

Abschlussbericht zum Verbundprojekt

Palladiumsubstitution durch direkte Polymer- galvanisierung (PaSuP)

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ 29737)

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de



ITW Automotive Products GmbH

Herr Roland Och, Frau Dr. Karoline Scheuermann,
Frau Martina Kutschera, Herr Felix Naß
Im Wasen 1, 97285 Röttingen



In Kooperation mit:

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC

Herr Dr. Jürgen Meinhardt, Herr Dr. Klaus Rose
Neunerplatz 2, 97082 Würzburg



Röttingen, den 11. August 2017

06/02

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



| | | | | | |
|----|--------------|---------|-----------|-------------|---------------------|
| Az | 29737 | Referat | 31 | Fördersumme | 453.500,00 € |
|----|--------------|---------|-----------|-------------|---------------------|

Antragstitel **Palladiumsubstitution durch direkte Polymergalvanisierung (PaSuP)**

Stichworte Ressource, Umweltchemikalien
chemisches Verfahren, Galvanik

| | | | |
|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Laufzeit | Projektbeginn | Projektende | Projektphase(n) |
| 48 Monate | 19.03.2013 | 19.03.2017 | 4 |

| | |
|------------------|----------|
| Zwischenberichte | Jährlich |
|------------------|----------|

| | | | |
|------------------------------|------------------------------|----------------|--|
| Bewilligungsempfänger | ITW Automotive Products GmbH | Tel | 09338/80-109 |
| | | Fax | 09338/80219 |
| | Im Wasen 1 | Projektleitung | Roland Och |
| | 97285 Röttingen | Bearbeiter | Dr. Karoline Scheuermann Martina Kutschera Felix Naß |

Kooperationspartner Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
ISC, 97082 Würzburg

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das vorliegende Forschungsvorhaben hat zum Ziel, durch eine erhebliche Verfahrensvereinfachung (Direktgalvanisierung) einen komplexen, galvanischen Metallisierungsprozess so zu verbessern, dass wertvolle Edelmetall-Rohstoffe (Palladium) vollständig eingespart und toxikologisch bedenkliche Ätzprozesse mit aggressiven Chemikalien durch umweltfreundliche Prozesse ersetzt werden. Dazu wird ein Kunststoffgriff aus Polyamid (PA), der in sehr hohen Stückzahlen für die Automobilinnenausstattung produziert wird, durch eine Oberflächenmodifizierung mit einer hybriden Polymerschicht (ORMOCER®) versehen, die als leitfähiger Haftvermittler zwischen der Kunststoffoberfläche und der nachfolgenden Metallisierung aufgebracht wird. Nachfolgend finden wie gewohnt die abschließenden, dekorativen Metallisierungsschritte statt.

Die Oberflächenmodifizierung mit dem Hybridpolymer soll in erster Linie durch ein neues in-mould Lackierverfahren erfolgen, das durch Einlegen einer mit einem Präpolymer versehenen Folie in das Spritzgießwerkzeug und anschließendes Hinterspritzen gekennzeichnet ist. Die hohe chemische Variabilität des Hybridwerkstoffes erlaubt ggf. auch die Anpassung der Oberflächenleitfähigkeit der Beschichtung an die Erfordernisse der weitergehenden Metallisierung. Hierfür stehen Organo- (alkoxy)silane mit speziellen funktionellen Gruppen (Ammonium-basiert) und in-situ polymerisierbare, substituierte Thiophen-monomere zur Verfügung. In zweiter Linie wird eine separate nachträgliche Beschichtung als Lackierung ins Auge gefasst.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Darstellung der Arbeitspakete und der angewandten Methoden

- **Arbeitspaket 1:** Hier werden zunächst elektrisch leitfähige Füllstoffe eingesetzt (z. B. chemisch modifizierte Carbon Nanotubes (CNT), Indium-Zinn-Oxid-Nanopartikel (ITO), metallische Nanopartikel). Daneben wird auch die zusätzliche Erhöhung der intrinsischen Leitfähigkeit des Lackes untersucht. Da Angaben zur mindestens notwendigen elektrischen Leitfähigkeit für die Direktgalvanisierung bisher nicht zur Verfügung stehen, müssen hier vergleichsweise aufwändige Versuchsreihen mit einem Galvanikunternehmen durchgeführt werden.
- **Arbeitspaket 2:** Optimierung der Haftung zum Polyamid. Durch Verwendung von hybriden Polymeren mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad sowie speziellen funktionellen Gruppen wird eine gute Haftung auf der PA-Kunststoffoberfläche eingestellt. Neben der chemischen Funktionalität sind thermisch induzierte Interdiffusionsprozesse der organischen Polymerketten als wesentlicher Beitrag zum Adhäsionsmechanismus zu berücksichtigen. Der experimentelle Nachweis erfolgt durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an ultradünnen Querschliffproben. Weiterhin werden für die nachfolgenden Prozesse wichtige Schichteigenschaften wie Oberflächenenergie, Schichtdicke, Härte und Flexibilität sowie Porosität untersucht sowie funktionelle Gruppen und reaktive Nanopartikel an der Schichtoberfläche.
- **Arbeitspaket 3:** Optimierung der Haftung der Metallisierung. Durch analytische Aufklärung der Notwendigkeit einer eigenen inneren Porosität der Füllstoffe oder einer einfachen Oberflächenrauigkeit der Zwischenschicht soll sich dieser Fragestellung genähert werden. Dabei wird der Vergleich zwischen Beschichtungen mit und ohne anorganischen Füllstoff durchgeführt und. Kombinationen verschiedener anorganischer Füllstoffe mit den unterschiedlichen ORMOCER®en realisiert, um die Verträglichkeit der Materialien sicherzustellen.
- **Arbeitspaket 4:** Optimierung des Verbundes durch angepasste Funktionalisierung in der hybridpolymeren Schicht. Verbesserung der Haftungseigenschaften der Oberflächen der Kunststoffbauteile durch Variation der Spritzgussparameter und Optimierung der Oberflächen der Spritzgusswerkzeuge (Oberflächenenergie) stehen hier im Vordergrund.
- **Arbeitspaket 5:** Analytische Aufklärung der Haftmechanismen, der Schichtmorphologie, des Schichtgefüges, ggf. der Füllstoffverteilung, der Oberflächenqualität durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HR-REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Mikro-Ramanspektroskopie, ATR-IR-Spektroskopie an speziell präparierten Proben (Querschliffe, Dünnschliffe, Ionenböschungsschnitte) des Lackes auf dem Kunststoff bzw. der Metallisierung auf der Grundierungsschicht, um Optimierungsstrategien- und Möglichkeiten zu erarbeiten. Dabei ständiges Feedback zur Material- und Prozessentwicklung.
- **Arbeitspaket 6:** Entwicklung eines Lackier- und Lacktrocknungsverfahrens, speziell für die in-mould Beschichtung von 3-D Bauteilen mit komplizierter Geometrie. Festlegung der Beschichtungsparameter (Sprühverfahren oder Folienbeschichtung der Form, Temperatur-/Zeitverlauf bei der Applikation).
- **Arbeitspaket 7:** Anpassung der Galvanotechnik an die Lackoberflächen. Kontaminationsfreie Verpackung und Transport der Bauteile, Vermeidung von prozessbedingten Verunreinigungen. Entwicklung eines universell einsetzbaren Material- und Prozesskonzepts zur Metallabscheidung auf Polyamid. Festlegung der Parameter der Abscheidung der Metallisierungsschicht.
- **Arbeitspaket 8:** Die neue Verfahrenstechnik wird zu Beginn und bei wesentlichen Änderungen im Projektverlauf einem Life Cycle Assessment (LCA) unterzogen, um sicherzustellen, dass die Entwicklung umweltgerecht und nachhaltig ist. Dabei kommen Methoden und Verfahren gemäß internationaler Standards (ILCD Handbuch) und ISO 14040/14044 zum Einsatz. Die Material- und Energieströme des bestehenden Verfahrens werden erfasst und mit den Daten des neu zu entwickelnden Verfahrens verglichen. Sensitivitäts- und Szenariobetrachtungen (Simulationsrechnungen), Stärken und Schwächen sowie Optimierungspotenziale werden in einer Abschlussdokumentation erfasst.
- **Arbeitspaket 9:** Bewertung der Technologie gegenüber alternativen Beschichtungsmethoden auf dem Markt, um deren Wirtschaftlichkeit zu bewerten und einen Vergleich gegenüber dem Stand der Technik ziehen zu können.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Ergebnisse und Diskussion

