöglichkeiten. Nanoskaliges Verbundmaterial, aufgebracht als dünne, harte Kratzschuttschicht, die zudem durch ihre Transparenz optisch völlig unauffällig ist, veredelt das Kunststoffbauteil und führt zu längerer Gebrauchsfähigkeit. Dies ist besonders attraktiv für transparente Kunststoffbauteile oder Teile mit hohem Anspruch an ihre optische Anmutung. Durch die Beschichtung mit ORMOCER® (ORMOCER® = eingetragenes Warenzeichen der Fraunhofer-Gesellschaft in Deutschland), einem anorganisch-organischen Hybridmaterial mit nanoskaligen Strukturelementen, erreicht man eine deutliche Erhöhung der mechanischen und chemischen Beständigkeit.

Die Verbesserung der Eigenschaften der Kunststoffe „über die Oberfläche“ hat in den letzten Jahren einen relativ hohen Stellenwert erreicht, da so die Werthaltigkeit von Kunststoffbauteilen gesichert und neue Anwendungen erschlossen werden können. Ein Beispiel dafür, wie ein Kunststoffteil mit Kratzfestbeschichtung innerhalb weniger Jahre ein Glasbauteil fast vollständig ersetzt hat, ist die Scheinwerferstreuscheibe aus Polycarbonat im Automobil. Anfang der neunziger Jahre wurden die ersten Scheinwerferscheiben aus

Kunststoff in Europa zugelassen, heute sind Glasstreuscheiben im PKW die Ausnahme.

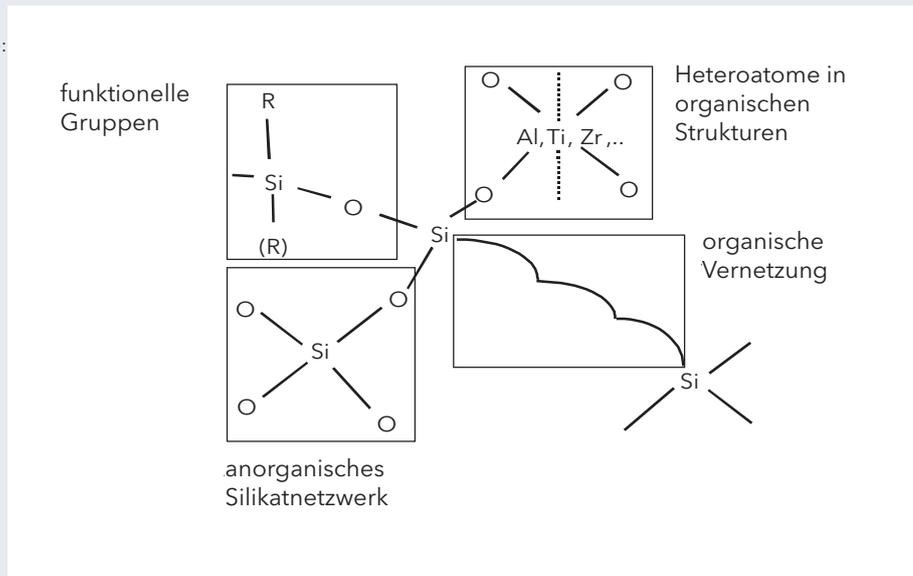
Für eine technisch und wirtschaftlich erfolgreiche Oberflächenveredelung von Kunststoffteilen ist neben dem Kunststofftyp die spezielle Formulierung des Beschichtungsmaterials und die zugehörige Verfahrenstechnik zum Beschichten der Bauteile von großer Bedeutung.

### Struktur der ORMOCER®-Hybridlacke

Kennzeichnend für ORMOCER®e ist die Verbindung von anorganischen und organischen Materialien auf molekularer Ebene. Es wird die Härte und chemische Beständigkeit von Gläsern mit der einfachen Verarbeitbarkeit von Polymeren kombiniert (nanoskaliger Verbundwerkstoff). Damit kann die ORMOCER®-Beschichtung relativ einfach wie ein organischer Lack auf empfindlichen Polymeroberflächen aufgebracht werden, zeigt nach der Vernetzung aber eine deutlich höhere, fast glasähnliche Oberflächenhärte.

Die wichtigsten molekularen Strukturelemente von ORMOCER®en sind schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Basierend auf der Netzwerkstruktur des Kieselglases (Si-O-Si) werden organisch funktionelle Gruppen über stabile Si-C-Bindungen am anorganischen Netzwerk verankert. Im anorganischen Netzwerk können Si-Atome teilweise durch andere Hetero-Metall-Atome (z. B. Ti, Al, Zr) ersetzt werden,

Abb. 1: ORMOCER®-Strukturelemente (Quelle: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung)



was zu einer weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt (Steigerung der Schichthärte).

Durch die an den organischen Gruppen verankerten reaktiven Spezies wird ein zusätzliches organisches Netzwerk (organische Quervernetzung) aufgebaut. Die Wahl der organischen Gruppen steuert die Flexibilität der Materialien und den Aushärtemechanismus der Lackschicht (thermische Härtung oder UV-Licht). Auch können die organischen Gruppen zur Funktionalisierung genutzt werden und z. B. der Beschichtung hydrophobe Eigenschaften verleihen. Durch dieses Baukastenprinzip auf molekularer Ebene lassen sich die ORMOCER®-Hybridlacke für eine Vielzahl von Anwendungen auf unterschiedlichen Werkstoffen maßschneidern. Basierend auf langjährigen Erfahrungen bei der ORMOCER®-Synthese können durch die Auswahl der Reaktionskomponenten, die Zusammensetzung der Reaktionsmischung und die Syntheseführung bei der Herstellung im Sol-Gel-Prozess Lacke mit speziellen Eigenschaften erzeugt werden.

Zur Synthese der Hybrid-Polymerlacke werden geeignete Monomere in meist alkoholischen Lösungsmitteln angesetzt. Durch Zugabe von Wasser und einem Katalysator wird die Hydrolysereaktion

gestartet, die zu reaktionsfähigen Zwischenstufen führt, aus denen durch Polykondensation das anorganische Netzwerk aufgebaut wird. Vereinfacht ausgedrückt, entstehen nanoskalige Cluster mit einem anorganischen Kern (Siliziumoxid, Metalloxid) und angebondenen organischen Armen mit noch reaktionsfähigen Enden. An den Endpunkten der organischen Arme wird später nach dem Auftrag als Lack die duomere Vernetzung der Schicht erfolgen.

Durch Zugabe von Lackadditiven und Hilfsstoffen wird das Beschichtungssol für den industriellen Einsatz angepasst und praxistauglich gemacht. Damit sind heute Hybrid-Lacke verfügbar, die für den Beschichter ohne besondere Probleme handhabbar sind und ähnlich wie konventionelle Lacke verarbeitet werden.

Kommerziell verfügbare Hybridlacke sind in der Regel:

- lösemittelhaltige Einkomponenten-Systeme
- speziell für Kunststofftyp und Auftragsverfahren anwendungsfertig eingestellt

Zur praktischen Anwendung ist eine frühzeitige Abstimmung von Kunststoffverarbeiter, Beschichter und Lackhersteller zu empfehlen, um Missverständnisse und Fehlschläge bei der ersten Anwendung zu vermeiden.

## Schichteigenschaften

Nach dem Auftrag des Lacks auf die Bauteiloberfläche muss das Lösungsmittel abdunsten, wobei gleichzeitig die weitere Kondensation der Silanolgruppen abläuft. Die endgültige Aushärtung der Schicht erfolgt durch Vernetzung der organischen Molekülgruppen miteinander. Diese Vernetzung der organischen Gruppen bildet ein sehr dichtes dreidimensionales Netzwerk. ORMOCER® als vernetzte Polymere zeichnen sich durch Unlösbarkeit und Unschmelzbarkeit aus. Die kennzeichnenden Merkmale der ORMOCER®-Beschichtung sind hohe Transparenz und Kratzfestigkeit, geringe Wasseraufnahme bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit sowie eine hohe Lösemittelbeständigkeit.

Die Abrasionsbeständigkeit der ausgehärteten Schichten wird im sogenannten Taber-Abraser-Test bestimmt. Dabei läuft ein korundhaltiges Reibrad über die Oberfläche des beschichteten Substrates. Die Transmission von Licht durch das Substrat wird vor und nach dem Reibradtest gemessen. Je kratzbeständiger die Oberfläche ist, umso geringer ist die Trübungszunahme. In Abbildung 2 ist die Trü-

bungszunahme für drei Materialien aufgezeigt. Unbeschichtetes PC zeigt einen sehr starken Anstieg der Trübungswerte schon nach wenigen Abrasionszyklen. Das gleiche PC-Material mit einem thermisch härtenden ORMOCER®-Lack beschichtet zeigt eine Trübungszunahme und damit eine Abrasionsbeständigkeit, die in der Größenordnung von Glas liegt.

## Verfahrenstechnik bei der industriellen Lackierung

Zur Kratzfestbeschichtung ist neben dem Beschichtungsmaterial das unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvollste Beschichtungsverfahren auszuwählen. Die Kriterien zur Auswahl des Beschichtungsverfahrens sind Bauteilform, Größe, Stückzahl und Ansprüche an die fertige Oberfläche. Abbildung 3 zeigt schematisch den Beschichtungsablauf mit den zur Auswahl stehenden Techniken in den einzelnen Verfahrensschritten.

Gute Beschichtungsergebnisse sind nur auf sauberen, fettfreien Oberflächen zu erreichen. Wann immer möglich, sollten Kunststoffteile direkt nach der Herstellung beschichtet werden. Wenn dies nicht möglich ist, ist als erster Verfahrensschritt der

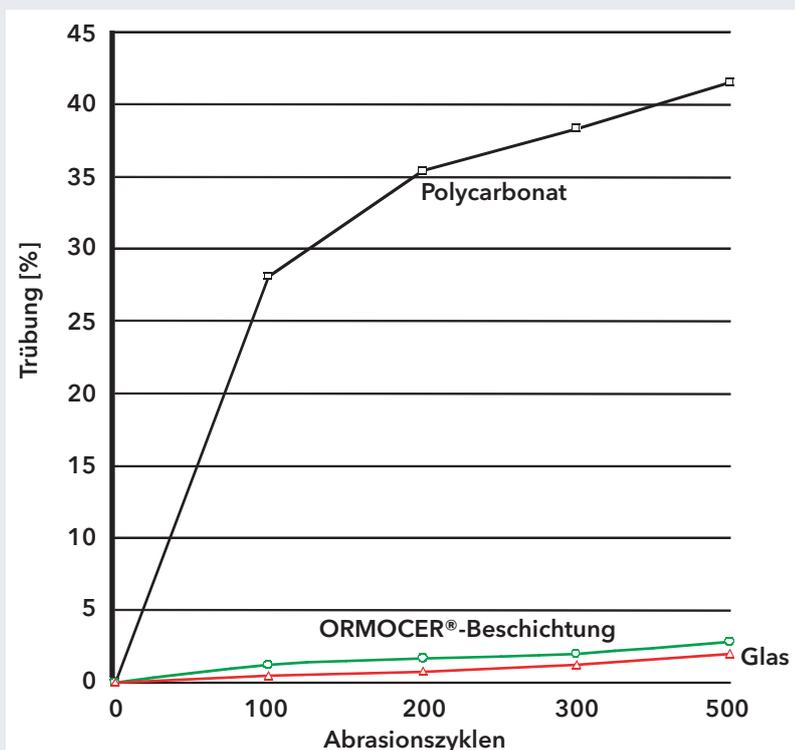
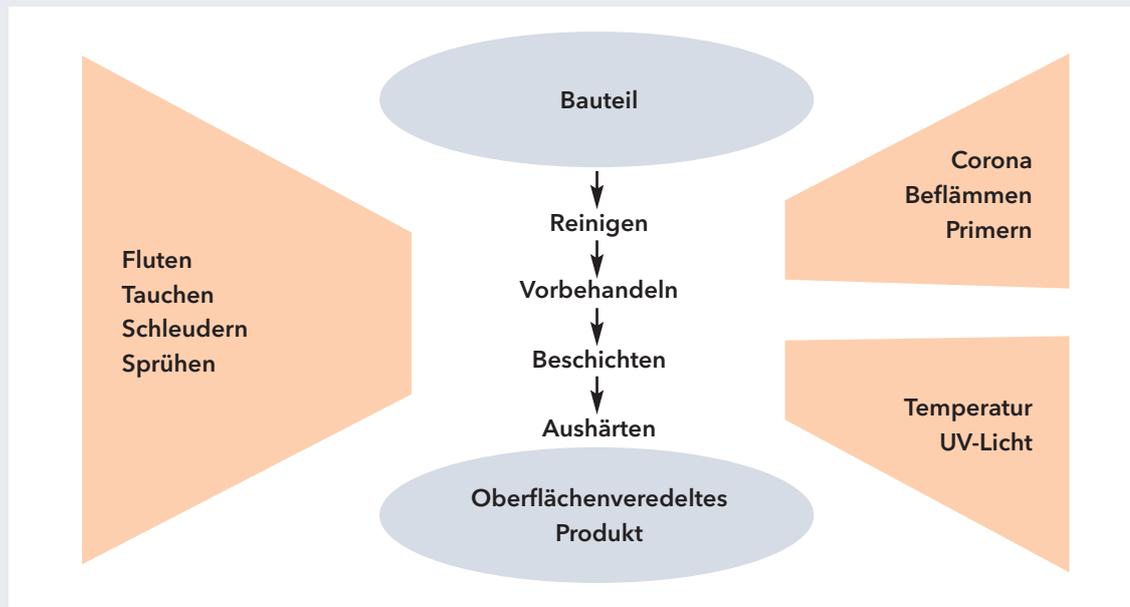


Abb. 2: Kratzfestigkeit von unbeschichtetem Polycarbonat, ORMOCER®-lackiertem Polycarbonat und unbeschichtetem Glas (Taber-Abraser-Test, DIN 52347) im Vergleich (Quelle: Autor).

Abb. 3: Verfahrens-  
ablauf bei der Be-  
schichtung mit  
ORMOCER®-Hybrid-  
lacken (Quelle: Autor).



Oberflächenveredelung ein gründliches Reinigen des Bauteils erforderlich, um anhaftende Verschmutzungen aus Handling, Transport und Lagerung der Teile zu entfernen.

Bei den meisten Kunststoffen wird auf der sauberen Oberfläche eine ORMOCER®-Beschichtung mit sehr guter Haftung erreicht. So ist zum Beispiel auf PMMA, PC, Polystyrol und ABS eine sichere Schichthaftung ohne jede Vorbehandlung erzielbar, die auch durch Schwitzwasserbelastung oder Heißwasserlagerung über mehrere Tage nicht beeinträchtigt wird. Bei einigen Kunststofftypen (z. B. speziell zum leichten Entformen der Spritzgussmasse optimierte Kunststoffe) ist jedoch eine Vorbehandlung (Corona-Behandlung, Beflämmen oder Primern) notwendig, um damit die Voraussetzung für eine optimale Haftung auf der Bauteiloberfläche zu schaffen. Ziel aller Vorbehandlungstechniken ist es, die Benetzbarkeit der Kunststoffoberfläche zu verbessern und Anknüpfungspunkte für die Beschichtung zu aktivieren. Im Wesentlichen werden durch die Vorbehandlung polare Gruppen (meist sauerstoffhaltig) an der Oberfläche gebildet, die die Oberflächenspannung des Kunststoffteils erhöhen. Die Oberfläche wird damit hydrophiler. Beflämmung und Koronabehandlung sind vorteilhaft bei größeren und einfach geformten Teilen einsetzbar. Anschaffungs- und Betriebskosten dieser

Verfahren sind verhältnismäßig gering. Beide Verfahren sind relativ leicht in eine Beschichtungslinie zu integrieren. Bei allen Vorbehandlungsverfahren ist es wichtig, möglichst rasch nach der Behandlung zu beschichten, da die Wirkung der Oberflächenaktivierung teilweise schon nach wenigen Stunden wieder nachlässt.

Das Auftragen der ORMOCER®-Hybridlacke erfolgt im Prinzip mit den gleichen industriell eingeführten Techniken wie sie für die konventionelle Nasslackierung üblich sind. Für den vollflächigen Auftrag ist oft das Sprühlackieren das Verfahren der Wahl. Sprühlackieren ist als Auftragsverfahren am weitesten verbreitet und ermöglicht durch seine hohe Flexibilität die wirtschaftliche Beschichtung von einfachen und komplex geformten Bauteilen vom Prototyp bis zur Großserie. Nachteil der Sprühverfahren ist der Lackverlust durch Overspray, den man durch richtige Wahl des Sprühverfahrens möglichst gering halten sollte. Ein Beispiel für sprühlackierte PMMA-Teile zeigt Abb. 4.

Beschichtet werden die Teile auf einer Durchlaufanlage im Reinraum mit den Stationen:

- Abblasen mit ionisierter Luft,
- Lackauftrag mit HVLP-Sprühpistolen,
- Ablüften der Lösemittel und Schichttrocknung in IR-Strecke,
- Lackaushärtung in UV-Durchlaufkammer.



Abb. 4: Flutbeschichten einer Gerätetür aus ABS  
(Quelle: Autor).

Bei Durchlaufgeschwindigkeiten von ca. 2 m/min sind auch große Stückzahlen in Serie kostengünstig in hoher Qualität kratzfest zu beschichten. Das kratzfestbeschichtete Serien-Bauteil für den Automobilen Innenraum zeigt hohe optische Brillanz (Klavierlackoptik) bei sehr guter Oberflächenhärte und Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, Hautschweiß, Hautpflegeöle und Reinigungsmittel.

Bei höchsten Ansprüchen an die optische Qualität der Beschichtung bringen Tauchlackieren oder Flutbeschichten sowie die Schleuderbeschichtung unter Reinraumbedingungen die besten Ergebnisse; hinsichtlich der beschichtbaren Teilegeometrien sind diese Verfahren jedoch beschränkt.

Ein Beispiel zur Flutbeschichtung zeigt Abb. 5. Die Beschichtung erfolgt im Flutverfahren von Hand im Reinraum, in einer temperierten Ablüftzone wird die Schicht getrocknet und anschließend UV gehärtet. Die beschichteten ABS-Türen (Abb. 6) zeichnen sich durch hohe Kratzfestigkeit und Beständigkeit gegen aggressive Desinfektionsmittel aus. Durch die glatte, dichte Oberfläche sind die Türen sehr unempfindlich für Verschmutzungen und leicht zu reinigen.

### Randbedingungen für optisch hochwertige Beschichtungen

Kratzfest beschichtete Kunststoffteile sind in der Regel Teile mit hohen optischen Anforderungen. Das heißt, die beschichteten Oberflächen dürfen keine sichtbaren Störungen durch Pickel, Poren, Orangenhaut oder Laufspuren aufweisen. Um Missverständnisse zwischen Spritzgießer, Beschichter und Anwender zu vermeiden, ist eine frühzeitige Definition der noch zulässigen Oberflächenfehler nach jeder Verarbeitungsstufe sehr sinnvoll.

Voraussetzungen für eine optisch hochwertige Beschichtung sind:

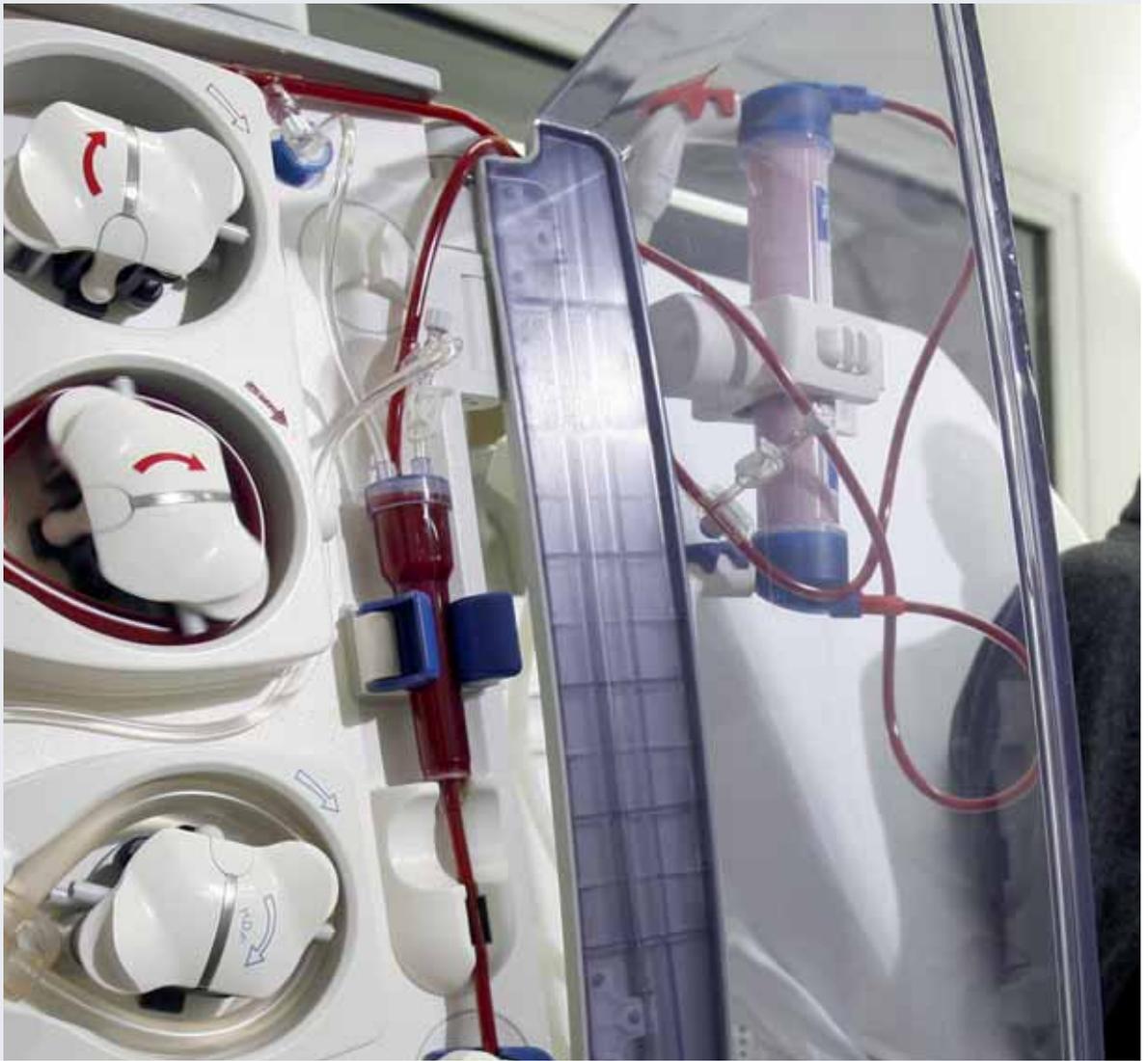
#### ■ Staubfreier Beschichtungsraum:

Reinraum der Klasse 1.000 bis 100 oder gekapselte Beschichtungsanlagen mit entsprechender Reinluftversorgung. Die Reinraumbedingungen müssen über den gesamten Prozess von der Rohteilzuführung bis nach der Schichtaushärtung vorhanden sein.

#### ■ Klimakonstanz:

Lufttemperatur- und Feuchte beeinflussen Filmbildung und Schichttrocknung. Abweichungen bei Temperatur und Luftfeuchte können zu Beschichtungsfehlern wie Trübung, Verlaufsstörungen und Randwulstbildung führen.

Abb. 5: Kratzfest beschichtetes Türblatt aus ABS für medizinisches Gerät (Quelle: Fresenius Med Care)



■ **Partikelfreier Lack:**

Der eingesetzte Kratzfestlack ist unmittelbar vor dem Applizieren beim Flut- und Tauchbeschichten permanent zu filtrieren, Filterfeinheit 0,5 bis 1 µm.

■ **Lackviskosität und Feststoffgehalt:**

Viskosität, Feststoffgehalt und Temperatur des Lackes haben Einfluss auf Schichtausbildung (Verlauf) und Schichtdicke. Besonders bei Flut- und Tauchbeschichtung mit Lackumwälzung ist eine permanente Lacküberwachung mit Lösemittelnachdosierung erforderlich.

■ **Saubere Bauteile:**

Dem Beschichtungsprozess dürfen nur saubere, partikelfreie Rohteile zum Beschichten zugeführt werden. Das Einschleusen in die Beschichtung erfolgt am besten über eine Feinreinigungsstation

mit ionisierter Druckluft. Der Abluftstrom ist abzusaugen, um abgeblasene Partikel aus dem Prozessraum zu entfernen; er kann nach Filterung (Hepa-Filter EU 13) dem Beschichtungsraum wieder zugeführt werden.

**Dipl.-Ing. Bernhard Möller**  
**T\_O\_P Oberflächen GmbH**  
[www.top-oberflaechen.de](http://www.top-oberflaechen.de)

### 3.3 Nanoskalige Partikel für Fassadenfarben und industrielle Beschichtungen



Dr. Thomas Brenner



Dr. Helmut Möbus

Mit rund einer Million Mitarbeitern und 230 Milliarden Euro Jahresumsatz zählt die Bauindustrie zu den wichtigsten Branchen in Deutschland [1]. Nanotechnologische Erkenntnisse werden auch in Bauprodukten zunehmend umgesetzt. Seit über zehn Jahren beschäftigen sich Forscher und Entwickler der Caparol-Gruppe mit der Nutzung nanotechnologischer Erkenntnisse für Bautenfarben und industrielle Beschichtungen und konnten wichtige Innovationen zur Marktreife bringen.

#### **Nanopartikelverstärkte Industrielacke für Kunststoffe und andere Oberflächen**

Ein Ziel der Entwicklungen ist der verbesserte Schutz von Kunststoff- und anderen Oberflächen mittels zukunftssträchtiger zeit- und energieeffizienter UV-Lackbeschichtungen, die mechanischer Beanspruchung wenig Widerstand entgegensetzen. Die Arbeiten mit Nanopartikeln verstärkten Lacken und Beschichtungen, die unter energiereicher Strahlung härten, wurden vom BMBF im Rahmen der Materialforschung in zwei Verbundprojekten gefördert (FKZ 03N8015A und 03X2509A). Es wurden lösungsmittelfreie Beschichtungen entwickelt, die dank eines hohen Nanopartikelgehaltes von 20% und mehr kratz- und abriebfeste Oberflächen ergeben.

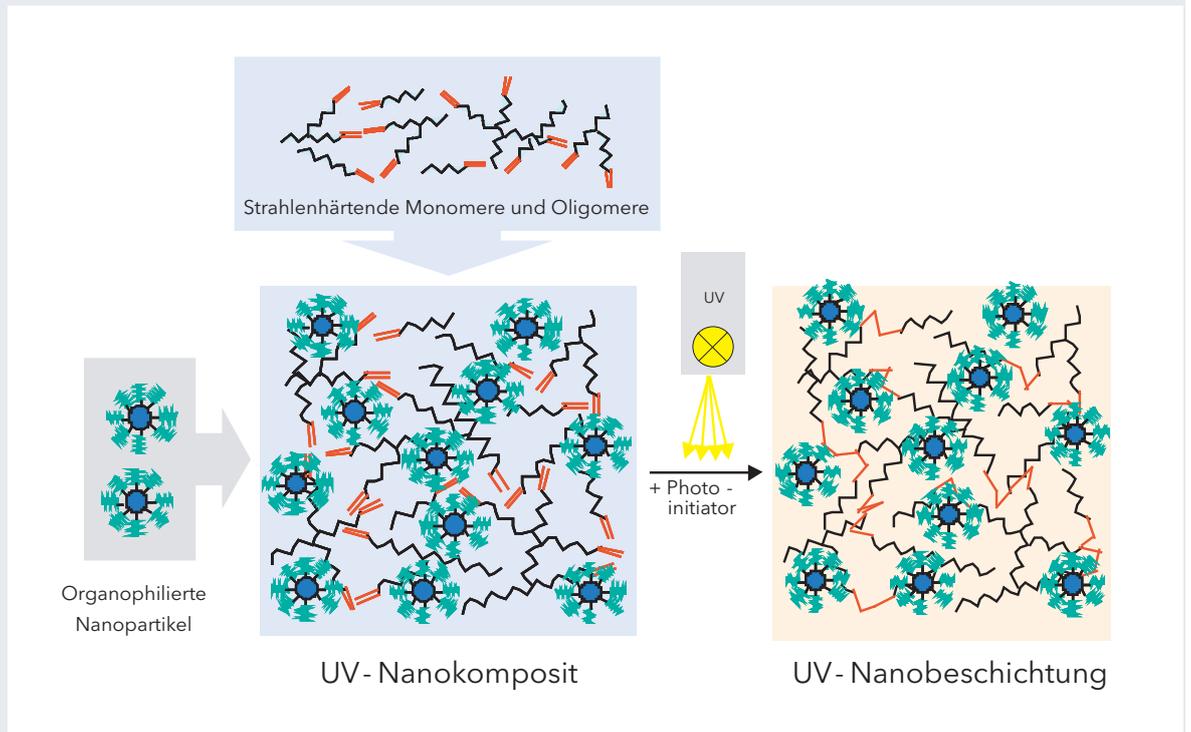
Darüber hinaus entstanden UV-härtende Lacke auf der Grundlage wässriger Nanopartikel-Dispersionen ähnlich der auf Seite 65 beschriebenen Nano-

Quarz-Gitter-Technologie mit dem Unterschied, dass die Dispersion ein strahlenhärtpolymere darstellt und als Nanopartikel-Quelle nicht Silica- oder Alumina-Sole dienen, sondern Nanopartikel aus pulverförmigen Rohstoffen.

Die Kompatibilisierung der Nanopartikel in einer organischen Matrix erfolgt mittels der adsorptiven Partikelorganophilierung (Abb. 1) - angelehnt an die traditionellen Methoden der Pigmentbenetzung und kombiniert mit chemischen Methoden wie der Reaktion von flüssigen Precursoren mit den Oberflächen der Kunststoffe. Darüber hinaus kommen die bekannten Technologien der Herstellung von pigmentierten Lacken zum Einsatz.

Schon Beschichtungen aus herkömmlichen UV-härtenden Lacken auf Kunststoffen zeigen eine verbesserte mechanische Beständigkeit, wie am Beispiel beschichteter Polycarbonatplatten bei der Verkratzung mittels feiner Stahlwolle sichtbar wird, die im Crockmeter (Abb. 2) anstelle eines Scheuervlieses eingesetzt wurde. Der ungeschützte Kunststoff ist nach 20 Doppelhüben bereits deutlich verkratzt (Benotung 1, Abb. 3), während eine UV-gehärtete Lackschicht nur erste Kratzer aufweist (Note 5 = wenig geschädigt). Eine Nanopartikelverstärkte UV-gehärtete Lackschicht zeigt nach dieser Belastung keinerlei Schäden (Bestnote 6). Noch deutlicher wird der Unterschied bei längerer Beanspruchung von 100 Prüfzyklen. Die nanopartikelverstärkte UV-gehärtete Lackschicht zeigt

Abb.1: Schema der Herstellung strahlenhärtender Nanokomposite und Beschichtungen (Quelle: Caparol Farben Lacke Bautenschutz).



die geringsten Schäden (Abb. 3, rechts). Die nicht verstärkte Lackschicht ist hier bereits um zwei Noten zurückgefallen. Sie ist jedoch noch immer eine Note besser als eine marktübliche kratzfest beschichtete Polycarbonatplatte, die als Vergleich mitgeprüft wurde.

Die universelle Einsetzbarkeit kratzfester UV-gehärteter nanopartikelverstärkter Lackschichten wird auch für den Schutz von lackierten Oberflächen von Metallen und Hölzern genutzt. Die meisten Lacke stellen im ausgehärteten Zustand ihrerseits Polymeroberflächen - allerdings von sehr unterschiedlicher Zusammensetzung - dar. Was auf Kunststoffen wie PC, SAN und PMMA anwendbar ist, wurde auch für die Herstellung kratzfester Beschichtungen auf edlen Hölzern angewendet. Auf diese Weise wurde es möglich, kratzfeste Hochglanzlacke auf dreidimensionalen Teilen wie Musikinstrumenten herzustellen (Abb. 4).

Nanopartikelverstärkte UV-härtende Lacke für Kunststoffe und Hölzer sind Stand der Technik geworden. Dank neuester Entwicklungen stehen sie heute für unterschiedliche Anwendungen auf zwei- und dreidimensionalen Flächen zur Verfügung.

### Farben für den Schutz von Fassaden

Eine besondere Gefahr für Putz und Mauerwerk geht von Tau, Regen und Schmelzwasser aus. Deshalb ist die wichtigste Anforderung an einen Beschichtungstoff, Feuchtigkeit vom Mauerwerk fernzuhalten, aber gleichzeitig eine hohe Diffusionsfähigkeit für Luft- und Wasserdampf (Atmungsaktivität) zu erzielen.



Abb. 2: Kratzbeständigkeit von Kunststoffen - Crockmeterprüfung mit Stahlwolle 000 (Foto: Caparol Farben Lacke Bautenschutz).

Nach der Art des Bindemittels unterscheidet man Dispersions-, Silikat- und Silikonharzfarben. Dispersionsfarben bewähren sich seit über 50 Jahren. Mit den heute üblichen Bindemitteln auf Basis von Polyacrylaten oder Styrolacrylatcopolymeren lassen sich wasserverdünnbare Fassadenfarben mit sehr guter Wetterbeständigkeit in nahezu universeller Farbenvielfalt formulieren. Die Bindemittel sind allerdings thermoplastisch, so dass die Oberflächen bei Einwirken von Wärme und Feuchte weich werden. Verschmutzungen aus der Luft lagern sich dauerhaft an und führen zu einer Vergrauung. Wetterbeständige Dispersionsfarben benötigen eine Mindestmenge Bindemittel, wodurch die Wasserdampfdurchlässigkeit in der Regel im mittleren Bereich angesiedelt ist.

Silikatfarben enthalten als Hauptbindemittel das nicht thermoplastische Wasserglas, weshalb sie eine sehr geringe Verschmutzungsneigung haben. Ihre hohe Wasseraufnahme kann durch geeignete Zusätze verringert werden, ohne dass ihre gute Wasserdampfdurchlässigkeit leidet. Aufgrund ihres starren Bindemittelgerüsts neigen Silikatfarben zur Kreidung und sie besitzen eine eingeschränkte mineralische Farbigekeit.

Silikonharzfarben basieren auf einer Kombination aus Silikonharz- und Polymerdispersion. Sie besitzen feinste Hohlräume und dadurch eine hohe Wasser-

dampfdurchlässigkeit, vergleichbar mit der der Silikatfarben. Die kapillare Wasseraufnahme wird mit Silikonharzen und/oder Silikonölen reduziert, die jedoch eine Anschmutzneigung bedingen können.

### Verschmutzungsarme Fassadenfarben durch Nano-Quarz-Gitter-Technologie

Die Nano-Quarz-Gitter-Technologie vereint die positiven Eigenschaften der Silikatfarben mit denen der Dispersions- und Silikonharzfarben. Das Resultat sind Fassadenfarben mit hoher Wasserdampfdurchlässigkeit und geringer Anschmutzneigung bei gleichzeitig hoher Kreidungsstabilität sowie universellen Verarbeitungseigenschaften. Die Ursache der Anschmutzneigung bei Dispersionsfarben, die Thermoplastizität des Bindemittels, kann durch die Nano-Quarz-Gitter-Technologie wirkungsvoll reduziert werden, indem die Fassadenfarbe „mineralischer“ und damit härter und weniger thermoplastisch gemacht wird. Gleichzeitig bleiben Flexibilität, geringe Kreidung und die universellen Verarbeitungseigenschaften einer Dispersionsfarbe erhalten.

Im Fall einfacher Mischungen aus Dispersionspartikeln und Silikasol-Partikeln agglomerieren letztere in den Zwischenräumen der Polymerdispersion

#### Kratzfestigkeit am Beispiel PC

Crockmeter-Test mit feiner Stahlwolle (000)

\*Bewertung 6 (hohe Kratzfestigkeit) - (1 stark verkratzt)

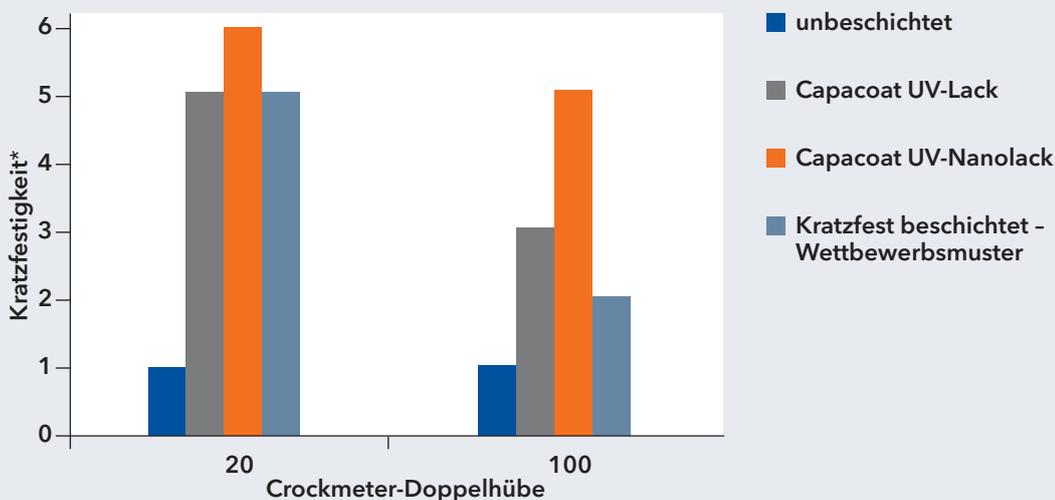


Abb. 3 : Kratzbeständigkeit von Kunststoffen (Quelle: Caparol Farben Lacke Bautenschutz).

Abb. 4: Kratzfestbe-  
schichtung für  
Hochglanz-lackierte  
Musikinstrumente  
(Foto: Caparol  
Farben Lacke Bau-  
tenschutz).



zu einer Art Wasserglas-Füllstoff, der die Thermo-  
plastizität des organischen Bindemittels nicht re-  
duzieren kann (Abb. 5).

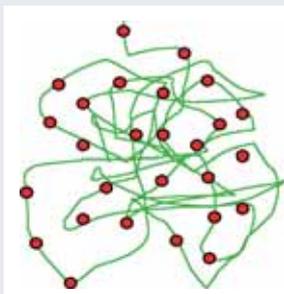
Bei der Nano-Quarz-Gitter-Technologie enthalten die  
organischen Bindemittel Silikasole - Wasserglas-  
partikel von 10 - 20 nm Durchmesser als anorganische  
Nanopartikel, die feinst verteilt in der organischen  
Phase des Bindemittels vorliegen. Hier stellt die Poly-  
mermatrix mit den darin eingeschlossenen anorga-  
nischen Wasserglaspartikeln eine untrennbare  
Einheit, ein sogenanntes NanoHybrid dar. Die  
Silikasil-Partikel bilden bei der Verfilmung dieses Na-  
noHybrid-Bindemittels ein dreidimensionales Was-  
serglasnetzwerk, das Nano-Quarz-Gitter, im organi-  
schen Dispersionsfilm aus. In Abb. 6 sind Raster-  
elektronen-Mikroskopieaufnahmen der Oberflächen  
von zwei Fassadenfarben dargestellt. Im Vergleich

zur konventionellen ist bei der Fassadenfarbe mit Na-  
noHybrid-Bindemittel das Netzwerk aus Silikasil-Na-  
nopartikeln deutlich zu erkennen.

Die Vorteile der Nano-Quarz-Gitter-Technologie  
konnten in vielen anwendungstechnischen Ver-  
suchen bestätigt werden. So zeigte z. B. eine zwei-  
jährige Freibewitterung einer senkrecht stehenden  
Wand in Istanbul eine deutlich verringerte An-  
schmutzneigung der Fassadenfarbe mit Nano-  
Quarz-Gitter-Technologie verglichen mit herkömm-  
lichen Fassadenfarben (Abb. 7).

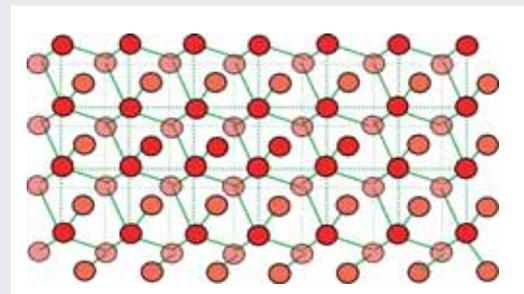
Weiterhin zeigen Produkte mit der Nano-Quarz-  
Gitter-Technologie kein Weißanlaufen des Bin-  
demittels (siehe Abbildung 8) und eine reduzierte  
Brandlast, was ein hohes Entwicklungspotential  
dieser Technologie ermöglicht.

Abb. 5: Filmbildungs-  
prozess (Foto: Caparol  
Farben Lacke Bauten-  
schutz).