In einem umfassenden Materialscreening wurden zunächst 28 unterschiedliche Hybridpolymer-Schichtsysteme (ORMOCER®) bezüglich ihrer Basishaftung auf Polyamid geprüft. Von den getesteten Schichtsystemen erwiesen sich aufgrund ihrer guten Haftung 22 Schichttypen als geeignet für die weitere Modifizierung hinsichtlich Erzielung einer ausreichenden Leitfähigkeit. Um die gewünschte Leitfähigkeit für die Cu-Abscheidung zu erzielen wurden zwei Wege beschritten:

- Entwicklung einer intrinsischen Leitfähigkeit: Direkter Einbau von chemischen Komponenten, z.B. Ammoniumverbindungen, die in das anorganische Netzwerk des Hybridpolymers chemisch eingebunden werden.
- Entwicklung einer Leitfähigkeit auf Basis von Füllstoffen: Physikalische Einarbeitung von Leitfähigkeitskomponenten als kommerziell erhältliche Dispersion, Partikel oder Pulver und Zusatz zum Beschichtungssystem in Form eines Additivs, z.B. Indium-Zinn-Oxid-Nanopartikel (ITO), Carbonanotubes (CNT), Graphen, Leitruß, Polyanilin, Polyethylenedioxythiophen (PEDOT/PSS), Silber-Nanodrähte.

Der chemische Einbau von Komponenten führte nicht zu einer ausreichenden Leitfähigkeit für die galvanische Metallisierung. Nur der Zusatz von Füllstoffen, z.B. von Graphen in Mengen von 30 Gewichtsanteilen als Leitfähigkeitszusatz, ermöglichte es, auf ORMOCER®-Schichten mittels galvanischer Methoden Kupfer abzuscheiden. Im weiteren Verlauf wurde der Zusatz an Leitfähigkeitskomponenten optimiert und hin zu Leitruß als Additiv verändert. Ebenso wurde der Zusatz von Einarbeitungshilfsmitteln sowie unterschiedliche Zusammensetzungen der ORMOCER®-Matrix untersucht und optimiert. Es gelang die Entwicklung von ORMOCER®-Schichten mit Leitfähigkeiten von 20 Ohm/cm.

Diese Schichten hafteten sowohl auf dem Polyamid als auch auf Kupferblechen sehr gut und erfüllten den industriellen Klimawechseltest.

Um eine bessere physikalische Haftfestigkeit zwischen der ORMOCER®-Schicht und dem galvanisch abgeschiedenen Metall (Kupfer, Nickel, Chrom) zu erzielen, wurde die Oberflächenstruktur der Schicht so modifiziert, dass sie in einem Fall eine hohe Porosität aufwies (Nachahmung des Druckknopfeffektes bei der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Metallisierung (ABS-Metallisierung) und im anderen Fall zahlreiche herausragende Füllstoffe auswies (Nachahmung des Umkrallungseffektes bei der Metallisierung von gefülltem Polyamid). Beide zusätzlichen physikalischen Haftmechanismen reichten jedoch nicht aus, um den industriellen Klimawechseltest des Gesamtverbundes zu erfüllen.

Die durch die Einbettung leitfähiger Partikel erhaltene Rauigkeit der ORMOCER®-Schicht erzeugte bei den abgeschiedenen Galvanikschichten einen Matteeffekt und reduzierte deutlich den Glanz. Durch einen höheren Einsatz von Ebenheitskupfer sollte dieser Effekt bis zu einem gewissen Grad korrigierbar sein.

Leitfähige ORMOCER®-Hybridschichten mit Zusatz von Ruß oder Graphen besitzen auf Polyamid ausreichend gute Haftung. Bei Überschreitung von 25 % Zusatz an Leitfähigkeitskomponenten (Ruß, Graphen) neigten die Schichten zur Kreidung und besitzen inhomogene, raue Oberflächen. Es wurde auch beobachtet, dass galvanisch abgeschiedene Schichten teilweise schon nach der Galvanisierung und in vielen Fällen nach Klimatests Blasenbildung mit Ablösung auftrat. Dieses Phänomen und die Verminderung der Rauigkeit konnten im Rahmen des Projektes nicht mehr umfassend bearbeitet werden.

Auf die Durchführung des Arbeitspaketes 9, dem Life Cycle Assessment (LCA), wurde aufgrund der für den Klimawechseltest zwischen -40°C und +80°C nicht ausreichenden Haftfestigkeit des Gesamtverbundes aus Polyamid/ORMOCER®/Metall und der damit nicht umsetzbaren industriellen Einsetzbarkeit verzichtet.

In den In-mould Versuchsreihen wurde festgestellt, dass das Bauteil nicht ohne weiteres überflutet und die Schicht ausgehärtet werden kann. Zum einen gestaltet sich die gleichmäßige Entlüftung des Lösemittelhaltigen ORMOCER®s aus der geschlossenen Kavität als schwierig und zum anderen zeigt das ORMOCER® eine gute Haftung zu Metallen. Ohne entsprechende Antihafbeschichtung des Werkzeuges kam es verstärkt zu Verunreinigungen/Verstopfungen der Kavitäten. Beim Hinterspritzen einer vorab in die Kavität aufgetragenen ORMOCER® -Schicht wird diese durch die Schmelzefront unregelmäßig von der Werkzeugwand abgetragen. Dies führte zu ungleichmäßigen Beschichtungen sowie zu porösen, nicht haftenden Strukturen auf der Oberfläche des entformten Bauteils.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die im Rahmen des Projekts erhaltenen Ergebnisse wurden vom Fraunhofer ISC zur Generierung von **Schutzrechten** eingereicht: „Leitfähige Schichten für die direkte galvanische Abscheidung von Metallen zur Oberflächenmetallisierung“.

Publikationen:

- J. Meinhardt: „Umweltfreundliches Galvanisieren mit neuer Oberflächenveredelung“ in Jahrestätigkeitsbericht des ISC 2015/2016
- K. Rose, J. Meinhardt: „Grüne Wege der Kunststoffveredelung“ in Kunststoffe **1**, 2017, 23-24
- K. Rose: „Polyamid Chrom(VI)-frei beschichten“ in Journal für Oberflächentechnik – Galvanotechnik **1**, 2017, 48-49

Messepräsentation:

- „Kunststoffbauteile ohne Chrom(VI) umweltfreundlich galvanisieren“; European Coatings Show 2015 & 2017, Nürnberg

Fazit

- Die Entwicklung von galvanisierbaren, elektrisch leitfähigen Hybridpolymerschichten wurde erfolgreich durchgeführt.
- Die elektrische Leitfähigkeit (20 Ohm/cm) übertrifft bisher vorhandene Systeme deutlich.
- Die Übertragung der klassischen physikalischen Haftmechanismen zwischen Metall und Kunststoff („Druckknopfeffekt“ oder „Umkrallungseffekt“) konnte durch entsprechende Modifikationen der ORMOCER®-Schichten umgesetzt werden. Die Porosität ist einstellbar und abhängig von den Füllstoff- und den Lackierungsparametern.
- Die Substitution des Palladiums, des Cr⁶⁺-Einsatzes, der chemischen Vernickelung und der Entsorgung/des Recyclings der Reststoffe aus der chemischen Anätzung und der chemischen Vernickelung ist möglich.
- Die Haftfestigkeit des elektrisch-leitfähigen Hybridpolymers (ORMOCER®) auf dem Polyamid einerseits sowie auf Kupfer andererseits erfüllt die Anforderungen des industriellen Klimawechseltests
- Aber: Die Haftfestigkeit des Gesamtverbundes aus Polyamid/ORMOCER®/Metall genügt nicht den industriellen Anforderungen im Klimawechseltest zwischen -40°C und +80°C. Eine Blasenbildung, d.h. eine Ablösung der Metallbeschichtung vom Polyamid Bauteil, trat auf.
- Eine in-Mould-Beschichtung erwies sich als nicht durchführbar. Es muss eine separate Lackierung durch Tauchen oder Sprühen erfolgen.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Projektkennblatt | 2 |
| 1. Zusammenfassung | 7 |
| 2. Einführung/Motivation | 8 |
| 2.1. Einsatz von Palladium in der Galvanotechnik | 8 |
| 2.2. Volkswirtschaftliche Betrachtung | 11 |
| 2.3. Zielsetzung des Projektes | 11 |
| 2.4. Ressourceneffizienzpotenzial und Umweltentlastung | 11 |
| 2.5. Stand der Technik zu Projektbeginn | 12 |
| 3. Methodik/Vorgehensweise/Projekttablauf | 14 |
| 3.1. Grundidee zur Vorgehensweise | 14 |
| 3.2. Vorgehensweise / Lösungsweg | 15 |
| 3.3. Projekttablauf | 16 |
| 4. Projektergebnisse | 18 |
| 4.1. Screening nach geeigneten ORMOCER®-Basissystemen zur Anbindung an Polyamid | 18 |
| 4.2. Auswahl von ORMOCER®-Basissystemen mit thermischen und mit photochemischen Härtungsmechanismus | 19 |
| 4.3. Entwicklung einer intrinsisch elektrischen Leitfähigkeit von ORMOCER®en | 19 |
| 4.4. Entwicklung einer auf Füllstoffen basierten elektrischen Leitfähigkeit von ORMOCER®en | 20 |
| 4.5. Analyse von klassischen Galvanikschichten auf Polyamid | 22 |
| 4.6. Entwicklung einer elektrisch-leitfähigen, porösen ORMOCER®-Schicht zur Erhöhung der Haftfestigkeit mittels „Druckknopfeffekt“ | 26 |
| 4.7. Entwicklung einer elektrisch-leitfähigen ORMOCER®-Schicht mit herausragenden Füllstoffen zur Erhöhung der Haftfestigkeit mittels „Umkrallungseffekt“ | 28 |
| 4.8. Analyse der Haftung/Haftfestigkeit von ORMOCER®en auf Polyamid | 29 |
| 4.9. Analyse der Haftung/Haftfestigkeit von ORMOCER®en auf Kupfer | 31 |
| 4.10. Galvanisierung von elektrisch-leitfähigen ORMOCER®-Beschichtungen | 32 |
| 4.11. Einsatztauglichkeitstests | 34 |
| 4.12. In-mould-Beschichtungsentwicklung und Lackierungsverfahren | 36 |
| 5. Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge | 39 |
| 6. Fazit/Ausblick | 39 |

1. Zusammenfassung

Ziel des Projektes, die vollständige Substitution der chemischen Metallisierung durch Aufbringung einer ggf. porösen, auf dem Kunststoff chemisch gut haftenden und elektrisch leitfähigen ORMOCER®-Schicht, die eine direkte Galvanisierung erlaubt, um die strategische Ressource Palladium zu schonen, die aktuell während des klassischen Metallisierungsprozesses verwendet wird.

Hybridpolymere (ORMOCER®) wurden aufgrund der positiven Erfahrungen bzgl. deren Haftfestigkeit sowohl auf Metallen als auch auf Kunststoffen ausgewählt.

Als zu galvanisierendes Polymer wurde Polyamid 6 ausgewählt, das zu 40% mit Kaolin gefüllt war.

Polyamid besitzt bessere mechanische Eigenschaften als ABS und spielt in der Automobilindustrie eine wichtige Rolle.

Basierend auf einem umfassenden Screening verschiedenster ORMOCER®e wurden 22 Varianten ausgewählt und weiterentwickelt. Dabei wurden zur Erreichung einer elektrischen Leitfähigkeit zwei verschiedene Entwicklungswege eingeschlagen:

- Erzielung einer intrinsischen Leitfähigkeit durch Einbau elektrisch leitfähiger Monomere
- Erzielung einer Leitfähigkeit basierend auf der Zugabe von elektrisch leitfähigen Füllstoffen.

Parallel hierzu wurde an der Umsetzung einer in-Mould-Beschichtung geforscht, um die ORMOCER®-Beschichtung unmittelbar nach dem Spritzguss auf das Bauteil aufzubringen.

Zusammenfassend wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Die Entwicklung von galvanisierbaren, elektrisch leitfähigen Hybridpolymerschichten wurde erfolgreich durchgeführt.
- Die elektrische Leitfähigkeit (20 Ohm/cm) übertrifft bisher vorhandene Systeme deutlich.
- Die Übertragung der klassischen physikalischen Haftmechanismen zwischen Metall und Kunststoff („Druckknopfeffekt“ oder „Umkrallungseffekt“) konnte durch entsprechende Modifikationen der ORMOCER®-Schichten umgesetzt werden. Die Porosität ist einstellbar und abhängig von den Füllstoff- und den Lackierungsparametern.
- Die Substitution des Palladiums, des Cr⁶⁺-Einsatzes, der chemischen Vernickelung und der Entsorgung/des Recyclings der Reststoffe aus der chemischen Anätzung und der chemischen Vernickelung ist möglich.
- Die Haftfestigkeit des elektrisch-leitfähigen Hybridpolymers (ORMOCER®) auf dem Polyamid einerseits sowie auf Kupfer andererseits erfüllt die Anforderungen des industriellen Klimawechseltests.
- Aber: Die Haftfestigkeit des Gesamtverbundes aus Polyamid/ORMOCER®/Metall genügt nicht den industriellen Anforderungen im Klimawechseltest zwischen -40°C und +80°C. Eine Blasenbildung, d.h. eine Ablösung der Metallbeschichtung vom Polyamid Bauteil, trat auf.
- Eine in-Mould-Beschichtung erwies sich als nicht durchführbar. Es muss eine separate Lackierung durch Tauchen oder Sprühen erfolgen.

2. Einführung/Motivation

2.1. Einsatz von Palladium in der Galvanotechnik

Im Automobilbau, aber auch in einer Vielzahl weiterer Anwendungen (Elektronikindustrie, Haushalts- und Sanitärausstattung) wurden galvanisierte Kunststoffe aufgrund der Wertanmutung bezüglich Optik und Haptik, sowie aus hygienischen Gründen zum Standard und werden in riesigen Stückzahlen gefertigt und eingesetzt.

Die Galvanotechnik bedarf allerdings sehr aufwändiger Verfahren und Prozesse unter Einsatz von seltenen Metallen der Platingruppe sowie hochgiftigen und/oder gesundheitsschädlichen Substanzen (z. B. Säuren wie HF). Eine Rückgewinnung der Metallschichten ist bisher nicht wirtschaftlich zu betreiben. Die mangelnde Rückführbarkeit insbesondere der Platinmetalle führt zu einer Dissipation dieser seltenen Metalle in der Umwelt, wodurch sie dauerhaft dem Wirtschaftskreislauf entzogen sind, andererseits aber durch ihre katalytische Wirkung bislang nicht zu quantifizierende Umweltschäden verursachen können.

Daher ist es eine technische Herausforderung und wirtschaftliche Notwendigkeit, bestehende Galvanisierverfahren von Kunststoffteilen umweltverträglicher zu gestalten und den Anteil an seltenen Metallen im Prozess deutlich zu reduzieren.

Um Polymere, aber auch andere elektrisch nicht-leitende Materialien in einem Galvanikprozess mit einer Metallschicht zu veredeln, muss über eine »chemische Metallisierung« zunächst eine dünne, elektrisch leitfähige Beschichtung aufgebracht werden. Meistens werden Kupfer- oder Nickelschichten eingesetzt. Für den Prozess der chemischen Metallisierung ist ein Katalysator notwendig, an dem sich Kupfer oder Nickel abscheiden. Dieser Katalysator ist Palladium, ein Element der Platinedelmetallgruppe. In den heute üblichen Verfahren erhalten alle chemisch zu metallisierenden Materialien durch eine Tauchbeschichtung zunächst eine Palladiumschicht.