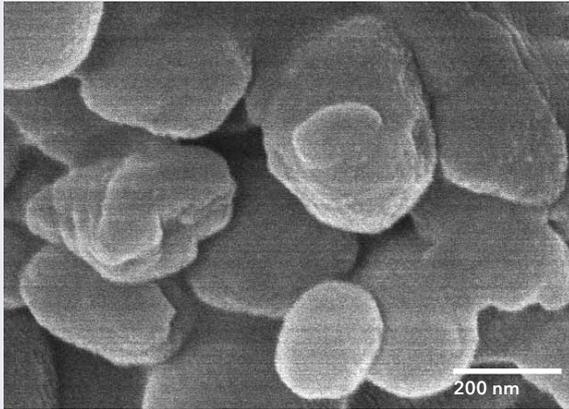
NanoHybrid-Dispersion  
Teilchengröße ca. 100 - 150 nm  
Quarzteilchen ca. 20 nm

Verfilmung

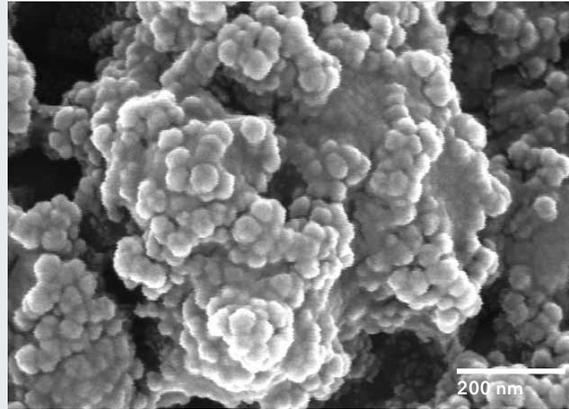


„Nano-Quarz-Gitter“  
Quarzteilchengröße ca. 20 nm

Abb. 6: Fassadenfarbe unter dem Rasterelektronenmikroskop (Fotos: Caparol Farben Lacke Bautenschutz).



a) konventionelle Fassadenfarbe



b) Fassadenfarbe mit Nano-Quarz-Gitter-Technologie - deutlich ist das Netzwerk aus Silikasil-Partikeln erkennbar

In dem sie die Vorteile der Silikatfarben - nicht thermoplastisch, geringe Verschmutzung, hohe Wasserdampfdurchlässigkeit - mit den Vorteilen der Dispersions- und Silikonharzfarbentechnologie - universeller Einsatz, Flexibilität, Kreidungsstabilität - vereint, ist die Nano-Quarz-Gitter-Technologie die konsequente Weiterentwicklung der Fassadenfarben in Richtung mineralischer und nicht thermoplastischer Oberflächen.

#### Literatur

- [1] Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung, Einsatz von Nanotechnologie in Architektur und Bauwesen, Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech, Band 7, August 2007, S. 9

**Dr. Thomas Brenner, Dr. Helmut Möbus,**  
**Deutsche Amphibolin-Werke**  
**von Robert Murjahn Stiftung & Co KG (DAW)**  
[www.caparol.de](http://www.caparol.de)

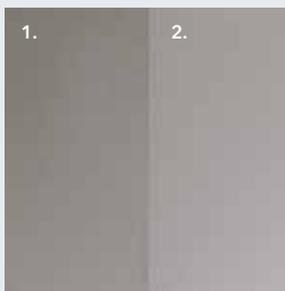


Abb. 7: Freibewitterungsplatten aus Istanbul (90° für 2 Jahre)

1. konventionelle Fassadenfarbe
  2. Fassadenfarbe mit Nano-Quarz- Gitter-Technologie
- (beide Fotos: Caparol Farben Lacke Bautenschutz)

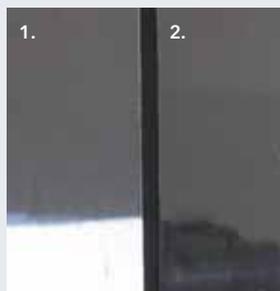


Abb. 8: Weißanlaufen von Dispersionsfilmen

1. Konventionelle Dispersion
2. NanoHybrid-Dispersion

## 3.4 Anwendung der Nanotechnologie in Lacken, Baufarben, Druckfarben und anderen Beschichtungsstoffen



Dr. W. Philipp Öchsner

In der Lackindustrie wird die Nanotechnologie schon seit Jahrzehnten eingesetzt. Dazu zählen z. B. feinteilige Polymerdispersionen und transparente Eisenoxide, die in Holzschutzlasuren verwendet werden (Abb. 1), Perlglanzpigmente und nanoskaliges Titandioxid, die in Effektlacken enthalten sind, Kieselsäuren, die zur Rheologiesteuerung und zur Mattierung dienen und transparentes Bariumsulfat, mit dem eine Flokkulation verhindert werden kann.

Inzwischen ist die Nanotechnologie auch bei Lacken Mittelpunkt des praktischen und wissenschaftlichen Interesses. Ein wichtiger Grund dafür ist, dass dank der modernen Nanoanalytik nanoskalige Teilchen und Strukturen erfasst und bestimmt werden und so nanoskalige Effekte gezielter eingesetzt werden können [1].

### Funktionen und Technologiebasis von Beschichtungen

Mit Lacken, Baufarben und Druckfarben lassen sich Industrieprodukte, Bauwerke und Papier schützen, verschönern und kennzeichnen. Nach dem Auftragen entstehen Beschichtungen wie Lackierungen, Farbanstriche und Drucke. Die Anwender von Beschichtungsstoffen interessieren sich speziell für deren Eigenschaften und Funktionen. Gewünschte Eigenschaften sind z. B. ein niedriger Lösemittelgehalt, guter Korrosionsschutz oder eine bestimmte Farbigekeit und andere optische Effekte. Inzwischen werden neue Anforderungen an Lackierungen gestellt, wie z. B. Kratzfestigkeit und eine Verringerung der Verschmutzbarkeit.

Um solche Eigenschaften zu erreichen und zu verbessern, setzt die Lackindustrie ganz unterschiedliche Stoffe und Technologien ein, z. B. bestimmte Pigmente und Zusatzstoffe, Wasserlacke, UV-Lacke, Pulverlacke und immer mehr auch Nanomaterialien.

### Überblick über nanostrukturierte Beschichtungen

Mit der Nanotechnologie lassen sich wichtige Beschichtungseigenschaften wie Härte, Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit, Transparenz, Aussehen, Barriereigenschaften, UV-Stabilität und Brandverhalten gezielt verändern und verbessern.



Abb. 1: Holzschutzlasur auf Basis von transparentem Eisenoxid (Quelle: Akzo).

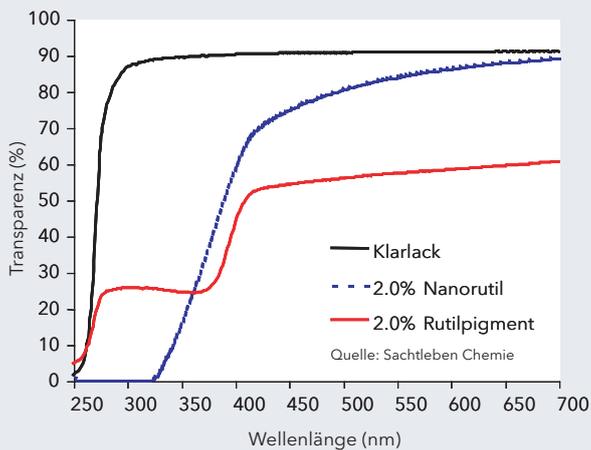


Abb. 2: Transparenz eines freien Films mit Nano-Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) (Quelle: Autor).

Im Einzelnen zählen dazu folgende Lösungsmöglichkeiten:

### 1. Beschichtungen, die als Funktionsfüllstoffe Nanoobjekte enthalten (Nanokomposite)

Nanoskalige Pigmente wie Titandioxid, Zinkoxid oder Eisenoxid schützen vor der solaren UV-Strahlung und streuen zugleich sichtbares Licht nur wenig (Abb. 2). Lackierungen oder auch Folien, in denen solche Nanoobjekte gut verteilt sind, können deshalb transparent sein [2].

Nanoobjekte sind Teilchen im Größenbereich von Nanometern, die bei gleicher Masse eine besonders große Gesamtoberfläche besitzen. Dadurch kann die

Wechselwirkung mit dem umgebenden Bindemittel drastisch zunehmen. Nanopartikel, wie z.B. aus Silizium- oder Aluminiumoxid, werden deshalb auch als verstärkende Füllstoffe insbesondere in Klarlacken eingesetzt. Damit solche Nanokomposite optimal funktionieren, müssen die meist anorganischen Nanoobjekte homogen eingearbeitet und mit der Bindemittelmatrix gut verankert werden.

### 2. Hybridbeschichtungen auf Basis der Sol-Gel-Technologie (Nanokomposite)

Diese Hybridbeschichtungen werden immer mehr in Nischenmärkten eingesetzt. Ausgangsstoffe sind Siliziumalkoxide und andere Metallalkoxide, sowie deren organische Modifizierungen. Im Verlaufe der Trocknung und Härtung (bei  $80\text{--}180^\circ\text{C}$ ) entstehen daraus anorganisch/organische Bindemittel, die zusätzlich nanoskalige, anorganische Füllstoffdomänen (etwa aus  $\text{SiO}_2$ ) enthalten können. Im Gegensatz zu den Lacken, die als Funktionsfüllstoffe Nanoobjekte enthalten, entfällt bei solchen Hybridbeschichtungen das aufwendige Dispergieren beim Herstellen und Stabilisieren nanoskaliger Primärteilchen.

Hybridbeschichtungen sind nur wenige  $\mu\text{m}$  dick, transparent und haften ausgezeichnet speziell auf oxidischen Oberflächen (Gläser, Metalle). Wichtige Einsatzgebiete sind Funktionsbeschichtungen wie z. B. Antihafbeschichtungen, kratzfeste Lackierungen und korrosionsschützende Schichten (siehe auch Punkt 5).

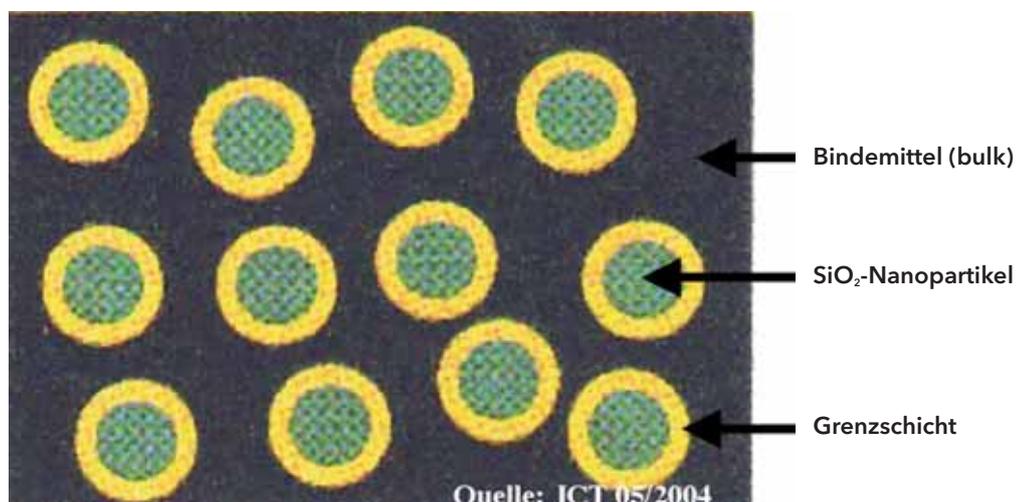
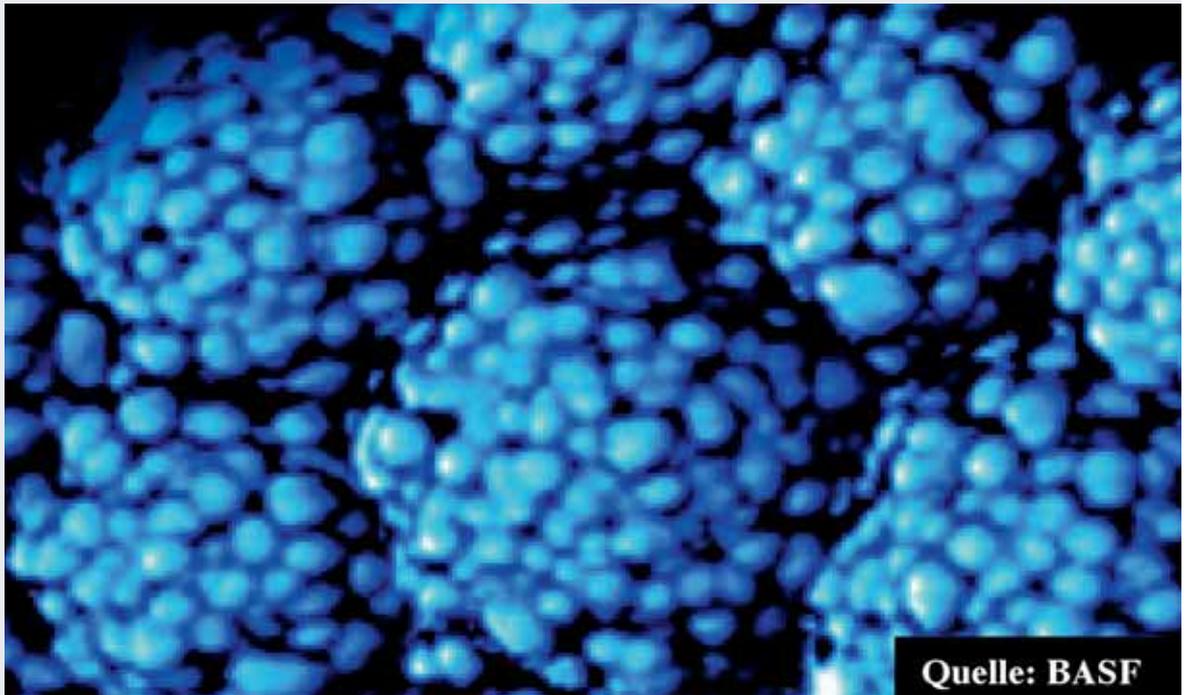


Abb. 3: Aufbau von kratzfesten Lackierungen

Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Nanokomposit-Polymerdispersion.



### 3. Beschichtungen aus mehrphasigen Bindemitteln (Nanokomposite)

Normalerweise sind Polymere umso weniger elastisch, je härter sie sind. Durch Einbau von elastomeren Nanoteilchen können sich aus spröden Polymeren zähnharte Komposite bilden. Bei Kunststoffen wird dieses Prinzip schon lange angewendet [3]. Bei Beschichtungen ist dieser Einbau dagegen noch wenig bekannt [4].

### 4. Beschichtungen aus nanostrukturierten Bindemitteln

In der Praxis werden solche Bindemittel auch zur Nanotechnologie gezählt. Solche Bindemittel besitzen eine nanoskalig strukturierte Netzwerkarchitektur [5], mit der sich neue und verbesserte Beschichtungseigenschaften erzielen lassen. Zu diesen Bindemitteln gehören z. B. Dendrimere.

### 5. Nanoschichten

Zu den Nanoschichten zählen z. B. transparente, hauchdünne Haft- und Antihafschichten, die auf Aluminium oder Edelstahl aufgetragen werden, sowie photokatalytisch aktive Schichten, die auf Bauglas, Keramik und Kunststoffe aufgebracht werden.

### 6. Nanostrukturierte Oberflächen

Hier geht es vor allem um die Funktionalisierung von Oberflächen. Viele der so erzeugten Effekte haben ihre Vorbilder in der Natur, wie z. B. der Lotuseffekt, der schmutzabweisend wirkt, oder Motenaugenstrukturen, welche die Lichtreflexion unterdrücken.

### Aktuelle nanotechnologische Lack-Innovationen

Markante Beispiele dafür sind:

- kratzfestere Klarlacke mit  $\text{SiO}_2$ -Teilchen für den Fahrzeugsektor und die Parkettlackierung
- Fassadenfarben mit Lotuseffekt
- Nanokomposit-Polymerdispersionen für schmutzabweisende Fassadenfarben
- Photokatalytisch aktive Nano-Titandioxid Beschichtungen für Fensterglas, Keramik und Kunststoffe
- Beschlagschutz für Spiegel und Glasscheiben
- antibakteriell wirksame Beschichtungen auf Basis von Nanosilber
- leicht zu reinigende Schichten auf Basis von Sol-Gel-Beschichtungen
- Antireflexbeschichtungen für Glas
- chromfreie Konversionschichten für Aluminiumteile

Drei dieser Beispiele werden im Folgenden näher betrachtet:

1. Klarlacke mit deutlich verbesserter Kratzfestigkeit für die Fahrzeug-, Möbel- und Parkettlackierung haben sich in der Praxis bereits bewährt. Bei Fahrzeuglacken kommt es sowohl auf die Art der Nanopartikel als auch auf die richtige Einstellung der Grenzschicht zwischen Nanopartikeln und dem umgebendem Bindemittel an (Abb. 3). Diese Grenzschicht verhindert die Agglomeration der Nanopartikel und fördert die zähhaften Eigenschaften der Lackierung [6].
2. Nanokomposit-Polymerdispersionen sind eine neue Bindemittelklasse für Fassadenfarben und Holzschutzlacke. Siliziumdioxid-Nanopartikel werden hier über einen besonderen Herstellungsprozess mit den Dispersionsteilchen gleichmäßig vermischt (Abb. 4).

Im Vergleich zu herkömmlichen Polymerdispersionen weisen solche Dispersionen in Fassadenfarben und Holzschutzlacken erhebliche

Vorteile auf: Weil sie härter und viel weniger thermoplastisch sind (Abb. 5), verschmutzen sie weniger, sind schwerer brennbar und sind sehr durchlässig für Wasserdampf [7].

3. Ultradünne photokatalytisch aktive Beschichtungen vom Typ NANO-X [8] verschmutzen nur wenig, weil sie bei Sonneneinstrahlung photokatalytisch aktive und zugleich superhydrophile Oberflächeneigenschaften zeigen. Diese nur 100 nm dicke und transparente Beschichtung ist im doppelten Sinn ein Nanomaterial: Sie enthält als Funktionsfüllstoff nanoskaliges Titandioxid (Anatas-Modifikation), das von einem weitgehend anorganischen Sol-Gel-Bindemittel gebunden bzw. zusammengehalten wird. Diese Beschichtungsstoffe können direkt auf Glas aufgetragen werden und - beim vorherigen Aufbringen einer Sperrschicht - auch auf Kunststoffe und Lackierungen. In Abb. 6 erkennt man die einzelnen Titandioxid-Nanopartikel, die zusammen eine sehr körnige Oberflächenstruktur bilden [8].

### Nanotechnologie bei BASF dynamisch-mechanische Analyse

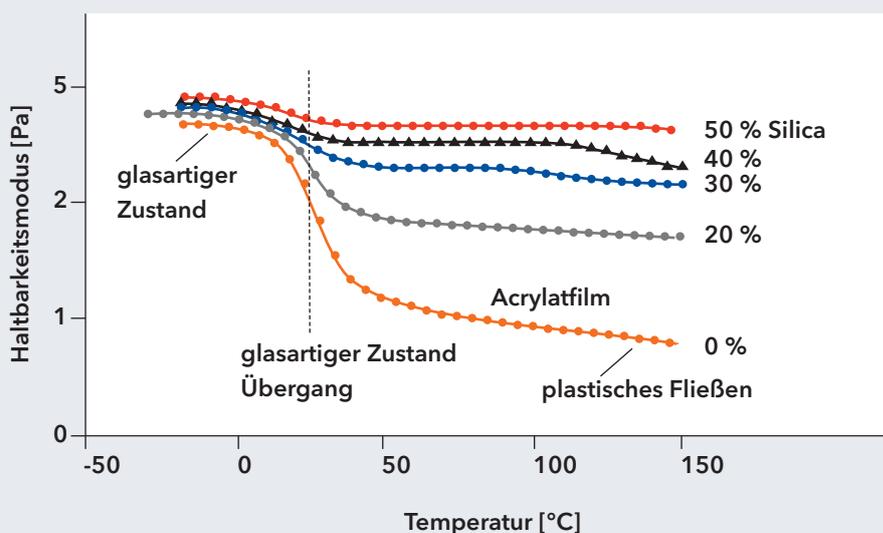


Abb. 5: Thermo-mechanische Eigenschaften von Nanokomposit-Polymerdispersionen (Quelle: Autor).

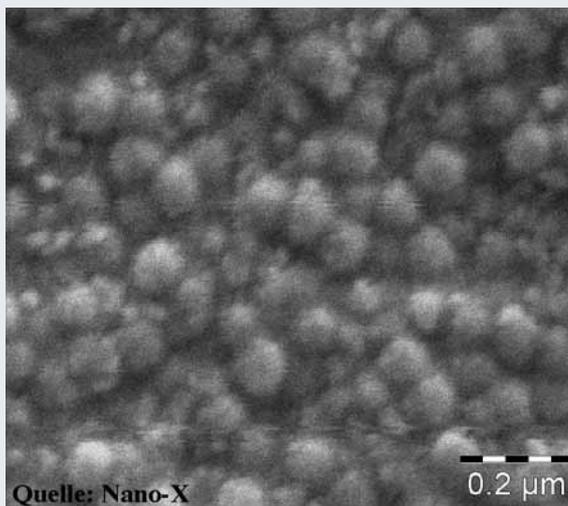


Abb. 6: REM-Aufnahme einer NANO-X-Beschichtung [8].

### Ausblick

Künftig werden die Funktionalisierung von Lackoberflächen und Substraten und die Nanostrukturierung von Lackbindemitteln eine große Rolle spielen. Auf dem Weg dahin ist allerdings noch viel Forschungsarbeit zu leisten.

Auch der Arbeitsschutz beim Umgang mit Nanoteilchen ist derzeit ein sehr aktuelles Thema, was auch Gegenstand öffentlich geförderter Forschungsvorhaben (zum Beispiel Nanocare, Nanosafe) ist. Der Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI) und die Bundesanstalt für Arbeitsschutz (BAUU) und Arbeitsmedizin haben gemeinsam einen Leitfaden für Tätigkeiten mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz veröffentlicht. Der Betriebsleitfaden aus Band 11 der Schriftenreihe Hessen-Nanotech widmet sich dem Thema der sicheren Verwendung von Nanomaterialien in der Lack- und Farbenbranche.

**Dr. W. Philipp Öchsner**  
**Forschungsinstitut für Pigmente u. Lacke e.V.**  
[www.fpl.uni-stuttgart.de](http://www.fpl.uni-stuttgart.de)

### Literatur

- [1] Neue Lacke und Farben; Ratgeber Farbe, Deutsches Lackinstitut, Frankfurt 2007
- [2] Winkler J.: Titandioxid, Vincentz Verlag, Hannover 2003
- [3] Elias H.G.: Makromoleküle, II; Hüthig und Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 1992
- [4] Mager M., Stingl T., Homann M., Jürgens E., Itter, U.: Modern Polyurethanes for the Long-lasting Elastification of Epoxy Resins; XXVII. FATIPEC Congress, Aix en-Provence 2004
- [5] Golek M.: Makelloser Glanz, JOT Nr. 4 (2008) 12
- [6] Berkei M.: Understanding the Mechanism of Scratch Resistance Using Nanosized Surface-modified Particles, European Coatings Congress, Nürnberg 2007
- [7] Leuninger J., Tiarks F., Wiese, H., Schuler, B.: Farbe & Lack, 110 Nr. 10 (2004) 30
- [8] Groß F.; Sepeur S.: Wasserfilm statt Wasserperlen; Farbe & Lack, 112 Nr. 12 (2006) 20

### 3.5 Elektrosponnen von polymeren Nanofasern



Dr. Seema  
Agarwal



Prof. Dr. Andreas  
Greiner



Prof. Dr. Joachim  
H. Wendorff

Polymere sind ausgesprochen vielseitig. Sie können je nach Zusammensetzung mit sehr verschiedenen maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen hergestellt werden. Die Vielfalt von Polymeren wird durch die unterschiedlichsten Verarbeitungsmöglichkeiten noch wesentlich gesteigert. Dies führt dazu, dass mit gleichen Polymeren sehr unterschiedliche Eigenschaftsprofile realisiert werden können, was nicht nur wissenschaftlich sehr interessant, sondern auch technisch von Bedeutung ist. Durch einige Verarbeitungsmethoden werden besondere Eigenschaftssprünge erreicht. Ein Beispiel stellt das Elektrosponnverfahren dar, mit dem Polymere zu Nanofasern verarbeitet werden können [1]. Im ei-

gentlichen Sinne handelt es sich beim Elektrosponnen nicht um ein Faserspinnverfahren, sondern vielmehr um ein Verfahren zur Beschichtung mit Mikro- und Nanofaservliesen. Durch Elektrosponnen können so nahezu beliebige feste und flüssige Substrate mit einer dünnen Schicht von Polymerfaservliesen versehen werden, die typischerweise Flächengewichte kleiner  $1 \text{ g/m}^2$  aufweisen (Abb. 1). Derartige elektrogesponnene Polymerfaservliese sind ausgesprochen filigran und können in der Regel nur auf Substraten verwendet werden.



Abb. 1: Elektrogesponnenes Polyvinylalkohol (PVA)-Fasergewebe als dünne Schicht auf Aluminiumfolie mit einem Flächengewicht kleiner  $1 \text{ g/m}^2$  (Foto Uni Marburg).



Abb. 2: Schematischer Aufbau des Elektrospinprozesses (Quelle: Uni Marburg).

### Elektrospinprozess

Das Elektrospinnen (Englisch: Electrospinning) kann im Labor zwar relativ leicht mittels zweier Elektroden und einem Hochspannungsgenerator durchgeführt werden, jedoch ist der Prozess selbst sehr komplex. Der schematische Aufbau einer Laborelektrospinanlage ist in Abb. 2 gezeigt.

Es wird eine hohe Spannung (bis zu 50 kV je nach Abstand der Elektroden und Gaszusammensetzung im Spinnraum) zwischen der Spinndüse und einer Gegenelektrode angelegt. Wenn durch die Spinndüse eine Polymerlösung oder Polymerschmelze gepumpt wird, werden Tropfen an der Spinndüse elektrostatisch aufgeladen und unter dem Einfluss des elektrischen Feldes verzerrt, bis sich schließlich ein dünner Strahl in Richtung der Gegenelektrode entwickelt [2]. Aus diesem Strahl entwickeln sich durch Verdunstung des Lösungsmittels bzw. Verfestigung der Schmelze kontinuierlich dünne Polymerfasern, die sich in der Regel auf der Gegenelektrode ablegen. Durch Biegeinstabilitäten wird eine hohe Streckung der Fasern und damit ein sehr geringer Faserdurchmesser von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern erreicht [3]. Die Geschwindigkeit, mit der der Materiestrahl zur Gegenelektrode fliegt, ist mit 15 m/s, etwa für Poly(ethylenoxid) in Wasser, relativ hoch [4]. Aus

der Schmelze werden mit technisch relevanten Polymeren in der Regel Faserdurchmesser von mehr als 1  $\mu\text{m}$  erzielt, während aus Lösung Fasern mit Durchmesser kleiner 10 nm erreicht werden können. Im Vergleich zu menschlichen Haaren sind elektrogespinnene Fasern, hier gezeigt an Polyvinylalkoholfasern, im Durchmesser um mehrere Größenordnungen kleiner (Abb. 3).

Die Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Oberflächenspannung der für das Elektrospinnen eingesetzten Polymerlösung bestimmen ganz wesentlich den Faserdurchmesser und die Fasermorphologie. Daneben sind aber auch stoffspezifische Charakteristika wie Glaspunkt, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, sekundäre Wechselwirkung der Polymere und apparative Charakteristika wie Form und Abstand der Elektroden, elektrische Leitfähigkeit der Substrate und der Spinnatmosphäre weitere wichtige Parameter.

Die Produktivität von einfachen Forschungsanlagen zum Elektrospinnen ist relativ gering. Es werden pro Spinndüse ca. 1 ml/Std. verarbeitet. Mit typischen Lösungskonzentrationen von ca. 10 Prozent Polymer werden damit relativ geringe Mengen an

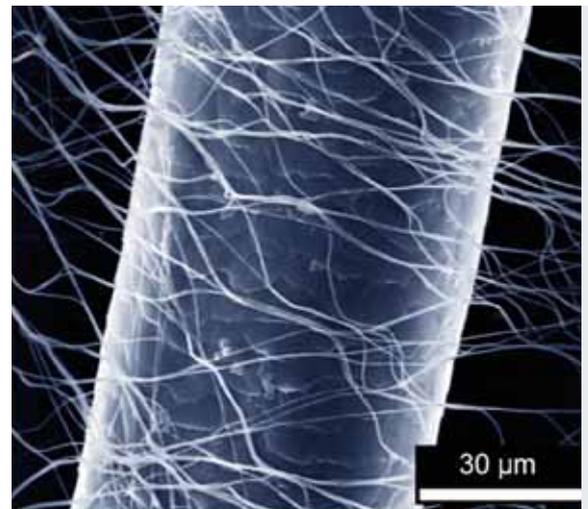


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) aus wässriger Lösung elektrogespinnener Polyvinylalkoholfasern im Vergleich zu einem menschlichen Haar (Foto: Uni Marburg)



a)



b)

Abb. 4: Technische Elektrosppinnanlage (a) und durch Elektrosppinnen beschichtete Stoffbahnen (b) (Fotos TransMIT GmbH, Marburg).

Faservliesen erzeugt. In technischen Anlagen, in denen meistens keine Spritzensysteme eingesetzt werden, werden dagegen deutlich höhere Produktivitäten erreicht, so dass technische Anwendungen möglich werden (Abb. 4a). Es kann mit Auftragsbreiten von einem Meter und mehr durchaus technische Meterware erfolgreich durch Elektrosppinnen mit Mikro- und Nanofaservliesen beschichtet werden (Abb. 4b).

### Auswahl der Polymersysteme

Die besondere Vielseitigkeit des Elektrosppinnverfahrens zur Herstellung von Mikro- und Nanofasern kommt durch die Fülle von Polymeren, die versppinnen werden können, durch die Eigenschaftsvariationen, durch die Variation der Faserdurchmesser und Fasermorphologien, durch die Fülle von Additiven, die während des Spinnprozesses zugesetzt werden können und durch die mannigfaltigen Möglichkeiten zur Nachbehandlung und zur Veredelung der Mikro- und Nanofaservliese zustande. Durch Elektrosppinnen können Faservliese aus nahezu allen löslichen bzw. schmelzbaren Polymeren hergestellt werden. Dazu zählen u. a. Biopolymere wie z. B. Chitosan [5], Gelatine [6], Kollagen [7], regenerierte Seide [8], bioerodierbare Polymere wie z. B. Polylaktid [9] und Poly( $\epsilon$ -caprolacton) [10], wasserlösliche Polymere wie z. B. Poly(ethylenoxid) [11] und Poly(vinylalkohol) [12] und lösungsmittelbasierende Polymere wie z. B. Polystyrol [13], Polyacrylnitril [14], Polyamid [15] und Poly(methylmethacrylat) [16]. Beispiele für erfolgreiche in elektrosppinnene Polymernanofa-

servliese eingebundene Additive sind Katalysatoren, Farbstoffe, Medikamente, leitfähigen Substanzen, Viren, Bakterien, Zellen etc., worüber die Morphologie und Funktionalität der Vliese nahezu unendlich erweitert werden kann (siehe dazu u. a. [1]).

### Anwendungen

Realisierte bzw. potentielle Anwendungen elektrosppinnener Nanofaservliese sind Anwendungen u. a. in Filtern, Textilien, Sensoren etc. Bei diesen Anwendungen spielen insbesondere die relativ großen Oberflächen, die Variationsbreite und die schonende Art der Verarbeitung elektrosppinnener Fasern gegenüber anderen Optionen eine entscheidende Rolle. So kann z. B. bei der Veredelung von Filterwerkstoffen bereits mit so geringen Mengen wie 0,5 g/m<sup>2</sup> elektrosppinnener Polymernanofasern eine Steigerung der Filtereffizienz um mehrere Größenordnungen erreicht werden, so wie dies bereits in einigen technischen Produkten eingesetzt wird. Die Veredelung von Textilien mit elektrosppinnenen Polymernanofasern ist ein weiterer Anwendungsbereich, der sicherlich in Kürze auch technisch realisiert werden wird. Hier stellen insbesondere Fragestellungen der Adhäsion auf den textilen Substraten und die Waschbeständigkeit besondere Herausforderung an Material und Prozess dar. Im Bereich landwirtschaftlicher Anwendungen sind z. B. erodierbare wirkstoffabgebende Polymernanofaservliese, z. B. im Bereich des biotechnischen Pflanzenschutzes, besonders bei geringsten Dosierungen, ausgesprochen vielversprechend.

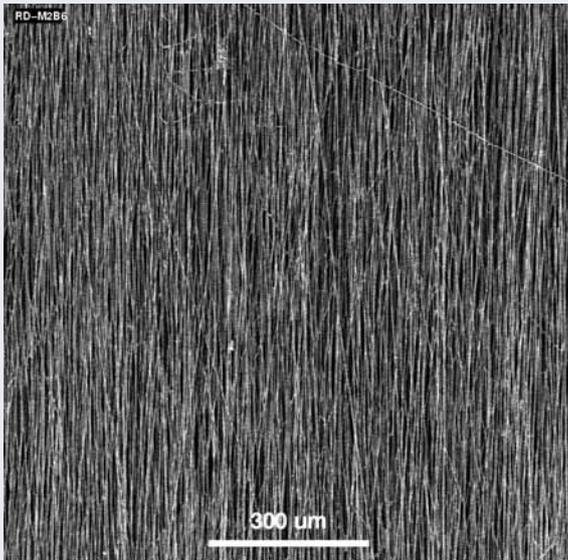


Abb. 5: REM von orientiert elektrogesponnenen Poly (L-Laktid)-Nanofasern, aus [1].

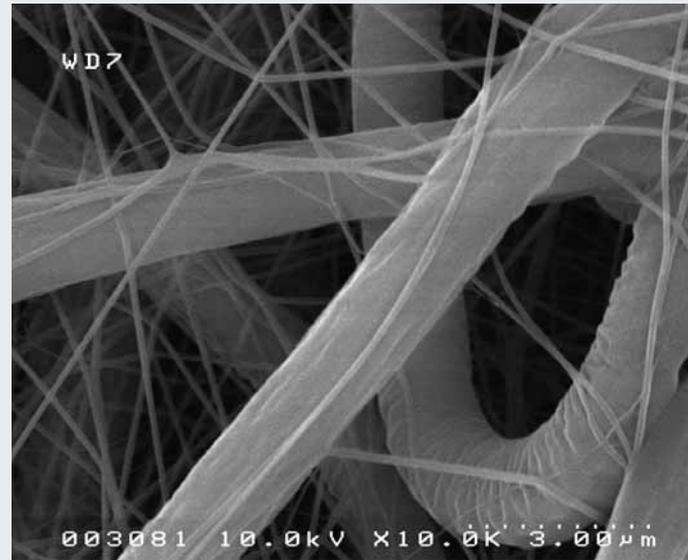


Abb. 6: REM von elektrogesponnenen Polyamid 6-Fasern mit bimodaler Faserverteilung, aus [18].

Ein sehr breiter Anwendungsbereich elektrogesponnener Faservliese eröffnet sich mit medizinischen Anwendungen, wie etwa im Bereich des Tissue Engineering, der Wundheilung, der Wirkstofffreisetzung und der Tumorthherapie. Es sei hier nur auf einige sehr ausführliche Übersichtsartikel verwiesen [19-21].

Für die meisten Anwendungen elektrogesponnener Nanofaservliese sind die Faserablage und die damit verbundene Porenbildung ausgesprochen wichtig. Vliese aus elektrogesponnenen Fasern sind unter Standardbedingungen unorientiert mit Porositäten von typischerweise 90 Prozent. Die Porendurchmesser sind in der Regel relativ breit verteilt mit 100 Nanometern bis ein Mikrometer [17]. Durch spezielle Elektrodengeometrien bzw. durch rasch rotierende Aufnehmer können elektrogesponnene Fasern mit hohen Orientierungsgraden abgelegt werden (Abb. 5) [1].

In der Regel wird beim Elektrosponnen eine relativ enge Faserverteilung angestrebt. Zur Kontrolle der Porosität kann es aber durchaus interessant sein, gezielt bi- oder polymodale Faserdurchmesser-Verteilungen zu erreichen. So konnten mit Mehrdüsenanordnung auch bimodale Faserdurchmesser-Verteilungen eingestellt werden (Abb. 6) [18].

## 2. Ausblick

Es bieten sich mannigfaltige Möglichkeiten, neue wissenschaftliche Fragestellungen zu untersuchen bzw. Systeme für neue Anwendungen zu entwickeln. Trotzdem sind die Probleme, die sich bei der technischen Umsetzung ergeben, nicht unerheblich. Fragen der Sicherheit, Homogenität und Produktivität und schließlich der Geschäftsmodelle stehen hier je nach Anwendung im Vordergrund. Ganz sicher wird sich das Elektrosponnen in den nächsten Jahren als eine technische Routinemethode zur Herstellung von Nanofaservliesen etablieren. Im Bereich der Forschung ist noch kein Ende interessanter Fragestellungen zu erwarten. Die Faszination der Arbeiten im Bereich Nanofasern ist dadurch gegeben, dass nur in wenigen Bereichen der Materialwissenschaften so viele Fachdisziplinen involviert und gleichzeitig Grundlagenforschung und technische Anwendungen so eng miteinander verknüpft sind.

**Dr. Seema Agarwal, Prof. Dr. Andreas Greiner,  
Prof. Dr. Joachim H. Wendorff**  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches  
Zentrum für Materialwissenschaften  
Philipps-Universität Marburg  
[www.uni-marburg.de/wzwm](http://www.uni-marburg.de/wzwm)

## Literatur

- [1] Greiner A., Wendorff J. H.: *Angew. Chem.* 2007, 46, 5670
- [2] Taylor G.: *Proc. R. Soc. A* 1969, 313, 453
- [3] Hohman M. M., Shin M., Rutledge G., Brenner, M. P.: *Phys. Fluids* 2001, 13, 2201, 2221
- [4] Buer A., Ugbolue S. C., Warner S. B.: *Textile Res. J.* 2001, 71, 323.
- [5] Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A., Yamamoto H.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2004, 25, 1600
- [6] Li M., Mondrinos M. J., Gandhi R. M., Ko F. K., Weiss A. S., Lelkes P. I.: *Biomaterials* 2005, 26, 5999
- [7] Matthews J. A., Wnek G. E., Simpson D. G., Bowlin G. L.: *Biomacromolecules* 2002, 3, 232
- [8] Ayutsede J., Gandhi M., Sukigara S., Micklus M., Chen H.-E., Ko F.: *Polymer* 2005, 46, 1625
- [9] Zeng J., Hou H., Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-Polymers* 2003, No. 9
- [10] Reneker D. H., Kataphinan W., Theron A., Zussman E., Yarin A. L.: *Polymer* 2002, 43, 6785
- [11] Doshi J., Srinivasan G., Reneker D.: *Polym. News* 1995, 20, 206
- [12] Jun Z., Hou H., Wendorff J. H., Greiner A.: *e-Polymers* 2005, No. 38
- [13] Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat W., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Koombhongse P., Rankupan R., Supaphol P.: *Europ. Polym. J.* 2005, 41, 409
- [14] Kang Y.-S., Kim H.-Y., Ryu Y.-J., D. Lee R., Park S.-J.: *Polymer (Korea)* 2002, 26, 360
- [15] Bergshoef M. M., Vansco G. J.: *Adv. Mat.* 1999, 11, 1362
- [16] Megelski S., Stephans J. S., Bruce C. D., Rabolt J. F.: *Macromolecules* 2002, 35, 8456.
- [17] Ryu Y., Kim H. Y., Lee K. H., Park H. C., D. Lee R.: *Europ. Polym. J.* 2003, 39, 1883
- [18] Holzmeister A., Rudisile M., Greiner A., Wendorff J. H.: *Europ. Polym. J.* 2007, 43, 4859.
- [19] Chew S. Y., Wen Y., Dzenis Y., Leong K. W.: *Curr. Pharm. Des.* 2006, 12, 4751
- [20] Sill T. J., von Recum H. A.: *Biomaterials* 2008, 29, 1989
- [21] Agarwal S., Greiner A., Wendorff J. H.: *Polymer* 2008, im Druck

## 4. Anwendungen



(Bildquelle s. S. 86)

## 4.1 Anwendungsfelder in Textilien



Prof. Dr. Franz Effenberger

Die Anwendung von Nanotechnologien bei Textilien kann, in Abhängigkeit von der „Nanodimensionalität“, in drei Kategorien eingeteilt werden.

1. Nanomaterialien in einer Dimension, wie sie bei Beschichtungen von Textilien mit Schichtdicken zwischen 2 nm und 100 nm vorliegen
2. Nanomaterialien in zwei Dimensionen, wie sie bei Nanofasern und Carbon Nano Tubes (CNT) gegeben sind
3. Nanoskalige Materialien in drei Dimensionen sind z. B. Nanopartikel, die in Fasern oder Beschichtungen inkorporiert werden können

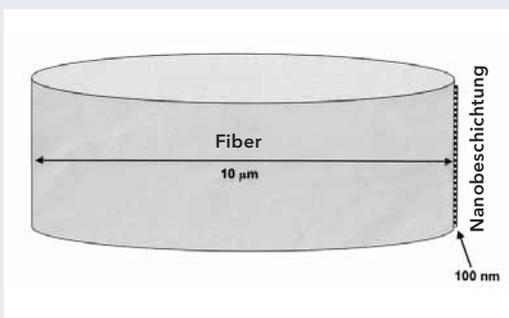


Abb. 1: Verdeutlichung der Nanobeschichtung auf einer sehr dünnen Faser (Quelle: Autor).

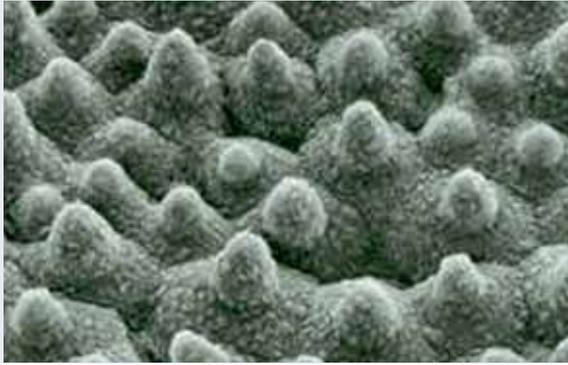
### 1 Nanobeschichtung von Fasern und Textilien

Bei vielen Ausrüstungsprozessen von Textilien wurden schon in der Vergangenheit Nanotechnologien erfolgreich angewendet, ohne dass dies so bezeichnet wurde. In neuerer Zeit sind jedoch darüber hinaus zusätzlich Technologien entwickelt worden, die neue Möglichkeiten in der Nanobeschichtung von Textilien ermöglichen. Dazu gehören „Physical Vapour Deposition (PVD)“, galvanisch-elektrochemische Verfahren, der Sol-Gel-Prozess und die Plasmabehandlung, um nur die wichtigsten zu nennen. Die angeführten Oberflächenbehandlungen von Textilien im nanoskaligen Bereich werden die bisher erfolgreich praktizierten Ausrüstungen von Textilien nicht ersetzen, aber sie erschließen neue Anwendungsbereiche für Textilien (Schutz- und Sicherheitskleidung, Sport- und Freizeit, Technische Textilien mit vielseitigen Anwendungen).