Galvanisierte Kunststoffe finden vor allem in der Automobilindustrie (z. B. Türinnengriffe, Blenden, Zierleisten, Innen- und Außenembleme sowie Teile des Cockpits), in der Telekommunikation (z. B. Handyschalen), in der Elektrotechnik / Elektronik und im Sanitärbereich (z. B. als Wasserhähne oder Duschköpfe), eine sehr breite Anwendung. Die Kapazitäten des europäischen Gesamtmarktvolumens für Kunststoffgalvanik sind zu 50% auf dem deutschen Markt zu finden, d. h. Deutschland nimmt in diesem Bereich in Europa eine Spitzenstellung ein. Allein das inländische Marktpotenzial zur Kunststoffgalvanisierung wird im Bereich Automotive auf ca. 5,35 Mio. m² pro Jahr geschätzt.

Im Informationspapier zum Forschungs- und Entwicklungsbedarf der BMBF-Fördermaßnahme »r³ - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz« werden Elemente der Platinmetallgruppe (PGM) nach den seltenen Erden als die Rohstoffe mit dem größten Versorgungsrisiko identifiziert, d. h. sie sind von höchster strategischer Relevanz.

Im Bericht »Rohstoffsituation Bayern: Keine Zukunft ohne Rohstoffe« der IW Consult GmbH Köln unter Mitwirkung von Prof. Reller (WZU Augsburg) aus dem Jahr 2009 wird die strategische Relevanz von Palladium wie folgt beschrieben:

Einsatzfelder speziell von Palladium finden sich hauptsächlich in der Automobilindustrie, der chemischen Industrie, der Schmuckindustrie, in der Luftfahrt, der Medizintechnik, der Dentalindustrie sowie bei der Herstellung von Brennstoffzellen.

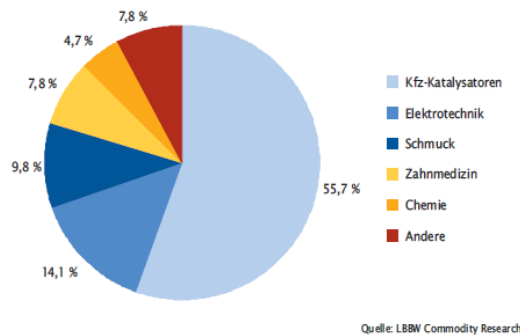


Abbildung 1: Palladiumnachfrage nach Käufergruppen 2008.

Ähnlich wie Platin ist es für Automobilkatalysatoren verwendbar und wird aufgrund seines derzeit geringen Preises vermehrt statt Platin eingesetzt. Besonders angesichts der stark steigenden Motorisierung in bevölkerungsreichen Ländern wie China und Indien wird der Bedarf an Katalysatoren die Nachfrage in Zukunft stark ankurbeln. Noch etwas futuristisch, aber von kaum abschätzbarer Tragweite ist die folgende Anwendung: Palladium als Wasserstoffspeicher. Es weist die höchste Absorptionsfähigkeit aller chemischen Elemente für Wasserstoff auf; bei Raumtemperatur kann es das 900-fache, als kolloidale Lösung gar das 3 000-fache seines Volumens speichern. Wasserstoff als Energiespeicher, z. B. für wasserstoffgetriebene Autos, wird in Zukunft eine immer wichtigere Rolle einnehmen und somit auch den Verbrauch an Palladium unter Nutzung der gegenwärtigen Speichertechnologie erheblich ansteigen lassen. Zudem findet Palladium als Katalysator in der Nanotechnologie und als Elektrodenmaterial bei Brennstoffzellen Verwendung. Besonders hier ist künftig ein noch kaum abschätzbares Potenzial bei Elektroautos vorhanden. Sollte es zu Anwendungen in größerem Umfang kommen, wird die Frage einer ausreichenden Verfügbarkeit von Palladium von zentraler Bedeutung. In der Photographie (Platinotype-Verfahren) finden Palladium-Salze Anwendung für Spezialeffekte. In der Elektronik wird Palladium für Elektroden und Kontakte sowie Spezialkondensatoren verwendet. In der Petrochemie dient es als Katalysator, und auch in der Wasseraufbereitung (Umwelttechnologie) ist es ein wesentliches Element.

Die weltweite Produktion von Palladium belief sich 2007 auf 219 Tonnen Metallinhalt, während sich die sicheren und wahrscheinlichen Vorräte auf 71.000 Tonnen belaufen (Platingruppenmetalle insgesamt). Bei heutigem Produktionsniveau sollten die Vorräte noch deutlich über 100 Jahre ausreichen. Der weltweite Verbrauch belief sich 2005 auf 219 Tonnen Metallinhalt. Davon entfielen auf die Europäische Union 34,4 Tonnen.

Die hohe Risikoklasse bei Palladium resultiert aus der Zahl der Abbauländer und der Konzentration auf wenige Unternehmen. Die Produktion (2007) konzentriert sich zu 98,7 Prozent auf nur fünf Länder. Diese sind Russland (45,9 Prozent), Südafrika (38,5 Prozent), Kanada (7,9 Prozent), USA (4,5 Prozent) und Simbabwe (1,9 Prozent).

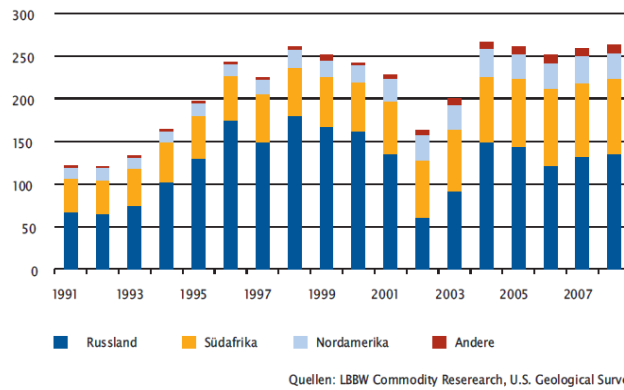


Abbildung 2: Palladiumförderung nach Regionen (in Tonnen).

Die Konzentration der Unternehmen ist ebenfalls sehr eng gefasst. Zehn Unternehmen vereinen einen Weltmarktanteil von 95,1 Prozent auf sich, die fünf größten Unternehmen kommen auf 86,8 Prozent. Dabei handelt es sich um Norilsk Nickel (Russland; 50,0 Prozent), Anglo American (Großbritannien; 17,5 Prozent), Impala Platinum Holdings (Republik Südafrika; 9,5 Prozent), Lonmin (Großbritannien; 6,0 Prozent) und North American Palladium (Kanada; 4,0 Prozent).

Der Preis für Palladium ist in den letzten Jahren kontinuierlich gestiegen. Lag er im November 2005 noch bei 245 US-Dollar je Feinunze, so erreichte er im Verlauf des Jahres 2008 Werte deutlich über 400 US-Dollar. Im Oktober 2008 fiel er auf unter 200 US-Dollar zurück und lag 2011 bei 800 US-Dollar.

Palladium kann teilweise durch Platin ersetzt werden, das jedoch ebenfalls selten und vor allem teuer ist. Das große Problem ist, dass die Platingruppenmetalle nicht beliebig substituierbar und nur untereinander austauschbar sind.

Die politischen Risiken werden als mittel eingestuft. Russland arbeitet als wichtigster Produzent mit Exportbeschränkungen und Ausfuhrsteuer.

Der Bedarf an Palladium bei den Unternehmen steigt seit Jahren kontinuierlich an. Abbildung 3 zeigt diese Entwicklung von 2002 bis 2007.

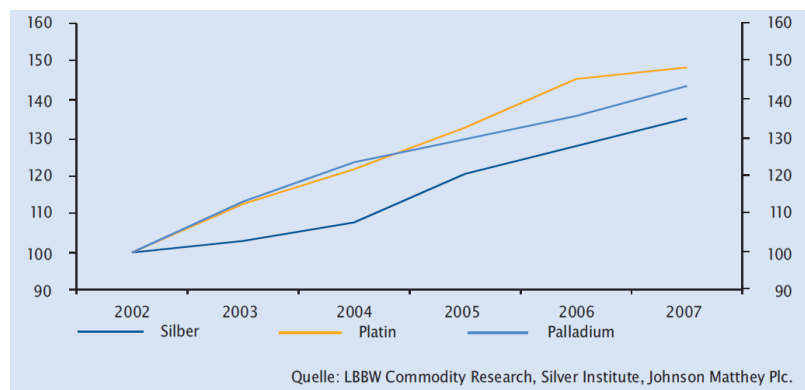


Abbildung 3: Industriebedarf an Silber, Platin und Palladium (indexiert; 2002 = 100).

2.2. Volkswirtschaftliche Betrachtung

Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Galvanobranche ist in einer Branchenanalyse des Instituts für Ökologie und Politik GmbH dargestellt (Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „REACH-Umsetzungshilfen (RUH), 2007): »...Die Galvano- und Oberflächentechnik ist eine kleine, traditionell mittelständisch geprägte Branche mit einem Umsatz von rund 6 Mrd. € (2010: 6,7 Mrd. €). Hiervon entfallen ca. 1 Mrd. € auf den Bereich der Kunststoffgalvanik. In Deutschland sind rund 800 Betriebe mit mehr als 20 Beschäftigten in der Veredlung von zugekauften, bzw. von fremden Erzeugnissen im Lohnauftrag (Lohnveredlung) tätig. Der Anteil der Oberflächentechnik am Bruttosozialprodukt beträgt ca. 2%, die dadurch erzielte sekundäre Wertschöpfung in den genannten Bereichen beträgt allerdings ca. 20%. Deutlich wird der technische und volkswirtschaftliche Nutzen der Branche am Beispiel der mit galvanischen Schutzschichten verhinderten Korrosionsschäden von 150 Mrd. € pro Jahr. Den bedeutendsten Absatzmarkt mit ca. 40% des gesamten Marktvolumens, also ca. 2,4 Mrd. €, stellt die Automobilindustrie dar...

...Die deutsche Galvano- und Oberflächentechnik besteht im Wesentlichen aus drei Säulen: (1) ca. 50 Fachlieferanten (Formulierer) für Galvano-Spezialchemie mit 1.350 Beschäftigten und einem Umsatz aus präparierter Chemie von

250 Mio. €; (2) ca. 550 Dienstleistungs-Galvaniken aus dem Organisationsbereich Handwerk mit etwa 9.500 Beschäftigten und einem Umsatzpotenzial von 1,1 Mrd. €; (3) ca. 1.500 industrielle Lohn- und Inhouse-Galvaniken mit ca. 38.000 Beschäftigten und einem Gesamtumsatz von etwa 4,6 Mrd. €. Somit sind in der Galvanotechnik ca. 2.100 Unternehmen mit etwa 49.000 Beschäftigten tätig...«.

2.3. Zielsetzung des Projektes

Ziel des Projektes ist die Schonung der strategisch wichtigen Ressource Palladium durch eine vollständige Substitution der chemischen Metallisierung von Kunststoffen, die als Vorstufe der Galvanisierung durchgeführt wird.

Durch eine vollständige Substitution des chemischen Vernickelungsprozesses würde nicht nur eine vollständige Substitution des Palladiums erfolgen, sondern auch aller für den Ätzprozess und die Aktivierung eingesetzten, teils toxischen Chemikalien und somit auch ihre Entsorgung wegfallen. Neben dem vollständigen Ersatz des strategisch relevanten Metalls Palladium würde zusätzlich ein bedeutender Beitrag zum Umweltschutz geleistet.

2.4. Ressourceneffizienzpotenzial und Umweltentlastung

Die vollständige Substitution des Palladiums im geplanten Projekt führt zu einem Wegfall der Abhängigkeit der Galvanikindustrie von diesem strategischen Rohstoff. Die Verringerung des Nickelverbrauchs aufgrund der Substitution der chemischen Nickelschicht erhöht – bezogen auf Nickel – die Rohstoffproduktivität. Zudem wird die Umwelt durch den Wegfall der chemischen Bäder deutlich entlastet und es wird (Heiz-) Energie eingespart, da die Temperatur der Ätz- und chemischen Nickelbäder bei 50 °C und höher liegt. Flusssäure-ähnliche Chemikalien und Chromschwefelsäure sind toxische Stoffe. Um diese im Prozess einsetzen zu kön-

nen, ohne Menschen zu gefährden, müssen die durch die hohe Prozesstemperatur entstehenden Dämpfe abgesaugt und neutralisiert werden. Auch die verbrauchten Bäder müssen neutralisiert und entsorgt werden. Diese umweltrelevanten Maßnahmen könnten im neuen Prozess vollständig entfallen, was ein erhebliches Kostensenkungs- und Umweltentlastungspotenzial bedeutet. Die Kunststoff Anätzung und die stromlose Metallisierung sollen vollständig eingespart werden. Hierdurch entfallen folgende Schritte in der herkömmlichen Galvanisierung: Anätzung mittels Chromschwefelsäure bzw. durch Chemikalien, die eine flusssäureähnliche Wirkung besitzen, Reinigung, Palladiumaufbringung, Aktivierung und chemische Vernickelung bzw. Verkupferung.

2.5. Stand der Technik zu Projektbeginn

Elektrisch nicht-leitfähige Materialien, speziell Kunststoffe, werden vor der Galvanisierung – unter Verwendung von Palladium als Katalysator – chemisch metallisiert. Jedoch nicht jeder Kunststoff ist für eine galvanische Beschichtung unter Zuhilfenahme chemischer Ätzverfahren geeignet. Industriell ist die Galvanisierung von ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat) und ABS-PC Kunststoffen am weitesten verbreitet. Weitere Kunststoffe wie PA 6, PEI, LCP (Palladium-dotiert) sind ebenfalls mit diesen Verfahren metallisierbar. Der erste Schritt in der Galvanisierung von ABS-Kunststoffen ist das Aufrauen der Oberfläche. In einer Chromschwefelsäurebeize (400 g/l CrO_3 und 400 g/l H_2SO_4), wobei die Arbeitstemperatur bei ABS 60°C und bei ABS-PC 69°C beträgt, wird ein Bestandteil des ABS, das Butadien, aus der Oberfläche aufoxidiert, und es entstehen Kavernen im mikroskopischen Bereich. In diese Kavernen werden Palladiumkeime, welche von einer Zinnhülle umgeben sind und ein Kolloid bilden, in dem sogenannten Aktivator eingelagert. In einem weiteren Schritt wird die Zinnhülle, welche für die Haftung des Keims in den Kavernen sorgt, im Beschleuniger (Tetrafluoroborsäure 17 g/l, $T = 45\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$) so weit entfernt, dass der Keim freiliegt. Das hohe Standardpotenzial des Palladiums sorgt im anschließenden Schritt, der chemischen (außenstromlosen) Vernickelung im Nickelbad (Nickelsulfat; Ammoniak und Natriumhypophosphit als Elektronenlieferant), für den Start der Reaktion. Hier gibt ein Reduktionsmittel, welches selbst oxidiert wird, die zur Nickelabscheidung notwendigen Elektronen ab. So entsteht die erste dünne, leitfähige Nickelschicht, die durch das Auffüllen der Kavernen eine starke mechanische Verzahnung zum Kunststoff aufweist und entsprechend gut haftet. Auf dieser Schicht kann dann konventionell weiter aufgebaut und beispielsweise ein Kupfer-Nickel-Chrom-System, wie es in der dekorativen Galvanotechnik weitverbreitet ist, aufgebracht werden. Zur galvanischen Beschichtung von Polyamid mit 40% Mineralstoffgehalt wird angequollen und angeätzt, allerdings bilden sich dabei keine Kavernen wie beim ABS und die Haftung ist folglich geringer. Neue Verfahren verwenden Flusssäure (HF), um die eingelagerten Mineralien herauszulösen. Hierdurch werden ähnlich wie beim ABS Kavernen geschaffen, die für eine gute Haftung sorgen. Die weiteren Schritte sind analog zur ABS-Metallisierung (vgl. Abbildung 4).