### 2 Nanofasern und Carbon Nano Tubes (CNT)

Nanofasern mit Faserdurchmessern zwischen 40 und 2.000 nm haben eine extrem große Oberfläche (80 m<sup>2</sup>/g) und erschließen damit viele neue Anwendungsmöglichkeiten. Nanofasern mit diesen kleinen Faserdurchmessern werden praktisch ausschließlich mittels Elektrosplennen produziert, wobei die Fasern als nanoporiges Vlies anfallen und direkt z. B. als „Nanofilter“ eingesetzt werden können. Neben der breiten Anwendung als nanoporige Filter finden Nanovliese auch Verwendung in der Wundbehandlung, als Speicher für Wirkstoffe oder als Gewebeersatz.

Abb. 2: REM-Aufnahme der Oberfläche eines Lotus-Blattes (Quelle: Autor).



Carbon Nano Tubes (CNT), die Durchmesser von 0,7-2 nm (SWNT) bzw. 10-300 nm (MWNT), bei einem Dicken- zu Längenverhältnis von 1:1.000 haben und deshalb als Spezialtypen von Nanofasern anzusehen sind, werden für viele Anwendungen, unter anderem auch in Textilien, mit Sicherheit große Bedeutung erlangen. Die „Faserstruktur“ von CNT kombiniert mit elektrischer Leitfähigkeit und enormer Reißfestigkeit prädestiniert CNT für spezielle Verwendungen in Fasern und auf textilen Produkten (antistatische Ausrüstung, leitfähige Fasern etc.)

### 3 Nanopartikel in Fasern und auf Textilien

Obwohl schon verschiedene Partikelarten (Ruß, Clay,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) als „Mikrofüller“ in Faserpolymeren eingesetzt worden sind, führt der Übergang von mikro- zu nanoskaligen Partikeln entweder zu wesentlich verbesserter Performance oder zu völlig neuen Einsatzmöglichkeiten. Bedingt durch die extrem zunehmende Oberfläche mit abnehmendem Partikelradius wird auch die Grenzflächenwechselwirkung zwischen Partikeloberfläche und Polymermatrix stark erhöht. Bei homogener Verteilung der Nanopartikel im Faserpolymer können nicht nur die textilmechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Modul) verbessert werden, sondern je nach Art der Partikel sind auch andere Funktionen (Leitfähigkeit, Antistatik, Strahlenschutz, antibakterielle Wirkung etc.) in die Fasern integrierbar.

Mit die meisten Anwendungen fanden bisher Titandioxid-Nanopartikel in Textilien als wirkungsvolle UV-Absorber, als Antistatika und als Photokatalysatoren zum oxidativen Abbau von Schmutz und Geruch auf bzw. in Textilien. Da nanoskalige Partikel nicht im

Sichtbaren absorbieren, d. h. da sie farblos sind, kann z. B. Ruß in Textilien durch  $\text{TiO}_2$  ersetzt werden. Ebenfalls große Anwendung finden Silber-Nanopartikel in Fasern oder als Textil-Finish zur antibakteriellen Ausrüstung speziell von Polyester bzw. Polyolefinen.

Ein in der Öffentlichkeit besonders bekanntes Anwendungsbeispiel der Nanotechnologie sind „selbstreinigende Oberflächen“ nach dem Prinzip des Lotusblattes, die nicht nur bei Autos und Gebäuden, sondern auch bei Textilien im Outdoor-Bereich (Sonnenschirme, Jalousien, Zelte etc.) schon heute eine große Rolle spielen.

Auf einer hydrophoben, nano- und mikrostrukturierten Oberfläche ist die Kontaktfläche von Wassertropfen und Schmutzpartikel so minimiert, dass schon bei geringer Neigung die Wassertropfen abrollen und die Schmutzpartikel entfernen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Anwendung von Nanotechnologien bei Fasern und Textilien schon heute große praktische Bedeutung besitzt, dass aber deren Möglichkeiten noch lange nicht ausgereizt und erschöpft sind.

**Prof. Dr. Franz Effenberger**  
**Institut für Textilchemie und**  
**Chemiefasern, Stuttgart**  
[www.ditf-denkendorf.de](http://www.ditf-denkendorf.de)

- [1] F. Effenberger: „Application of Nanotechnologies in Textiles“: Textile Processing: State of the Art & Future Developments 3 (2006) 487-493
- [2] L. Quien: „Nanotechnology in textiles: Recent developments and Future prospects“, AATCC Review 14 (2004)
- [3] I. Holme: „Nanotechnologies for textiles, clothing, and footwear“, Textiles magazine 7 (2005)
- [4] M. Subramanian, Senthil Kumar, R. Goethamalani: „Nanotextiles“, Synthetic Fibres 10 (2004)

## 4.2 „Plexiglas“ PMMA mit Nano-Spezialausrüstung

Dr. Heiko Rochholz



Polymethylmethacrylat (PMMA) verfügt über gute Basiseigenschaften. Dazu zählen die hohe Witterungsbeständigkeit, Steifigkeit, Oberflächenhärte und Kratzfestigkeit, die gute Wärme- und Chemikalienbeständigkeit sowie die hervorragende Lichtdurchlässigkeit. PMMA ist absolut klar, ohne Eigenfarbe und hat eine hohe Brillanz. Darüber hinaus ist es leicht recycelbar. Durch Nano-Modifikationen können einige dieser ohnehin guten Eigenschaften zusätzlich verbessert werden. So lassen sich die mechanischen Eigenschaften von PMMA durch den Zusatz von Schlagzäh-Modifiern optimieren und dadurch die Schlagfestigkeit erhöhen. Auch die optischen Eigenschaften können gezielt verändert werden: durch den Zusatz von Diffuserteilchen. Nano-Modifikationen, wie beispielsweise infrarotreflektierende Pigmente, können PMMA-Platten ebenfalls mit neuen Eigenschaften ausstatten.

Eingesetzt wird PMMA in vielen Bereichen, in denen es auf Schlag- und Kratzfestigkeit ankommt: In der Autoindustrie für Karosserieanbauteile, bei Mobiltelefonen für die Abdeckungen der Displays oder für die Verglasung von Gewächshäusern. Um die Schlagzähigkeit gezielt erhöhen zu können, muss man zunächst verstehen, wie überhaupt ein mechanisches Versagen entsteht: Der Bruch des Materials geht in der Regel von Kratzern aus. Der Vergleich von sprödem mit duktilem (dehnbarem) Material (Abb. 1) zeigt, wie ein Bruch entsteht. Im Unterschied zu duktilem Material kommt es bei sprödem Material durch die schroffen Ecken und Kanten schneller zum Bruch. Denn an den schroffen Kanten entstehen bei mechanischer Belastung mikroskopisch kleine Risse, die sich dann ausbreiten. Das Material bricht. Das Verständnis dieses Vorgangs gibt den Ansatzpunkt, den physikalischen Problemen mit einer chemischen Veränderung des PMMA entgegenzuwirken.

### Nano-Schlagzäh-Modifizier: Gummibällchen in der Matrix

Die Lösung ist nur nanometergroß und heißt Schlagzäh-Modifizier. Sie werden in die PMMA-Platte, die sogenannte Matrix, hineingeknetet – compounding – und sorgen dafür, dass beim Kratzen weniger scharfe Kanten entstehen. Die Nano-Schlagzäh-Modifizier bestehen aus vernetzten PMMA-Kernen, die mit einem Mantel eines Elastomers und einer Hülle von gefropfem PMMA umgeben sind (Abb. 2). Kern und Hülle haben unterschiedliche

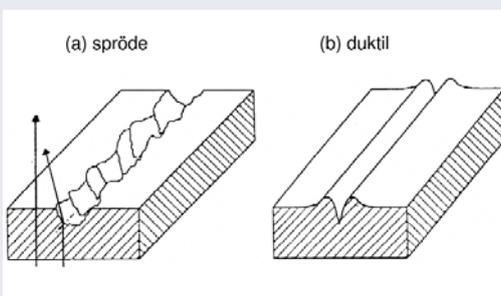


Abb. 1: Sprödes (a) und duktilen (dehnbaren) (b) Material im Vergleich: Die Abbildung zeigt, was physikalisch passiert, wenn Kratzer entstehen (Quelle: Evonik Röhm GmbH).

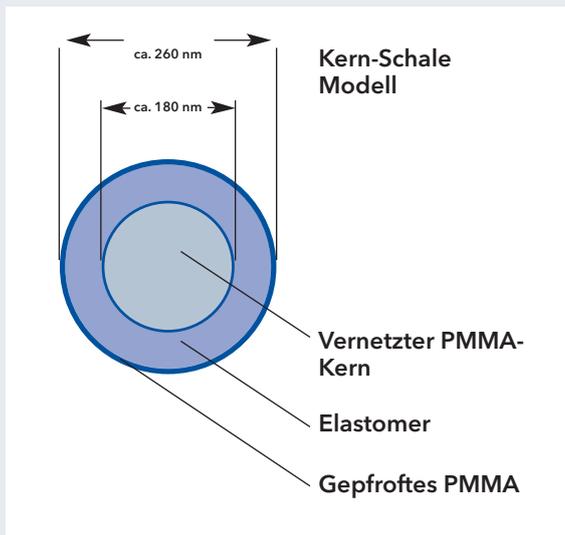


Abb. 2: Die Schlagzäh-Modifizierer bestehen aus vernetzten PMMA-Kernen, die mit einem Mantel aus einem Elastomer und einer Hülle von geproftem PMMA umgeben sind (Quelle: Evonik Röhm GmbH).

Eigenschaften: Der vernetzte PMMA-Kern ist sehr hart, der Mantel aus dem Elastomer dagegen sehr elastisch. Verantwortlich für die gute Verbindung mit der Matrix ist die äußere Hülle aus geproftem PMMA. Die Modifizierer wirken wie kleine Gummibällchen in der Matrix: Auftreffende Schläge werden abgefedert und die Bewegungsenergie in Wärmeenergie umgewandelt.

Derzeit sind die nanometergroßen Schlagzäh-Modifizierer die beste Möglichkeit, um die Schlagfestigkeit von PMMA-Platten zu erhöhen. Für optimale Ergebnisse müssen die einzelnen Material- und Teilcheneigenschaften genau aufeinander abgestimmt sein, damit zum Beispiel die Transparenz erhalten

bleibt. Außerdem dürfen die anderen positiven Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Nur in detailgenauer Kenntnis dieser komplexen Zusammenhänge und gleichzeitigem Blick auf den Einsatz in der Praxis können die richtigen Modifizierer entwickelt werden. Beispiele für PMMA-Platten mit Schlagzäh-Modifizierern sind hagelfeste Stegplatten für Gewächshausverglasung, Sicherheitsverglasungen von Maschinen und Frontscheiben für Gabelstapler, aber auch dünne Farbfilme für Verkehrsschilder, die mit Schlagzäh-Modifizierern ausgerüstet sind. Dadurch halten die Schilder den Witterungseinflüssen besser stand. Auch PLEXIGLAS® wird nanoveredelt (Abb. 3): Während sich die Schlagzähigkeit mit steigendem Nano-Elastomer-

Elastomeranteil	Optik	Mechanik
Gew.-%	Transmission %	Schlagzähigkeit kJ/m <sup>2</sup>
0	92	15
2,5	92	20
5	92	25
9	91	50
17	91	80

Abb. 3: Die Tabelle verdeutlicht das Ergebnis der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit des Anteils der Elastomerteilchen. Gleichzeitig sieht man den minimalen Einfluss der Elastomerteilchen auf die optischen Eigenschaften (Transmission).

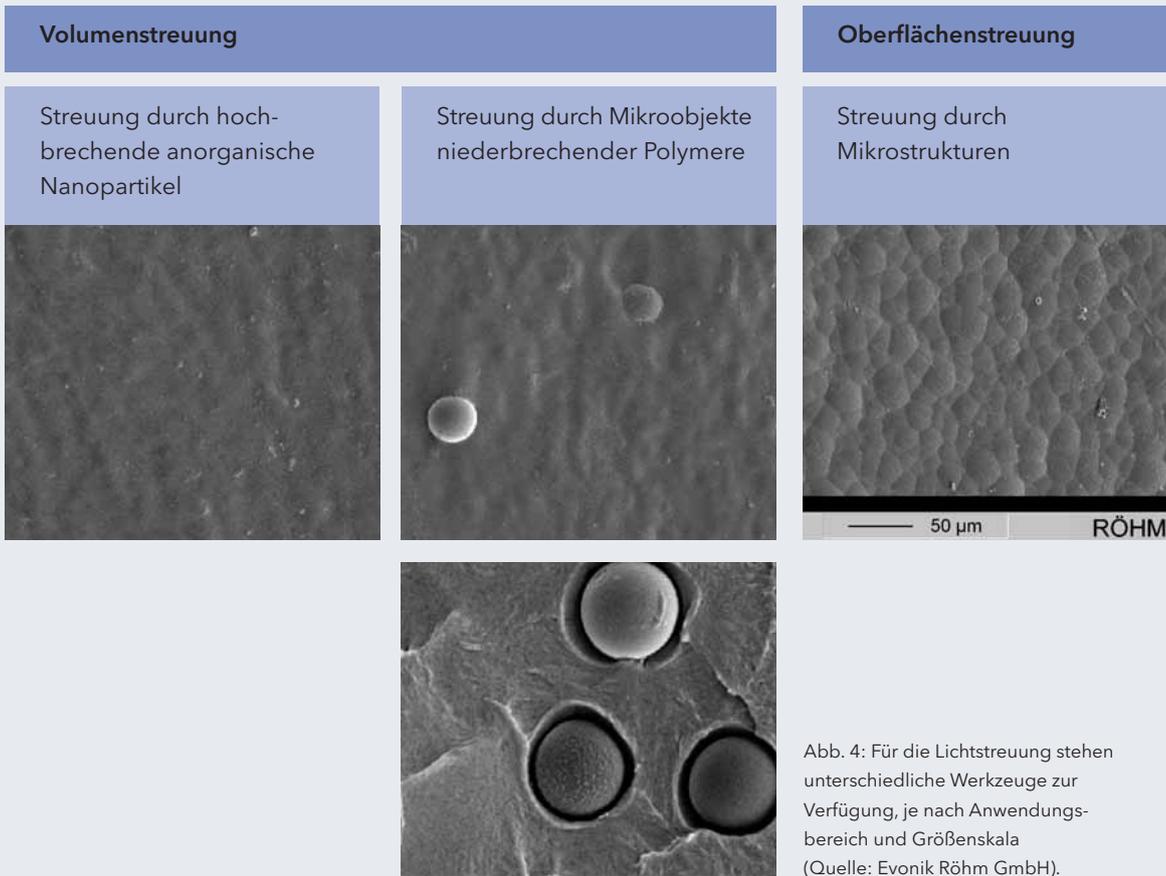


Abb. 4: Für die Lichtstreuung stehen unterschiedliche Werkzeuge zur Verfügung, je nach Anwendungsbereich und Größenskala (Quelle: Evonik Röhm GmbH).

Anteil deutlich erhöht, bleibt die Lichtdurchlässigkeit nahezu unverändert hoch. Die verbesserten mechanischen Eigenschaften gehen nicht zu Lasten der optischen, denn der Brechungsindex der Elastomer-Teilchen ist exakt an den Brechungsindex der Matrix angepasst.

### Optische Diffusoren: Lichtstreuung ist nicht gleich Lichtstreuung

Für viele Lichtobjekte werden PMMA-Platten mit einer hohen Lichtstreuung benötigt. Lichtstreuung entsteht dort, wo sich viele kleine Objekte in einem Medium befinden. Je nach Größe und Brechungsindex der Objekte treten unterschiedliche optische Effekte auf. Mit dem richtigen Know-how lassen sich auf diesem Weg spezielle Effekte in der Anwendung einstellen, denn für die Lichtstreuung stehen unterschiedliche Werkzeuge zur Verfügung - abhängig von Anwendungsbereich und Größenskala (Abb. 4).

Wird die Streuung durch Mikrostrukturen der Oberfläche erzeugt, spricht man von Oberflächenstreuung. Volumenstreuung wird dagegen von Nanoobjekten in der PMMA-Platte erzeugt. Dazu stehen zwei Arten von Objekten zur Verfügung: hochbrechende anorganische Nanopartikel und Mikroobjekte niederbrechender Polymere, die jeweils eine andere Art der Lichtstreuung bewirken. Soll das Licht in der PMMA-Platte so gestreut werden, dass eine Durchsicht möglich ist und Konturen erkennbar sind, werden Pigmente, hochbrechende anorganische Partikel im Nanometermaßstab, verwendet. Soll das Licht hingegen gebrochen werden, so dass keine Konturen erkennbar sind, dann verwendet man die Mikroobjekte niederbrechender Polymere, auch transparente Kugeln im Mikrometerbereich genannt (Abb. 5). Zum Beispiel wird für beleuchtete Displays aus PLEXIGLAS EndLighten® gezielt die Kenntnis der unterschiedlichen Mechanismen der Lichtstreuung ausgenutzt, um eine homogene Lichtauskopplung zu erzeugen.

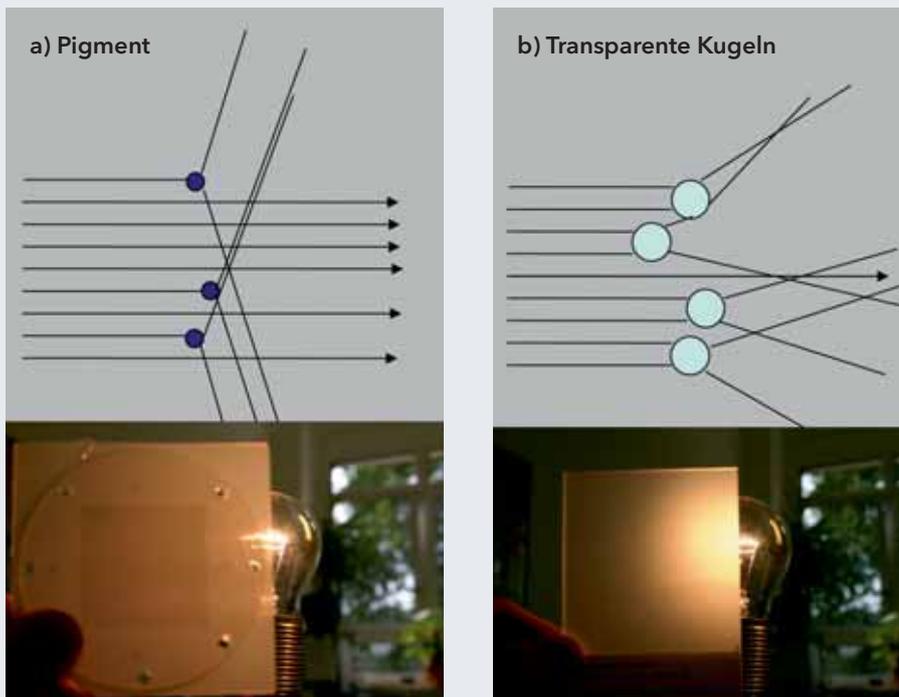


Abb 5: Für Lichtstreuung, die eine Durchsicht ermöglicht und Konturen sichtbar bleiben lässt, werden Pigmente im Nanobereich (a) verwendet. Soll das Licht hingegen gebrochen werden, so dass keine Konturen erkennbar sind, werden transparente Kugeln im Mikrometerbereich (b) verwendet (Quelle: Evonik Röhm GmbH).

### Infrarotreflektierende Pigmente: Tageslicht ja, Hitzestrahlung nein

Auch für den Hitzeschutz von Gebäuden kann eine Ausstattung von PMMA mit Nanopartikeln eine große Rolle spielen - in Lichtkuppeln und Stegplatten für die Dachverglasung. Die Nano-Schichten spezieller Pigmente wirken durch Interferenzen wie ein Spiegel. Dadurch wird die im Sonnenlicht enthaltene Wärmestrahlung, das Nahinfrarot, reflektiert. Da die Interferenzschicht sehr selektiv auf die Wellenlängenbereiche reagiert, dringt der sichtbare und gewünschte Teil des Sonnenlichts trotzdem durch.

Über einen effektiven Hitzeschutz hinaus sollen Lichtkuppeln aber auch genügend Tageslicht in die darunterliegenden Räume lassen. Die Anforderungen einer natürlichen Raumbeleuchtung mit denen des Hitzeschutzes in Einklang zu bringen gelingt nur mit Hilfe der Nanotechnologie, die damit einen wichtigen Beitrag zu mehr Energieeffizienz in der Gebäudeklimatisierung und damit zum Klimaschutz leistet. So gibt es extrudiertes PMMA, das mit Nano-Schichten von Infrarot-Strahlung reflektierenden Pigmenten aus-

gerüstet ist. Doppelschalige Lichtkuppel-elemente reflektieren dadurch über 68 Prozent der Nah-IR-Strahlung. Gegenüber diesem wirkungsvollen Heatstop-Effekt erreicht ein Lichtkuppel-element aus Standardacrylglas, das üblicherweise aus einer weißen und einer farblosen Kuppel besteht, nur einen Reflexionsgrad von 32 Prozent. Die verbesserte Hitzereflexion verringert den Bedarf an künstlicher Raumkühlung und damit den Stromverbrauch für Klimaanlage.

Schlagzäh-Modifizier, optische Diffuser-Teilchen und infrarotreflektierende Pigmente - die Beispiele zeigen, dass sich mit Nano-Spezialausrüstung nicht nur die guten Basiseigenschaften von PMMA verbessern lassen. Auch zusätzliche Funktionalitäten können hinzugefügt und so neue Anwendungsbereiche erschlossen werden.

**Dr. Heiko Rochholz**  
**Evonik Industries AG**  
[www.evonik.de](http://www.evonik.de), [www.plexiglas.de](http://www.plexiglas.de)

## 4.3 OLED - Leuchtende Nanowelt



Alexander Biebel

OLED steht für „Organic Light Emitting Diode“ und beschreibt das Phänomen, dass einige 100 Nanometer dünne Schichten aus halbleitenden organischen Materialien unter Anlegen eines elektrischen Feldes Licht emittieren können (Elektrolumineszenz). Die Farbe wird durch die chemische Struktur des Emitters bestimmt, gleichzeitig ist die Größe der leuchtenden Flächen über mehrere Größenordnungen variabel. Diese neuartigen Anzeigen überzeugen durch ihre überragende Farbbrillanz, die mit kurzen Schaltzeiten gekoppelt ist. Der Einsatz von OLEDs in Produkten mit hochauflösenden Displays ist bereits mehrfach realisiert worden.

Seit den Anfängen der OLED-Technologie in den 80er Jahren mit monochromen Passiv-Matrix (PM) OLEDs in MP3-Playern und Mobiltelefonen hat sich viel verändert. Heute geht es bei der Entwicklung um Höchstleistungen in puncto Effizienz und Lebensdauer. Seit Ende 2007 wächst daher das Aktiv-Matrix (AM)-Segment rasant zur dominierenden Technologie bei OLEDs heran. Erste AM-Displays sind im neuen Kodak Picture Frame zu finden.

Die ständige Weiterentwicklung der Werkstoffe leistet einen entscheidende Beiträge zur Steigerung der Leistungsdaten von OLEDs. Die Reproduzierbarkeit und die Herstellung größerer Mengen ultrareiner hocheffizienter Materialien gelingt international nur wenigen Anbietern und macht diese bei dieser innovativen Technologie zu einem wichtigen Partner für Display- und Leuchtmittelhersteller.

### OLEDs im Einsatz als Lichtquellen

Zunehmende Beachtung findet in jüngster Zeit die Möglichkeit, die ultraflachen selbstleuchtenden Bauteile für Beleuchtung zu verwenden. So wurde im April 2008 auf der Light+Building in Frankfurt eine Leuchte mit zehn rechteckigen OLED-Strahlern vorgestellt, die in Zusammenarbeit mit dem renommierten Lichtdesigner Ingo Maurer entstand. Auch andere Hersteller zeigen nun ihre OLED-Lighting-Prototypen, z. B. den ersten Prototypen von Lumiotec, einem Joint Venture aus mehreren japanischen Unternehmen, der es bereits auf  $5.500 \text{ cd/m}^2$  und eine Lebensdauer von 10.000 h bringen soll. Dies entspricht bei drei quadratischen Leuchtkacheln von ca. 12 cm Kantenlänge der Helligkeit einer 60 W-Glühlampe, allerdings mit einem Viertel des Stromverbrauchs und der zehnfachen Lebensdauer.



Abb. 1: Aktiv-Matrix OLED-Display eines MP3-Videoplayers (Foto: iRiver, Europe).

Abb. 23: OLED-Leuchte von „Early Future“ Ingo Maurer. Die Osram OLEDs haben eine Lebensdauer von 5.000 h und eine Effizienz von 46 lm/W. Die Effizienz einer gewöhnlichen 100 Watt- Glühbirne liegt bei rund 14 lm/W (Foto: Ingo Maurer).



Die OLED Technologie erlaubt es zum ersten Mal, eine hocheffiziente großflächige Leuchte herzustellen, die eine stufenlose Einstellung der Helligkeit erlaubt, die jede beliebige Farbnuance bietet und gleichzeitig weniger als 1 mm dick sein kann. Neben den reinen Leistungsdaten der OLEDs spielen aber gerade für Designer ganz andere Bauteileigenschaften eine entscheidende Rolle. Die diffuse und damit blendfreie Lichtabstrahlung der Leuchtflächen ermöglicht die Verwirklichung völlig neuartiger Beleuchtungskonzepte. Auch die nahezu voll-transparente OLED, wie Philips sie auf der diesjährigen Light+Building zeigte, hat ihre besondere Anziehungskraft auf Lampendesigner und Architekten. Sie verspricht schon heute, in Zukunft das selbst leuchtende Fenster realisieren zu können, das tagsüber durchsichtig ist und abends als Raumbeleuchtung dient.

### Konkurrierende Herstellungsprinzipien

Innerhalb der OLED-Hersteller konkurrieren zum Aufbau eines Schichtpaketes aus organischen Halbleitern zwei unterschiedliche Klassen von Materialien und damit auch zwei unterschiedliche Technologien für die Herstellung dieser Bauteile. Der OLED-Aufbau erfolgt prinzipiell schichtweise durch die Aufbringung nanometer-dünner Filme zwischen zwei Elektroden, die durch Anlegen einer Spannung zur Emission von Licht ange-regt werden. Die Helligkeit lässt sich leicht durch Rege-

lung der Spannung im Niedervoltbereich einstellen. Verwendet werden als Materialien in den dünnen Schichten je nach Bauteilhersteller sogenannte „Small Molecules“ (SM), die im Hochvakuum definiert aufgedampft werden. Alternativ kann man aber auch hochreine langkettige Moleküle (Polymere) oder lösliche SM verwenden, die den Einsatz von lösungs-basierten Technologien zur Aufbringung von dünnen Filmen erlauben. Einerseits können diese aus der Flüssigphase aufgetragenen Schichten durch unterschiedliche Verfahren wie Spincoating, Drucken oder Rolle-zu-Rolle-Druck vergleichsweise kostengünstig hergestellt werden. Andererseits liefern zur Zeit Bauteile mit aufgedampften Schichten die besseren Leistungsdaten hinsichtlich Effizienz und Lebensdauer. In beiden Herstellungsverfahren zeigt sich deutlich, dass eine gute OLED nur durch das Zusammenspiel von hervorragenden Materialien und sorgfältig optimierter Prozessierung hergestellt werden kann.

Derzeit dominieren in der Produktion ganz eindeutig die aufdampfbar Systemen. Nahezu alle im Markt befindlichen Produkte sind über dieses Verfahren hergestellt worden. Dennoch hoffen viele Firmen auf den Durchbruch in den löslichen Systemen, weil damit viele Schwierigkeiten, die eine Vakuumtechnologie insbesondere bei großen Flächen mit sich bringt, überwunden werden könnten. Der druckbare Fernseher in Torwandgröße oder die „leuchtende Tapete“ ließen sich nach Meinung vieler Experten so wesentlich besser realisieren. Doch bis dahin bleibt noch ein weiter Entwicklungsweg zu beschreiten. In den kommenden Jahren wird es zunächst viele mobile Anwendungen mit bestechenden SM-OLED Displays geben, die dabei ihren voll hinterleuchteten Flüssigkristall (LC)- Rivalen vor allem im Energieverbrauch überlegen sind.

Alexander Biebel  
Merck KGaA  
[www.merck.de](http://www.merck.de)

Abb. 3: NOKIA N85, 2,6 inch AM-OLED, QVGA (240 x 320 Pixel) mit bis zu 16 Millionen Farben im Display (Copyright© Nokia 2009).



## 4.4 Eine neue Klasse flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe



Dr. Günter Beyer

Brandrisiken sind das Ergebnis einer Kombination verschiedener Faktoren, beispielsweise der

- Entflammbarkeit des Stoffes,
- Leichtigkeit des Verlöschens,
- Brennbarkeit der entstehenden flüchtigen Verbindungen,
- Menge der erzeugten Hitze,
- Wärmefreisetzungsrate,
- Ausdehnung der Flammen - Flammenfortleitung,
- Sichtbehinderungen durch den Rauch und
- Toxizität des Rauches.

Die wichtigsten Brandrisiken sind dabei die entstehende Hitze, der Rauch und die toxischen Gase. Eine hohe Wärmefreisetzungsrate bedingt eine schnelle Flammenfortleitung und kontrolliert die Intensität des Feuers. Sie ist daher ein viel wichtigerer Parameter als z. B. die Entflammbarkeit eines Stoffes, die Toxizität des Rauches oder die Ausdehnung der Flammen, und sie ist auch die bestimmende Größe für die Zeit, die zur Verfügung steht, um Brandopfer zu retten. Die Rauchentwicklung ist der zweite ganz zentrale Risikofaktor bei Bränden. Menschen verlieren im dunklen Rauch ihre Orientierung und können den rettenden Ausgang nicht finden, Feuerwehrleute können in der rauchverdunkelten Umgebung die Opfer nur schlecht lokalisieren. Die akute Toxizität der Brandgase schließlich wird im Wesentlichen durch deren Kohlenmonoxidgehalt (CO) bestimmt: CO ist für über 90 % der bei Feuern sterbenden Menschen verantwortlich. Jedes Jahr verlieren in Europa ungefähr 5.000 Menschen durch Brände ihr Leben. Der direkte Verlust an Immo-

bilienwerten erreicht ca. 0,2 % des Bruttoinlandsproduktes, und die Gesamtschäden aufgrund von Bränden summieren sich auf ungefähr ein Prozent des Bruttoinlandsproduktes. Von daher wird deutlich, wie wichtig es ist, sehr gute flammhemmend ausgerüstete Werkstoffe zur Verfügung zu haben. Dies gilt in besonderem Maße für Kunststoffe, die aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften in immer mehr Anwendungsbereichen Einzug halten, von denen aber auch die meisten, sofern sie nicht entsprechend „ausgerüstet“ wurden, ein sehr ungünstiges Brandverhalten zeigen.

### **Klassische flammhemmende Kunststoffe zeigen Nachteile**

Brandverzögerndes Verhalten von Kunststoffen wird traditionell entweder durch Einsatz intrinsisch flammhemmender Polymere wie PVC oder Fluorpolymeren oder durch Einsatz von flammhemmenden Additiven wie Aluminiumtrihydrat (ATH), Magnesiumhydroxid, organischen bromierten Verbindungen oder von aufschäumenden Systemen erreicht. Hiermit kann das Brennen selbst von Polymeren wie Polyethylen oder Polypropylen wirkungsvoll unterbunden werden.

Alle diese klassischen Flammschutzstrategien haben aber auch beträchtliche Nachteile. So erfordert die Anwendung von ATH oder Magnesiumhydroxid einen sehr hohen Füllgrad der Polymermatrix: Füllgrade von mehr als 60 Gewichtsprozent (Gew.-%) können erforderlich sein, um ausreichenden Flammenschutz für z. B.

Ummantelungen von Kabeln und Drähten zu erreichen. Dies aber führt zu schlechteren mechanischen Eigenschaften, hohen Dichten und ungenügender Flexibilität der Endprodukte sowie Problemen beim Compoundieren und Extrudieren. Des Weiteren bestehen gerade in Europa zunehmende Bedenken gegenüber dem Einsatz bromhaltiger Flammschutzmittel. Die aufschäumenden Systeme schließlich sind teuer und in ihrem Einsatz vor allem im Bereich der Elektrik und Elektronik stark eingeschränkt. Nanokomposite, d. h. mehrphasige Materialien, in denen ein Füllstoff aus Partikeln im Nanometerbereich (oft ein modifiziertes Schichtsilikat) in einer Kunststoffmatrix fein dispergiert ist, bieten die Möglichkeit, die skizzierten Nachteile der traditionell flammgehemmten Systeme zu verringern oder ganz zu vermeiden.

### **Nanokomposite revolutionieren die Flammhemmung**

Verglichen mit den Basispolymeren können Nanokomposite dramatische Verbesserungen vieler Eigenschaften zeigen. Am Beispiel von typischerweise lediglich mit 2-10 Gew.-% modifizierten Schichtsilikaten gefüllten Kunststoffen kann man eine deutliche Verbesserung

- der mechanischen Eigenschaften wie Druck, Kompressions-, Biege- und Bruchverhalten,
- der Barriereigenschaften wie Permeabilität und Lösungsmittelbeständigkeit,
- der optischen Eigenschaften und
- der ionischen Leitfähigkeit

erreichen. Andere hochinteressante Eigenschaften von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen sind ihre erhöhte thermische Stabilität und ihre Fähigkeit, flammhemmende Effekte bei bereits sehr geringen Füllgraden zu zeigen. Für diese verbesserten Eigenschaften ist vorrangig die Bildung einer thermisch isolierenden und für flüchtige Zersetzungsprodukte nur wenig durchlässige Krustenschicht maßgeblich. Der nur sehr geringe Füllstoffanteil in Nanokompositen, der bereits diese drastischen Verbesserungen bewirkt, ist überaus attraktiv für die Industrie, da die Produkte billiger und einfacher verarbeitbar werden. Es wurde daher versucht, am Fallbeispiel von Kabelummantelungen ein konkreteres Bild von diesem Potential zu zeichnen. Dabei fand ein kommerzielles Schichtsilikat auf Basis von Montmorillonit Verwendung, das durch Dimethyl-

distearylammonium-Kationen modifiziert war, Ethylen-Vinylacetat-(EVA)-Copolymere mit unterschiedlichen Gewichtsprozenten an Vinylacetat sowie Aluminiumtrihydrat (ATH) als klassischer Flammschutz-Füllstoff.

### **Höhere thermische Stabilität durch Krustenbildung**

Die studierten EVA-Nanokomposite zeigten unter Helium-Atmosphäre eine etwas geringere thermische Stabilität im Vergleich zum unmodifiziertem EVA, aber einen erheblichen Anstieg in der thermischen Stabilität bei Luftzutritt: Ein bis um 40 °C zu höheren Temperaturen hin verschobenes Maximum des zweiten Abbaupeaks bei unveränderter Lage des ersten Zersetzungspeaks konnte beobachtet werden. Ursächlich für diese drastisch verbesserte thermische Stabilität ist die schon angesprochene Krustenbildung, die nur unter den oxidativen Bedingungen erfolgt. Die Kruste wirkt dabei als physikalische Barriere zwischen dem Polymer und der darüber liegenden Gaszone. Erstaunlich war dabei, dass das Optimum dieser Stabilisierung bereits bei Schichtsilikat-Gehalten von 2,5-5 Gew.-% erreicht wurde.

### **Analyse durch Cone-Kalorimetrie**

Neben dieser sehr modellhaften Beschreibung der thermischen Stabilität eines Stoffes ist es wichtig zu wissen, welche konkreten Gefahren in Bezug auf einen Brand verhindert werden müssen. Umfangreiche Forschung am US-amerikanischen National Institut for Standards and Technology (NIST) zeigten, dass es der maximale Wert der Wärmefreisetzungsrate ist, der als zentraler Parameter ein Brandgeschehen beschreibt und als treibende Kraft des Feuers angesehen werden kann. Deshalb ist heute das Cone-Kalorimeter der Standard für das Testen von flammhemmend ausgestalteten Polymeren. Sein Messprinzip setzt die Masse an Sauerstoff, die aus der Luft verbraucht wird, mit der Menge an entwickelter Hitze in Beziehung: In einem typischen Cone-Kalorimeter-Experiment wird das Polymer einem definierten Wärmefluss ausgesetzt und dabei Wärmefreisetzungsrate, Maximalrate der Wärmefreisetzungsrate, Zeit bis zur Entzündung, totale Wärmefreisetzungsrate, Rate des Gewichtsverlustes, mittlere Kohlenmonoxyd-Bildung usw. bestimmt.

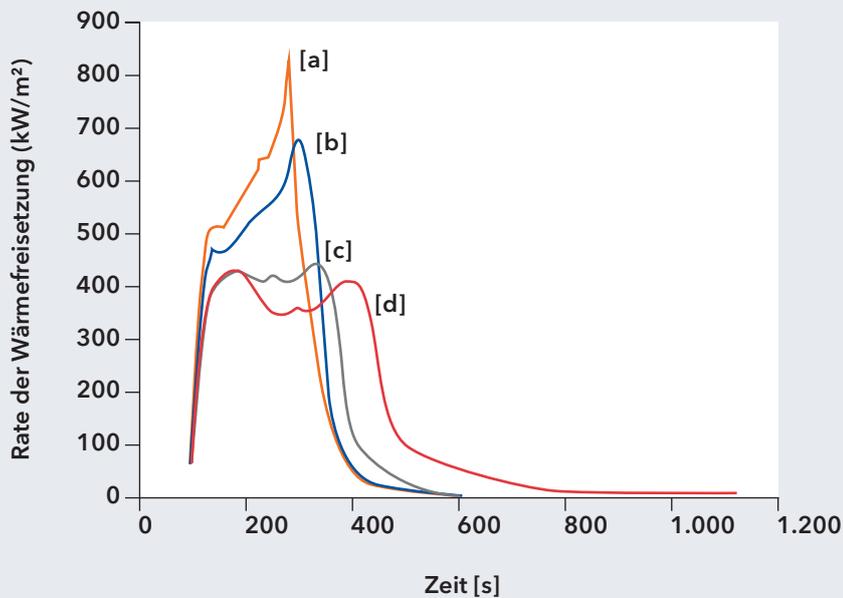


Abb. 1: Rate der Wärmefreisetzung gegen die Zeit, gemessen mit einem Cone-Kalorimeter (Wärmefluss 35 kW/m<sup>2</sup>), verschiedene EVA-basierende Materialien, Einzelheiten im Text (Quelle: Autor).

Für die hier betrachteten EVA-Nanokomposite wurden die flammhemmenden Eigenschaften im Cone-Kalorimeter bei einem Wärmefluss von 35 kW/m<sup>2</sup> gemessen (Abb. 1). Unter diesen Bedingungen, die ein kleineres Brandszenario simulieren, konnte die hilfreiche Wirkung des Nanofüllstoffs bereits für 3 gewichtsprozentige Füllung beobachtet werden (b). Eine Abnahme des Maximums der Wärmefreisetzungsrates um 47 % und deren Verschiebung hin zu längeren Zeiten wurden für ein Nanokomposit festgestellt, das 5 Gew.-% des Nanofüllers enthielt (c). Bei einer weiteren Steigerung des Füllstoffgehaltes auf 10 Gew.-% ergab sich dann allerdings keine weitere Verbesserung mehr (d). Da die Abnahme des Maximums der Wärmefreisetzungsrates eine Reduktion der entstehenden brennbaren flüchtigen Verbindungen anzeigt, zeigt deren Abfall klar den flammhemmenden Effekt des Nanofüllers.

### Nanokomposite im Feuer länger stabil

Die flammhemmenden Eigenschaften des Nanokomposites wurden auch dadurch gesteigert, dass die Maximalrate der Hitzeentwicklung über eine längere Zeit ausgedehnt wurde. Alle diese Effekte basieren wiederum ebenfalls auf der Bildung der Krustenschicht während der Zersetzung des Nanokomposites, die die Emission flüchtiger Produkte in die Bereiche der Flamme hinein reduziert. Die Schichtsilikate spielen bei der Bildung dieser Kruste eine aktive Rolle, da sie ei-

nerseits ihre Ausbildung befördern und sie andererseits gleichzeitig resistenter gegenüber Abtragungsprozessen machen: Während unmodifiziertes EVA im Cone-Kalorimeter schon bei einem Wärmefluss von 35 kW/m<sup>2</sup> ohne jeden Rückstand verbrennt, stabilisiert die Kruste die EVA-Nanokomposite über lange Zeiten. Diese Schlussfolgerung konnte auch mittels Festphasen-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Hinzu kommt, dass die EVA-Nanokomposites im Gegensatz zu unmodifiziertem EVA ohne die Bildung brennender Tropfen abbrennen (UL 94, vertikales Vorgehen).

### Vorteile beim Flammenschutz für Kabel

Schließlich stellte sich die Frage, ob unter Einsatz der Schichtsilikate auch Verbesserungen im Bereich des Flammenschutzes für Kabel zu erreichen sind, wie sie vom wichtigsten internationalen Kabelflammtest gefordert werden (IEC 60332-3-24). Heute muss einem Kunststoff wie EVA zum Bestehen dieses Tests ein Gewichtsanteil von 65% ATH zugegeben werden, damit er als äußere Kabelummantelung für bestimmte Bereiche eingesetzt werden darf. Solch hohe Füllgrade führen allerdings zu deutlichen Einbußen im Bereich anderer wichtiger Eigenschaften. Daher wurden zwei Compounds verglichen, von denen eines aus 65 Gew.-% ATH und 35 Gew.-% EVA bestand, das zweite aus 60 Gew.-% ATH, 5 Gew.-% des Nanofüllers und 35 Gew.-% EVA. Schon die thermogravimetrische Analyse (TGA) in Luft zeigte einen



Abb. 2: Coaxial-Kabel mit einer halogenfreien, Nanokomposite basierten äußeren Ummantelung (Foto: Autor).

durch die geringe Menge an Nanofüllstoff deutlich verzögerten thermischen Abbau. Auch erwies sich die im Cone-Kalorimeter entstandene Kruste beim EVA-ATH-Nanofüller-Compound als deutlich stabiler und von viel weniger Rissen durchzogen als die des Standard-EVA-ATH-Compounds. Dies ist die wesentliche Erklärung auch dafür, dass die Maximalrate der Hitzeentwicklung im Falle des Nanokomposites auf  $100 \text{ kW/m}^2$  (verglichen zu  $200 \text{ kW/m}^2$  für den reinen EVA-ATH-Compound) abfällt.

Um den geforderten Wert der Maximalrate der Hitzeentwicklung von  $200 \text{ kW/m}^2$  einzuhalten, kann der ATH-Gehalt also von 65 Gew.-% auf 45 Gew.-% gesenkt werden, wenn im Gegenzug 5 Gew.-% des Nanofüllstoffes in das EVA-Polymer eingebracht werden. Von der damit erfolgten Reduzierung der Gesamtmenge an Füller profitieren nicht zuletzt auch die mechanischen Eigenschaften der EVA-basierten Kabelcompounds.

#### Von der Forschung zur Realität

Da es eine Fülle von Anwendungen für Kabel gibt, die den strengen Brandtest der UL 1666 erfüllen (Simulation eines Hochhausbrandes), was bisher fast nur halogenhaltigen Kabelcompounds gelingt, haben auch hier die Nanokomposite-Compounds ein vielversprechendes Potential. Neben der durch den Nanofüller deutlich verbesserten Krustenbildung beim Verbrennen kommt es zu einer erheblichen Reduktion

der flüchtigen Polymer-Abbauprodukte, was sowohl die Temperatur als auch die Höhe der Flammen reduziert. Ein Beispiel für ein solches halogenfrei flammgeschütztes Kabel mit einer äußeren Ummantelung aus einem EVA-ATH-Nanokomposite-Compound zeigt Abb. 2.

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die thermischen und Brandeigenschaften von EVA und seinen Compounds bereits durch sehr geringe Gehalte eines geeigneten Nanofüllstoffes deutlich verbessert werden können. Dabei ist vorrangig die viel effektivere Krustenbildung, die offenbar vom Nanofüllstoff auf verschiedenen Wegen gefördert wird, für die Verbesserungen verantwortlich. Die Ergebnisse sind gleichermaßen auch für EVA-ATH-Komposite gültig und eröffnen damit einen Zugang zu neuen flammgeschützten Compoundrezepturen z. B. für Kabel, die einerseits einen deutlich reduzierten Gesamtanteil an Füllstoffen enthalten und andererseits dennoch selbst strengste Brandtests wie den nach der UL1666 bestehen.

**Dr. Günter Beyer**  
**Kabelwerk Eupen**  
[www.eupen.com](http://www.eupen.com)

## 4.5 Nanooptimierte Hochleistungswerkstoffe und „smart materials“ für das Bauwesen



Prof. Dr. Michael Schmidt



Dr. Dietmar Stephan

Die Nanotechnologie gilt weltweit als eine der aufstrebenden Schlüsseltechnologien und bildet die Grundlage für die Entwicklung neuer, leistungsfähiger Produkte und Technologien, auch und gerade bei den „traditionellen“ mineralischen Baustoffen, deren Festigkeit und Dauerhaftigkeit im Wesentlichen auf nanoskaligen physikalischen, chemischen und mineralogischen Effekten beruhen.

Beton ist mit 3-4 Milliarden Kubikmetern volumemäßig das wichtigste vom Menschen produzierte Wirtschaftsgut. Verbesserungen in diesem Bereich haben deshalb enorme technische und wirtschaftliche Auswirkungen. Nanotechnologische Entwicklungsschritte in diesem Bereich können nicht nur zu Baustoffen mit wesentlich besserer und multipler Funktionalität führen, sondern vollkommen neue, industrielle und automatisierte Verarbeitungs-, Füge- und Montagetechniken im Bauwesen nach sich ziehen und neue Anwendungen für mineralisch gebundene Werkstoffe erschließen.

Dabei gehen die Möglichkeiten, bestimmte Eigenschaften von Zement und Beton zu verbessern, weit über die Verwendung „klassischer“ Nanopartikel wie etwa Mikro- und Nanosilica oder Carbon Nanotubes hinaus. Ziel ist es, durch ganzheitliche Ansätze die Struktur zementgebundener Stoffe auf der nanoskaligen Ebene sowohl physikalisch als auch chemisch so zu manipulieren, dass Eigenschaften erreicht werden, die bislang anderen Werkstoffen wie etwa Keramiken vorbehalten waren. Gleichzeitig

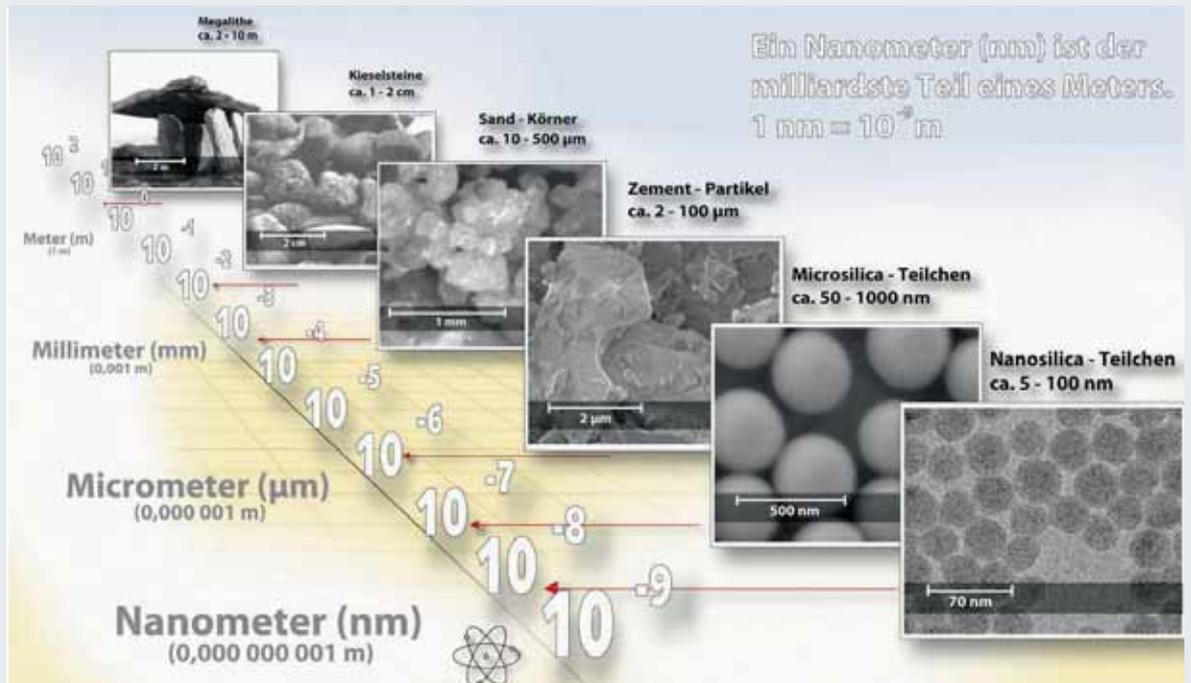
können „smart concretes“ entwickelt werden, die z. B. tragende und klimaregulierende Eigenschaften aufweisen oder die zur Luftreinhaltung beitragen [1].

Wesentliche Probleme zementgebundener Baustoffe sind der hohe Bedarf an Brennenergie bei der Zementherstellung und die verfahrensbedingt hohe CO<sub>2</sub>-Emission von etwa, 0,9 Kilogramm/CO<sub>2</sub> je Kilogramm Zementklinker. Abhilfe können partikeloptimierte Zemente mit niedrigerem Klinkeranteil und mit reaktiven oder inerten sogenannten Zuschlagstoffen - wie z. B. Hüttensand, Steinkohlenflugasche oder Mikrosilica - bieten, oder Betone, die eine wesentlich höhere spezifische Leistungsfähigkeit besitzen und die dadurch wesentlich höher beansprucht werden können.

Ein erstes Etappenziel sind Ultra-Hochleistungsbetone (UHPC), die nicht nur stahlähnlich fest sondern auch wesentlich widerstandsfähiger gegen Umwelteinflüsse sind als herkömmlicher Beton. Daraus hergestellte Bauwerke sind filigraner und gleichzeitig dauerhafter und langlebiger, sparen Rohstoffe und Energie und sind nicht teurer als übliche Bauweisen - mit einem Wort, sie sind wesentlich nachhaltiger [2].

In Abb. 1 sind auf einer Größenskala verschiedene Baustoffe dargestellt. Die Größenordnung reicht von wenigen Nanometern bei Nanosilica bis hin zu fertigen Bauwerken mit Kubaturen von bis zu mehreren hundert Metern. Besonders eindrucksvolle Beispiele sind Zement und Beton. Die bei der Hy-

Abb. 1: Größenskala für Materialien im Bauwesen (Quelle: Autoren).



dratation entstehenden Hydratphasen erreichen ihre hohe Festigkeit durch Strukturen im unteren Nanometerbereich. Das Größenverhältnis zwischen diesen feinsten Phasen und der Makrostruktur von Betonbauteilen liegt bei etwa  $1:10^{10}$ .

### Optimierung von Zement und Beton

Zement ist seit jeher ein Werkstoff mit nanoskopischen Strukturen - und in seiner zeitlich veränderlichen physikalisch-chemischen Wechselwirkung sicherlich einer der komplexesten „Nanowerkstoffe“ überhaupt. Die

Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Zement und Beton beruhen auf einer dichten Nano- und Mikrostruktur aus feinkristallinen oder röntgenamorphen mineralischen Phasen - im Wesentlichen Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H) - deren Wachstum bei Kontakt mit Wasser auf der Oberfläche der Zement- oder ggf. anderer reaktiver Feinpartikel beginnt. Erste nanoskalige gelartige Reaktionsprodukte auf einem Zementkorn zeigt Abb. 2, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop. Sie entwickeln sich im Laufe von Tagen und Wochen weiter zu dem in Abb. 3 (oben) dargestellten - bei Normalbeton noch immer kapil-

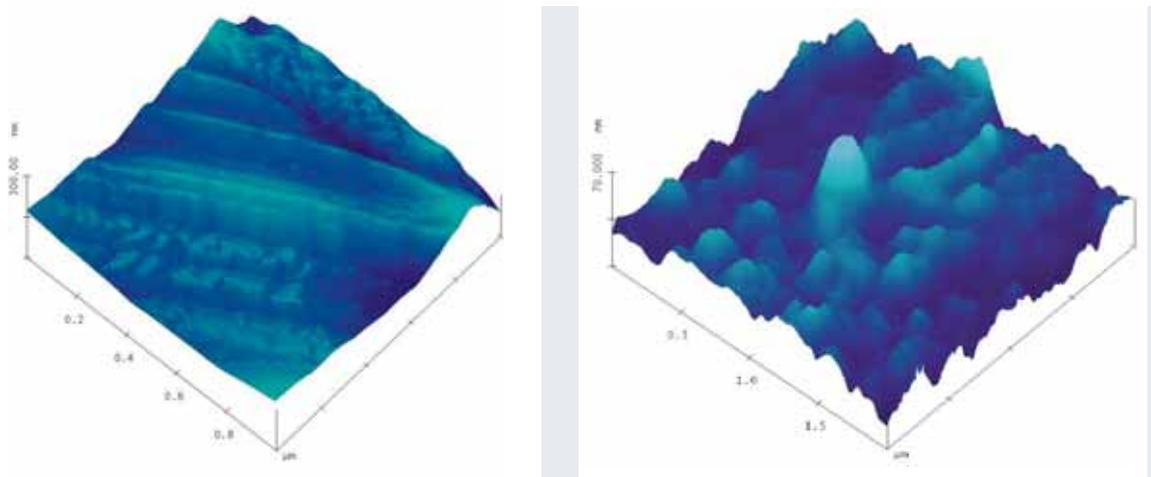


Abb. 2: Oberfläche eines trockenen Zementpartikel (links) und mit ersten, noch gelartigen Reaktionsprodukten ca. 60 Minuten nach Kontakt mit Wasser (rechts). Seitenlänge 1-2 µm (Quelle: Autoren).

larporösen - Gefüge aus festen, langnadeligen C-S-H-Phasen, die die Festigkeit des Betons bewirken. Je dichter und porenärmer der „Filz“ aus kristallinen Phasen ist, umso dichter sind das Gefüge und damit die Festigkeit und der Widerstand des erhärteten Werkstoffes gegen beton- und/oder bewehrungsschädigende Gase und Flüssigkeiten.

Die Dichtigkeit des Gefüges hängt von der physikalischen Kornpackung der feinen Partikel - bei Normalbeton Zement, Gesteinsmehl, Steinkohlenflugasche - und vom sogenannten Wasser-Zement-Wert ab [3, 4, 5]. Eine besondere Rolle spielt dabei mikro- und nanofeines  $\text{SiO}_2$ , entweder als sogenannter Silikastaub (auch Mikrosilika) aus der Ferrosiliziumproduktion oder als gezielt synthetisiertes Produkt. Als „reaktiver Füller“ reagieren sie mit dem Zement zu zusätzlichen C-S-H-Phasen, die das Gefüge des Zementsteins noch dichter und fester werden lassen. Abb. 3 zeigt unten das äußerst dichte und kapillarporösfreie, fast keramisch anmutende Gefüge eines packungsoptimierten ultrahochfesten Betons. Seine Druckfestigkeit erreicht über  $200 \text{ N/m}^2$ , mit geeigneten Zusatzmaßnahmen auch bis zu  $500 \text{ N/mm}^2$ . Dies entspricht bis zum 20-fachen von Normalbeton und damit der Druckfestigkeit von Stahl.

Ultrahochfester Beton ermöglicht sehr nachhaltige, dauerhafte Bauwerke. Die sehr hohe Festigkeit führt bei stoffgerechter Bemessung und Konstruktion zu weit filigraneren und damit rohstoff- und energiesparenden Bauteilen und Bauwerken. Ein erstes Beispiel in Deutschland ist die in Abb. 4 dargestellte, rd. 130 m lange Gärtnerplatzbrücke in Kassel [6, 7]. Hier wurden Prinzipien des Leichtbaus berücksichtigt, wie sie nahezu auch im Flugzeug- oder Fahrzeugbau angewendet werden: Es wurde möglichst wenig hochwertiges Material verwendet und die nötige Steifigkeit und Tragfähigkeit durch eine optimale Formgebung der tragenden Elemente erreicht. An ein dreidimensionales Stahlfachwerk wurden zwei äußerst filigrane, bis zu 36 Meter lange Obergurte (Längsträger) aus vorgespanntem, stahlfaserhaltigem UHPC angeschraubt. Die Fahrbahn der für 6 Tonnen schwere Fahrzeuge bemessenen Brücke besteht aus vorgefertigten, quer vorgespannten UHPC-Platten, die nur 8 Zentimeter dick sind. Sie wurden - erstmals in der Welt - mit einem

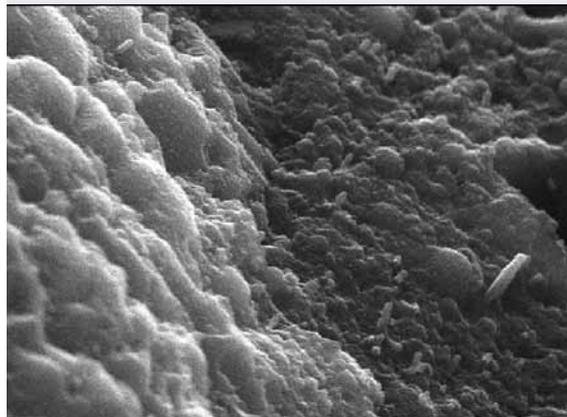
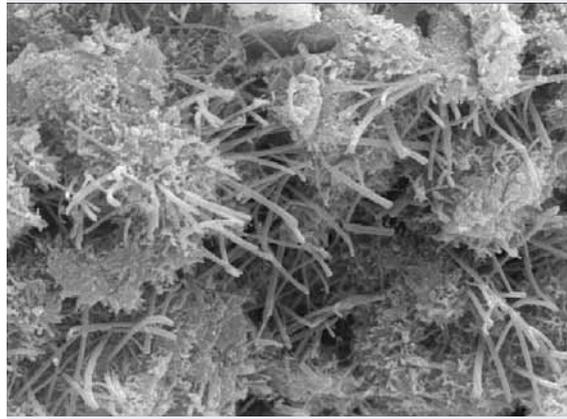


Abb. 3: REM-Bilder der kapillarporösen Mikrostruktur eines Normalbetons C 30/37 (oben, Bildbreite  $23 \mu\text{m}$ ) und eines nahezu „keramisch“ dichten partikeloptimierten UHPC (unten, Bildbreite  $7 \mu\text{m}$ ) (Fotos: Autoren).

Epoxidharzkleber auf die Obergurte aufgebracht [8,9]. Die Brücke war wesentlich nachhaltiger als eine gleich tragfähige Stahl- oder Spannbetonbrücke, weil nur etwa 60-70% des Material- und Energieaufwandes erforderlich waren [13].

Die Herstellung der mit Mikro- und Nanopartikeln angereicherten Hochleistungsbetone erfordert sehr wirksame Fließmittel, um die zwischen den feinen Partikeln wirksamen Massenkräfte aufzuheben und die Partikel zu desagglomerieren, damit der Beton trotz seines sehr niedrigen Wassergehaltes verflüssigt und leicht und sicher verarbeitet werden kann. Moderne Fließmittel auf Polycarboxylatbasis mit ihrer in Abb. 5 schematisch dargestellten doppelten elektrostatischen und sterischen Wirkung auf die Partikel sind zwar bereits wesentlich wirkungsvoller als früher. Hier herrscht aber noch erheblicher bauchemischer Forschungsbedarf insbesondere hinsichtlich ihrer Wirkung auf Nanopartikel, übersteigt doch die Größe der heute synthetisierten Fließmittel-Moleküle in der Regel die Größe der feinsten Partikel - anders als in Bild 2 dargestellt - noch deutlich. Hilfreich sind dabei na-

Abb. 4: Blick auf die Gärtnersplatzbrücke in Kassel (Foto: Autoren).



noskalige Analysemethoden wie etwa das Rasterkraftmikroskop, das es ermöglicht, die zwischen einzelnen Mikropartikeln mit und ohne Fließmittel vorhandenen Massenkräfte direkt zu messen [12].

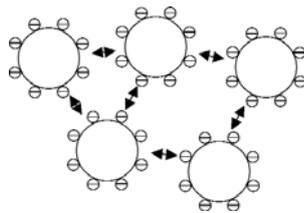
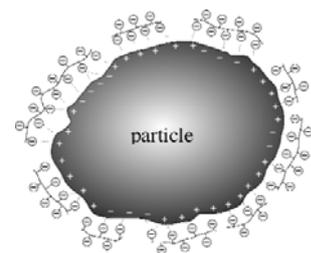
#### SMART Materials - Baustoffe mit Mehrfachnutzen

Nanomaterialien spielen aber nicht nur als Mischungsbestandteil in Baustoffsystemen eine zunehmende Rolle. Ihre besonderen Eigenschaften

kommen ganz besonders bei der Entwicklung von Baustoffen zum Tragen, die im Gebrauchszustand neben ihrer eigentlichen konstruktiven Aufgabe eine oder mehrere weitere Funktionen erfüllen - sogenannte „smart materials“.

Ein in letzter Zeit besonders häufig genannter „Nanowerkstoff“ ist nanoskaliges Titandioxid. Werden mineralische Baustoffe mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln versetzt oder mit dünnen,  $\text{TiO}_2$ -haltigen Schichten versehen, können diese als Photokatalysatoren fungieren [1,10,11]. Unter dem Einfluss der ultravioletten Sonnenstrahlung und unter Beteiligung von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff initiiert das  $\text{TiO}_2$  Prozesse, die zum Abbau vieler organischer und teilweise auch anorganischer Luftschadstoffe führen. Auch der bereits von verschiedenen Anwendungen wie z. B. Dachziegeln bekannte „Lotus-Effekt“, aufgrund oberflächlich applizierter Nanopartikel, wird durch  $\text{TiO}_2$ -Partikel weiter verstärkt. Selbst größere Schmutzpartikel und photokatalytisch nicht abbaubare Substanzen lassen sich durch Wasser von den Oberflächen abwaschen. Grundlage dafür ist die Superhydrophilie von  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen, die ebenfalls durch UV-Licht ausgelöst wird. Durch die dabei auftretende hohe Affinität des Wassers zum Untergrund werden Schmutzpartikel durch Wasser unterwandert, vom Untergrund abgelöst und mit weiterem Wasser einfach weggespült. Beide Phänomene sind in Abb. 6 schematisch dargestellt. Dabei gibt es - wie Abb. 7 zeigt - zwei unterschiedliche Applikationsmög-

Elektrostatische  
Abstoßung



Entropische (sterische)  
Abstoßung

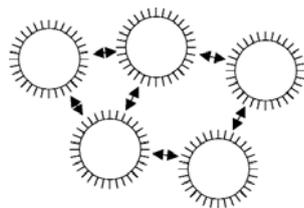
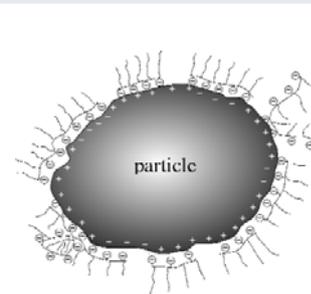


Abb. 5: Elektrostatische und sterische Wirkung von Fließmitteln auf Feststoffpartikel (Quelle: Autoren).

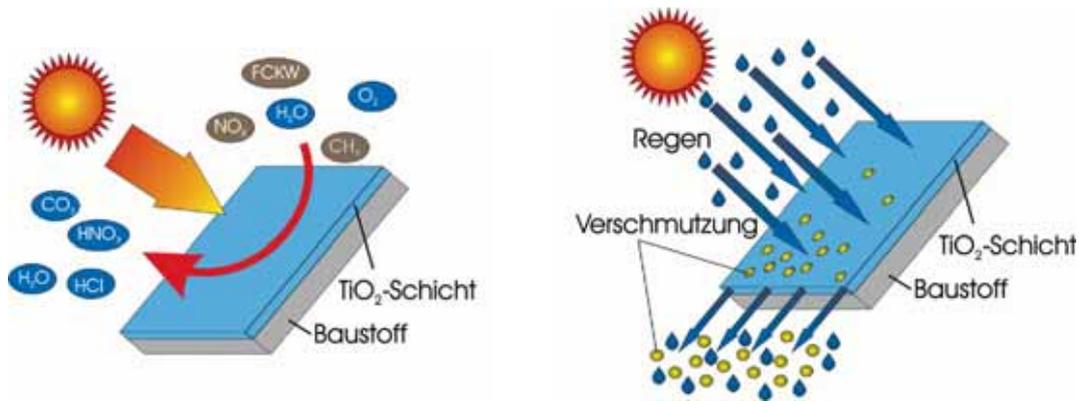


Abb. 6: Schematische Darstellung funktionalisierter Baustoffoberflächen; links: Abbau von Luftschadstoffen durch Photokatalyse, rechts: Selbstreinigung durch Superhydrophilie (Quelle: Autoren).

lichkeiten, als dünne Beschichtung oder als Zusatz zum gesamten Baustoff. Wenn man die riesigen Fassaden- und Dachflächen betrachtet, die im Gebäudebestand zur Verfügung stehen, kann mit diesem vergleichsweise einfachen Verfahren ein nachhaltiger Beitrag zur Luftreinigung geleistet werden.

Ebenfalls zum Teil auf Nanomaterialien basierend lassen sich andere „smart concretes“ für wärmeregulierende Fassaden und Dächer mit selbststeuernden Reflexions- und Speichereigenschaften und weitere Eigenschaftskombinationen vorstellen, die sich teilweise schon in der Entwicklung befinden. Hierzu gehören auch besonders gleitsichere, leise und zudem schadstoffreduzierende Fahrbahnbeläge, die mit einem mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln nanooptimierten, sehr speziell texturierten zementgebundenen Oberflächenmörtel versehen werden.

### Zusammenfassung und Ausblick

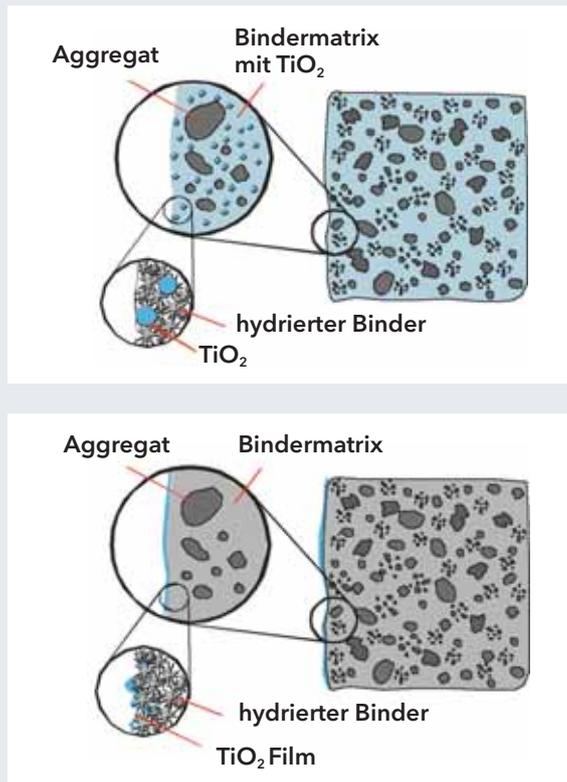
Der nanotechnologisch optimierte ultrahochfeste Beton ist ein erster wesentlicher Schritt hin zu materialsparenderen, CO<sub>2</sub>-reduzierten, besonders wirtschaftlichen, qualitativ hochwertigen, dauerhaften und automatisierungsgerechten Bauweisen. Er ermöglicht filigrane, hoch belastbare und sehr maßhaltige Bauteile, die durch Kleben einfach und

sicher gefügt werden können. In der Entwicklung befinden sich auch kalt verarbeitbare Hochleistungskeramiken oder duktile zementgebundene Werkstoffe mit bis zu 1.000 N/mm<sup>2</sup> Festigkeit. Die Optimierung der Packungsdichte der Ausgangsstoffe des Betons bis in den Nanometerbereich, die Optimierung der Gefügeausbildung bis auf die nanoskalige Ebene, neue CO<sub>2</sub>-arme und gleichzeitig säurebeständige mineralische Bindemittel bilden zusammen mit synthetisch hergestellten, eigenschaftsorientierten nano- und mikroskaligen Partikeln die Grundlage für solch weit reichende Innovationen. Im Rahmen eines Sonderprogrammes des BMBF zur Förderung der Nanotechnologie im Bauwesen werden in den nächsten Jahren in zahlreichen Verbundforschungsprojekten solche mineralisch gebundenen Hochleistungswerkstoffe für unterschiedliche Anwendungen im Bauwesen entwickelt.

Prof. Dr. Michael Schmidt  
 Dr. Dietmar Stephan  
 Universität Kassel  
[www.uni-kassel.de](http://www.uni-kassel.de)

Abb.7: Möglichkeiten zur Erzeugung smarter Oberflächen mit  $\text{TiO}_2$ ; oben: Verwendung von  $\text{TiO}_2$  in der Grundmischung,

unten: dünne Beschichtung mit einem  $\text{TiO}_2$ -Film (Quelle: Autoren).



## Literatur

- [1] Schmidt M., Stephan D., Krelaus R., Geisenhanslüke, C.: Die chancenreiche Dimension im Bauwesen: Nanopartikel, nanoskopische Strukturen und Grenzflächenphänomene, Teil 1. Cement International 5 (2007) H. 4, Seite 86-100 und Teil 2, H. 5, S. 102-110.
- [2] Schmidt M., Teichmann T.: Ultra-High-Performance Concrete: Basis for Sustainable Structures. Proc. CESB 07 Prague Conference, Prague Sept. 23-26, 2007, pp. 83-88.
- [3] Stephan D., Schmidt M., Krelaus R.: Partikeloptimierung und Grenzflächenreaktionen mineralischer Baustoffe. In: Nanotechnologie im Bauwesen: Nanooptimierte Hightech-Baustoffe, Schriftenreihe Baustoffe u. Massivbau, H. 8, S. 51-63. Universität Kassel 2007.
- [4] Geisenhanslüke C.: Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen. Dissertation FB Bauingenieurwesen, Universität Kassel (eingereicht).
- [5] Schmidt M., Geisenhanslüke C.: Optimierung der Zusammensetzung des Feinstkorns von Ultra-Hochleistungs- und von selbstverdichtendem Beton. beton (2005) pp. 224-233.
- [6] Schmidt M., Fehling E., Bunje K., Teichmann T.: Brückenfamilie aus Ultra-Hochfestem Beton in Niestetal und Kassel. Beton- und Stahlbetonbau 101 (2006) pp. 198-204.
- [7] Schmidt M.: Einsatz von UHPC beim Bau der Gärtnerplatzbrücke in Kassel. beton 57 (2007) H. 6, S. 252-254.
- [8] Schmidt M., Krelaus R., Teichmann T., Fehling E., Herget E.: Kleben von UHPC-Bauteilen bei der Gärtnerplatzbrücke in Kassel. Betonwerk + Fertigteil-Technik 73 (2007), H. 10, S. 12-20.
- [9] Schmidt M., Krelaus R., Teichmann T., Leutbecher T., Fehling E.: Fügen von Bauteilen aus UHPC durch Kleben - Voruntersuchungen und Anwendung bei der Gärtnerplatzbrücke in Kassel. Beton- und Stahlbetonbau 102 (2007), H. 10.
- [10] Stephan D., Wilhelm P.: Innovative materials using titanium dioxide - self-cleaning and photocatalytically active building material surfaces. Cement International 4 (2006) pp. 76-85.
- [11] Wilhelm P., Stephan D.: Titandioxid für selbstreinigende Beschichtungen von Baustoffen. beton (2007) pp. 202-205.
- [12] Stephan D., Krelaus R., Schmidt M.: Direct measurement of particle-particle interactions of fines for UHPC using AFM technology. Proc. 2nd International Symposium on UHPC, Kassel 2008. Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Universität Kassel, H. 10, Kassel University Press, 2008.
- [13] Schmidt M., Teichmann T.: Ultra-High-Performance Concrete: Basis for Sustainable Structures. Proc. CESB 07 Prague Conference, Prague Sept. 23-26, 2007, pp. 83-88.

## 4.6 Nanotechnologie in der Verpackung



Dr. Rainer Brandsch



Dr. Cornelia Stramm

Materialien mit spezifischer Funktionalität sind der Schlüssel für die erfolgreiche Gestaltung von Verpackungslösungen. Die funktionale Verpackung hat es erst möglich gemacht, Füllgüter aller Art fach- und sachgerecht zu schützen und dadurch deren globalen Transport, Lagerung und Distribution ermöglicht. Die Verpackung übernimmt in der Regel durch eine attraktive Gestaltung einschließlich der erforderlichen Informationen einen wesentlichen Teil der Kommunikation zwischen Hersteller und Verbraucher.

In den letzten Jahrzehnten hat der Anteil an Kunststoff- und Verbundmaterialien stark zugenommen und die klassischen Materialien wie Glas und Metall stark vom Markt verdrängt. Kunststoffe weisen ein Eigenschaftsprofil auf, das für einfache Verpackungslösungen ausreicht, jedoch bei anspruchsvollen Füllgütern entsprechend funktional angepasst wer-

den muss. Dieses geschieht in der Regel durch die Modifikation der Kunststoffe selbst mit Zusatzstoffen oder durch Kombination von unterschiedlichen Materialien zu Mehrschichtverbänden. Werden für die Modifikation von Kunststoffen Nanopartikel eingesetzt, spricht man von Nanoadditiven bei geringen (< 0,1%), bzw. von Nanokompositen bei hohen Einsatzmengen (> 1%). Verbundpackstoffe/Mehrschichtverbunde werden durch die Beschichtung von Kunststoffen mit sehr dünnen Schichten von einigen Nanometern sowie in Kombination mit weiteren Schichten erzielt, wodurch sich die Eigenschaften einer Verpackung gezielt auf die Anwendung einstellen lassen.

Der Einsatz von rheologisch wirksamen Nanoadditiven führt zu einer signifikanten Effizienzsteigerung bei den durch Spritzguss hergestellten Kunststoff-

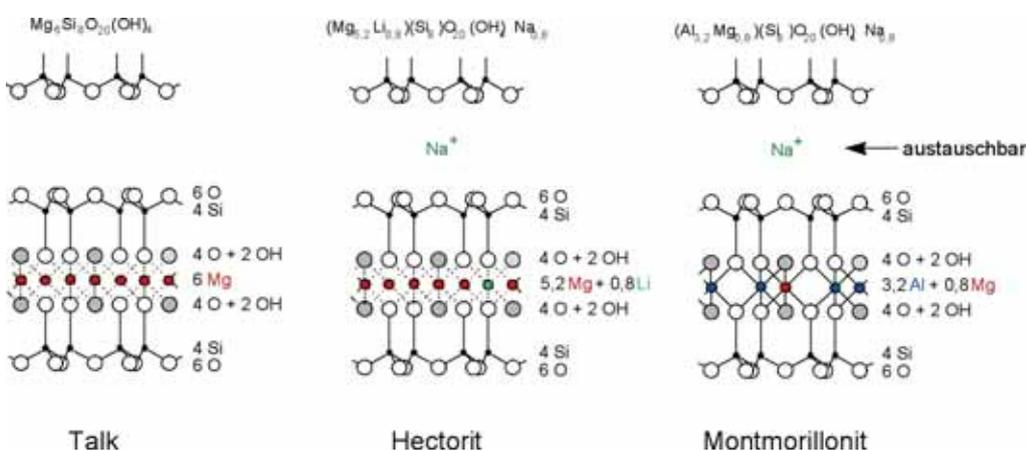


Abb. 1: Allgemeine Struktur der Dreischichtsilikate, aus [2].

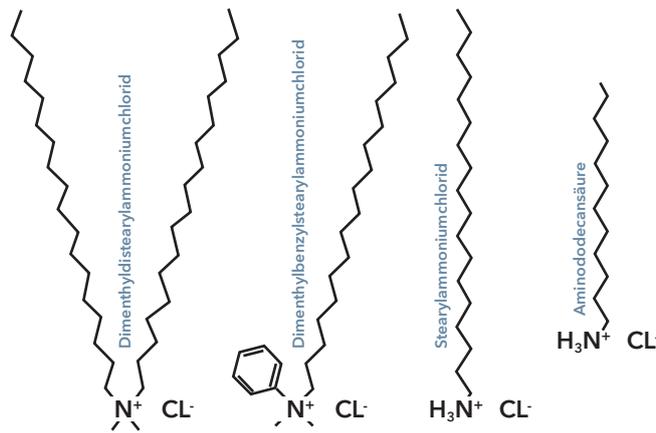


Abb. 2: Quaternäre Ammonium-Ionen, aus [9]

verpackungen wie z. B. Flaschen, Schalen und Formkörpern. Rheologisch wirksame Nanoadditive erniedrigen die Viskosität der Schmelze und ermöglichen dadurch höhere Taktzeiten bei der Herstellung [1]. Unter Umständen lassen sich dadurch auch die Wandstärken der fertigen Artikel reduzieren und somit Material einsparen.

Eine wesentliche Anforderung an Packstoffe sind deren Barriereigenschaften in Bezug auf gasförmige Komponenten wie Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxid, die sich mit Hilfe von Nanokompositen positiv beeinflussen lassen. Dabei spielt das Aspektverhältnis der Nanopartikel und deren Orientierung eine entscheidende Rolle. Hierzu eignen sich insbesondere plättchenförmige Schichtsilikat-Nanopartikel. Bei Tonmineralien wie z. B. Montmorillonit (Abb. 1) lassen sich die Nanopartikel unter definierten Bedingungen im Kunststoff bei dessen Herstellung (Polymerisation) und/oder Verarbeitung (Compoundieren) erzeugen. Dazu werden die Kationen, die sich zwecks Ladungs-

ausgleich zwischen den Silikatschichten befinden, gegen organische Kationen (Abb. 2) ausgetauscht.

Die organische Modifikation führt dazu, dass die Oberfläche der Nanopartikel (einzelne Silikatschichten) organophil wird und deren Dispersion in der Polymermatrix stattfinden kann. Die organische Modifikation der Schichtsilikate ist auf die Polymermatrix abzustimmen, um eine möglichst vollständige Dispersion der Nanopartikel in der Polymermatrix realisieren zu können.

Bei den Schichtsilikat-Nanokompositen wird grundsätzlich zwischen aggregierten, teilweise delaminierten und vollständig delaminierten Nanopartikeln unterschieden. Der Delaminierungsgrad lässt sich mit mikroskopischen Methoden wie zum Beispiel Transmissionselektronenmikroskopie, TEM (Abb. 3) und Rasterkraftmikroskopie, AFM (Abb. 4) nachweisen.

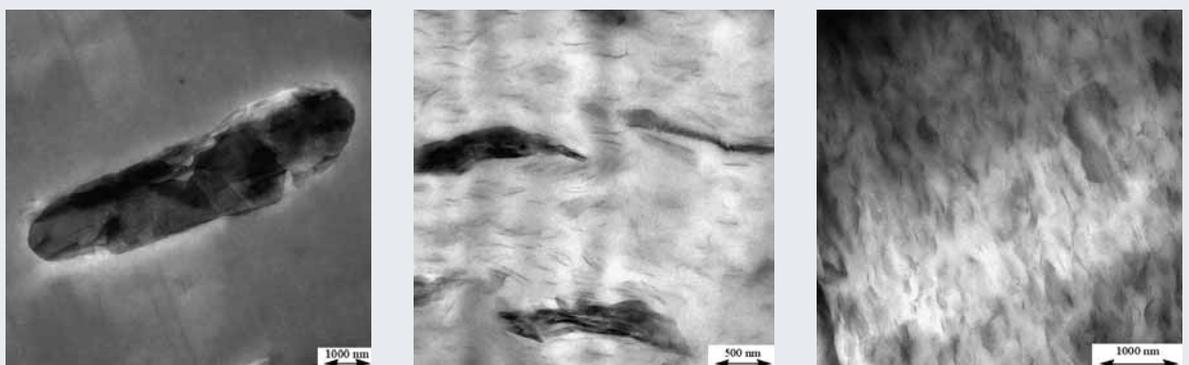


Abb. 3: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eines Polyolefin-Schichtsilikat-Nanokomposits, aus [9].

Die Schichtsilikat-Nanopartikel sind gegenüber Molekülen völlig undurchlässig und erhöhen dadurch den Widerstand gegen die Permeation von Gasen und/oder anderen Komponenten wie beispielsweise Aromastoffen. Dabei müssen die Moleküle um die Nanopartikel herum wandern. Je besser die Orientierung der Nanopartikel senkrecht zur Permeationsrichtung in der Kunststoffverpackung ist, umso bessere Barriereigenschaften können erzielt werden. Die Verbesserung der Barriere von Kunststoffen durch den Einsatz von Schichtsilikat-Nanopartikeln liegt je nach Delaminierungs- und Orientierungsgrad bei einem Faktor von 2 bis 10. Es lässt sich mathematisch belegen, dass bei einer maximal realisierbaren Partikeldichte im Kunststoff und einer perfekten Orientierung ein Faktor von 10 nicht überschritten werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, die begrenzte Barrierewirkung von Kunststofffolien gegenüber der Permeation von Gasen und Dämpfen zu verbessern, besteht in der Beschichtung mit anorganischen Materialien in Dicken von einigen zehn Nanometern. Durch eine

Beschichtung mit einem anorganischen Material lässt sich diese Permeation um mehrere Größenordnungen reduzieren. In vielen Fällen wird dazu eine Metallisierung genutzt. Benötigt man jedoch eine optisch transparente Verpackung, besteht die Möglichkeit der Beschichtung mit einer keramischen Schicht, z. B. Siliziumoxid oder Aluminiumoxid.

Die Beschichtung von Kunststofffolien erfolgt typischerweise mittels eines „Rolle zu Rolle“-Verfahrens im Vakuum. Bei den Vakuumbeschichtungsverfahren unterscheidet man zwischen physikalischen Beschichtungsmethoden, die allgemein als PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) bezeichnet werden und den chemischen Verfahren CVD (Chemical Vapour Deposition) [3].