Es sind zahlreiche Verfahren beschrieben, die das Aufbringen leitfähiger Schichten auf nichtleitende Kunststoffoberflächen beinhalten, um die Oberflächen anschließend galvanisch zu veredeln. Dabei werden häufig

leitfähige, rein organische Polymere (z. B. Polypyrrol) verwendet¹. Weiterhin sind organische Lacke mit eingebauten, leitfähigen Füllstoffen (z. B. Ruß) bekannt, die ebenfalls eine Metallisierung von Kunststoffoberflächen ermöglichen sollen². In Einzelfällen sind auch Zusätze von Silanen zu organischen Schichten erwähnt worden³. Dabei werden allerdings teilweise wieder aggressive Chemikalien (z. B. HClO₄) eingesetzt, um die leitfähigen Polymere zu erzeugen bzw. durch nachfolgende Ätzprozesse zu aktivieren.

¹ A. Techagumpuch, The preparation of highly conductive polypyrrole composite film by chemical polymerization in solution, in P. N. Prasad, J. K. Nigam (Ed.), Proc. 1st Int. Conf. Front. Polym. Res. (1991) 351

² US Pat. Appl. Publ. (2006), US 20060102487 A1

³ Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2003), JP 2003039010 A

3. Methodik/Vorgehensweise/Projektlauf

3.1. Grundidee zur Vorgehensweise

Ziel des Projektes war die Schonung der strategisch wichtigen Ressource Palladium durch eine vollständige Substitution der chemischen Metallisierung von Kunststoffen, die als Vorstufe der Galvanisierung durchgeführt wird.

Als zu galvanisierender Kunststoff wurde Polyamid 6 ausgewählt, das zu 40% mit Kaolin gefüllt war. Polyamid besitzt bessere mechanische Eigenschaften als ABS und spielt in der Automobilindustrie eine wichtige Rolle.

Keines der im Stand der Technik (2.3) beschriebenen Verfahren konnte sich bisher in der Praxis durchsetzen, wahrscheinlich auch deshalb, weil die hohen mechanischen Anforderungen im Automobilbereich (Türgriffe) von rein organischen Zwischenschichten nicht erfüllt werden können. Hier bieten anorganisch-organische (hybride) Schichten eine hervorragende Alternative. Diese Hybridpolymere (Hetero-poly(organo)siloxane, ORMOCER®⁴) werden seit ca. 20 Jahren am Fraunhofer ISC entwickelt und sind bereits in zahlreichen industriellen Anwendungen kommerziell verfügbar⁵. Ihr wichtigstes Alleinstellungsmerkmal ist die hohe Abriebfestigkeit, die z. B. bei der Veredelung von Kunststofflinsen vorteilhaft eingesetzt wird⁶. Neben der höheren Abriebfestigkeit und ausgezeichneter Haftung auf Glas-, Metall-, und Kunststoffoberflächen können mit der Materialklasse der anorganisch-organischen Polymere zahlreiche weitere (Oberflächen-) Eigenschaften realisiert werden, die für die hier relevante Zielsetzung von entscheidender Bedeutung sind, wie z. B. Porosität und elektrische Leitfähigkeit (s. 3.).



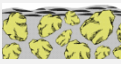

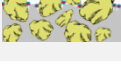
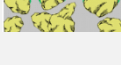

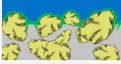

Tabelle 1 zeigt schematisch die Grundidee der Vorgehensweise verglichen mit der bisherigen Verfahrensweise.

⁴ Marke der Fraunhofer-Gesellschaft, München

⁵ G. Schottner, Hybrid Sol-Gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, Chem. Mater. 2001, 13, 3422

⁶ G. Schottner, Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses – State of the Art, Current Developments and Perspectives, J. Sol-Gel Sci. Technol. (2003), 27, 71

Tabelle 1: Schematische Darstellung der Zielsetzung des Projektes im Vergleich zum bisherigen Verfahren.

| Standardverfahren | | Direktgalvanisierung auf leitfähiger ORMOCER®-Schicht |
|---|--|--|
|  | Polyamidsubstrat |  |
|  | Anquellen mit Lösemitteln um Säureangriff zu erleichtern | } Ersetzen durch leitfähige ORMOCER® Schicht |
|  | Chromschwefelsäure sowie Flusssäure zum Anätzen von PA | |
|  | Abscheidung von Pd-Salzen nachfolgend Reduzierung zu Pd | |
|  | Chemische Abscheidung von Ni ⁰ auf Pd | |
| | leitfähige ORMOCER®-Schicht auf PA |  |
|  | Galvanische Abscheidung von Cu gefolgt von Cr |  |

3.2. Vorgehensweise / Lösungsweg

Der Lösungsweg zur vollständigen Substitution des Palladiums war die Entwicklung eines auf dem Kunststoff chemisch gut haftenden und elektrisch leitfähigen Grundierungslackes, der eine direkte Galvanisierung erlaubt. Durch Verwendung spezieller funktioneller organischer Gruppen im Lack oder durch Zusatz poröser Komponenten, z. B. mikro- oder nanokristalliner Zeolithe, ergab sich die Möglichkeit der chemischen und mechanischen Wechselwirkung mit Anbindung der Galvanisationsschicht (Synergieeffekte). Die Leitfähigkeit wurde ebenfalls durch funktionelle Gruppen (intrinsisch, z. B. mittels in-situ polymerisierbarer Thiophen-substituierter Silane) oder leitfähige Zusatzstoffe (z. B. CNT) erreicht.

Aus wirtschaftlichen Gründen sollte die Lackierung im Spritzgussprozess durch in-mould Beschichtungsverfahren erfolgen. Denkbare Prozessvarianten waren, das Schichtmaterial oder eine mit vorvernetztem Schichtmaterial beschichtete Folie in das Werkzeug einzubringen und mit der Kunststoffmasse zu hinterspritzen. Die vollständige Vernetzung und Verbindung des Schichtwerkstoffs mit der Kunststoffoberfläche erfolgte dann beim Aushärtungsprozess im Werkzeug.

3.3. Projektablauf

Die geplante Arbeitsteilung ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Das Fraunhofer ISC übernahm die Entwicklung des leitfähigen ORMOCER®-Lackes für die direkte Galvanisierung durch geeignete Additive und organische Bestandteile sowie die Anpassung an die Polymeroberfläche für bestmögliche Haftung durch Auswahl geeigneter funktioneller Gruppen, die Einstellung einer definierten Porosität für bestmögliche Metall-Lack-Haftung durch Zusatz poröser Füllstoffe und die Materialanalytik.



Abbildung 4: Arbeitsteilung zwischen den Kooperationspartnern. Die Pfeile deuten den Kreislauf bei der Entwicklung an, begonnen bei der Bauteilherstellung bis zur abschließenden Schichtanalytik, deren Ergebnisse wieder in die Bauteilherstellung und die weiteren Schritte einfließen.

ITW übernahm die Projektkoordination und als Spritzgießer die Einstellung der Polyamidoberflächen durch optimiertes Spritzgießen für eine bestmögliche Haftung des Lackes, die Verfahrensentwicklung der in-mould Lackierung, Lacktrocknung/-härtung, die Durchführung von Eigenschaftsprüfungen der metallisierten Bauteile, die Weiterentwicklung von Spritzgießwerkzeugen, die Schnittstelle zum Automobilkunden, die Galvanisierung der beschichteten Bauteile und die Prüfung der Eignung der Oberflächen für die Galvanik.

Der zeitliche Projektverlauf und die durchgeführten Arbeitspakete sind in Abbildung 5 dargestellt.

| Arbeitspakete | | Quartale | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q5 | Q6 | Q7 | Q8 | Q9 | Q10 | Q11 | Q12 | Q13 | Q14 | Q15 | Q16 |
| AP 1 | Entwicklung eines elektrisch leitfähigen Hybridpolymerlacksystems | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | |
| AP 2 | Entwicklung der chemischen Haftung am Polyamid und zwischen galvanisch Kupfer und Lack | ■ | ■ | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| AP 3 | Entwicklung einer zusätzlichen mechanischen Haftung zwischen galvanisch Kupfer und Lack | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| AP 4 | Optimierung der Haftung | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| AP 5 | Schicht- und Grenzflächenanalytik | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | |
| AP 6 | Entwicklung Lackier- und Trocknungsverfahren, in-mould-Verfahren | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| AP 7 | Anpassung Galvanotechnik an Lackoberfläche | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |

Abbildung 5: Schematische Darstellung des Arbeits- und Zeitplanes.