Optisch transparente Barrierschichten werden durch Aufdampfen von Metalloxiden, meist  $Al_2O_3$  oder unterstöchiometrisches Siliziumoxid auf die Substratoberfläche hergestellt. Alternativ werden auch quarzähnliche  $SiO_2$ -Schichten durch einen plasmache-

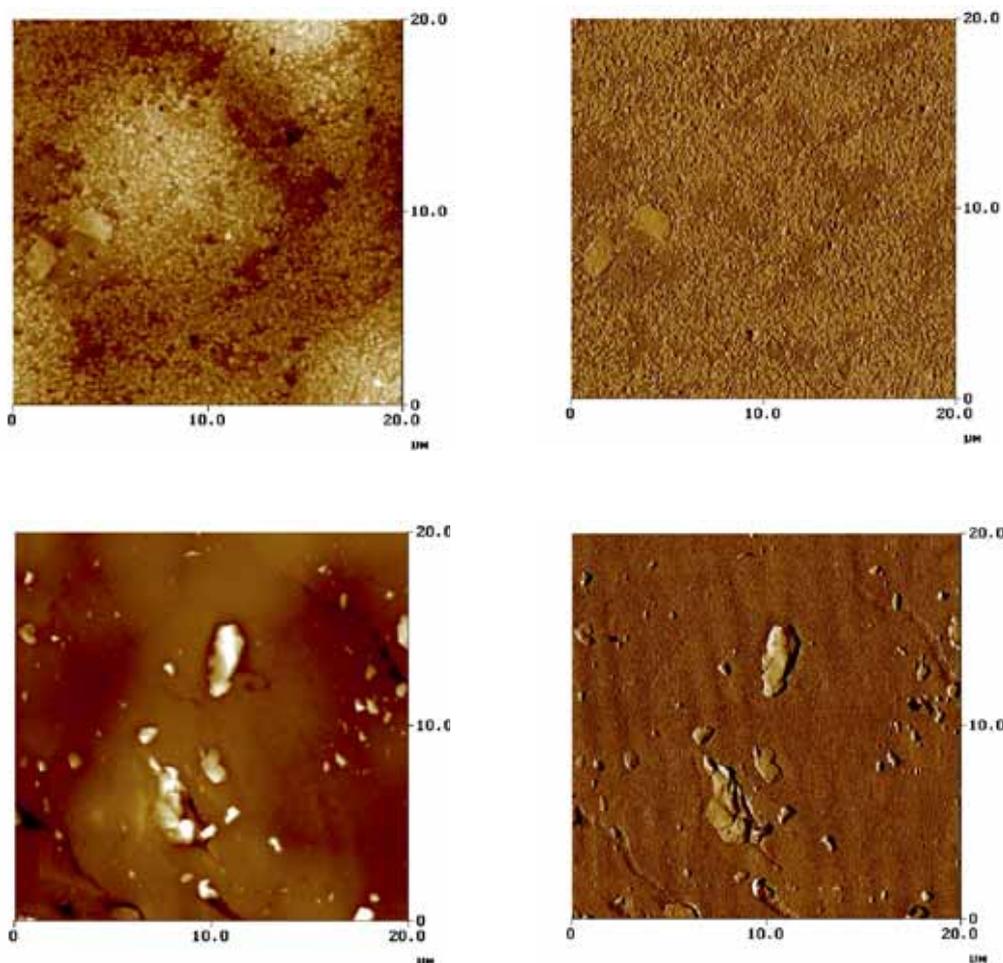
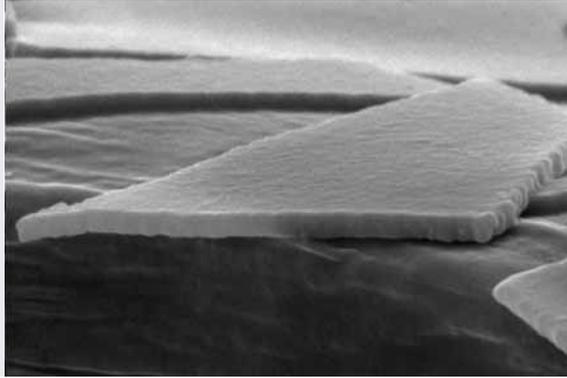


Abb. 4: Rasterkraftmikroskopie (AFM) eines Polyolefin-Schichtsilikat-Nanokomposits, aus [9]

(links: Höhenbild; rechts: Phasenbild).

Abb. 5: Cryobruch einer SiO<sub>x</sub>-Schicht auf PET, Schichtdicke ca. 60 nm; REM-Aufnahme (Foto: Fraunhofer IVV, Freising).



mischen Gasphasen-Abscheidungsprozess („Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“ PECVD) aus einer Organosiliziumverbindung mit einem Überschuss an Sauerstoff oder durch Sputtern hergestellt [4]. Das PECVD-Verfahren erlaubt eine industrielle Herstellung der Schichten mit hoher Qualität [9].

Gesteuert wird das Verhältnis von Silizium zu Sauerstoff über den Restgasdruck, gegebenenfalls durch zusätzliches Hinzufügen von Gas in den Verdampfungsraum sowie durch Plasmaanregung. Das Erscheinungsbild der Schicht wird durch die Variation des Sauerstoffgehaltes beeinflusst; niedrige Sauerstoff-Werte liefern bräunliche Schichten, hohe (Werte bis nahe  $x = 2$ ) transparente Schichten. Die erzeugten SiO<sub>x</sub>-Schichten sind bei Werten für  $x$  zwischen 1,3 und 1,7 glasartig-amorph und ohne erkennbare Kristallstruktur. In diesem Bereich weisen sie die besten Barriereigenschaften auf.

Für die Erzeugung von Schichten aus Aluminiumoxid existieren grundsätzlich zwei Verfahren. Beim Ver-

dampfen von stöchiometrischen Aluminiumoxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden Temperaturen von 2.200 °C benötigt, wobei der Einsatz von Elektronenstrahlverdampfern erforderlich ist. Bei der zweiten Variante wird metallisches Aluminium durch Zugabe von Sauerstoff in der Gasphase nachoxidiert [6]. Auch hier beeinflusst der Sauerstoffanteil die optische Dichte der Schicht. Bei geringem Sauerstoffgehalt erhält man graue Schichten.

Beispielhaft sind in der Tabelle 1 Durchlässigkeitswerte für zwei verschiedene Substratfolien aufgeführt [7]. Es ist möglich, Oberflächenmodifizierungen im Nanometermaßstab auf Verpackungsmaterialien unter Verwendung von plasmatechnischen Verfahren durchzuführen. Diese Prozesse können im Niederdruckverfahren oder im Atmosphärendruckverfahren durchgeführt werden. Niederdruck-Plasmen sind teilweise ionisierte Gase und Dämpfe. Außer Ionen und Elektronen enthalten Niederdruck-Plasmen Moleküle und Molekülfragmente in angeregten Zuständen. Alle diese Komponenten sind reaktiv, reagieren untereinander und mit den zu beschichtenden Oberflächen. Durch die Variation der Prozesschemie und der Verfahrensparameter können unterschiedliche Oberflächenfunktionalisierungen durchgeführt werden, z. B. zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit. Es ist möglich, durch entsprechende Modifikationen die Oberflächen so zu gestalten, dass Füllgüter an der Oberfläche von Verpackungen nicht mehr so stark anhaften, was zu einer verbesserten Entleerbarkeit von Verpackungen führen kann.

Nanomaterialien befinden sich nach ihrer Herstellung oft nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so

Tabelle 1: Durchlässigkeitswerte für beschichtete Folien.

	<b>Sauerstoffdurchlässigkeit</b> [cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d bar] (23 °C, 50 % r.F.)	<b>Wasserdampfdurchlässigkeit</b> [g/m <sup>2</sup> d] ( 23°C, 85% → 0% r.F.)
PET, 12 µm	110	15
PET / Al, PVD	0,6	0,17
PET / SiO <sub>x</sub> , PVD	0,8	0,15
PET / SiO <sub>x</sub> , plasma-CVD	0,3	0,9
PET / AlO <sub>x</sub> , PVD	1,5	0,3
OPP, Copolymer, 20 µm	1800	1,3
OPP <sub>cop</sub> / Al	20	0,11
OPP <sub>cop</sub> / SiO <sub>x</sub>	17	0,08
OPP <sub>cop</sub> / AlO <sub>x</sub>	118	0,5

dass gegebenenfalls bei der weiteren Verarbeitung morphologische Veränderungen stattfinden können, die eine Veränderung in der Funktionalität der Nanomaterialien und damit der Verpackung zur Folge haben [8,9]. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 6 an dem Beispiel eines Schichtsilicat-Nanocomposits dargestellt.

Die thermodynamisch induzierte Veränderung in der Morphologie des Nanocomposits aus dem delaminierten in den aggregierten Zustand hätte einen dramatischen Verlust der Barriereigenschaften zur Folge.

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Nanomaterialien kann die Belastung am Arbeitsplatz gering gehalten werden, wenn makroskopische Partikel zum Einsatz kommen, die erst bei der Verarbeitung in der Matrix Nanopartikel bilden. Sind die Nanopartikel in eine Matrix wie z. B. Kunststoff eingebunden, sinkt das Expositionsrisiko sehr stark ab und kann aus heutiger Sicht als sehr gering eingestuft werden.

**Dr. Rainer Brandsch**  
**Industrievereinigung für Lebensmittel-**  
**technologie und Verpackung e.V., München**  
[www.ivlv.de](http://www.ivlv.de)

**Dr. Cornelia Stramm**  
**Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und**  
**Verpackung, Freising**  
[www.ivv.fraunhofer.de](http://www.ivv.fraunhofer.de)

## Literatur

- [1] Eipert A., Stransky R.: *Kunststoffe* 1/2008, 94-96
- [2] K. Jasmund, Lagaly G.: *Tonminerale und Tone*, Steinkopf Verlag Darmstadt, 1993
- [3] Frey H., Kienel G.: *Dünnschichttechnologie*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1987
- [4] DE 201 12 984 U1, *Applied Films*, 2001
- [5] da Silva Sobrinho A. S., Latrèche M., Czeremuskin G., Klemberg-Sapieha J. E., Wertheimer M. R.: *Society of Vacuum Coaters*, 1998
- [6] Bichler C., Bischoff M., Langowski H. C., Moosheimer U.: *Coating* 8 (1994), 274
- [7] Langowski H. C.: *Society of Vacuum Coaters*, 1996
- [8] Reichert, P., Nitz, H-J., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mülhaupt, R., *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 275, 8-17
- [9] Reichert, P.: "Polyolefin-Nanocomposite auf der Basis von organophilen Dreischichtsilikaten" *Inaugural Dissertation*, 2000

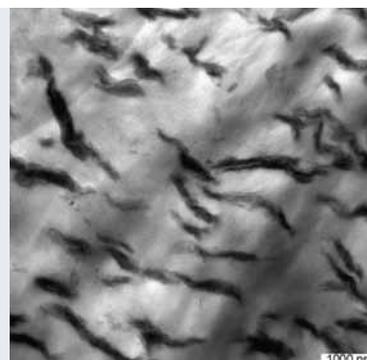
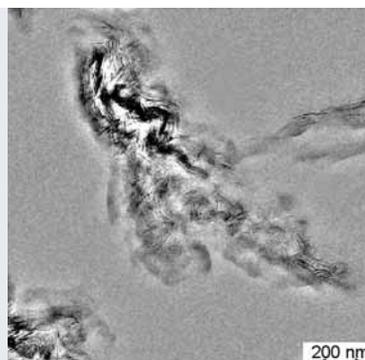
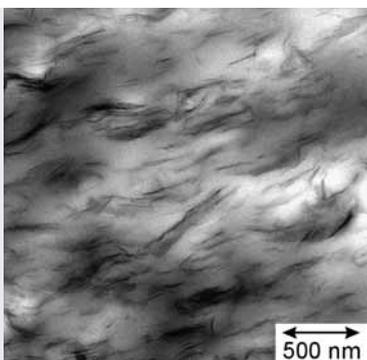


Abb 6: Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) Aufnahme eines Polypropylen Nanocomposits mit synthetischem Schichtsilicat SOMASIF ME100, aus [9].

a) TEM-Aufnahme der ungetemperten spritzgegossenen Probe

b) TEM-Aufnahme der getemperten Probe nach 200 min bei 220° C

## 4.7 Nanostrukturierte Polymersysteme für die Medizin



Prof. Dr. Andreas  
Greiner



Dr. Seema  
Agarwal



Prof. Dr. Joachim  
H. Wendorff

Polymere finden im Bereich der Medizin und der Medizintechnik bereits seit Jahrzehnten vielfältige Anwendungen, z. B. in Form von technischen Teilen, wie Infusionsschläuchen, Spritzen, Kathetern, Verbandsmaterial, oder auch als Implantate, wie z. B. Hüftgelenkprothesen, Stents oder Dosierpumpen. Mit dem Übergang zu nanostrukturierten Polymersystemen eröffnen sich völlig neuartige Anwendungen in der regenerativen Medizin, der Therapeutik oder auch der Sensorik. Die Entwicklung der Nanotechnologie im Bereich der Medizin ist gegenwärtig stürmisch, so dass es vermessen wäre, einen umfassenden Überblick geben zu wollen. Im Folgenden soll an ausgewählten Beispielen für die Gebiete

- Therapie
- pharmazeutische Wirkstoffträger
- regenerative Medizin und Gewebezüchtung

verdeutlicht werden, in welche Richtung sich aktuelle Entwicklungen bewegen.

### Pharmazeutische Wirkstoffträger

Große Erwartungen werden in den Einsatz von Nanomaterialien, insbesondere Nanopartikeln, Nanokapseln, Nanoröhrchen, Nanofasern, als pharmazeutische Wirkstoffträger gesetzt. Die Nanoobjekte dienen dabei sowohl als Träger von Medikamenten als auch als Mittel für ihre Freisetzung. In dieser Funktion haben sie im Idealfall eine vielfältige Aufgabe zu erfüllen. So sollen sie die Medikamente

bei systemischen Anwendungen vor dem Abbau z.B. in der Blutbahn schützen oder eine Freisetzung über einen längeren Zeitraum hinweg mit einer möglichst konstanten Freisetzungsrates erlauben. Sie sollen in der Lage sein, bestimmte Membranen bzw. Barrieren zu durchdringen, wie etwa die Blut-Hirn-Schranke, und sie sollen die Freisetzung der Medikamente möglichst nur auf das Zielgewebe konzentrieren. Schließlich kann eine Anforderung sein, dass die Freisetzung nur aufgrund von äußeren Reizen oder gar von körpereigenen Reizen eingeschaltet wird und immer nur, sobald und solange eine Abgabe aus Therapiegründen erforderlich ist. Erwartet werden von solchen Trägern auch die Vermeidung von Über- oder Unterdosierungen und die Verringerung von Nebenwirkungen.

Seit längerer Zeit schon werden Nanopartikel mit unterschiedlichem Aufbau für den Transport und die Freisetzung von Medikamenten intensiv untersucht (Abb. 1 a,b). Die Nanopartikel werden vorrangig in der systemischen Behandlung eingesetzt. Allerdings wird versucht, durch die Vorgabe bestimmter Oberflächenstrukturen (z. B. Zuckermoleküle auf der Oberfläche) eine Zielsuche und Anreicherung in der Umgebung des Zielgewebes zu erreichen. Die Nanopartikel basieren dabei z. B. auf Lipidsystemen, Dendrimeren, Hydrogelen oder auch bioabbaubaren Polymeren.

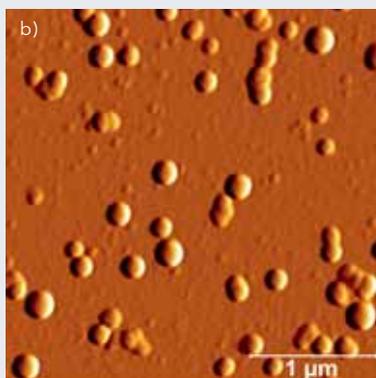
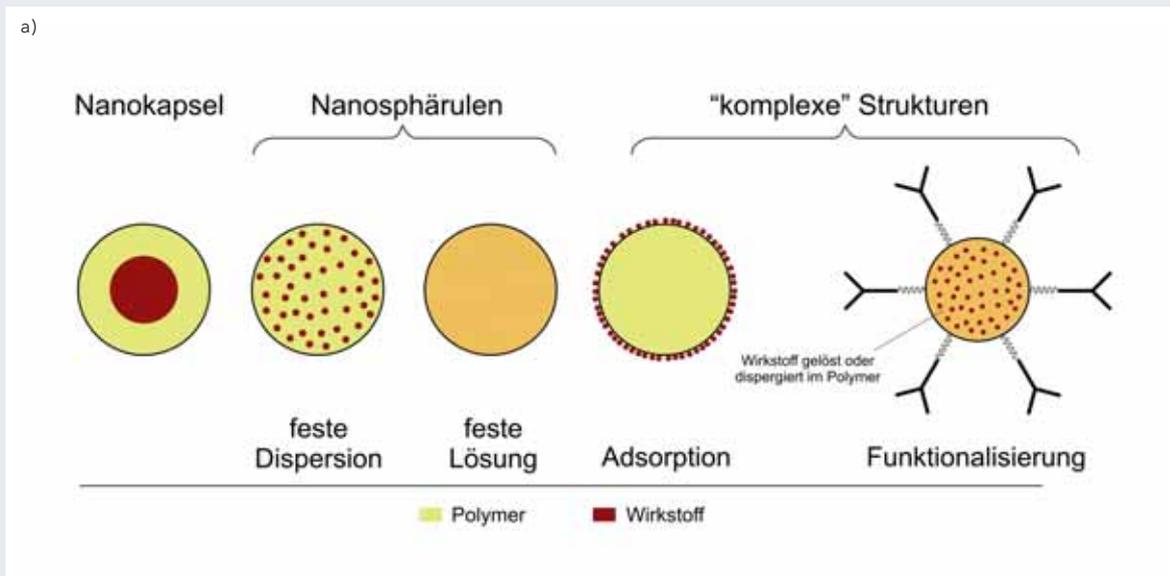


Abb. 1:

a) Aufbau von Nanopartikeln für die Medikamententrägerung, schematisch

b) Nanopartikel aufgebaut aus positiv geladenem Polymer als Komplexierungsmatrix und einem negativ geladenem Wirkstoff, AFM - Bild (Quelle: M. Beck-Broichsitter, AG Prof. Kissel, Fachbereich Pharmazie, Philipps-Universität Marburg).

Ein wichtiges Einsatzgebiet nanostrukturierter Polymersysteme liegt im Bereich des Gentransfers. Virale Systeme zeigen zwar eine höhere Transfektionseffizienz als nicht-virale Systeme, besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen wie z. B. ein begrenztes Aufnahmevermögen von genetischem Material. Nichtvirale Vektoren bieten hier eindeutig Vorteile; sie sind zudem weniger teuer, einfacher und sicherer in der Herstellung und können auch über längere Zeiträume gelagert werden. Liposomen und kationische Polymere, wie z. B. Polyethylenimin (PEI) und modifizierte PEIs, wurden intensiv als nicht-virale Vektoren untersucht. Im Bereich der Gentherapie lassen sich z. B. auf diese Weise therapeutische pDNA- oder siRNA-Systeme mit kationischen Polymeren als nichtvirale Vektoren durch die geladenen Zelloberflächen einschleusen (Transfektion). Für das „Drug Targeting“ können Signalmoleküle wie Saccharide und Peptide an das Polykation angekoppelt werden oder die Komplexe werden in spezifische Träger eingeschleust.

Ein aktuelles Beispiel ist der Einsatz von anisometrischen Medikamententrägern - Nanostäbe, Nanoröhrchen, Nanofasern - in der Inhalationstherapie. Indikationen sind Tumore, Metastasen, pulmonare Hypertonie und Asthma. Es ist aber auch an eine Verabreichung von Insulin und anderen Wirkstoffen über die Lunge gedacht. Hier gilt, dass sich über die Form der anisometrischen Partikel der aerodynamische Radius so einstellen lässt, dass die Medikamententräger gezielt an verschiedenen Orten in der Lunge deponiert werden können. Aus umfangreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten im Zusammenhang mit der Asbestproblematik ist sehr genau bekannt, wie faserförmige Partikel als Funktion ihres Achsenverhältnisses, ihrer Länge, ihres Radius, ihrer Dichte, aber auch ihrer Oberflächenstruktur in der Lunge deponiert werden. Dieses Wissen kann nun genutzt werden, um faserförmige Medikamententräger exakt in der Lunge für eine loko-regionale Freisetzung zu platzieren.

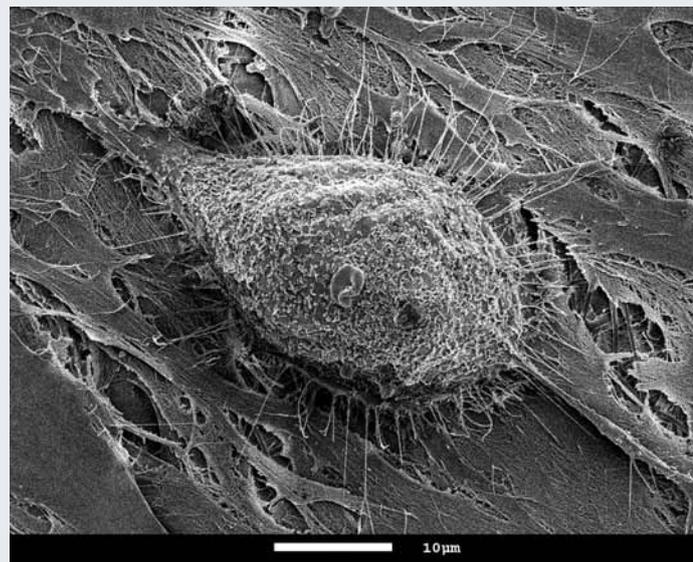
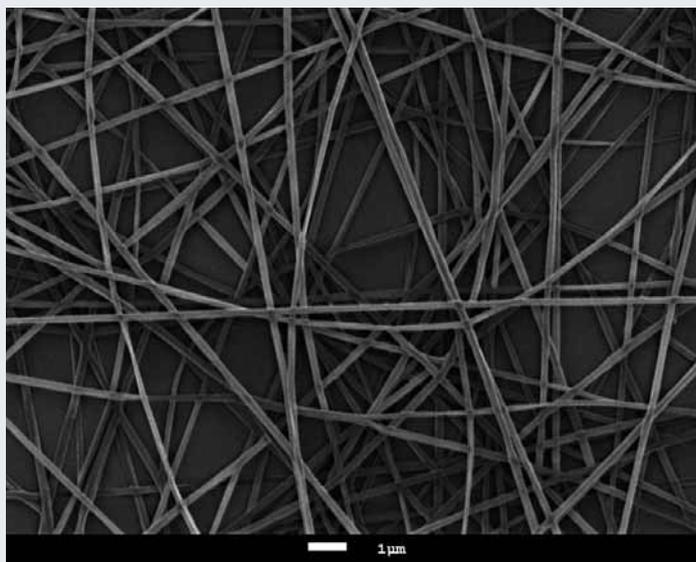


Abb. 2: a) Komposit-Nanofaservlies aus Polylaktid/Kollagen; b) differenzierte mesenchymale Stammzelle nach 22 Tagen Kulturdauer (Quelle: M. Rudisile, R. Sütterlin, AG Wendorff, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg).

In Modellversuchen zum Einsatz von Nanofasern in der Gentechnologie wurden neben pDNA auch siRNA Systeme mittels Polyethyleniminen komplexiert und über Elektrospinnen in Fasern eingebaut. Die Untersuchungen zeigten, dass der Einbau in die Fasern zu einer erheblichen Steigerung der Stabilität der Komplexe führt und dass die Freisetzung der Komplexe mit einer ausgeprägten Transfektion der Zielzellen verbunden ist. Der Erfolg bedeutet im Fall der siRNA-Systeme, dass die gewünschte Unterdrückung der Expression (Gene Silencing) eintritt. Ein weiterer Vorteil von anisometrischen gegenüber sphärischen Trägern scheint zu sein, dass der Anteil, der nach einer Inhalation in der Lunge verbleibt, wesentlich höher ist.

### Gewebezüchtung (Tissue Engineering)

Beim Tissue Engineering geht es um das Züchten von unterschiedlichen Arten von Geweben zum Ersatz von entsprechenden Geweben im menschlichen Körper, die durch Unfall oder Krankheit zerstört worden sind: Knorpel, Knochen, Haut, Muskel, Blutgefäße, Lymphgefäße, Lungen- oder auch Herzgewebe. Ein Ansatz im Bereich Tissue Engineering besteht darin, hoch poröse Trägermatrices (Scaf-

folds) zu verwenden, auf denen Zellen – z. B. körpereigene Zellen – angesiedelt werden. Die Aufgabe der Trägermatrix besteht darin, eine Anheftung und Vermehrung der Zellen (Proliferation) zu fördern, die dreidimensionale Struktur des zu ersetzenden Gewebes vorzugeben und auch eine Differenzierung entlang unterschiedlicher Zelllinien zu unterstützen, wenn zunächst Stammzellen angesiedelt wurden.

Trägermatrices, die sich an der Architektur der extrazellulären Matrix orientieren, bieten große Vorteile. Diese fibrilläre Matrix bildet ein unterstützendes Netzwerk um die Zellen herum und bietet Verankerungspunkte. Der Ansatz, Trägermatrices aus Nanofasern synthetischer oder natürlicher Art aufzubauen, ist daher besonders vielversprechend. Für die Herstellung dieser Trägermatrices hat sich die Verwendung der Elektrospinnntechnik bewährt. Beim Elektrospinnen wird eine Polymerlösung oder Polymerschmelze durch Düsen gepumpt oder auf der Oberfläche eines entsprechenden Bads werden durch strukturierte Walzen lokal Spitzen erzeugt. An die aus der Düse austretenden Tropfen beziehungsweise an die Spitzen greift ein hohes elektrisches Feld an, komplexe Deformationsprozesse

laufen ab und das Resultat ist bei geeigneter Wahl der Spinnparameter die Abscheidung von Nanofasern mit Durchmessern bis herunter zu wenigen Nanometern in Form eines hoch porösen Vlieses mit einer Gesamtporosität von bis zu 95 % (s. Artikel 3.5 in diesem Heft). Für die Erzeugung der Trägermatrix werden bioverträgliche und bioabbaubare natürliche und synthetische Polymere wie Polyglycolide, Polylaktide, Polycaprolactone, Kollagene, Gelatine, Chitosane, Alginate verwendet. Abbildung 2 a zeigt ein Komposit-Nanofaservlies aus Polylaktid/Kollagen, Abb. 2 b eine differenzierte mesenchymale Stammzelle nach 22 Tagen Kulturdauer.

Beim Elektrosponnen lassen sich Funktionsstoffe wie Wachstumsfaktoren oder Hydroxylapatit homogen in die Fasern inkorporieren. Die Untersuchungen, die sich mit der Verwendung solcher Vliese zur Züchtung unter anderem von Knochen, Knorpel, Muskeln, Haut bis hin zu ganzen Organen befassen, zeigen, dass die mittels Elektrosponnen erzeugten Trägermatrices signifikante Vorzüge hinsichtlich Porosität, Einbau von Funktionsstoffen und der Induzierung von Zellorientierungsstrukturen aufweisen. Allerdings sind die nanofasernbasierten Trägermatrices gegenwärtig bezüglich der Ansiedlung von Zellen im dreidimensionalen Raum und ihrer Versorgung mit Nährstoffen bei makroskopischen Zielgeweben noch nicht völlig zufriedenstellend.

#### **Weitere Anwendung nanostrukturierter Polymersysteme in der Medizin**

Eine interessante Anwendung von elektrogewebenen Nanofasern scheint sich in der Behandlung großer Wunden, etwa Brandwunden oder auch Abschürfungen, zu eröffnen. Die Befunde sind, dass solche Wunden besonders schnell und komplikationslos heilen, wenn sie mit einem dünnen Netz aus solchen Nanofasern, speziell aus bioabbaubaren Polymeren, beschichtet werden. Solche Nanonetze haben genügend viele Poren für einen Austausch von Flüssigkeiten oder Gasen mit der

Umgebung, sind aber in ihren Porenabmessungen so gestaltet, dass keine Bakterien eindringen können. Elektrogewebene Nanofasermatten zeigen generell eine sehr gute Anhaftung auf feuchten Wunden.

**Dr. Seema Agarwal**  
**Prof. Dr. Andreas Greiner**  
**Prof. Dr. Joachim H. Wendorff**  
**Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches**  
**Zentrum für Materialwissenschaften**  
**Philipps-Universität Marburg**  
[www.uni-marburg.de/wzwmw](http://www.uni-marburg.de/wzwmw)

#### **Literatur**

- [1] Greiner A., Wendorff J.H.: *Angew. Chem. Int. Edition* 2007, 119, 5750
- [2] Moghimi M., Kissel T.: *Adv Drug Deliver Rev* 2006, 58, 1451
- [3] Kissel T.: *Eur J Pharm Biopharm* 2006, 3, 237
- [4] Boudriot U., Dersch R., Greiner A., Wendorff J.H.: *Artificial Organ* 2006, 30, 78

## 4.8 Einsatzmöglichkeit von Drucktechniken zum Drucken funktionaler Anwendungen



Dr. Stefan Dilfer



Prof. Dr. Edgar Dörsam

In jüngerer Zeit wird die Drucktechnik nicht nur als wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Büchern oder Zeitungen verwendet, sondern auch für das „funktionale Drucken“ von elektronischen Anwendungen eingesetzt. Daher gibt es zahlreiche Untersuchungen und Forschungsprojekte von Unternehmen und Forschungseinrichtungen aus den Bereichen Chemie, Materialentwicklung, Elektrotechnik und Maschinenbau, um funktionale Anwendungen mittels Drucktechniken zu produzieren. Gegenüber dem „grafischen Drucken“ geht es beim funktionalen Drucken nicht um das strukturierte Aufbringen von Farben (mit einer Schichtdicke von ca.  $1\ \mu\text{m}$ ), sondern das Drucken defektfreier funktionaler Strukturen und Schichten mit neuartigen funktionalen organischen und anorganischen Materialien.

Insbesondere bei der Synthetisierung von funktionalen Kompositmaterialien spielen Nanopartikel eine wichtige Rolle. Diese synthetisierten Lösungen bieten neben ihren speziellen positiven prozessierungstechnischen Eigenschaften aufgrund der geringen Größen der Bestandteile auch für die Drucktechnik Vorteile. Die Anforderungen an die Drucktechnik sind hoch. Die Nanopartikel werden oftmals mit Additiven in Lösung gebracht, die in der Drucktechnik unüblich sind. Ferner weisen die synthetisierten Lösungen meist ungewohnt niederviskose Eigenschaften auf. Die gedruckten Schichtdicken sollten idealerweise nur einige Nanometer dick und völlig homogen sein und randscharfe Strukturen besitzen. Die drucktechnischen Herausforderungen bestehen daher in der Ver-

schiebung der Prozessgrenzen und der technischen Möglichkeiten der heutigen konventionellen sowie digitalen Drucktechniken. Unabhängig von den Anwendungen werden folgende Hauptanforderungen an die Drucktechnik gestellt:

- eine hohe Auflösung im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$ ,
- eine präzise Positionierung einzelner Schichten und
- eine exakte Dosierung der aufgetragenen Materialmengen hinsichtlich Schichtdicke und Menge der aktiven Partikel.

**Zum Drucken funktionaler Materialien sind die folgenden Verfahren grundsätzlich geeignet:**

Der **Offsetdruck** ist heute das am meisten eingesetzte Druckverfahren. Bei gleichzeitig hoher Qualität und Produktionsgeschwindigkeit kann eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien bedruckt werden. Der Offsetdruck ist ein lithographisches Druckverfahren, bei dem die druckenden und die nicht druckenden Stellen der Druckform praktisch in einer Ebene liegen. Die nicht druckenden Stellen auf der Druckform besitzen hydrophile Eigenschaften. Die druckenden farbfreundlichen Stellen der Druckform besitzen hingegen oleophile (hydrophobe) Eigenschaften. Mit einem wasserbasierten Feuchtmittel werden die nicht druckenden Stellen der Druckform benetzt, um eine Farbübertragung auf die farbfreien Stellen der Druckplatte zu vermeiden. Mittels eines Farbwerks werden

die druckenden Stellen (oleophilen Stellen) mit frischer Farbe versorgt. Im Druckprozess wird von den druckenden Stellen der Druckplatte Farbe als dünne Schicht zunächst auf den Gummizylinder und dann auf den Bedruckstoff übertragen. Das Auflösungsvermögen im Offsetdruck liegt bei 120 Linien/cm. Offsetdruckfarben besitzen hochviskose Eigenschaften mit einer Viskosität zwischen 30 und 100 Pa s. Durch den notwendigen Einsatz von Feuchtmittel wird die Nutzung zum Drucken funktionaler Anwendungen stark eingeschränkt. Als Alternative bietet sich der wasserlose Offsetdruck an, bei dem eine silikonartige Beschichtung auf der Druckplatte eine Einfärbung der farbfreien Stellen verhindert. Die Offsetfarbe muss dazu eine vergleichsweise hohe Viskosität aufweisen. Im wasserlosen Offsetdruck ist eine Auflösung bis zu 300 Linien/cm möglich.

Der **Flexodruck** ist ein Hochdruckverfahren, bei dem eine flexible Druckform („Klischee“) zum Einsatz kommt. Auf der Polymer-basierten Druckform liegen die zu druckenden Formelemente höher als die nicht druckenden Bereiche. Die Druckform wird zunächst mit einer Rasterwalze gleichmäßig mit einer nieder-viskosen Druckfarbe (50 bis 500 mPa s) benetzt. Mit Ausüben eines geringen Druckes zwischen Druckform- und Gegendruckzylinder erfolgt die Farbübertragung auf den Bedruckstoff. Die erreichbare Druckqualität ist im Flexodruck allgemein geringer als im Offsetdruck. Auflösungen von 60 Linien/cm sind möglich. Farbschichtdicken von 0,8 bis 10 µm (nass) können im Flexodruck realisiert werden.

Den **Tiefdruck** zeichnet seine charakteristische Druckform aus, in dem die druckenden Stellen vertieft in bis zu 50 µm tiefen Nöpfchen liegen. Die gesamte Druckform wird vor dem Druckprozess in einer Farbwanne mit einer dünnflüssigen, lösemittelhaltigen Farbe (50 mPa s bis 200 mPa s, Lösemittel Ethanol oder Toluol) eingefärbt. Mittels Rakel wird die überschüssige Farbe von den nicht druckenden Stellen des Formzylinders entfernt. Die Farbübertragung erfolgt durch einen hohen Druck zwischen Formzylinder und Gegendruckzylinder (Presseur), oft mit Hilfe von elektrostatischen Druckhilfen. Unterschiedliche Schichtdicken innerhalb einer Anwendung sind im Tiefdruck mittels tiefenvariabler Nöpfchenformen zu erzielen. Die gedruckten Schichtdicken liegen im Bereich von 0,8 bis 8 µm. Im Tiefdruck kann mit einer Auflösung von 100 Linien/cm gedruckt werden. Dem Tiefdruck wird ein großes Potential für das funktionale Drucken vorausgesagt.

Der **Siebdruck** ist ein Durchdruckverfahren, bei dem eine Siebdruckschablone als Druckform verwendet wird. Auf dem Sieb werden die nicht druckenden Stellen durch Polymerschichten abgedeckt. An den zu druckenden Stellen bleiben die Maschen des Siebes offen. Der eigentliche Druckprozess besteht im bild-abhängigen Übertragen der Farbe mittels Rakel an den offenen Maschen des Siebes auf das Substrat. Die Siebdruckfarbe besitzt eine Viskosität zwischen 1 und 50 Pa s. Das Siebdruckverfahren erlaubt, etwa 1 bis zu 100 µm Schichtdicken zu drucken. Die maximale Auflösung liegt im Bereich von 50 Linien/cm.

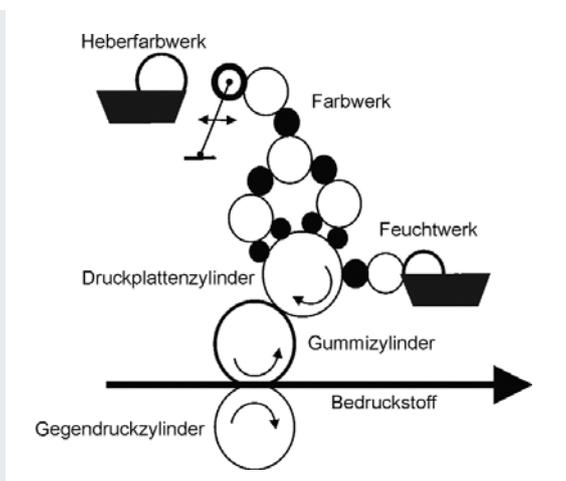


Abb. 1: Schema Offsetdruck

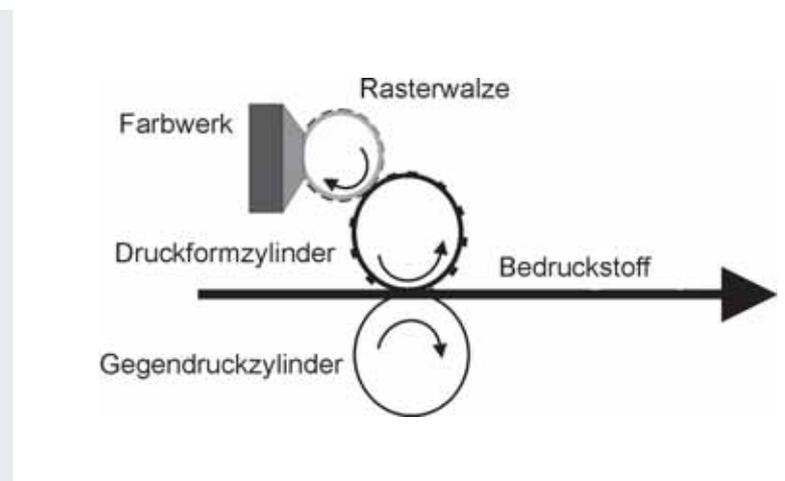


Abb. 2: Schema Flexodruck

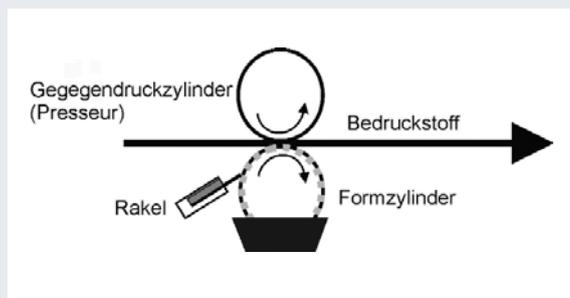


Abb. 3: Schema Tiefdruck

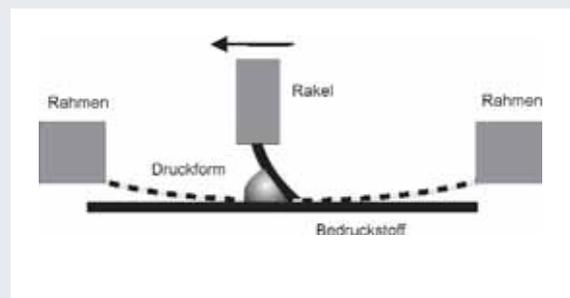


Abb. 4: Schema Siebdruck

**Inkjet-Verfahren** werden als Non-Impact-Druckverfahren bezeichnet, da bei diesen Druckverfahren keine Druckformen zum Einsatz kommen. Der Druckkopf des Inkjet-Systems besitzt eine Anzahl Düsen, mit denen der Farbe tröpfchenweise auf ein Substrat übertragen wird. Der Durchmesser der Düsen beträgt je nach Hersteller und Modell zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$ . Die meist flüssigen Inkjet-Farben besitzt Viskositäten im Bereich von 1 bis 40 mPa s. Weniger bekannt sind so genannte „Hot-Melt-Farben“, die zunächst durch Erhitzen verflüssigen, um nachfolgend mittels Inkjet-Verfahren auf das Substrat übertragen zu werden, wo sie abkühlen und erstarren. Da die Düsen empfindlich gegen Verschleiß durch Partikel sind, enthalten die meisten Farbtinten keine Pigmente. Zum Drucken funktionaler Anwendungen finden aufgrund der besseren Auflösung und der zum Drucken geringeren notwendigen Materialmenge nur das Drop on Demand Inkjet-Verfahren Anwendung. Die Tropfenbildung kann dabei entweder über Wärmezufuhr (Thermal Inkjet) oder durch Veränderung des Kammervolumens in einem Düsenkanal (Piezo Inkjet) erfolgen. Beim Thermal Inkjet-Verfahren (Bubble Jet) wird durch Erhitzung und Blasenbildung der Farbe ein Farbtropfen aus der Druckkopfdüse herausgeschleudert. Die Tropfenfrequenz liegt im Bereich von 5 bis 8 kHz. Die Auflösung hängt vom Tropfenvolumen ab, bei 23 Pikoliter sind 600 dpi möglich. Beim Piezo Inkjet-Verfahren wird das Heraus-schleudern des Farbtropfens durch mechanisches Verdrängen im Farbkanal erzeugt. Die Tropfenfrequenz liegt im Bereich von 10 bis 20 kHz. Durch Verbesserungen in der Mikrosystemtechnik bei der Herstellung der Druckköpfe können neuerdings auch unterschiedliche Tropfenvolumen erzeugt werden.

Bei der **Elektrofotografie** erfolgt die Bebilderung über fotoelektrische Effekte. Das latente Bild wird über eine digital angesteuerte Bebilderungseinheit (Laser, LED-Array) auf einer Fotohalbleitertrommel erzeugt. Als Farbe können Pudertoner oder Flüssigtoner verwendet werden, die elektrische Eigenschaften aufweisen müssen. Die Einfärbung erfolgt über Entwicklerstationen, die den Pudertoner (ca. 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser) durch Potentialunterschiede berührungslos auf die Fotohalbleitertrommel übertragen. Um die geladenen Partikel von der Trommeloberfläche auf das Papier zu transportieren, werden über eine Ladungsquelle (Corona) im Druckspalt elektrostatische Kräfte erzeugt, die den Übertrag des Toners auf das Substrat gewährleisten. Die Elektrofotografie hat bis heute noch keine praktische Bedeutung im Bereich des funktionalen Druckens.

Neben den genannten Drucktechniken entwickeln sich weitere Verfahren, die im engeren Sinne nicht als Drucktechnik zu bezeichnen sind. Aus dem grafischen Bereich ist hier vor allem der Folientransfer zu nennen. Dünne Folien werden dazu strukturiert auf das

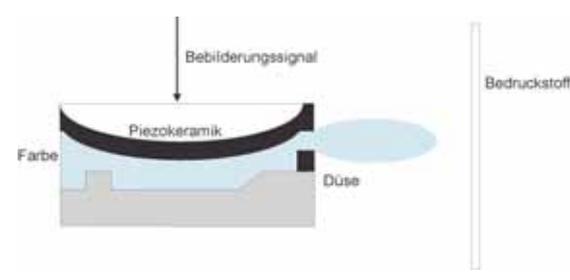


Abb. 5: Schema Piezo-Inkjet-Verfahren

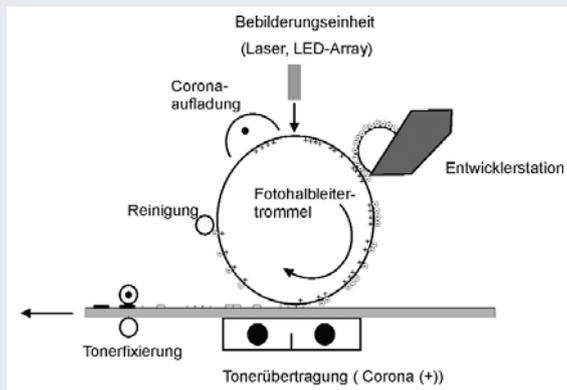


Abb. 6: Schema Elektrofotografie

Substrat übertragen. Aus anderen Bereichen sind beispielsweise die neueren Entwicklungen Aerosol-Jet-Printing oder laserbasierte Transferverfahren zu nennen.

## Resümee

Jedes der vorgestellten Druckverfahren unterscheidet sich in seinen spezifischen Anforderungen an das zu druckende Material. Aus Sicht des Materialentwicklers fällt die Wahl meist schnell auf das Inkjet-Drucksystem. Dafür gibt es zwei Gründe. Zum Einen besitzen viele funktionale Materialien niederviskose Materialeigenschaften. Zum Anderen ist der Inkjet-Druck eine weit verbreitete und damit bekannte Drucktechnik mit relativ niedrigen Investitionskosten. Ferner ist eine Erhöhung der Viskosität funktionaler Materialien oftmals nicht möglich, ohne dass dies zu einer negativen Beeinflussung der funktionalen Eigenschaften des Materials führt. Seit kurzer Zeit findet vermehrt der Tiefdruck in Forschungseinrichtungen Beachtung, da auch bei diesem Verfahren die Möglichkeit besteht, relativ niederviskose Flüssigkeiten zu drucken. Der Siebdruck kommt bereits seit längerem in der Fotovoltaik zum Drucken von Leiterbahnen zum Einsatz, bei vergleichsweise hohen Schichtdicken (bis 80 µm). Auch der Flexodruck findet mittlerweile vereinzelt Einsatz zum Drucken von Komponenten funktionaler Anwendungen. Der wasserlose Offsetdruck wird nur vereinzelt in Forschungslaboren auf seine Nutzbarkeit im funktionalen Drucken getestet. Grund ist die für dieses Verfahren notwendige hochviskose Druckpaste, die nur bedingt zur Verfügung steht. Weiterhin entstehen im Offset-

druckprozess aufgrund von Farbspaltungseffekten auf den gedruckten Strukturflächen oftmals Farb-Piks im Mikrometer-Bereich.

Da die Grundlagen des funktionalen Druckens bisher wenig wissenschaftlich erschlossen sind, ist zum Einstieg in diese neue Druckanwendung viel Erfahrung nötig. Das Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren (IDD) an der TU Darmstadt hat bereits in Kooperation mit Industriepartnern und weiteren Forschungseinrichtungen einige Forschungsprojekte durchgeführt. Derzeit ist das IDD an folgenden öffentlich geförderten Projekten beteiligt:

- MaDriX
- LOEWE AdRIA
- Spitzencluster Forum Organic Electronics

Darüber hinaus gibt es einige bilaterale Forschungsprojekte mit verschiedenen Firmen.

Durch die enge Zusammenarbeit mit anderen Fachdisziplinen an der TU Darmstadt wie den Fachbereichen Chemie, Physik, Materialwissenschaft und Elektrotechnik wurde ein kreatives und interdisziplinäres Forschungsumfeld geschaffen, in dem die zu lösenden Aufgaben und Herausforderungen des funktionalen Druckens gemeinsam bearbeitet werden.

**Dr. Stefan Dilfer**  
**Prof. Dr. Edgar Dörsam**  
**Institut für Druckmaschinen und**  
**Druckverfahren**  
**Technische Universität Darmstadt**  
[www.idd.tu-darmstadt.de](http://www.idd.tu-darmstadt.de)

## 5. Forschungsschwerpunkte



## 5.1 Nanostrukturen in der modernen Optik



Prof. Dr. Theo Tschudi

Über viele Generationen lebte die Optik von der Mikroskopie und Fotografie. Eine möglichst hochaufgelöste und naturgetreue Abbildung war das ehrgeizige Ziel der Linsen und Objektivhersteller. In den letzten Jahrzehnten hat sich dies drastisch geändert. Optische Sensorik, Spektroskopie, Lasertechnik und die optische Übertragungs- und Informationsverarbeitungstechnik setzten neue Zielrichtungen und veränderten dadurch das Gebiet der optischen Technologien grundlegend.

Es ist nicht mehr immer das Ziel, möglichst perfekte und naturgetreue Abbildungssysteme zu entwickeln. Die Optik muss vielmehr dem Beobachter möglichst großen Nutzen bei minimalem Aufwand bringen. Diese Forderung liegt diametral zu den herkömmlichen Zielen der klassischen Optik. Daraus resultieren komplett neue Konzepte und Anwendungen optischer Systeme. Ich denke hier z. B. an Strahlführungssysteme für die Lasermaterialbearbeitung, an Bragg-Sensoren für das Bauwerkmonitoring, an optische Chips für die Biophysik oder Head-up-Displays im Automobil- und Flugzeugbau.

Für die moderne Optik bedeutet dies eine gewaltige Umstellung in der Aufgabenstellung und den Optik- und Materialkonzepten. Dazu kommt der Bedarf an Miniaturisierung optischer Systeme: kleinere Dimensionen der Geräte, geringeres Gewicht, niedrige Anschaffungs- und Betriebskosten etc.

### Mikrooptik als Vorläufer der Nanooptik

Eine erste Stufe auf diesem neuen Weg war die Mikrooptik. Kleinste optische Linsen, Prismen etc. wurden mit teilweise neuen Technologien hergestellt. Die aus der Elektronik bekannte Fotolithografie, die Dünnschichttechnologie und die Mikromechanik haben in den letzten Jahren mitgeholfen, das Wesen der Optik vollkommen zu wandeln. Die Dimensionen optischer Bauteile und Systeme haben sich in die Dimension der Wellenlänge verschoben: Mikrolinsen, diffraktive optische Komponenten, Wellenleiter und integrierte Optik sind solche Beispiele. Wichtig dabei war auch die Erweiterung des Spektrums optischer Materialien. Optisch aktive Materialien, wie nichtlineare optische Kristalle, neue hochbrechende Gläser, Polycarbonate und Polymere, Halbleitermaterialien für optische Emitter und Sensoren, Aerosole, Zeolithe, Flüssigkristalle und viele mehr haben mitgeholfen, den optischen Technologien neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Neue Konsumgüter wie DVD-Player, Mobiltelefone mit Kamera und Beamer, Regensensoren im Auto, Fasersensoren für Medizin und Technik sind einige eindruckliche Beispiele aus der großen Vielfalt neuer Möglichkeiten.



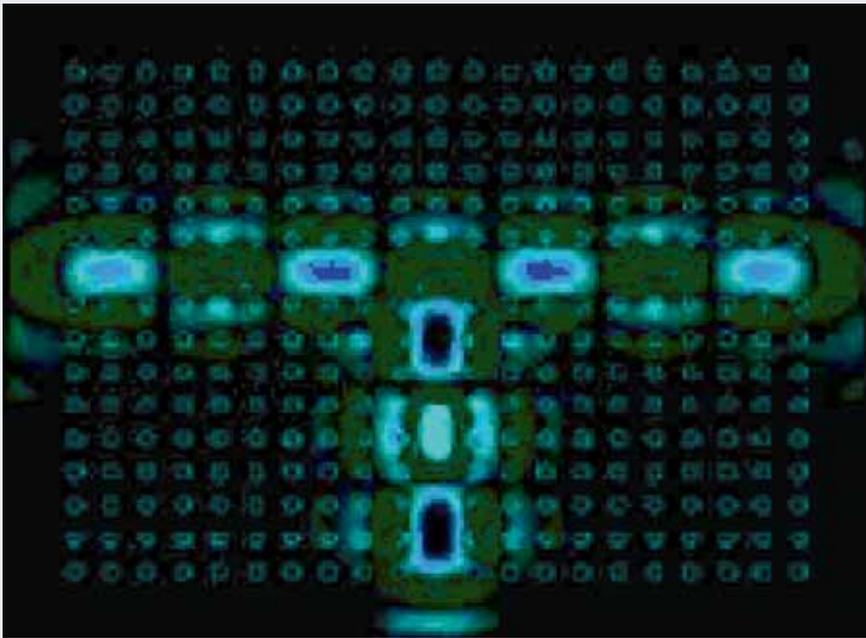


Abb. 2: Wellenleitung in einer photonischen Kristallstruktur (schematisch). Das Licht kann über extrem kurze Wege um große Winkel abgelenkt werden (Quelle: Autor).

Japan) bestehen zu hohen Anteilen aus Aromaten, die entweder annelliert (Polynaphthylmethacrylat  $n_D=1.64$ , Polyvinylcarbazol  $n_D=1.69$ ) oder mit polarisierbaren Gruppen besetzt sind (Polyvinylphenylsulfid  $n_D=1.66$ , Polypentabromophenylmethacrylat  $n_D=1.71$ ). Im Bezug auf die Kombination aus Brechungsindex und Abbe-Zahl sind diese hochbrechenden Polymeren aber den Flintgläsern noch unterlegen.

Deshalb wurde in den letzten Jahren der Weg eingeschlagen, Kunststoffe mit nanoskopischen Anorganika zu versetzen, um diesen das optische Verhalten der Anorganika aufzuprägen. Stets wurden oxidische Übergangsmetallverbindungen verwendet, deren Brechungsindizes bis  $n \cong 3$  reichen. Noch höhere Brechungsindizes sind bei halbleitenden Sulfiden und Arseniden anzutreffen, diese verbieten sich aber, weil sie eine Eigenfarbe mitbringen. Nur die Oxide sind farblos. Mit Oxiden wie  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  versetzte Kunststoffe erreichen Brechungsindizes bis  $n = 2$ .

In einem BMBF-Verbundprojekt (DKI, IAP der TUD, Viaoptic GmbH, BTE-Bedampfungstechnik GmbH) wird deshalb die Entwicklung von neuen Spritzgussmaterialien mit hohen und einstellbaren Brechungsindices und hohen oder niedrigen Abbe-Zahlen vorangetrieben, die es erlauben, Optiksyste me chromatisch zu korrigieren und preiswerte

hochqualitative optische Komponenten und Abbildungssysteme zu bauen. Dazu werden optische Polymere mit hochbrechenden anorganischen Nanopartikeln (z. B.  $TiO_2$ ) versetzt. Die starke Neigung der Nanopartikel zur Aggregation muss unterdrückt werden und eine sehr homogene Partikelverteilung erreicht werden, um das Material streuarm und transparent zu halten. Bei Versetzung des Materials mit speziell strukturierten Nanoteilchen wird es auch möglich, die mechanischen Eigenschaften des Polymers zu verbessern (Spannungen, Alterung etc.).

### **Polymere für die Herstellung von optischen Nano-Strukturen**

Die Herstellung von Nanostrukturen für Elektronik und Optik basieren auf fotolithografischen Verfahren. Seit einigen Jahren werden einige wichtige Herstellungsschritte durch sogenannte Nanoimprint-Verfahren abgelöst, mit denen bereits heute hochwertige Kantenschärfe und Profiltreue erzielt werden. Polymere werden dazu mit einem strukturierten Stempel einem thermischen Verformungsprozess ausgesetzt. Noch feinere Strukturen werden mit dem UV-Nanoimprint-Verfahren erzeugt: Ein Monomer wird mittels eines strukturierten Stempels auf eine Oberfläche gebracht und anschließend mit UV ausgehärtet. Strukturgrößen bis hinunter in den 15 nm Bereich können damit auch großflächig mit höchster Formtreue „gedruckt“ und wenn nötig



Abb. 3: Schematische Darstellung zur Funktionsweise des UV-Nanoimprint-Verfahrens (Bild: Molecular Imprint).

durch weitere Prozessschritte in die verschiedensten Materialien übertragen werden. Für optische Anwendungen ist das „Bedrucken“ mit geeigneten optisch transparenten Polymermaterialien in den meisten Fällen bereits ausreichend. Die kostengünstige und präzise Serienherstellung von diffraktiven optischen Elementen, Wellenleiterstrukturen, integrierten optischen Elementen, Photonischen Komponenten (photonische Kristallstrukturen) und vielem mehr wird damit die Anwendungsmöglichkeiten enorm erweitern und voranbringen.

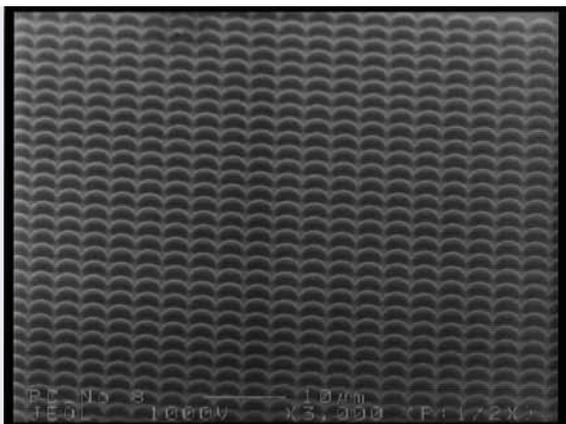


Bild 4: Mit UV-NanoImprint hergestelltes Mikrolinsenraster (Bild: PZH-Wetzlar AG)

Die Nanoimprint Technologie wird in der „Technology Review“ des Massachusetts Institute of Technology (MIT) in Boston als eine der zehn Technologien aufgeführt, die die Welt maßgeblich verändern werden. Die Polymerforschung kann hier einen wichtigen Beitrag bei der Synthese neuer UV-aushärtbaren Materialien beitragen. Das Nanoimprint-Verfahren ist nicht nur für funktionelle Oberflächen und für die nano-optische Strukturen interessant, es soll gemäß der Roadmap der Chipindustrie ab 2020 in der Halbleiterfertigung die optischen Strukturierungsmethoden der aktuellen UV- und der kommenden EUV-Lithographie ablösen. Damit charakterisieren diese Verfahren neben ihrer außerordentlichen Anwendungsbreite auch ihre ausgeprägte Zukunftsperspektive und Nachhaltigkeit.

Ende 2008 wurde in Wetzlar eine UV-Nanoimprint-anlage erprobt, um u. a. in Kooperationsprojekten mit Anwendern im Bereich der Optik und Mikro/Nanotechnik ganz neue technologische Wege gehen zu können. Das „Nanoimprint-Konsortium Hessen“ – gegründet von Instituten der Universität Kassel (Biologie, Chemie, Elektrotechnik und Physik), dem PZH-Wetzlar und der FH Gießen-Friedberg – will damit künftig den Bogen von der grundlagenwissenschaftlichen Methodenentwicklung bis zur konkreten industriellen Anwendung spannen.

**Prof. Dr. Theo Tschudi**  
**Institut für Angewandte Physik der**  
**Technischen Universität Darmstadt**  
[www.physik.tu-darmstadt.de/ito/](http://www.physik.tu-darmstadt.de/ito/)

## 5.2 Kunstopale



Priv.-Doz. Dr. Götz P. Hellmann



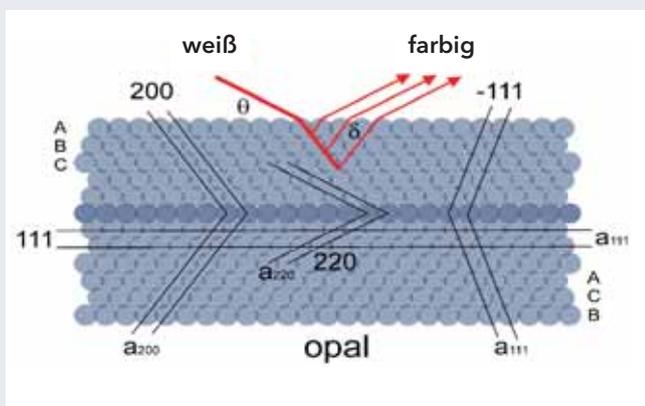
Dr. Peter Spahn

Angestoßen vom Interesse an neuen Materialien für die moderne Optik wurden photonische Kristalle gesucht, die das optische Pendant der Halbleiter darstellen. Dazu wurden Versuche zur kolloidalen Kristallisation mit submikroskopischen (kolloidalen) Polymer- oder Silikaperlen unternommen. Diese können mit verschiedenen Verfahren der Dispersionspolymerisation mit enger Größenverteilung in der Form perfekter Kugeln synthetisiert werden. Solche „Perlen“ stellen praktisch gigantische Atome dar und sind ebenso wie diese kristallisierbar. Heute können Filme mit einer kolloidalen Kristallstruktur mit mehreren Methoden erzeugt werden. Die Perlen sind in der Regel in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitter angeordnet, in dem die 111-Ebene parallel zur

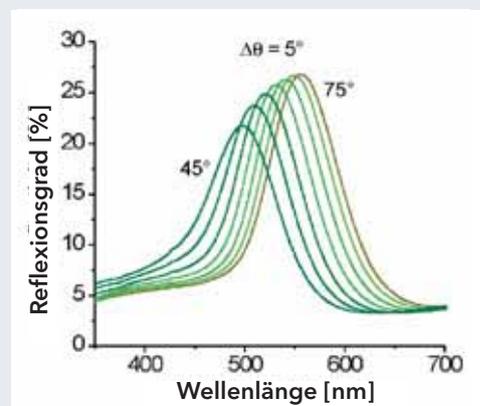
Oberfläche liegt (Abb. 1a). Naturopale verdanken diesem Kristallgitter ihren Rang als Edelsteine. Die im Labor erzeugten kolloidalen Kristalle werden deshalb als Kunstopale bezeichnet.

Sie zeichnen sich durch attraktive optische Effekte aus. Mit weißem Licht bestrahlt, reflektieren Opalfilme aus Perlen maßgeschneiderter Größe spektral saubere Farben, die sich nach dem Bragg'schen Gesetz mit dem Einstrahlwinkel ändern (Abb. 1b). Zwei hkl-Ebenen des Gitters dominieren die Reflexion: die 111- und die 220-Ebene. Die erstere reflektiert Licht aus allen Richtungen, die letztere, die schräg im Film liegt, nur Licht aus flachen Winkeln. Sichtbare Farben werden von der 111-Ebene bei Per-

Abb. 1: Opal-Gitter (Quelle: DKI):



a) fcc-Gitter mit hkl-Ebenen und deren Perioden  $a_{hkl}$  sowie schematisch die Lichtreflektion von der 111-Ebene, die parallel zur Filmoberfläche liegt



b) UV-Spektren eines Inversopals bei Lichteinfall in Winkeln  $45^\circ < \theta < 75^\circ$

lendurchmessern von 150-300 nm und von der 220-Ebene bei Durchmessern von 300-500 nm reflektiert.

Beispielhafte Farbeffekte zeigt Abb. 2. Die Natur- und die Kunstopale verhalten sich sichtlich verschieden: Naturopale bestehen immer aus vielen kleinen Kristallen, die verschiedene Farben aussenden (Abb. 2a). Hochwertige Kunstopale stellen dagegen Einkristalle dar (Abb. 2b,c). Die Schale in Abb. 2b zeigt Reflektionsfarben von der 111-Ebene, die sich mit der Krümmung ändern. Der ebene Film in Abb. 2c zeigt dagegen Farben, die von der 220-Ebene stammen. Da der Film monokristallin ist, ist das Licht nur in einem sechsarmigen Stern zu sehen. Von oben betrachtet ist dieser Film völlig farblos.

Meistens werden Kunstopale durch sehr langsames Trocknen von Dispersionen der Perlen hergestellt. Es gibt aber auch schnelle Verfahren, bei denen

die Kristallisation von Scherspannungen gefördert wird, vor allem das Spin-Coating (Fig. 2c) [1] und die Schmelzflusskristallisation (Fig. 2b) [2, 3]. Die Technik der Kristallisation in gescherten Schmelzen wurde in den letzten Jahren im Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) entwickelt. Die Schmelze wird in einer Presse, einem Extruder (s. Artikel 2.6 Metzger) oder einem Kalandrier in Fluss gebracht. Die Kristallisation beginnt an den Wänden, an denen sich eine kristalline Monoschicht abscheidet. Die Kristallisation pflanzt sich dann schichtweise ins Innere der Schmelze fort. Die Rheologie dieses komplexen Vorgangs ist noch nicht hinreichend erforscht. Aktuell wird eine Studie des genauen Mechanismus durchgeführt [4].

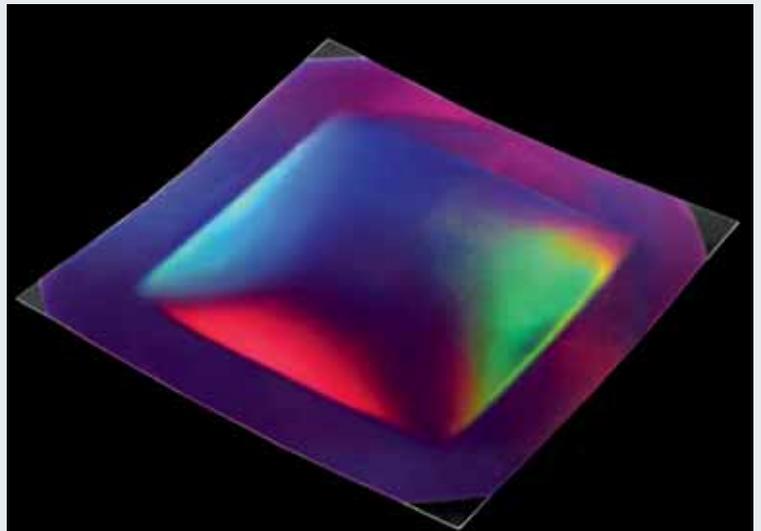
Ein hervorragendes Merkmal dieser Schmelzflusstechnik ist, dass sie freitragende, feste Opalfilme liefert: groß oder klein, dick oder dünn, thermo-

Abb. 2: Opalfarben (Quelle: DKI):

b) Kunstopal (Schale-Opal), hergestellt mit Hilfe von Schmelzflusstechnik



a) Opal-Edelstein



c) dünner Opalfilm, hergestellt durch Spin-Coating (beide auf einem Polycarbonat-Träger)

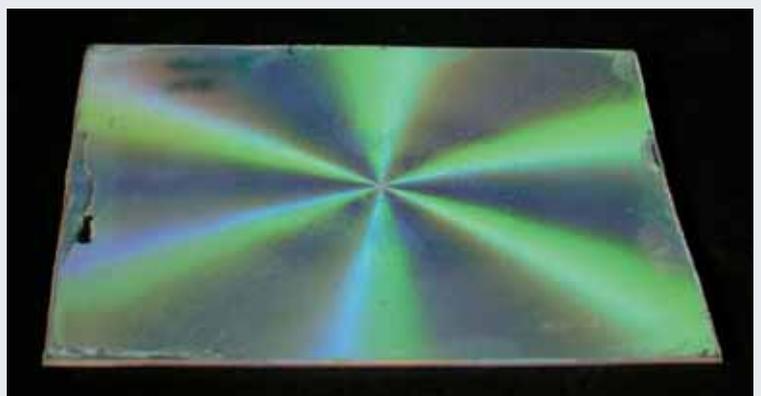
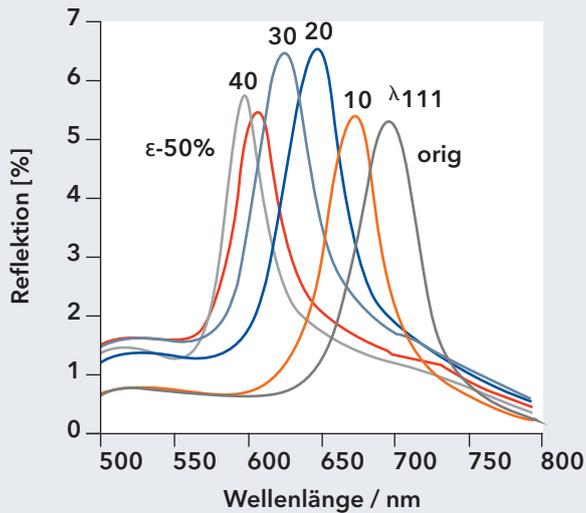
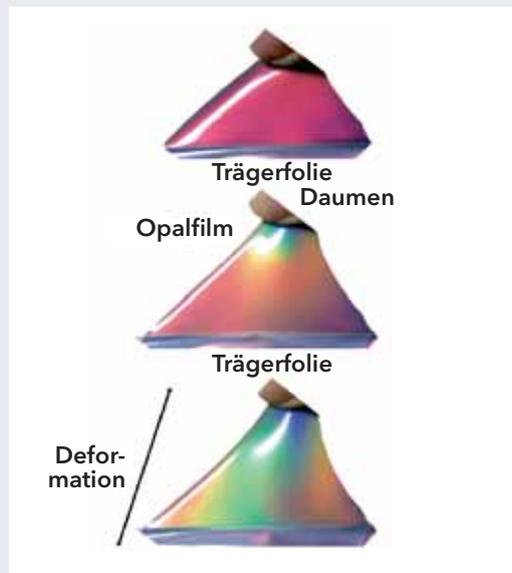


Abb. 3: Opaldeformation (Quelle: DKI):



a) UV-Spektren mit Reflektionspeaks, die mit der Dehnung  $\epsilon$  wandern



b) Opalfilm, der beim Abziehen von einer Trägerfolie deformiert wird und dabei seine Farben ändert

plastisch oder elastomer. Die elastomeren Filme sind besonders interessant, weil sie Deformationssensoren darstellen: Wie Abb. 3a beweist, ändert sich die Farbe unter Zug deformationsabhängig ins Kurzwellige, weil das Gitter mit deformiert wird. Nach dem Entspannen geht der Farbwechsel wieder zurück. Der rote Film in Abb. 3b wird von einer Substratfolie abgezogen. Er nimmt alle Farben des Regenbogens an [5].

Die Schmelzflusstechnik ist auf hart-weiche Kernschale-Perlen mit einem harten Polymer- oder Silikakern angewiesen. Strikte Monodispersität und eine feste chemische Verbindung zwischen dem Kern und der Schale sind unabdingbar für gute Kristallordnung. Die kristalline Ordnung von Perlen mit einem Silikakern wird in Abb. 4a demonstriert. Die Kerne besetzen die Gitterplätze und sind eingebettet in die Matrix der Schalen.

Solche Silikapolymerhybrid-CS-Perlen zeigen ein außerordentliches phononisches Verhalten. Der starke Kontrast der Kompressibilität zwischen den Kernen und den Schalen ruft spezielle phononische Spektren hervor, die zur Zeit erforscht werden [6]. Die Schallwellen werden in den Perlen in der Form

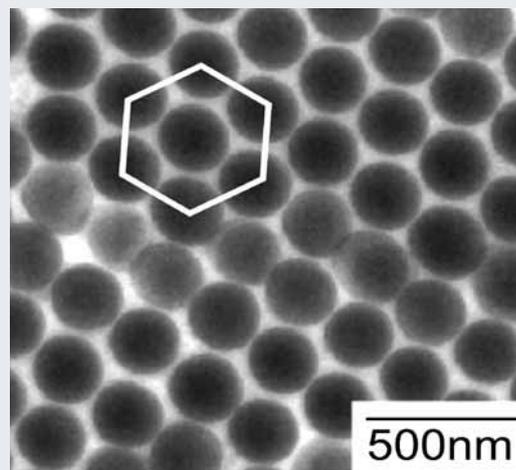
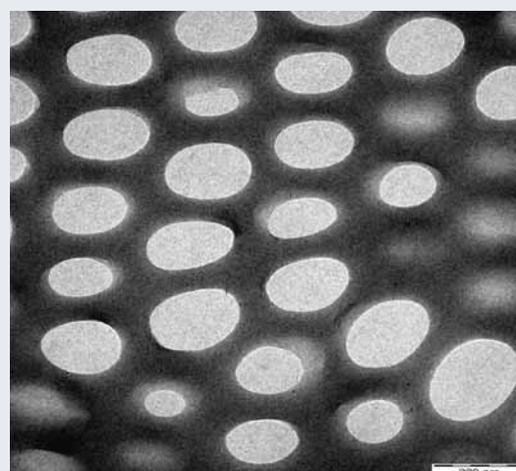


Abb. 4: Kristallordnung:  
a) Silikapolymer-Kernschale-Opalfilm



b) der gleiche Film nach Ausätzen der Silikakerne, aus Poren aufgebaut (Quelle: DKI)

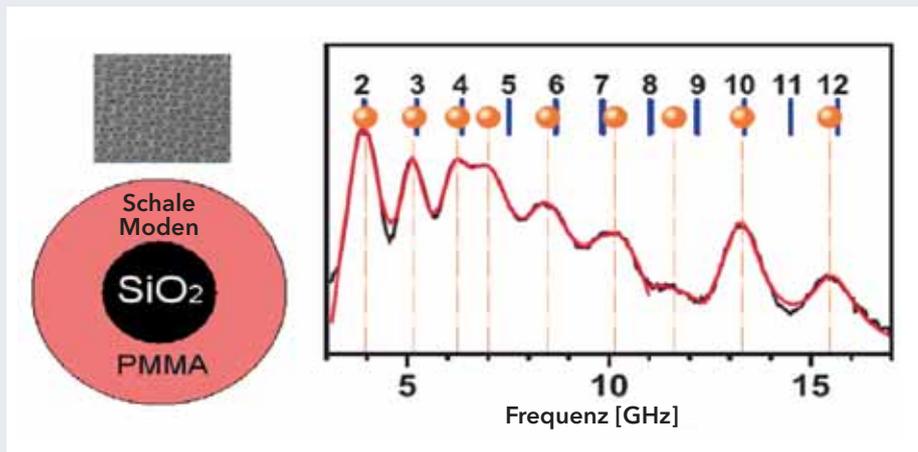


Abb. 5: Phononik: Stokes-Linien in einem Brillouin-Spektrum mit Linien von phononischen Moden in der Schale der angedeuteten Silikapolymers-Perlen (Quelle: DKI)

von oszillierenden Eigenmoden gefangen, die den Elektronenorbitalen der Atome entsprechen. In Abb. 5 werden die Stokes-Linien dieser Moden in der inelastischen Lichtstreu Kurve gezeigt. Die Phononenaktivität führt zu phononischen Bandlücken, also Frequenzbändern, in denen der Schall nicht in den Film eindringen kann.

Hybridfilme wie in Abb. 4a können durch Ausätzen der Silikakerne invertiert werden. So entstehen inverse Opale wie in Abb. 4b, in denen der Kristall von Poren aufgebaut wird. Die Inversion verschiebt die Reflektionsfarben ins Blaue und verstärkt vor allem die Brillanz des Lichts enorm. Dies ist dem großen Kontrast zwischen den optischen Dichten der Poren und der Polymermatrix zu verdanken, der die inversen Opale zu den besten Reflektoren unter allen Polymeropalen macht (Abb. 1b). Somit bieten sich vielfältige Anwendungen in der Optik an [7].

Nicht immer ist die Schmelzflusstechnik für Opalfilme die Methode der Wahl. Für opaleszierende Lacke sind das Aufstreichen von Dispersionen oder das Spin-Coating besser geeignet. Damit können besonders dünne Schichten erzeugt werden (s. Abb. 2c), deren Dicke nur wenige Monolagen des Kristalls beträgt. Auch solche dünnen Schichten können uniforme Farben zeigen (von der 111-Ebene) oder Farbsterne (von der 220-Ebene).

Mit diesen Methoden können aus Dispersionen auch dünne photonische Kristallschichten erzeugt werden [8]. Oft werden alle Opale als photonische Kristalle bezeichnet. Genau genommen müssen diese aber eine vollständige Frequenz-Bandlücke aufweisen, in der Licht im Film in keiner Richtung propagieren kann. In diesem Sinne können Polymeropale prinzipiell nie photonisch sein, weil ihr optischer Kontrast zu schwach ist. In anorganischen Invers-Opalen mit einer hochbrechenden Matrix kann der für photonische Kristalle nötige Kontrast aber realisiert werden. Solche Invers-Opale verhalten sich ungewohnt: Zum Beispiel kann Licht um Ecken geleitet werden.

Im DKI werden derartige photonische Kristalle mit einem speziellen Ziel entwickelt: Die Bandlücken sind besonders wertvoll, wenn man sie schalten kann [9]. Theoretisch wurde dies für Invers-Opale wie in Abb. 6 vorausgesagt, in denen jede Pore noch einen kleinen, beweglichen Innenkern enthält. Das Dispersionsdiagramm in Abb. 6 enthält eine komplette Bandlücke zwischen den Moden 8 und 9. Weitere Rechnungen zeigten, dass diese Lücke erweitert oder geschlossen werden kann, indem die Innenkerne bewegt werden. Das bedeutet, dass die Lücke geschaltet werden kann, wenn die Innenkerne im Film von außen gesteuert werden können. So weit ist es in der Praxis aber noch nicht.

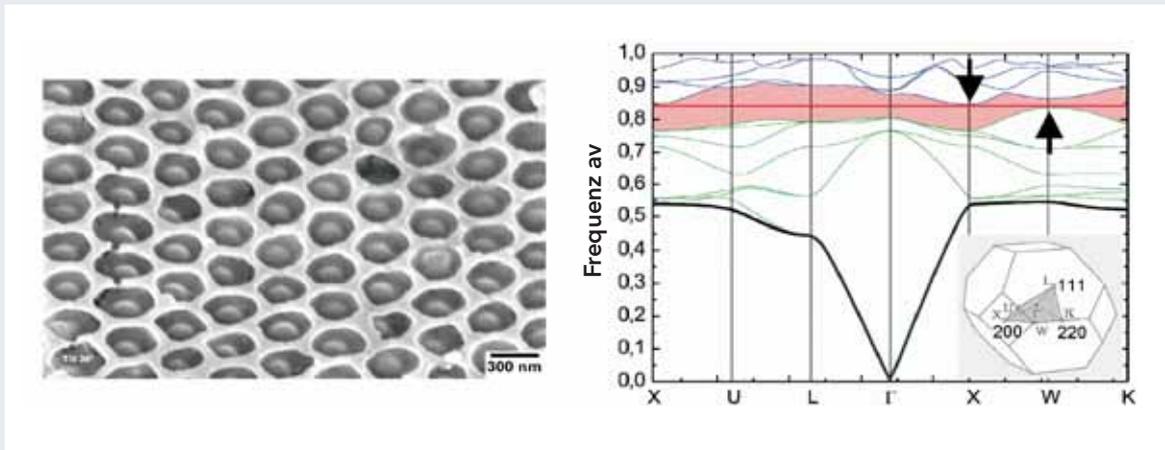


Abb. 6: Photonik: Invers-Opalschicht mit einer hochbrechenden  $\text{SnS}_2$ -Matrix, Poren und darin liegenden  $\text{SiO}_2$ -Innenkernen, sowie das zugehörige Dispersionsdiagramm, das die Frequenzen aller Moden in allen Richtungen zusammenfasst (Quelle: DKI)

Die bisherigen  $\text{SiO}_2$ -Innenkerne (Abb. 6) sind nicht adressierbar. Eine Studie mit ansprechbaren Magnetit-Innenkernen ist im Gange.

Dieser Text ist auf Arbeiten des DKI fokussiert und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Aber selbst die wenigen angesprochenen Effekte lassen deutlich erkennen, dass die Opale eine neuartige Materialklasse mit einem enormen Potential darstellen.

**Dr. Peter Spahn**  
**Priv.-Doz. Dr. Götz P. Hellmann**  
**Deutsches Kunststoff-Institut**  
[www.dki-online.de](http://www.dki-online.de)

#### Literatur

- [1] Jiang P., McFarland M. J.: J. Am Chem Soc 126 (2004) 13778
- [2] Ruhl T., Spahn P., Hellmann G. P.: Polymer 44 (2003) 7625
- [3] Ruhl T., Spahn P., Winkler H., Hellmann G. P.: Macromol Chem Phys 205 (2004) 1385
- [4] Snoswell D., Baumberg J. B., Spahn P., Hellmann G. P.: in preparation
- [5] Viel B., Ruhl T., Hellmann G. P.: Chem Mater 19 (2007) 5673
- [6] Still T., Sainidou R., Retsch M., Jonas U., Spahn P., Hellmann G. P., Fytas G.: Nanoletters 8 (2008) 3194
- [7] Spahn P., Thesis Ph. D., TU Darmstadt 2008
- [8] Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N.: Photonic Crystals - Moulding the Flow of Light, Princeton University Press, Princeton, 1995
- [9] Ruhl T., Spahn P., Hermann C., Jamois C., Hess O., Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 885

## 5.3 Nanotechnologie für hocheffiziente Lichtquellen



Dr. Elmar Keßenich

Für Beleuchtung werden heute weltweit rund 20 Prozent der elektrischen Energie verwendet. Dieser Verbrauch lässt sich reduzieren, wenn konventionelle Lampenkonzepte durch neue Technologien ersetzt werden. Ein Ansatz, der zu mehr Energieeffizienz führt und so den CO<sub>2</sub>-Ausstoß reduziert, sind organische Leuchtdioden, so genannte OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Das Herzstück der neuartigen auf Elektrolumineszenz basierenden Leuchtdioden besteht aus einem nur circa hundert Nanometer dünnen organischen, halbleitenden Film. Eingebettet zwischen einer transparenten Anode und einer Kathode leuchtet dieser Film unter Anlegen elektrischer Spannung von selbst. Mehr als 30 Prozent der Energie sollten sich

durch die Verwendung dieser hocheffizienten Beleuchtungssysteme in Zukunft einsparen lassen. Das würde eine Reduktion von mehr als 450 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> weltweit bedeuten.

Mit OLEDs lässt sich flächig strahlendes Licht erzeugen – viel angenehmer für das menschliche Auge als die grelle Glühbirne oder andere Punktstrahler. OLED-Lichtkacheln bieten ganz neue Möglichkeiten in der Beleuchtungstechnologie, wie Fenster als transparente Lichtquellen oder Taschenlampen im Scheckkartenformat. Auch leuchtende Tapeten, Rollos oder Vorhänge sind aus Sicht von Materialexperten, Architekten und Designern denkbar.

Abb. 1: OLEDs bieten ganz neue Beleuchtungsmöglichkeiten wie z.B. Fenster als transparente Lichtquellen. Die Leuchtfenster erzeugen dabei ein flächig strahlendes Licht, das leicht zu dimmen ist und auch im Farbton variiert werden kann (Foto: OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Regensburg).



## Hohe Lichtausbeute - wenig Energieverbrauch

Organische Leuchtdioden eignen sich wegen ihrer dünnen und leichten Form besonders für großflächige Anwendungen wie Lichtquellen an Decken und Wänden oder Displays in mobilen Elektronikgeräten. Auch für Monitore und TV-Bildschirme kann diese Technik interessant werden. Denn mit organischen Leuchtdioden leuchten die Bildpunkte selbst, benötigen also im Gegensatz zu LCD-Displays keine Hintergrundbeleuchtung mehr und verbrauchen deshalb auch weniger Strom. Auch im Vergleich zu Leuchtstoffröhren bringen die neuartigen Leuchtdioden eine enorme Verbesserung: OLEDs haben das Potential, doppelt so energieeffizient wie derzeitige Kompaktleuchtstofflampen, auch als Energiesparlampen bekannt, zu sein. Darüber hinaus lassen sich OLEDs bei gleichzeitig energieeffizienter Lichterzeugung wesentlich einfacher und vielfältiger dimmen und so an die individuellen Lichtverhältnisse anpassen. Ein weiterer Vorteil von OLEDs ist, dass sie farbig sein können und gleichzeitig effizient bleiben. Um bei einer Glühlampe farbiges Licht zu erzeugen, müssen die Farben gefiltert werden. Das macht sie deutlich unwirtschaftlicher als OLEDs.

Aufgebaut sind OLEDs wie ein Sandwich: Zwischen zwei Strom leitenden Elektroden befindet sich eine organische Halbleiterschicht - etwa fünf bis 150 nm dünn - die Licht aussendet und Emitterschicht genannt wird. Damit die neuartigen Leuchtdioden weißes Licht abstrahlen, werden rote, grüne und blaue Emittersysteme kombiniert. Um dabei eine möglichst hohe Energieeffizienz zu erzielen, setzt man auf phosphoreszente Emittoren: Maßgeschneiderte halbleitende Metallkomplexe, die Licht der gewünschten Wellenlänge abgeben. Der Farbcharakter des Lichts lässt sich durch die richtige Mischung der verschiedenfarbigen Dioden stufenlos einstellen. So können OLEDs im Gegensatz zu Standardleuchtstoffröhren mit einem CRI-Wert von über 90 eine fast perfekte Farbwiedergabe erreichen.

### Joint Venture für OLEDs

Im Joint Innovation Lab (JIL), das im September 2006 am Standort Ludwigshafen eröffnet wurde, forschen BASF-Experten gemeinsam mit Partnern aus Hochschule und Industrie, beispielsweise Philips, Osram, Aixtron und Applied Materials, an Materialien für die

organische Elektronik. Mit den Projekten im JIL macht die BASF Organische Elektronik zu einem Schwerpunktthema ihrer Wachstumscluster Energiemanagement und Nanotechnologie. Zurzeit konzentrieren sich die Forscher im JIL auf die Arbeitsgebiete „Organische Leuchtdioden“ (OLED) und „Organische Photovoltaik“. Die Forscher haben sich zum Ziel gesetzt, OLED-Leuchtmittel zu entwickeln, die im Vergleich zu konventionellen Energiesparlampen nur halb so viel Strom verbrauchen und außerdem eine längere Lebensdauer haben.