4. Projektergebnisse

4.1. Screening nach geeigneten ORMOCER®-Basissystemen zur Anbindung an Polyamid

In einem umfassenden Materialscreening wurden zunächst unterschiedliche thermisch und UV-härtende ORMOCER®-Schichtsysteme des ISC bezüglich ihrer Basishaftung auf Polyamid untersucht. Im zweiten Schritt stellte ITW zahlreiche gefüllte PA6 Probeplatten für Testzwecke her, insgesamt 5 verschiedene Musterchargen. Hier kamen verschiedene Polyamide unterschiedlicher Hersteller und verschiedene Füllungen (Kaolin, Glasfaser) zum Einsatz.

Die Zielsetzung war, aus dem vorhandenen Schichtportfolio die am besten geeigneten Schichtsysteme für eine weitere Optimierung herauszufiltern. Eine gute Haftung auf dem zu beschichtenden und letztlich zu verchromenden Kunststoff war dafür unerlässlich.

Tabelle 2: Haftungsprüfung und Ausgangswiderstand von ORMOCER®-Basisschichten

| System | Härtung | Minlon73M40 PA6+40 % Mineral | Grilon BG-30S PA6+30 % GF | Grivory GM-4H PA66+PPA+40% Mineral | Grilon XE 5004 PA6+30 % Mi- neral | Zytel MT409AHS PA66 schlagzäh | Oberflächen- widerstand [Ω/□] |
|------------|---------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|-------------------------------------|
| VMc | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $5,4 \times 10^{15}$ |
| VMC_AlZr | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/1 | GT 0/0 | $1,1 \times 10^{17}$ |
| V_Qe | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $1,2 \times 10^{15}$ |
| M_Zr(Mas) | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $5,2 \times 10^{16}$ |
| M_PhA_Ale | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/1 | GT 0/0 | $4,3 \times 10^{16}$ |
| M_PA_Ale | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $6,4 \times 10^{16}$ |
| AK_TD | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $1,0 \times 10^{17}$ |
| Ak_T | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $5,7 \times 10^{15}$ |
| Ak_Qe | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $3,4 \times 10^{15}$ |
| Gdi | UV | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/2 | GT 0/4 | GT 0/3 | $2,6 \times 10^{17}$ |
| MG_A_Ale | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $4,9 \times 10^{16}$ |
| G_PhA_Ale | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $1,2 \times 10^{17}$ |
| G_PA_Ale | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $1,9 \times 10^{17}$ |
| G_TD | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $1,8 \times 10^{17}$ |
| G_QmTi | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $3,1 \times 10^{15}$ |
| G_A_QmAlZr | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $3,5 \times 10^{15}$ |
| G_MI | ΔT | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | GT 0/0 | $2,1 \times 10^{15}$ |

Als ein wesentliches zu erfüllendes Kriterium für die Vorauswahl der Schichten wurde eine gute Haftung nach erfolgtem Thermoschocktest vorausgesetzt. Der Thermoschocktest beinhaltet folgende Temperaturwechsel:

Lagerung 1 h / 100 °C → Lagerung 30 min / Eiswasser → Lagerung 15 min / 20 °C

Nach dem Thermoschocktest wurde die Haftung mittels Gitterschnitt/Tesafilmabziehtest (DIN EN ISO 2409) bestimmt (Auswerteskala: GT/TT = 0 für sehr gute Haftung bis GT/TT = 5 für sehr schlechte Haftung). Neben der Haftung wurde auch die Leitfähigkeit bzw. der Oberflächenwiderstand der unmodifizierten Schichten gemessen. In Tabelle 2 sind die 17 besten ORMOCER®-Systeme und ihre Ergebnisse aufgeführt. Der Oberflächenwiderstand der ORMOCER®-Basisschichten liegt im Bereich $10^{15} - 10^{17} \Omega/\square$. Die Schichten sind somit wie der Kunststoff als nichtleitend anzusehen, was eine Modifizierung bzw. den Zusatz entsprechender Komponenten erfordert um eine Leitfähigkeit zu erzielen.

4.2. Auswahl von ORMOCER®-Basissystemen mit thermischen und mit photochemischen Här- tungsmechanismus

Aufgrund der Vielzahl der prinzipiell in Frage kommenden ORMOCER®-Basisschichten wurden zunächst alle Versuche zur Einarbeitung von Leitfähigkeitskomponenten beispielhaft mit dem UV-System „V_Qe“ und dem einkomponentigen thermischen System „G“ durchgeführt (siehe Tabelle 2). Das Auswahlkriterium war, ein möglichst unkompliziertes, aus wenigen Komponenten bestehendes Basissystem zu verwenden, um evtl. auftretende nachteilige und störende Effekte weiterer Schichtkomponenten gegenüber den Leitfähigkeitskomponenten zu minimieren.

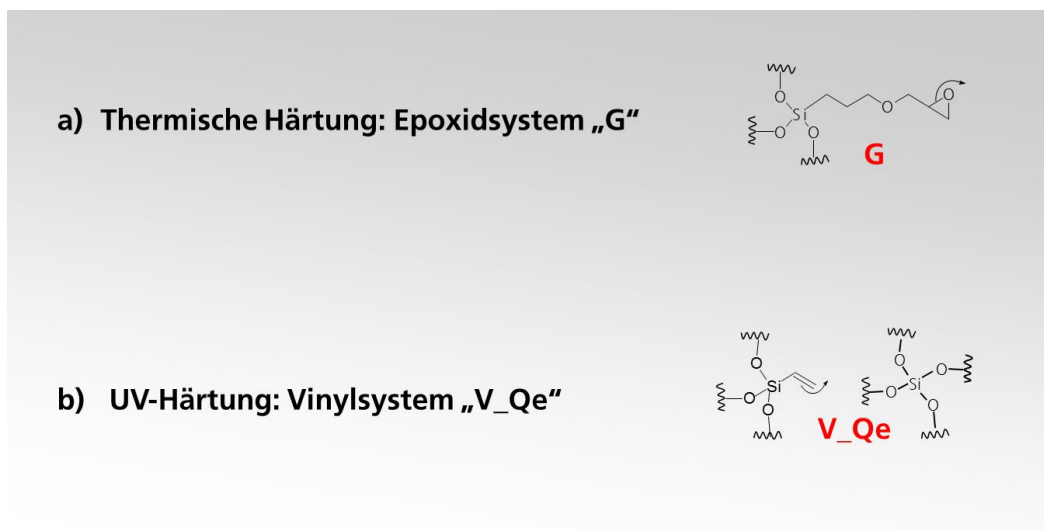


Abbildung 6: Ausgewählte ORMOCER®-Basissysteme für die Entwicklung einer elektrischen Leitfähigkeit.

4.3. Entwicklung einer intrinsisch elektrischen Leitfähigkeit von ORMOCER®en

Um eine intrinsische Leitfähigkeit zu erreichen, wurden chemische Komponenten direkt molekular angebunden. Hierzu wurden u. a. fünf kommerziell erhältliche unterschiedlich substituierte Ammoniumverbindungen ausgewählt, die über eine Alkoxysilangruppe während der Sol-Gel-Synthese in das anorganische Netzwerk des Hybridpolymers chemisch eingebunden wurden und dort fest verankert sind.