Mit dem Projekt OPAL (OLED für Anwendungen im Lichtmarkt) sollen die wissenschaftlichen und technologischen Grundlagen geschaffen werden, um eine OLED-Lampenfertigung in Deutschland starten zu können. Gefördert wird das OPAL im Rahmen der OLED-Initiative des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF). Im Zusammenhang mit der OLED-Initiative konzentrieren sich das BMBF und die beteiligten Unternehmen zunächst auf organische Leuchtdioden und beabsichtigen, insgesamt rund 600 Millionen Euro Forschungsmittel zu investieren.

Erste Kleinserien dekorativer Lichtelemente wie Designer-Schreibtischlampen mit OLEDs sind bereits auf dem Markt. Aber obwohl diese bereits die Vorteile gegenüber Glühlampen belegen, werden sie die etablierte konventionelle Beleuchtung nicht so schnell

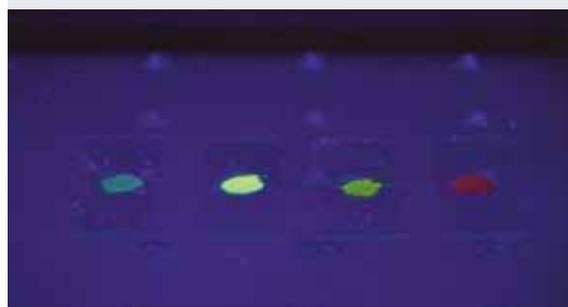
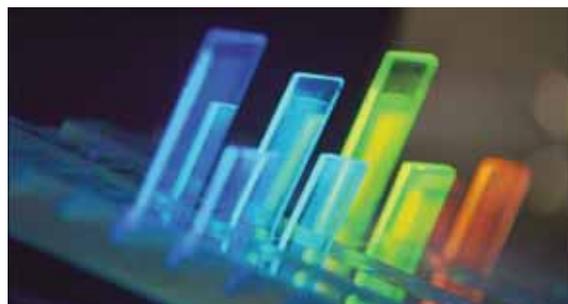


Abb. 2: Unter UV-Licht werden phosphoreszierende Emittormaterialien getestet. Die phosphoreszenten Emittoren sind halbleitende Metallkomplexe, die Licht der gewünschten Wellenlänge abgeben und sehr effizient sind (Fotos: BASF GmbH).



Abb. 3: Christian Schildknecht, Leiter des OLED-Labors, kontrolliert die gereinigten organischen Materialien für die Weiterverarbeitung (Fotos: BASF GmbH).

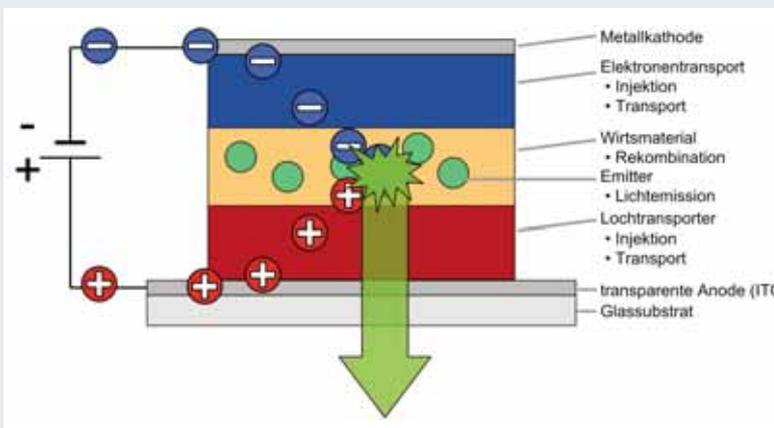


Abb. 4: Schematischer Aufbau einer Organischen Leuchtdiode. Diese besteht aus extrem dünnen halbleitenden Schichten, die zusammen nur 100 nm dünn sind und verschiedene Funktionen in einer OLED wahrnehmen. Eingerahmt von zwei flächigen Elektroden, von denen mindestens eine transparent ist, z.B. leitfähiges Indium Zinnoxid (ITO) auf einem Glassubstrat, bilden Sie ein flächiges Lichtelement (Quelle: BASF GmbH).

komplett ersetzen. Denn Glühlampen weisen zwar die niedrigste Effizienz (5 Prozent Licht, 95 Prozent Wärme) und die kürzeste Lebensdauer auf, haben aber einen unschlagbar günstigen Preis. OLEDs werden deshalb zunächst in den Anwendungsfeldern auf den Markt kommen, wo sie ihre Stärke voll ausspielen können: Anwendungen im Auto oder bei Displays von TV- und Mobilfunkgeräten. Im Laufe der Zeit werden sie dann in die allgemeine Beleuchtung vordringen und können in Zukunft Glühlampen und Leuchtstoffröhren ersetzen.

Angestrebt wird im Rahmen des OPAL-Projekts die Entwicklung von Leuchtkacheln mit einer Effizienz von über 50 Lumen pro Watt und einer Lebensdauer von 5.000 Stunden, was in etwa den Daten einer Energiesparlampe entspricht. Gleichzeitig sollen die Leuchtkacheln einen Farbwiedergabeindex (CRI) größer 80 besitzen, was ebenfalls vergleichbar mit

einer Energiesparlampe ist. Langfristig erwartet man Effizienzen von über 100 Lumen pro Watt – also ungefähr das Zehnfache einer Glühlampe. Für 2011 werden im kommerziellen Maßstab gefertigte OLED-Beleuchtungseinheiten erwartet. Und der Markt dafür ist enorm: Nach Einschätzung des Marktforschungsunternehmens Nanomarkets soll der OLED-Markt für Beleuchtung weltweit bis zum Jahr 2014 auf mehr als 5 Milliarden Euro zulegen.

**Dr. Elmar Keßenich**  
**BASF Future Business GmbH**  
[www.basf-futurebusiness.com](http://www.basf-futurebusiness.com)

## 5.4 Sensoren und Aktoren aus zellulären Kunststoffen



Privatdozent  
Dr. Bernd-Joachim Jungnickel

Regelung und Steuerung technischer Prozesse sind auf eine adäquate Wandlung chemischer, thermischer oder mechanischer Eindrücke in elektrische Signale – und umgekehrt – angewiesen. Die Bereitstellung entsprechender Aktor- und Sensormaterialien ist daher gegenwärtig eine der größten Herausforderungen an die Materialentwicklung, sowohl in der Grundlagenforschung als auch im Bereich der Technologie. So breit gefächert wie die Aufgaben, die Aktor- und Sensormaterialien in den verschiedenen Geräten oder Maschinen zu bewältigen haben, so breit ist die Palette der Materialien, die hierzu bisher entwickelt worden sind. Sie reichen von keramischen bzw. mineralischen Materialien über flüssig-kristalline Substanzen bis hin zu Polymeren.

### Was ist und wo nutzt Piezoelektrizität?

Die physikalischen Effekte, auf denen die Wirkung mechanischer Sensoren und Aktoren bzw. Stellenelemente basiert, sind in der Regel der Piezoeffekt,

die Ferroelektrizität bzw. das Elektretverhalten und, in engem Zusammenhang zu diesen Erscheinungen, die Elektrostriktion. Beim piezoelektrischen Effekt bilden sich unter mechanischer Belastung  $T$  eine elektrische Polarisation (Änderung  $\Delta$ )  $P$  und damit auf der Oberfläche  $A$  eines Körpers elektrische Ladungen  $Q$ , die mit einem Strom  $I$  abgeleitet werden können:

$$\Delta P = d \times T, Q = \Delta P \times A, I = dQ/dt.$$

Der gemessene Strom ist dann ein Maß für die Stärke der betreffenden mechanischen Belastung. Das Verhältnis  $d$  zwischen Belastungsstärke – z.B. mechanischer Spannung beim Dehnen – und resultierender Polarisation wird Piezokoeffizient genannt. Der Piezoeffekt ist also ein Sensoreffekt: Mit ihm werden Verformungen bzw. mechanische Belastungen in elektrische Signale umgesetzt und so quantitativ nachgewiesen.

Viele technische Anwendungen dieser Erscheinung liegen auf der Hand, z. B. piezoelektrische Waagen

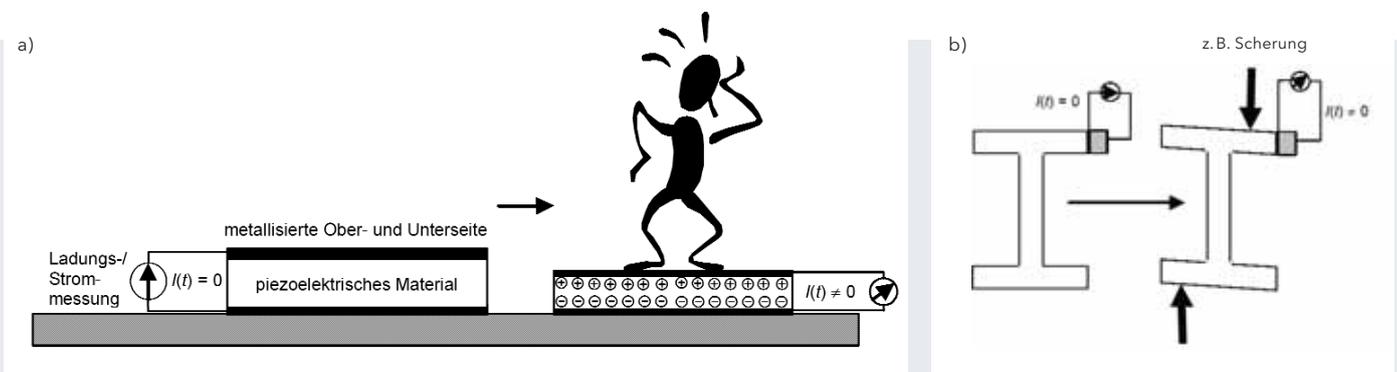


Abb 1: a) unmittelbare Einwirkung der Belastung auf das Piezoelement; hier: piezoelektrische Waage.

b) mittelbare Einwirkung der Belastung auf das Piezoelement; hier: piezoelektrische Bauteilprüfung. Das Sensorelement ist auf das zu prüfende Werkstück aufgeklebt (Quelle: Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.)

(Abb. 1a). In der Bauteilprüfung kann man einen Sensor am Prüfling anbringen und so dessen Verhalten bei den verschiedenen Belastungssituationen studieren (Abb. 1b). Als weiteres Beispiel mögen die piezoelektrischen Feuerzeuge dienen, in denen durch geschickte Kopplung mehrerer Piezoelemente funkenauslösende Hochspannungen erzeugt werden.

Wie zu jedem physikalischen Effekt gibt es auch zum Piezoeffekt einen inversen. Bei diesem „inversen Piezoeffekt“ führt das Anlegen eines elektrischen Feldes  $E$ , d. h. letztlich einer elektrischen Spannung  $V$  zu einer Verformung  $s$  des Materials der Dicke  $w$ :

$$s = e \times E = V/w.$$

Dabei ist  $e$  der inverse Piezokoeffizient. Es lässt sich zeigen, dass direkter und inverser Piezokoeffizient gleich sind,  $d = e$ : Ist ein Material stark piezoelektrisch, so zeigt es auch eine starke inverse Piezoelektrizität. Stoffe, die inverspiezoelektrische Eigenschaften haben, sind Aktormaterialien: sie setzen eine elektrisches Signal in eine Verformung des Piezoelements und, falls ein anderer Körper an ihm befestigt ist, in dessen Bewegung um.

### Zelluläre Kunststoffe als Piezomaterialien

Klassische Piezomaterialien sind Keramiken wie Bleizirkoniumtitanat oder auch Quarz, der heutzutage – als Scheibchen mit genau festgelegter mechanischer Eigenfrequenz, die piezoelektrisch angeregt wird – als Taktgeber in Uhrwerken dient. Sollte ein Kunststoff derartige Eigenschaften aufweisen, so liegen dessen Vorteile auf der Hand. Kunststoffe sind preiswert und

können großflächig und mit beliebiger Kontur produziert und verarbeitet werden. Sie sind zu weit reichenden Deformationen befähigt (Abb. 2), gelten aber gleichzeitig bei ansonsten guten Leistungsparametern als mechanisch und thermisch wenig belastbar. Der Piezoeffekt von Piezopolymeren wie dem Polyvinylidenfluorid liefert Oberflächenladungen um  $50 \text{ mC/m}^2$ , was – bei einer Ableitung der Ladung innerhalb  $1 \text{ s}$  und einer Probenoberfläche von  $10 \text{ cm}^2$  – einen problemlos nachweisbaren Strom von  $0,5 \text{ mA}$  bewirkt.

Das wesentliche, polymeren Piezoelektrika zugrunde liegende Strukturmerkmal ist Mehrphasigkeit. Besonders vielversprechende Materialien in dieser Hinsicht sind geschäumte, zelluläre oder poröse Polymere\*). In diesen Materialien wirken die Poren als „virtuelle Dipole“, die sich nach Injektion von elektrischen Ladungen oder anderer geeigneter Behandlung an einer Porensseite konzentrieren. Das Material weist dann eine makroskopische Polarisierung auf. Unter mechanischer Belastung werden die Poren komprimiert und der Betrag der virtuellen Dipole ändert sich, was einer Polarisationsänderung entspricht und damit einen Piezoeffekt bewirkt.

Zelluläre Polyolefine sind für den beschriebenen Zweck hervorragend geeignet, da in ihnen die erforderliche Porenstruktur leicht realisiert werden kann (Abb. 3a). Die Erfahrung zeigt, dass der Porendurchmesser in Belastungsrichtung einige Mikrometer betragen sollte [1]. Dennoch ist das einzige Handelsprodukt zurzeit ein expandiertes Polypropylen (PP) eines finnischen Herstellers. Seine Aktor- bzw. Sensorfolie hat einen sehr guten Leistungskoeffizienten  $d_{33}$  (Belastungs- und Polarisationsrichtung sind gleich und senkrecht zur Folienoberfläche) von ca.  $200 \text{ pC/N}$  (zum Vergleich: der Piezokoeffizient von Quarz beträgt ca.  $2 \text{ pC/N}$ ) [2]. Aufgrund der Anforderung, möglichst viele Ladungen aufzubringen und sie lange speichern zu können, bieten sich als Alternative fluorierte Polymere an. Sie haben die geforderten Eigenschaften [3]. Die Porenstruktur der handelsüblichen, expandierten Polytetrafluorethylenfolien (ePTFE), wie sie beispielsweise zur Wasserpermeationssteuerung in Regenkleidung verwandt wird, ist jedoch nicht als Piezomaterial geeignet: die Poren sind nicht wie beim PP geschlossen, sondern gitterartig offen (Abb. 3b). Dieser Mangel kann mögli-

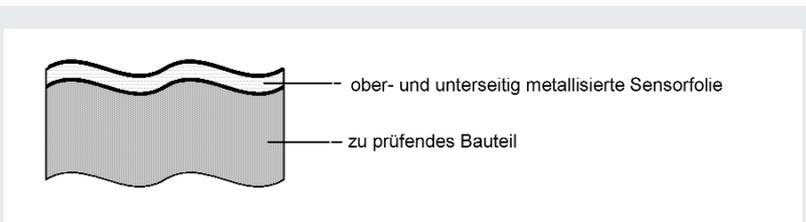


Abb. 2: Kunststoff-Sensorfolien können der Kontur fast beliebig geformter Prüfkörper in der Bauteilprüfung angepasst werden. Die Metallisierung wird auf der Oberseite derart gerastert aufgebracht, dass das elektrische Signal punktwise ausgelesen werden kann. Dies gestattet die individuelle Prüfung aller Probenorte hinsichtlich ihres Deformationsverhaltens. Voraussetzung ist, dass der piezoelektrische Kunststoff im Vergleich zum zu prüfenden Material sehr nachgiebig ist, so dass seine mechanischen Eigenschaften nicht die Deformation des Prüflings beeinflussen (Quelle: Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.).

\*) In zellulären Materialien sind die Hohlräume geschlossen und isoliert, in porösen offen und miteinander verbunden.

cherweise durch das Aufbringen kompakter Deckschichten – ebenfalls aus einem fluorierten Polymer bestehend – behoben werden; die virtuellen Dipole reichen dann von Deckschicht zu Deckschicht. Die Präparation und Untersuchung solcher Drei-Schicht-Sandwiches sowie die Bewertung ihrer piezoelektrischen Eigenschaften waren Gegenstand eines gemeinsam vom DKI und der Technischen Universität Darmstadt bearbeiteten Forschungsprojektes [4].

### Piezoelektrizität von FEP/ePTFE/FEP-Sandwiches

In Bearbeitung des genannten Forschungsprojektes [4] wurden Schichtverbände aus verschiedenen ePTFE-Typen von unterschiedlichen Herstellern mit Fluor-Ethylen-Propylen-Copolymeren (FEP) als Deckschicht präpariert. Die verschiedenen Versuchsmuster unterschieden sich hinsichtlich der Dicke und der Porosität der Mittelschicht. Die erforderlichen Ladungsträger wurden in einer Koronaanlage eingebracht („Polung“). Die dabei erreichbare permanente Polarisierung lag typischerweise um  $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bis  $0,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Sie ist damit etwa gleich der von piezoelektrischem zellulärem PP.

Die größte Piezoaktivität wird für den Schichtverbund mit der größten Porosität von 98 % gefunden. Für diesen Schichtverbund wurde bei einer Frequenz von 10 Hz ein maximaler dynamischer  $e_{33}$ -Piezokoeffizient von  $300 \text{ pm}/\text{V}$  – dies entspricht  $d_{33} \approx 300 \text{ pC}/\text{N}$  – gemessen (Abb. 4). Sie sind etwa gleich groß wie die kommerzieller piezoaktiver Folien, die auf expandiertem PP basieren. Eine zunehmende Steifigkeit der Schichtverbände mit steigender Frequenz führt zu einer entsprechenden leichten Abnahme der Piezoaktivität. Diese kann jedoch in konkreten Sensor- und Aktor-Anwendungen durch entsprechende elektrische Schaltungen relativ einfach kompensiert werden.

Die elektromechanischen Leistungsparameter der hier präparierten Schichtverbände entsprechen also weitgehend denen von Piezofolien, die auf zellulärem PP basieren.

Wesentliches Ziel des Forschungsprojektes war jedoch die Erhöhung der thermischen Stabilität der Piezoaktivität in den Polymer-Mehrschichtsystemen über die von zellulärem PP bekannte hinaus. Die hervorragende

thermische Stabilität von elektrischen Ladungen in fluorierten Polymeren wie PTFE und FEP sollte dies sichern. In der Tat sind sowohl die Polarisierung als auch, davon abhängig, die Piezoaktivität in unseren Mehrschichtsystemen sehr stabil. Dies setzt allerdings voraus, dass die Polung bei erhöhter Temperatur vorgenommen wurde. Dann sind nicht nur die negativen Ladungsträger – die schon nach Polung bei Raumtemperatur stabil sind – sondern auch die positiven dauerhaft fixiert. Ein bei  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  polarisierter Schichtverbund wurde erst bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  depolarisiert. Dies charakterisiert auch die höchstmögliche Gebrauchstemperatur dieser Materialien. Sie liegt offensichtlich weit über der des zellulären PP (ca.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und ist für die meisten Anwendungsfälle ausreichend.

Die gute thermische Stabilität der Polarisierung in den Schichtverbänden bedingte eine entsprechend gute thermische Stabilität der Piezoaktivität. Dies wurde durch geeignete Temperversuche bestätigt. So betrug der  $d_{33}$ -Koeffizient eines bei  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  gepolten Schichtverbundes nach einstündiger Temperung bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  noch 94 % des Ausgangswertes (Abb. 5). Bei gleicher thermischer Belastung verliert piezoaktives, zelluläres PP bereits 80 % seiner Piezoaktivität. Erst nach einer Temperzeit von 50 Stunden bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  wird die Piezoaktivität der FEP/ePTFE/FEP-Schichtverbände signifikant abgebaut, doch selbst nach einer Temperzeit von 428 Stunden zeigt das Material immerhin noch etwa 50 % seiner anfänglichen Piezoaktivität (Abb. 6).

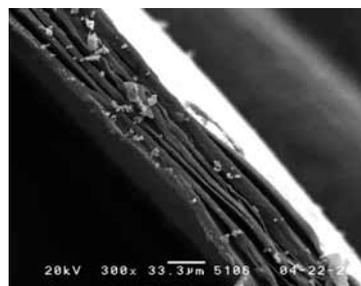
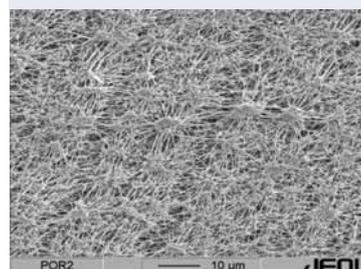


Abb. 3 a): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Morphologie eines auf PP basierenden zellulären Piezoelektrikums und b) REM-Aufnahme der Morphologie eines ePTFE-Films mit einer Porosität von 91 %, aus [4].



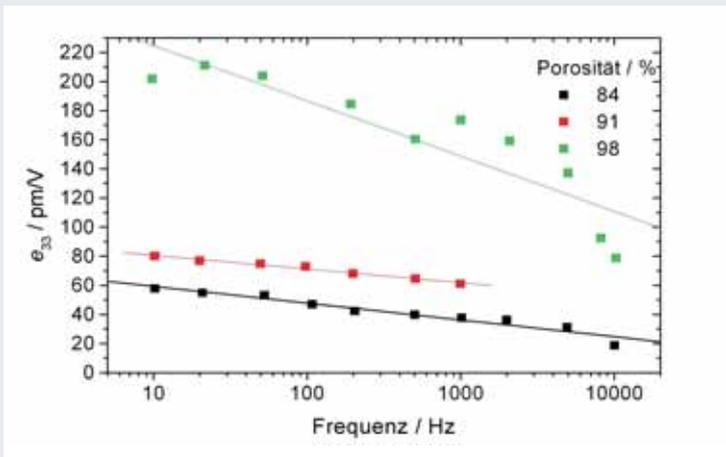


Abb. 4: Inverser Piezoeffizient  $e_{33}$  von Schichtverbänden mit ePTFE-Schichten unterschiedlicher Porosität als Funktion der Frequenz (Quelle: Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.).

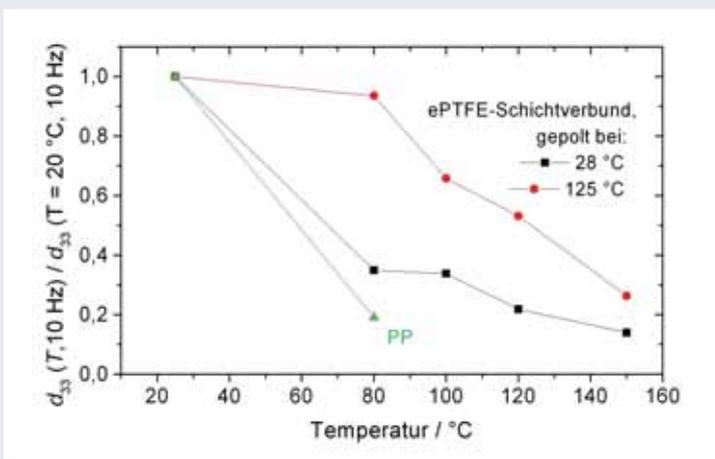


Abb. 5: Vergleich der thermischen Stabilität des Piezoeffizienten von zellulärem Polypropylen und bei verschiedenen Temperaturen gepolten Sandwichsystemen aus ePTFE (Porosität 98 %) und FEP. Die Proben wurden jeweils eine Stunde bei der angegebenen Temperatur gelagert (Quelle: Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.).

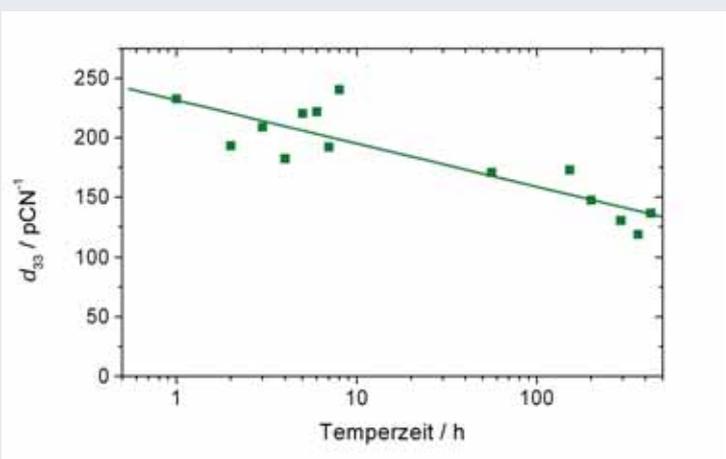


Abb. 6: Zeitliche Entwicklung des direkten Piezoeffizienten eines bei 125 °C gepolten Sandwichsystems mit ePTFE der Porosität 98 % bei 80 °C. Die Messungen erfolgten nach der thermischen Behandlung jeweils bei Raumtemperatur (Quelle: Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.).

## Anwendungsgebiete zellulärer piezoelektrischer Kunststoffe

Die realisierten und potentiellen Anwendungen machen weniger von der Stärke des piezoelektrischen Effektes als vielmehr von der polymertypischen Möglichkeit Gebrauch, großflächige und beliebig dreidimensional geformte piezoelektrische Folien zu erzeugen. Als Bodenbedeckung ermöglichen sie Alarmauslösung bei Einbruchversuchen. In Museen erlauben sie die Verfolgung von Besucherbewegungen vor den verschiedenen Ausstellungsobjekten. In der Akustik können sie zur Schallaufnahme an Musikinstrumenten wie Gitarren oder Schlagzeugen dienen. Diskutiert wird die aktive Störschallunterdrückung in Fahrzeugen. Kommerzialisiert ist der Einsatz zellulären PP in Krankenhausbetten, z. B. zum Nachweis von Patientenbewegungen auf Intensivstationen oder das Einsetzen von epileptischen Krampfanfällen in der Psychiatrie [2].

Zwei Forschungsprojekte über zelluläre polymere Piezoelektrika wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsgesellschaften (AiF-Projekte 42 Z und 14358 N) gefördert.

**PD Dr. Bernd-Joachim Jungnickel**  
**Deutsches Kunststoff-Institut**  
[www.dki.tu-online.de](http://www.dki.tu-online.de)

## Literatur

- [1] Savolainen A., Kirjavainen K.: J. Macromolec. Sci., Chem. A26, 583, 1989
- [2] <http://www.hospitalmanagement.net/>
- [3] W. Künstler, Z. Xia, T. Weinhold, A. Pucher, R. Gerhard-Multhaupt: Appl. Phys. A., 70, 5, 2000
- [4] Piezoelektrische Sensormaterialien aus porösen Polymeren. Abschlussbericht zum Forschungsprojekt AiF 14358 N, DKI & TU Darmstadt, 2007
- [5] Piezoelektrische Sensormaterialien aus porösen Polymeren. Abschlussbericht zum Forschungsprojekt AiF 42 Z, DKI & TU Darmstadt, 2004

## 5.5 Roadmap für organische Elektronik



Dr. Klaus Hecker

Organische und gedruckte Elektronik ist eine Plattformtechnologie und ermöglicht viele neue Anwendungen, die sich in ihren Produktspezifikationen jedoch stark unterscheiden. Diese Technologie befindet sich in einem frühen Stadium und steht derzeit am Übergang von Laboraktivitäten zur Produktion. Daher ist es von besonderer Bedeutung, dass die in diesem Bereich tätigen Firmen zu einer gemeinsamen Einschätzung kommen, welche Produkte erscheinen, welche Prozesse und Materialien benötigt werden und auf welcher Zeitskala dies zu erwarten ist. Hier setzt die Roadmap der Organic Electronics Association an.

Organische Elektronik ist dünn, leicht, flexibel und umweltfreundlich und basiert auf der Kombination von neuen Materialien – organischen und anorganischen – mit kosteneffizienten, großflächigen Herstellungsprozessen. Sie eröffnet zahlreiche neue Anwendungen. Organische Elektronik ist der

Schlüssel zur Herstellung und Integration einer Vielzahl von elektronischen Komponenten in kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Prozessen. Intelligente Verpackungen, kostengünstige Radio-Frequenz-Identifikation (RFID)- Transponder, aufrollbare Displays, Leuchttapeten, flexible Solarzellen, Einweg-Diagnosegeräte, interaktiv animierte Brettspiele oder gedruckte Batterien sind nur einige wenige Beispiele für zukünftige Anwendungsfelder der organischen und gedruckten Elektronik.

Um die Anforderungen aus Produktsicht zu verdeutlichen, wurden sieben Schlüsselanwendungen ausgewählt. Derzeitige und zukünftige Spezifikationen sowie die sich daraus ergebenden technologischen Herausforderungen wurden analysiert und mit der Technologie abgeglichen, um realistische Zeitfenster für den Markteintritt zu ermitteln. Die zentralen Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefasst.

### Organic Electronics Association

Die Organic Electronics Association (OE-A) ist eine Arbeitsgemeinschaft des VDMA und wurde im Dezember 2004 gegründet. Die OE-A ist die führende internationale Interessenvertretung der organischen und gedruckten Elektronik und repräsentiert die gesamte Wertschöpfungskette dieser jungen Industrie. Unsere Mitglieder sind international führende Firmen und Einrichtungen von F&E-Instituten, Komponenten- und Materialherstellern, Anlagenbauern über Produzenten bis hin zu Endanwendern. Mehr als 100 Firmen aus Europa, den USA und Asien arbeiten in der OE-A zusammen, um den Aufbau einer wettbewerbsfähigen Infrastruktur für die Produktion von organischer Elektronik zu fördern.



Weitere Informationen unter: [www.oe-a.org](http://www.oe-a.org), [www.lope-c.com](http://www.lope-c.com)

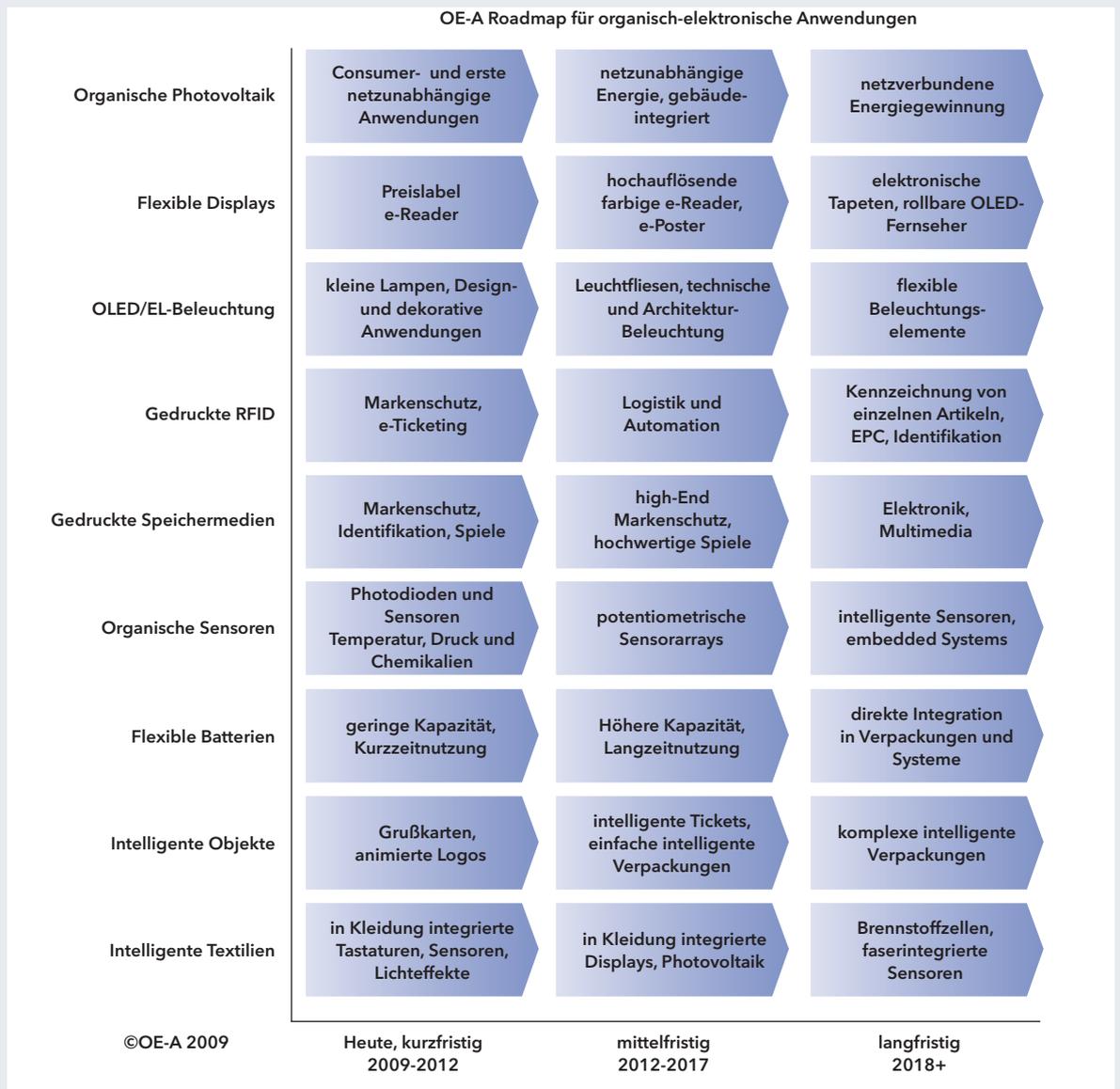
Abb. 1: Gedruckte RFID Tags, flexible Solarzellen, transparente Displays – Organische Elektronik ermöglicht neue Anwendungen. (Quelle: Poly IC, Konarka, HOLST Centre).



Erste Produkte wie z.B. passive ID-Karten, flexible Lithium-Polymerbatterien oder Sensoren sowie organische Solarzellen sind bereits im Markt erhältlich. Weitere Anwendungen wie aufrollbare Displays mit organischen TFT-Ansteuerungen, gedruckte Radiofrequenz-Tags, or-

ganische Photovoltaik-Zellen und gedruckte Datenspeicher erscheinen im Laufe des Jahres 2009. Es wird erwartet, dass in den nächsten Jahren alle genannten Anwendungen in großen Stückzahlen verfügbar sind und Massenmärkte erschließen.

Abb. 2: OE-A Roadmap für Anwendungen der organischen und gedruckten Elektronik. Ausblick für den Markteintritt von Produkten in großen Stückzahlen (zur generellen Verfügbarkeit). Diese Grafik erweitert und aktualisiert die zweite Version der OE-A Roadmap, die 2007 vorgestellt wurde. (Quelle: OE-A) Für eine ausführliche Version der aktuellen Roadmap wenden Sie sich bitte an die OE-A Geschäftsstelle.



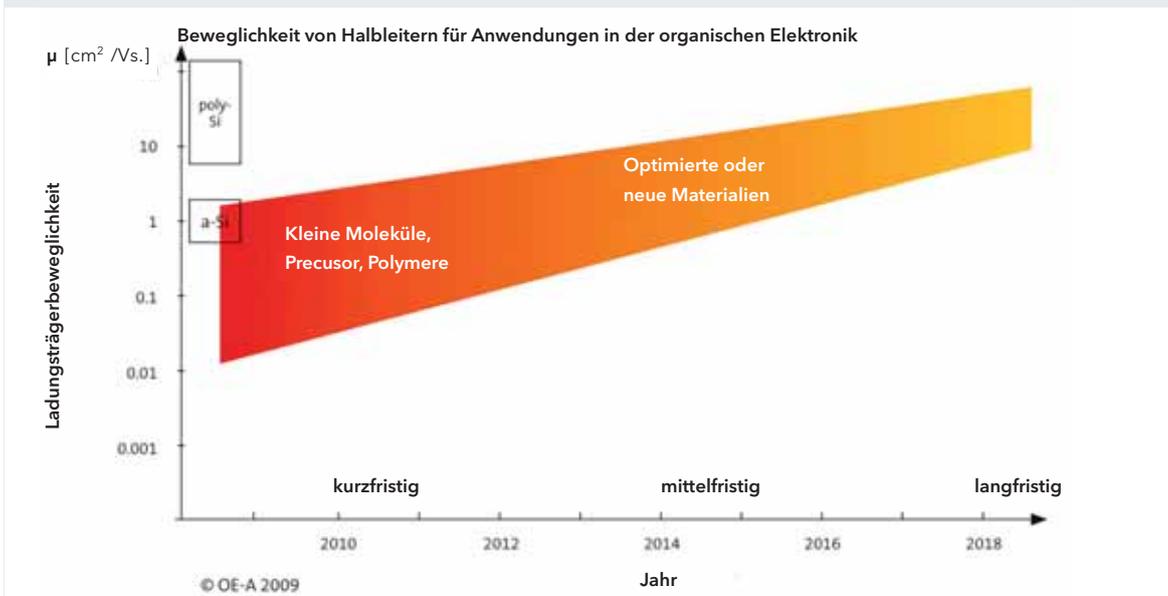


Abb. 3: OE-A Roadmap für die Ladungsträgerbeweglichkeit von Halbleitern für Anwendungen in der organischen Elektronik. Die Werte beziehen sich auf Materialien, die in kommerziellen Mengen verfügbar sind und auf Bauelemente, die in Massenproduktionsverfahren hergestellt wurden. Die Werte für amorphes Silizium, (a-Si) und polykristallines Silizium (poly-Si) sind zum Vergleich angegeben. (Quelle: OE-A)

## Neue Materialien

Die technologischen Ansätze sind so vielfältig wie die Anwendungen. Ob organische oder anorganische Materialien, Druck- oder andere Prozesse das Rennen machen werden, ist noch nicht entschieden. Abbildung 3 zeigt eine Prognose für die weitere Entwicklung eines technologischen Schlüsselparameters - der Ladungsträgerbeweglichkeit der halbleitenden Materialien. Die angegebenen Werte beziehen sich auf Materialien, die in kommerziellen Mengen verfügbar sind und in Massenherstellungsprozessen eingesetzt werden. Um die prognostizierten Werte zu erreichen, werden optimierte Materialien und neue Materialklassen benötigt.

## Red Brick Walls

Um den Anforderungen zukünftiger Produktgenerationen gerecht zu werden, sind weitere Verbesserungen von Material, Strukturierungsverfahren und Schaltungsdesign unabdingbar:

- Die Auflösung, Registriergenauigkeit und Prozessstabilität der Massendruck- und Strukturierungsverfahren muss weiter gesteigert werden. Hier gilt es, Werte  $>10 \mu\text{m}$  zu erreichen.

- Die Ladungsträgerbeweglichkeit der halbleitenden Materialien muss weiter gesteigert werden. Mobilitätswerte von  $5\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sind das Ziel.
- Neue Verfahren und Konzepte für das Schaltungsdesign und die Qualitätskontrolle müssen entwickelt werden.

## Zusammenfassung

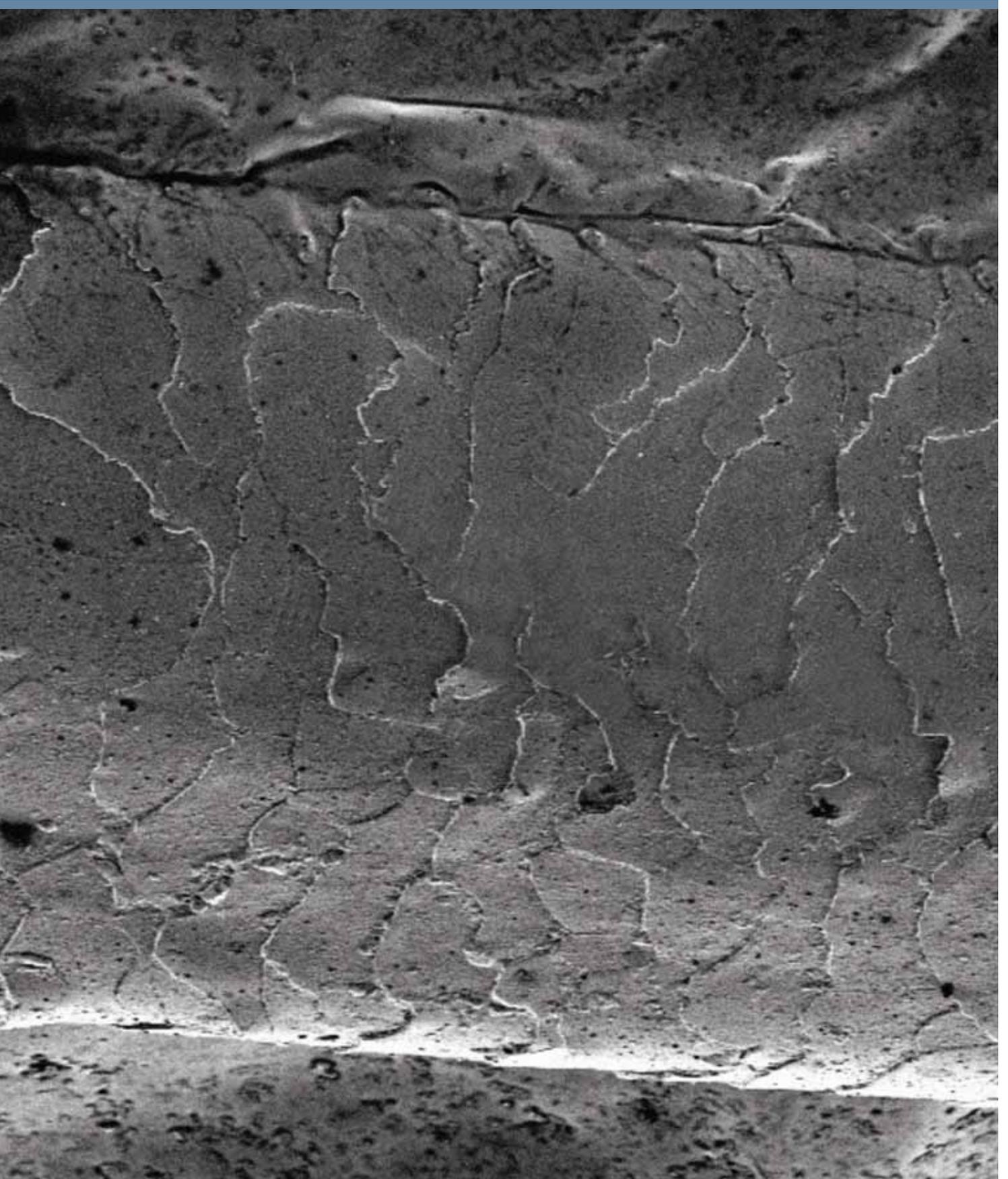
Organische und gedruckte Elektronik ist eine Zukunftstechnologie und ermöglicht zahlreiche neue Anwendungen. Durch neue Materialien kann Elektronik dünn, leicht, flexibel und sehr kostengünstig z.B. durch Massendruckverfahren hergestellt werden.

Die OE-A Roadmap gibt einen Überblick über derzeitige und zukünftige Anwendungen, Technologien und Materialien.

Für eine ausführliche Version der Roadmap wenden Sie sich bitte an die OE-A Geschäftsstelle.

**Dr. Klaus Hecker**  
**Organic Electronics Association**  
[www.vdma.org/oe-a](http://www.vdma.org/oe-a)

## 6. Nanoanalytik



## Nanoanalytik - unverzichtbar für alle technologischen Durchbrüche in der Nanotechnologie



Dr. Wolfgang  
Buscher



Dr. Andreas  
Schäfer



Prof. Dr. Harald  
Fuchs

Der wissenschaftliche Fortschritt ist unaufhaltsam. Das Heer von Forschern und Entwicklern, das weltweit unentwegt neue Erkenntnisse gewinnt und publiziert oder neue technologische Möglichkeiten entwickelt, wird grundsätzlich niemals aufhören, den technologischen Fortschritt stetig weiter voran zu treiben. Die Geschwindigkeit dieses wissenschaftlichen und technologischen Fortschritts wird im Wesentlichen bestimmt

- a) durch die Zahl der Forscher, die gezielt auf dem zu entwickelnden Gebiet arbeiten;
- b) durch ihre Fähigkeiten, sprich, ihre Ausbildung im jeweiligen Forschungsgebiet, ihre Motivation und ihre Ausdauer;
- c) durch die infrastrukturellen (z. B. Laborausstattung), finanziellen und personellen (qualifizierte Mitarbeiter) Ressourcen und nicht zuletzt
- d) durch die technischen Möglichkeiten, mit denen sie jeden einzelnen Schritt ihrer Forschungsarbeiten genau kontrollieren, verstehen und dadurch zügig weiterentwickeln und optimieren können.

Bei der Entwicklung der zahlreichen neuen Kunststoffe beispielsweise, welche in den vergangenen Jahrzehnten entwickelt wurden, waren die Punkte a) bis c) durch das große Interesse der Industrie und der Öffentlichkeit an diesen neuen Werkstoffen bestens abgedeckt. Aber ohne die enorme Leistungsfähigkeit der – ebenfalls von Forschern stetig und systematisch entwickelten – analytischen Methoden zur präzisen Charakterisierung der im Laborexperiment erhaltenen der Organic Electronics Association gäbe es zahlreiche moderne Kunststoffe heute nicht.

In der Nanotechnologie verhält es sich genauso. In den verschiedenen Disziplinen der Nanotechnologie werden für die nächsten Jahre und Jahrzehnte wissenschaftliche Durchbrüche prognostiziert, die die Welt signifikant verändern werden, und die wirtschaftlich dementsprechend von großem Interesse sein werden bzw. schon heute sind. Beispiele hierfür sind spezielle Oberflächenveredelungstechniken z. B. mittels selbstreinigender Nano- und Mikrostrukturen, energieeffiziente Leuchtmitter, Schaltkreise, Nanodrähte und -kapillaren, kleinere und

Im Münsteraner Zentrum für Nanotechnologie, CeNTech (Abb. 4; [www.CeNTech.de](http://www.CeNTech.de)), steht ein Kompetenzzentrum für Nanoanalytik für die nächsten Forschungsschritte bereit ([www.cc-nanoanalytik.de](http://www.cc-nanoanalytik.de)). Als einer der Netzwerkpartner in der Arbeitsgemeinschaft der Nanotechnologie-Kompetenzzentren Deutschlands: AGeNT-D ([www.AG-Nano.de](http://www.AG-Nano.de)) treibt das CeNTech genau diejenige Forschung und Entwicklung voran, deren Ergebnisse die zukünftigen analytischen Werkzeuge und Methoden für alle Wissenschaftler im Bereich der Nanotechnologie sein werden.

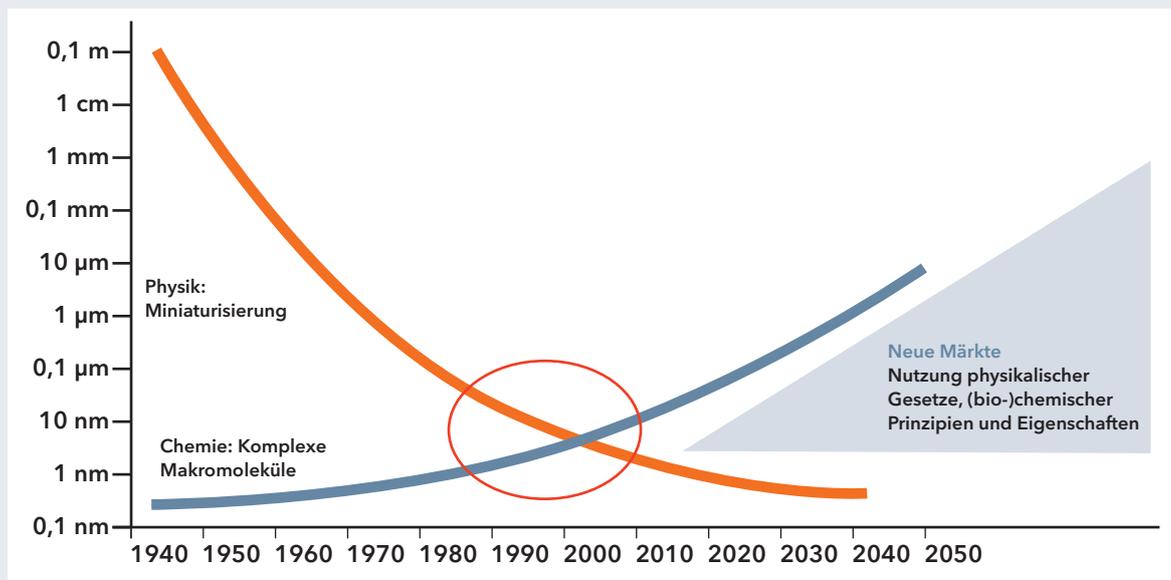


Abb. 1: In diesem Jahrzehnt laufen die Miniaturisierungs- bzw. makrochemischen Trends der physikalischen und (bio-)chemischen Wissenschaften ineinander. Durch interdisziplinäre Forschungsansätze in diesem Grenzbereich eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten, aus denen sich zukünftig neue Arbeitsfelder und Märkte u. a. im Bereich neuer Nanotechnologie-basierter Kunststoffe, ergeben werden (Quelle: VDI TZ).

schnellere Elektronik, hochempfindliche und hochselektive Sensoren, gezielte Dosierung von z. B. Krebs-Therapeutika direkt im Tumor mittels funktionalisierter Nanopartikel (Targeting), molekulare Maschinen, und viele weitere Anwendungen mehr. Durchbrüchen in diesen teils noch visionären Bereichen sind allerdings nicht möglich bzw. sie werden sich extrem verzögern, wenn nicht die oben genannten Rahmenbedingungen a) bis c), aber eben auch eine begleitende leistungsstarke Nanoanalytik zur Verfügung gestellt werden können, mit der die Forscher ihre Entwicklungen systematisch untersuchen können.

Auch in der Kunststoff-Technologie kommt der Nanotechnologie eine immer größere Bedeutung zu. Mit Nanopartikeln werden sich beispielsweise die Eigenschaften von Kunststoffen derart verändern lassen, dass die Fertigung neuer Kunststoffprodukte mit gänzlich neuen Eigenschaften möglich werden wird. Auch sind neue Produkte wie Speziallacke, Leichtlaufreifen, Nanomembranen, nanoskalige Verbundwerkstoffe, funktional beschichtete Kunststoffe, neuartige hauchdünne und flexible Displays auf der Basis von OLEDs (organische Licht emittierende Dioden) etc. bereits auf dem Markt oder greifbar nah.

Die wichtigsten Forschungsdisziplinen für die verschiedenen Entwicklungen im übergreifenden Bereich der Nanotechnologie sind die Physik und die Chemie bzw. die Biochemie. Hier setzen sich zwei generelle Trends des wissenschaftlichen Fortschritts nach wie vor konsequent fort:

Einerseits steigt die Fähigkeit gezielter Synthesen immer größerer chemischer und biochemischer Moleküle, womit der Nachbau von Makromolekülen aus der Natur oder die Synthese entsprechender Analoga (z. B. für neue biokompatible Kunststoffe) in greifbare Nähe rückt.

Andererseits stößt die Physik in immer kleinere Dimensionen der gezielten Manipulierbarkeit von Materie und mikro- und nanosystemtechnischen Herstellbarkeit von Strukturen vor. Bei diesem kontinuierlichen Miniaturisierungsprozess stoßen die Wissenschaftler allmählich an die physikalische Grenze der Strukturgrößen, unterhalb derer ein Technologiewechsel notwendig wird, weil zunehmend quantenmechanische Effekte die Eigenschaften der Materie dominieren. Hier treten qualitativ neue Effekte abrupt auf, die nicht durch eine weitere Miniaturisierung vorhandener Technologien zu erreichen sind. Dies ist ein wichtiges

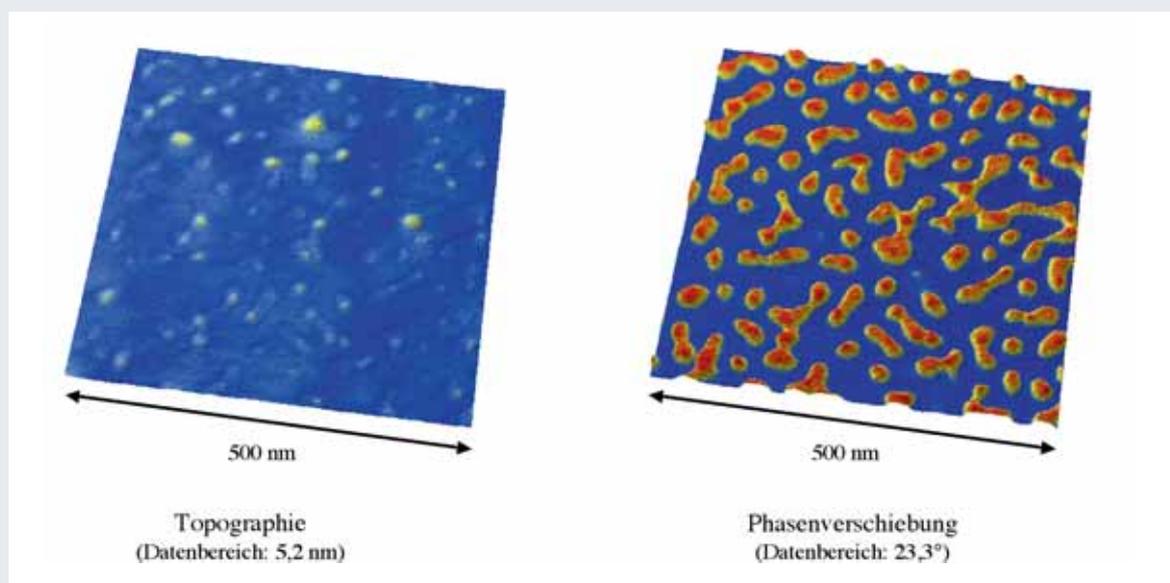


Abb. 2: Rasterkraftmikroskopische (AFM) Abbildung einer Copolymer-Oberfläche mit integriertem pharmakologischem Wirkstoff. Das linke Bild zeigt die Oberflächentopographie des Cryo-Ultramikrotomschnittes, das rechte Bild die Lateralverteilung der Materialien an der Oberfläche. Eine Freisetzung des Wirkstoffes unter physiologischen Bedingungen kann auf diese Weise im Nanometermaßstab nachgewiesen werden. (Quelle: nanoAnalytics GmbH, Münster, [www.nanoanalytics.de](http://www.nanoanalytics.de)).

Charakteristikum der Nanotechnologie. Für sie sind völlig neue technologische Konzepte und Verfahren erforderlich und gleichzeitig werden solche durch die Nanotechnologie erst geschaffen.

Gegenwärtig befinden wir uns in einer äußerst spannenden Phase, in der diese beiden Trends der immer größeren (bio-)chemischen Strukturen sowie der Miniaturisierung im physikalischen Bereich genau ineinander laufen (siehe Abb. 1). Hierdurch eröffnen sich ungeahnte Möglichkeiten, mit denen neue Produkte und sogar völlig neue Märkte erschlossen werden können. In der derzeitigen hochintensiven Entwicklungsphase verschmelzen gerade die Technologien der beiden Bereiche. Die hierdurch entstehenden Märkte versprechen enormes wirtschaftlichen Potenzial, so dass die wissenschaftlichen sowie auch wirtschaftlichen Aktivitäten hier bereits stark zugenommen haben.

Beim Entwicklungsprozess zur Entstehung dieser Märkte spielt die Nanoanalytik eine entscheidende Rolle. Die Forschung und Entwicklung in Physik, Chemie, Biochemie und den weiteren naturwissenschaftlich-technischen Disziplinen konnte stets nur so weit fortschreiten, wie den Wissenschaftlern die technischen Möglichkeiten zur Verfügung

standen, die praktischen Ergebnisse ihre Experimente überhaupt analytisch erfassen zu können. Nur wenn die Resultate logisch aufgebauter und systematischer Experimente qualitativ und quantitativ in verständliche und interpretierbare Messdaten überführt werden können, lassen sich daraus die notwendigen Rückschlüsse ziehen, die man zwingend braucht, um die richtigen Entscheidungen für die weitere Forschung und Entwicklung im Hinblick auf weiteren wissenschaftlich-technischen Fortschritt zu treffen. Wenn man sich dies vergegenwärtigt, wird sofort deutlich, welche Bedeutung der Analytik in diesem Zusammenhang generell für die Wissenschaft zukommt. Ohne analytische Methoden ist das qualitative wie auch das quantitative Verständnis der materiellen Zusammenhänge verwehrt, und folgerichtig ist der Weg zu weiterem Fortschritt abgeschnitten.

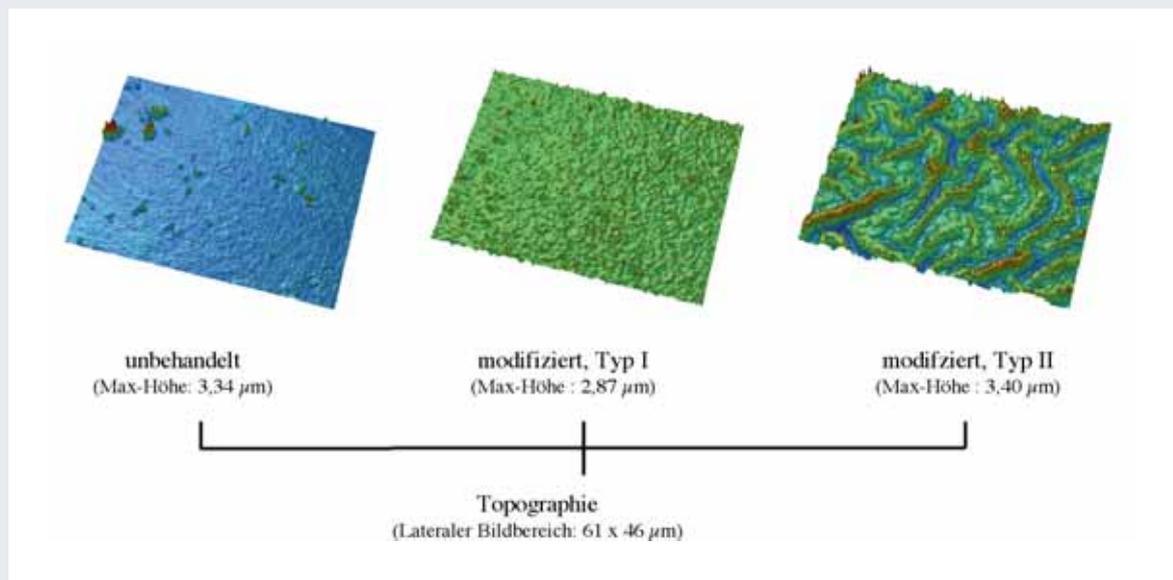


Abb. 3: Analyse einer Elastomer-Oberfläche mittels optischer Profilometrie. Ganz links ist die unbehandelte Oberfläche dargestellt, die zwei Bilder rechts zeigen das Ergebnis unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen. Morphologie und Chemie von Elastomer-Oberflächen sind z. B. wichtig für die Griffigkeit der Oberflächen. (Quelle: nanoAnalytics GmbH, Münster, www.nanoanalytics.de, mit freundlicher Erlaubnis von Freudenberg Forschungsdienste).

### Schrittmacher des wissenschaftlichen

#### Fortschritts: Analytik - für die Nanotechnologie: Nanoanalytik

Erst die wissenschaftliche Forschung und Entwicklung in der Analytik hat die zahlreichen wissenschaftlich-technischen Errungenschaften ermöglicht, die heute in der Welt unverzichtbar sind.

Die folgenden Beispiele machen diesen Zusammenhang sehr deutlich:

#### Das Periodensystem der Elemente

konnte erst vollständig aufgestellt und verstanden werden, nachdem vor vielen Jahrzehnten analytische Methoden wie u. a. die Spektralanalyse entwickelt wurden.

#### Die Entwicklung zahlreicher Kunststoff-Produkte

hätte nicht stattfinden können ohne die Entwicklung der analytischen Methoden zur präzisen Charakterisierung sowohl der Ausgangs- als auch der Endstoffe für die chemische Kunststoffsynthese. Nach der Entwicklung der chemischen Styrolsynthese war es nur noch ein kleiner Schritt bis zum Kunststoffprodukt Polystyrol, dem rasch Kunststoffe wie Styropor, Polyamid und viele andere folgten. Ohne die vorherige Entwicklung der Infrarotspektral-, Röntgenfluoreszenz-

sowie chromatographischer Methoden durch Forschung in der Wissenschaftsdisziplin Instrumentelle Analytische Chemie wären diese überaus systematischen und effizienten Produktentwicklungen undenkbar gewesen.

#### Das Humangenom-Projekt und der genetische Fingerabdruck

wären ohne die analytischen Methoden der DNA-Sequenzierung nicht möglich. Mit der Entwicklung dieser Methoden u. a. durch Frederick Sanger und Walter Gilbert wurden die biologischen Wissenschaften revolutioniert und die Ära der Genomforschung eingeleitet.

#### Bildgebende Verfahren in der medizinischen Diagnostik

Röntgen-Untersuchung, Computertomographie, Magnetresonanztomographie, Positron-Emissions-Tomographie, Szintigraphie und weitere unverzichtbare Untersuchungsmethoden in der Medizin sind die Ergebnisse analytischer Forschung und Entwicklung.

#### Schwangerschaftstests, Glukose- und viele andere Sensoren

gäbe es nicht ohne die analytischen Wissenschaften.

Die Nanotechnologie hat heute bereits einen Stand der Forschung erreicht, der unaufhaltsam die Entwicklung zahlreicher neuer Produkte nach sich ziehen wird. Dennoch steht die Wissenschaft in diesem noch jungen Gebiet erst ganz am Anfang. Viele Phänomene der Nanowelt sind, wenn sie bisher überhaupt entdeckt wurden, noch nicht verstanden. Wir dürfen gespannt sein auf die noch bevorstehenden Entdeckungen in diesem Forschungsgebiet.

Erst die nanoanalytischen Verfahren haben das bisher Erreichte zu großen Teilen überhaupt erst möglich gemacht. Die Visualisierung von Atomen und Molekülen, ihre mechanische und chemische Analysier- und Manipulierbarkeit sowie die Messung ihrer Eigenschaften mit Hilfe der hochmodernen Rastersondenverfahren waren sehr wichtige Meilensteine auf dem Weg zum Verständnis und zur Nutzung der Effekte und Phänomene der Nanowelt. Ein solcher entscheidender Meilenstein beim Fortschritt der gesamten Nanotechnologie und den Nanowissenschaften war die Erfindung des Rastertunnelmikroskops 1981 durch G. Binnig und H. Rohrer am IBM-Forschungslabor in Zürich. Mit dieser analytischen Technologie gelang es zum ersten Mal, Strukturen auf atomarer Skala sichtbar zu machen und sie spektroskopisch zu charakterisieren. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von Derivaten dieser Technik, die unterschiedlichste Oberflächen und Grenzflächeneigenschaften zu untersuchen erlauben. Gleichzeitig konnte mit diesen Instrumenten der von dem amerikanischen Physiker Richard Feynman Ende der 50er Jahre gemachte Vorschlag erstmals realisiert werden, atomare und molekulare Strukturen auf Oberflächen gezielt in ihrer Position zu verändern und sogar chemische Reaktionen zwischen Molekülen gezielt auszulösen.

## Fazit

Analytik ist die übergreifende Querschnittswissenschaft, ohne die die Forschung nicht über gewisse Grenzen des wissenschaftlichen Fortschritts hinweg kommen kann. Nur wenn die Wissenschaftler ihre Entdeckungen auch „sehen“, verstehen und interpretieren können, werden sie sie in zukunftsorientierte Forschungsstrategien umsetzen und bahnbrechende Entdeckungen überhaupt machen können. Dies gilt ins-

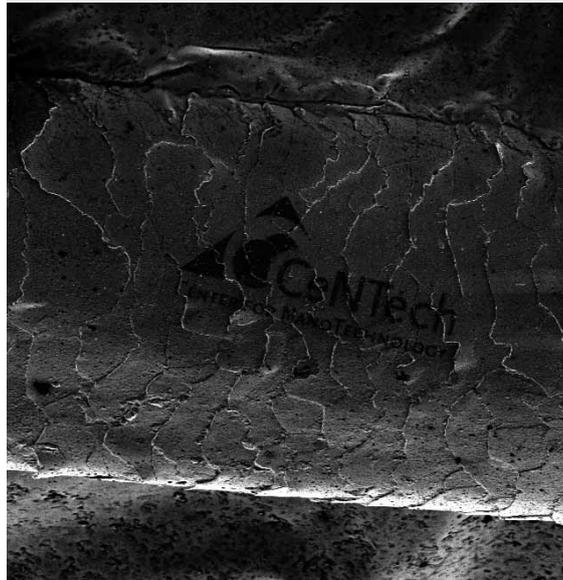


Abb. 4: Logo des CeNTech in Münster, das mit einem fokussierten Ionenstrahl (Focus Ion Beam, kurz FIB) auf ein menschliches Haar geschrieben wurde; (Copyright Marcus Schäfer, CeNTech).

besondere für die Nanoanalytik, bei der in atomarer und molekularer Dimension zum Teil völlig neue Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten zu messen und zu verstehen sind.

**Dr. Wolfgang Buscher**

**CeNTech GmbH**

[www.centech.de](http://www.centech.de)

**Dr. Andreas Schäfer**

**nanoAnalytics GmbH**

[www.nanoanalytics.de](http://www.nanoanalytics.de)

**Prof. Dr. Harald Fuchs**

**Center for Nanotechnology (CeNTech)**

[www.centech.de](http://www.centech.de)

Weiterführende Informationen zum Thema Nano-Analytik wird in Kürze eine gleichnamige Broschüre bieten, die ebenfalls im Rahmen der Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech des Hessischen Wirtschaftsministeriums erscheinen wird.

# Ansprechpartner zu den Artikeln

---

## 1.1 Prof. Dr. Matthias Rehahn

Technische Universität Darmstadt  
und Deutsches Kunststoff-Institut  
Schlossgartenstraße 6  
64289 Darmstadt  
www.dki-online.de  
mrehahn@dki.tu-darmstadt.de  
Tel.: 06151 162104

## 2.1 Dipl.-Ing. Markus Englert

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW)  
Technische Universität Kaiserslautern  
Werkstoffwissenschaft  
Erwin-Schrödinger-Straße  
67663 Kaiserslautern  
www.ivw.uni-kl.de  
markus.englert@ivw.uni-kl.de  
Tel.: 0631 2017348

## 2.2 Prof. Dr. Manfred Stamm

Leibniz-Institut für Polymerforschung  
Hohe Straße 6  
010169 Dresden  
www.ipfdd.de  
stamm@ipfdd.de  
Tel.: 0351 4658225

## 2.3 Dieter Kuhn

Evonik Degussa GmbH  
Postcode 885-082  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau  
www.evonik.com  
dieter.kuhn@evonik.com  
Tel.: 06181 592204

## 2.4 Dr. Andreas Eipper

Elastogran GmbH  
Elastogranstraße 60  
49448 Lemförde  
www.elastogran.de  
andreas.eipper@elastogran.de  
Tel.: 05443 122855

## 2.5 Priv.-Doz. Dr. Ingo Alig

Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)  
Schlossgartenstraße 6  
64289 Darmstadt  
www.dki.tu-darmstadt.de  
ialig@dki.tu-darmstadt.de  
Tel.: 06151 162104

## 2.6 Dipl.-Ing. Jörg Metzger

Coperion GmbH  
Theodorstraße 10  
70469 Stuttgart  
www.coperion.com  
joerg.metzger@coperion.com  
Tel.: 0711 8973173

## 2.7 Dr. Helmut Meyer

Bayer MaterialScience AG  
BMS-SIP-CNT  
Gebäude C 151  
51368 Leverkusen  
www.bayerbms.com  
helmut.meyer@bayerbms.com  
Tel.: 0214 3035942

## 3.1 Dr. Karl-Heinz Haas

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung  
Sprecher Allianz Nanotechnologie  
Fraunhofer-Gesellschaft  
Neunerplatz 2  
97082 Würzburg  
www.isc.fraunhofer.de  
www.nano.fraunhofer.de  
haas@isc.fhg.de  
Tel.: 0931 4100500

**3.2 Dipl.-Ing. Bernhard Möller**

T-O-P Oberflächen GmbH  
Friedrichstraße 10a  
97082 Würzburg  
www.top.coating.de  
moeller@top-coating.de  
Tel.: 0931 6605750

**3.3 Dr. Helmut Möbus**

Deutsche Amphibolin-Werke  
Von Robert Murjahn Stiftung & Co. KG  
Roßdörfer Straße 50  
64372 Ober-Ramstadt  
www.caparol.de  
helmut.moebus@daw.de  
Tel.: 06154 71-0

**3.4 Dr. W. Philipp Öchsner**

Forschungsinstitut für Pigmente u. Lacke e.V.  
Allmandring 37  
70569 Stuttgart  
www.fpl.uni-stuttgart.de  
oechsner@fpl.uni-stuttgart.de  
Tel.: 0711 6878022

**3.5 Prof. Dr. Joachim H. Wendorff**

Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches  
Zentrum für Materialwissenschaften  
Hans-Meerwein-Straße  
35032 Marburg  
www.uni-marburg.de/wzwm/  
wendorff@mail.uni-marburg.de  
Tel.: 06421 2825964

**4.1 Prof. Dr. Franz Effenberger**

Institut für Textilchemie und Chemiefasern  
(DITF)  
Körschtalstraße 26  
73770 Denkendorf  
www.ditf-denkendorf.de  
franz.effenberger@itcf-denkendorf.de  
Tel.: 0711 / 9340100

**4.2 Dr. Heiko Rochholz**

Evonic Röhm GmbH  
Kirschenallee  
64293 Darmstadt  
www.evonik.com  
heiko.rochholz@evonik.com  
Tel.: 06151 183754

**4.3 Dipl.-Wirt. Ing. Alexander Biebel**

Merck KGaA  
Industriepark Höchst  
Gebäude F821  
65926 Frankfurt am Main  
www.merck.de  
alexander.biebel@merck.de  
Tel.: 069 305-13705

**4.4 Dr. Günter Beyer**

Kabelwerk Eupen  
Malmedyer Straße 9  
B-4700 Eupen, Belgien  
www.eupen.com  
gbeyer@euregio.net  
Tel.: 0032 87554717

**4.5 Prof. Dr. Michael Schmidt**

Universität Kassel  
FB 14, Institut für konstruktiven Ingenieurbau  
FG Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie  
Mönchebergstraße 7  
34125 Kassel  
www.uni-kassel.de/fb14/baustoffkunde/  
baustk@uni-kassel.de  
Tel.: 0561 804 2601 (Sekretariat)

**4.6 Dr. Rainer Brandsch**

Industrievereinigung für Lebensmittel-  
technologie und Verpackung e.V.  
Schragenhofstraße 35  
80992 München  
www.ivlv.de  
office@ivlv.de  
Tel.: 089 1490090

**4.7 Prof. Dr. Joachim H. Wendorff**

Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches  
Zentrum für Materialwissenschaften  
Hans-Meerwein-Straße  
35032 Marburg  
www.uni-marburg.de/wzwm/  
wendorff@mail.uni-marburg.de  
Tel.: 06421 2825964

**4.8 Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam**

Technische Universität Darmstadt  
FG Druckmaschinen und Druckverfahren  
Magdalenenstraße 2  
64289 Darmstadt  
www.idd.tu-darmstadt.de  
doersam@idd.tu-darmstadt.de  
Tel.: 06151 162132

**5.1 Prof. Dr. Theo Tschudi**

Institut für Angewandte Physik der  
Technischen Universität Darmstadt  
AG Licht- und Teilchenoptik  
Hochschulstraße 6  
D-64289 Darmstadt  
www.physik.tu-darmstadt.de  
theo.tschudi@physik.tu-darmstadt.de  
Tel.: 06151 162022

**5.2 Priv.-Doz. Dr. Goetz P. Hellmann**

Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)  
Schlossgartenstraße 6  
64289 Darmstadt  
www.dki.tu-darmstadt.de  
ghellmann@dkl.tu-darmstadt.de  
Tel.: 06151 164506

**5.3 Dr. Elmar Kessenich**

BASF Future Business GmbH  
BFB - Z025  
67063 Ludwigshafen  
www.basf.com  
elmar.kessenich@basf.com  
Tel.: 0621 6093232

**5.4 Priv.-Doz. Dr. Bernd-Joachim Jungnickel**

Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)  
Schlossgartenstraße 6  
64289 Darmstadt  
www.dki.tu-darmstadt.de  
bjungnickel@dkl.tu-darmstadt.de  
Tel.: 06151 162405

**5.5 Dr. Klaus Hecker**

Organic Electronics Association (OE-A)  
im Verband des deutschen Maschinen-  
und Anlagenbaus (VDMA)  
Lyoner Straße 18  
60528 Frankfurt  
www.vdma.org/oe-a  
klaus.hecker@vdma.org  
Tel.: 069 66031336

**6.1 Prof. Dr. Harald Fuchs**

CeNTech GmbH  
Center for Nanotechnology  
Heisenbergstraße 11  
48149 Münster  
www.centech.de  
office@centech.de  
Tel.: 0251 53406100

## Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)



Das Deutsche Kunststoff-Institut (DKI) ist eine Gründung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. Seine Aufgaben sind die interdisziplinäre Forschung zu anwendungsrelevanten Fragestellungen aus dem Kunststoffbereich, die Beratung von Unternehmen und Institutionen, die Erbringung von Forschungsdienstleistungen sowie die Ausbildung wissenschaftlichen Nachwuchses. Das DKI besitzt vier forschende Abteilungen für die Themen Analytik, Chemie, Physik und Technologie.

Im universitären Bereich besteht eine enge Anbindung an die TU Darmstadt über das Institut für Makromolekulare Chemie, Prof. Dr. Matthias Rehahn, Lehr-tätigkeit an der TUD und der Hochschule Darmstadt, Leiter aller Abteilungen des DKI sowie Betreuung von Studien-, Diplom-, Bachelor, Masterarbeiten und Dis-sertationen. Darüber hinaus bestehen Kooperationen mit vielen anderen Hochschulen und Forschungseinrichtungen.

### Kontakt

[www.dki-online.de](http://www.dki-online.de)

### Deutsches Kunststoff-Institut

Schloßgartenstraße 6  
64289 Darmstadt  
Tel.: 061 51 16 2104  
Fax: 061 51 292855  
E-Mail: [central@dki.tu-darmstadt.de](mailto:central@dki.tu-darmstadt.de)

Dr. Roy Wäber  
Tel.: 061 51 16 4295  
Fax: 061 51 292855  
E-Mail: [RWaeber@dki.tu-darmstadt.de](mailto:RWaeber@dki.tu-darmstadt.de)

## Institut für Werkstofftechnik der Uni Kassel - Kunststoff- und Recyclingtechnik als Partner für die Industrie



Der Lehrstuhl wurde 1994 als Stiftungsprofessur mit Unter-stützung von 29 Unternehmen der Region Nord-hessen gegründet. Zielsetzung war damals der Erhalt und die Erweiterung von Erfahrungen sowie Kom-petenzen auf dem Gebiet der Kunststoffentwicklung, -verarbeitung, -prüfung und des Kunststoffrecyclings. Nach 5 Jahren erfolgreicher Arbeit hat das Land Hessen vertragsgemäß die Professur als Träger übernommen. Dem Lehrstuhl ist das Innovationszentrum Kunststoff- und Recyclingtechnik e.V. mit Beteiligung von über-wiegend mittelständischen Unternehmen und Privat-personen angegliedert. Überdies ist das Fachgebiet im Wissenschaftlichen Arbeitskreis Kunststofftechnik (WAK) aktiv, der sich die Verknüpfung von aka-demischer Forschung und industrienaher Anwendung in der Kunststofftechnik zum Ziel gesetzt hat.

### Kontakt

[www.kutech-kassel.de](http://www.kutech-kassel.de)

### Universität Kassel Institut für Werkstofftechnik Kunststoff- und Recyclingtechnik

Mönchebergstraße 3  
34109 Kassel  
Tel.: 05 61 804 3690  
Fax: 05 61 804 3692  
E-Mail: [kutech@uni-kassel.de](mailto:kutech@uni-kassel.de)

Dipl.-Ing. Karsten Erdmann  
Tel.: 05 61 804 3685  
Fax: 05 61 804 3692  
E-Mail: [k Erdmann@uni-kassel.de](mailto:k Erdmann@uni-kassel.de)

## TransMIT-Zentrum für Kunststoff-Forschung und Nanotechnologie



TransMIT-Zentren vermarkten innovative Technologien und Dienstleistungen der mittelhessischen Hochschulen. Das Zentrum für Kunststoffforschung und Nanotechnologie bietet Expertenunterstützung im Bereich Kunststoffforschung und Nanostrukturierung in Entwicklung, Projektdurchführung und Ausbildung an. Das Angebot richtet sich an Unternehmen, staatliche Institutionen und Hochschullaboratorien. Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die angeboten werden, umfassen die Synthese und Charakterisierung von Monomeren, Oligomeren und Polymeren, die Modifizierung von Kunststoffen, die Analyse der molekularen und übermolekularen Struktur, die Bestimmung von Eigenschaften und Funktionen von amorphen, teilkristallinen und flüssigkristallinen Kunststoffen, aber auch von Polymerlegierungen. Angeboten werden insbesondere auch Nanostrukturierungsverfahren für Kunststoffe.

### Kontakt

[www.transmit.de](http://www.transmit.de)

### TransMIT-Zentrum für Kunststoff-Forschung und Nanotechnologie

Kerkrader Straße 3

35394 Gießen

Tel.: 06 41 943 64 0

Fax: 06 41 943 64 99

Prof. Dr. Andreas Greiner

Prof. Dr. Walter Heitz

Prof. Dr. Joachim H. Wendorff

Tel.: 06 421 282 59 64

Fax: 06 421 282 57 85

Die Aktionslinie Hessen-Nanotech widmet sich seit 2005 der Unterstützung der Nanotechnologie sowie den angrenzenden Technologiebereichen wie der Material- und Oberflächentechnologie, der Mikrosystemtechnik und der Optischen Technologie. Mit ihr bietet das Hessische Wirtschaftsministerium heimischen Unternehmen eine thematische bzw. branchengerechte Plattform für die Informationsvermittlung, zur Vernetzung und zum Technologie- und Standortmarketing. Projektträger ist die HA Hessen Agentur GmbH.

Mit rund 150 Nanotechnologie-Unternehmen und etwa 80 Arbeitsgruppen an den hessischen Hochschulen, zählt Hessen zu den bedeutendsten Nanotechnologie-Standorten in Europa. Hessen-Nanotech ist Mitglied in der Arbeitsgemeinschaft der Nanotechnologie-Kompetenzzentren in Deutschland und im nano-Valley.eu. Die Aktionslinie ist eng vernetzt mit dem NanoNetzwerk Hessen (NNH), in dem alle hessischen Hochschulen mit ihren Nanoaktivitäten vertreten sind. Somit ist Hessen-Nanotech auch erste Anlaufstelle für den Transfer von Nanotech-Wissen in die Anwendungsbranchen.

### Kontakt

[www.hessen-nanotech.de](http://www.hessen-nanotech.de)

### Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung

Sebastian Hummel  
Kaiser-Friedrich-Ring 75  
65185 Wiesbaden  
Telefon 0611 815-2471  
Telefax 0611 815-2225  
sebastian.hummel@hmvwl.hessen.de

### HA Hessen Agentur GmbH

Alexander Bracht (Leiter Hessen-Nanotech)  
Markus Lämmer  
Abraham-Lincoln-Straße 38-42  
65189 Wiesbaden  
Telefon 0611 774-8664  
Telefax 0611 774-8620  
alexander.bracht@hessen-agentur.de

Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung  
[www.hessen-nanotech.de](http://www.hessen-nanotech.de)

**Hessen-Nanotech**

Hessen bringt Nano- und Materialtechnologien auf den Punkt

- Nanotechnologien
- Material- und Oberflächentechnologien
- Mikrosystemtechnologie
- Optische Technologie

**An Hessen führt kein Weg vorbei.**

Hessen-Nanotech  
HA Hessen Agentur GmbH  
Abraham-Lincoln-Straße 38-42  
65189 Wiesbaden, Fax 0611 774-8620  
[www.hessen-nanotech.de](http://www.hessen-nanotech.de)

Die Aktionslinie Hessen-Nanotech ist eine Wirtschaftsförderungsmaßnahme des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung. Projektträger ist die HA Hessen Agentur GmbH. Kooperationspartner ist das NanoNetzwerk Hessen der Hessischen Hochschulen.



**Band 1 Einsatz von Nanotechnologie in der hessischen Umwelttechnologie**  
Innovationspotenziale für Unternehmen

**Uses of Nanotechnology in Environmental Technology in Hessen**  
Innovation potentials for companies

**Band 2 Nanomedizin**  
Innovationspotenziale in Hessen für Medizintechnik und Pharmazeutische Industrie

**Band 3 Nanotechnologie im Auto**  
Innovationspotenziale in Hessen für die Automobil- und Zuliefer-Industrie

**Nanotechnologies in Automobiles**  
Innovation Potentials in Hesse for the Automotive Industry and its Subcontractors

**Band 4 NanoKommunikation**  
Leitfaden zur Kommunikation von Chancen und Risiken der Nanotechnologien für kleine und mittelständische Unternehmen in Hessen

**Supplement zum Leitfaden NanoKommunikation**  
Innovationsfördernde Good-Practice-Ansätze zum verantwortlichen Umgang mit Nanomaterialien

**Band 5 Nanotechnologien für die optische Industrie**  
Grundlage für zukünftige Innovationen in Hessen

**Band 6 NanoProduktion**  
Innovationspotenziale für hessische Unternehmen durch Nanotechnologien im Produktionsprozess

**Band 7 Einsatz von Nanotechnologien in Architektur und Bauwesen**

**Band 8 NanoNormung**  
Normung im Bereich der Nanotechnologien als Chance für hessische Unternehmen

**Band 9 Einsatz von Nanotechnologien im Energiesektor**  
**Nanotechnology Applications in the Energy Sector**

**Band 10 Werkstoffinnovationen aus Hessen**  
Potenziale für Unternehmen

**Band 11 Sichere Verwendung von Nanomaterialien in der Lack- und Farbenbranche**  
Ein Betriebsleitfaden

**Band 12 Nanotech-Kooperationen**  
Erfolgreiche Kooperationen für kleine und mittlere Nanotechnologie-Unternehmen

**Band 13 Mikro-Nano-Integration**  
Einsatz von Nanotechnologie in der Mikrosystemtechnik

**Band 14 Materialeffizienz**  
durch den Einsatz von Nanotechnologien und neuen Materialien

**Band 15 Nanotechnologie in Kunststoff**  
Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung

**Band 16 NanoAnalytik**  
Anwendung in Forschung und Praxis

**Atlas Kompetenz- und Infrastrukturatlas Nanotechnologien in Hessen**

**Atlas Kompetenzatlas Photonik in Hessen**

Hessen

Nanotech

[www.hessen-nanotech.de](http://www.hessen-nanotech.de)



[www.dki-online.de](http://www.dki-online.de)

Projekträger der Aktionslinie **Hessen-Nanotech**  
des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft,  
Verkehr und Landesentwicklung



**HessenAgentur**

HA Hessen Agentur GmbH