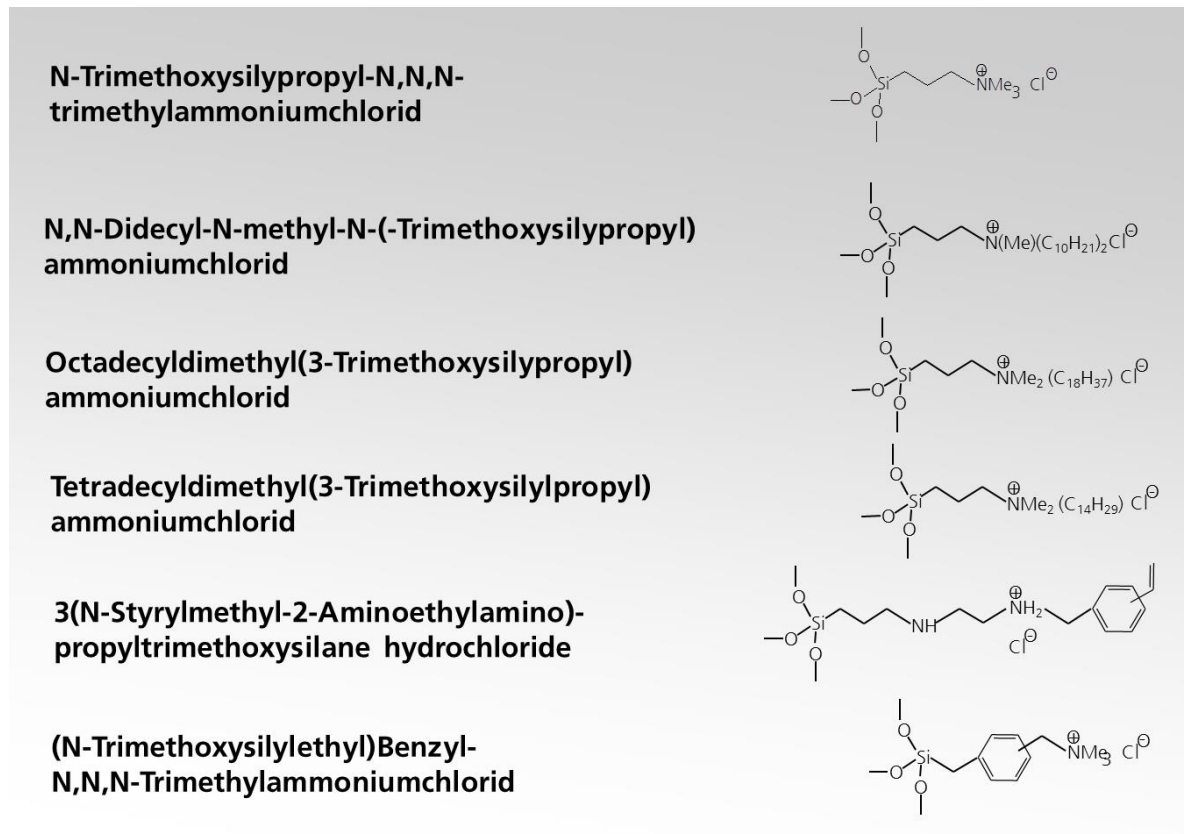


Abbildung 7: Ausgewählte Ammoniumverbindungen zum Einbau in ORMOCER®-Systeme.

Die Schichten waren herstellbar und besaßen eine gute Haftung. Der Oberflächenwiderstand konnte um mehrere Größenordnungen reduziert werden: Von $10^{15} \Omega/\square$ auf 10^{10} - $10^{11} \Omega/\square$. Diese Leitfähigkeit war jedoch nicht ausreichend. Es konnte kein Stromfluss nachgewiesen werden, und auch eine Kupferabscheidung erfolgte nicht.

4.4. Entwicklung einer auf Füllstoffen basierten elektrischen Leitfähigkeit von ORMOCER®en

In einem ersten Schritt wurden Leitfähigkeitskomponenten als kommerziell erhältliche Dispersion, Partikel oder Pulver in die ORMOCER®-Systeme eingearbeitet. Zusätzlich wurden den Beschichtungssystemen später auch Additive zugegeben. Die zugegebenen Konzentrationen wurden variiert und immer wieder auf ihre Eignung zur galvanischen Abscheidung hin untersucht. Wichtig war stets die Überschreitung der Perkolationschwelle, um überhaupt eine elektrische Leitfähigkeit zu erzielen.

Nachfolgend sind die verwendeten Zusätze und beispielhaft die Ergebnisse bei einer Zugabe von 50% aufgeführt:

- b1) **Indium-Zinn-Oxid-Nanopartikel (ITO)** als kommerziell erhältliche Dispersion
 - ⇒ Schichten herstellbar, Oberflächenwiderstand 10^{10} - $10^{11} \Omega/\square$
 - ⇒ Kein Stromfluss messbar
 - ⇒ keine Kupfer-Abscheidung beobachtet

- b2) **Carbon-Nanotubes (CNT)** mit unterschiedlicher Oberflächenmodifizierung (ohne, Carbon-säure, Sulfanilsäure)
 - ⇒ Starke Agglomeration in der Beschichtungsdispersion
 - ⇒ Keine beschichtungsfähige Dispersion herstellbar

- b3) **Polyanilin** kommerziell erhältlich als Pulver, Paste oder Dispersion (wässrig, alkoholisch)
 - ⇒ Schichten herstellbar, Oberflächenwiderstand 10^5 - $10^9 \Omega/\square$
 - ⇒ Stromfluss ca. 7-50 μA (3V) messbar
 - ⇒ Keine Cu-Abscheidung beobachtet

- b4) **Polyethyldioxythiophen** (PEDOT/PSS) kommerziell als ethanolische Dispersion
 - ⇒ Schichten herstellbar
 - ⇒ Leichter Stromfluss zunächst messbar, nimmt rasch ab
 - ⇒ PEDOT ist ein extrem starkes Oxidationsmittel, das evtl. zunächst abgeschiedenes Cu wieder oxidiert. Es wird somit keine stabile Leitfähigkeit erzeugt und eine Abscheidung verhindert
 - ⇒ Keine Kupfer-Abscheidung beobachtet

- b5) kommerziell erhältliche **Silber-Nanodrähte** in alkoholischer Dispersion
 - ⇒ Schichten herstellbar
 - ⇒ Kein Stromfluss messbar
 - ⇒ Keine Cu-Abscheidung beobachtet

- b6) kommerziell erhältliche **Graphen Nanoplatelets**, Grade H5 (15 nm stark, 5 μm Durchmesser, 50-80 m^2/g) und Grade M5 (8 nm stark, 5 μm Durchmesser, 120-150 m^2/g)
 - ⇒ Schichten herstellbar
 - ⇒ Stromfluss messbar: bei 10 % Gehalt: 15-70 μA , bei 50 % Gehalt: 15-20 mA
 - ⇒ **Kupfer-Abscheidung beobachtet**

Die ersten Ergebnisse zur erfolgreichen galvanischen Kupferabscheidung wurden mit dem thermisch härten- den Epoxysystems „G“ und dem UV-System „V_Qe“ und der Leitfähigkeitskomponente Graphen des Typs H5 und M5 in unterschiedlichen Konzentrationen erhalten.

In allen Fällen erfolgte nach wenigen Minuten bei einer angelegten Spannung von 3 V eine sichtbare Kupfer- Abscheidung.

Im weiteren Projektverlauf wurde Graphen durch kommerziell erhältlichen und preislich deutlich attraktiveren Leitruß ersetzt. Die Anteile an Ruß wurden variiert, Zusatzkomponenten getestet und die Abscheidebedin- gungen modifiziert. Die Optimierungen wurden auch auf weitere ORMOCER®-Systeme ausgedehnt, z. B. MG_A_Ale.

Zugesetzt wurden jeweils 100 %, 50 %, 25 % und 10 % Gewichtsteile Leitruß bezogen auf den vorhande- nen Bindemittelfeststoffgehalt des flüssigen ORMOCER®-Beschichtungssystems, so dass in der gehärteten Schicht ein Rußgehalt von ca. 50%, 33 %, 20 % und 9 % vorlag.

Zusätzlich wurde ein Dispergieradditiv hinzugefügt, um die Dispergierung des Rußes zu erleichtern und eine homogene Verteilung im Bindemittel zu erzielen. Die zur Erreichung der Stromdichte von 200 A / m^2 not- wendige Spannung war ca. 20 V.

Die damit erzielbaren Abscheidezeiten von metallischem Kupfer lagen im Bereich von 30-60 Minuten.

Es wurde deshalb im weiteren Verlauf untersucht, wie durch Ersatz des leitfähigen Kohlenstoffs gegen Kup- ferpartikel die Leitfähigkeit der ORMOCER®-Schicht erhöht und die Kupfer-Abscheiderate verbessert werden kann. Hiermit wurden Abscheidedauern von unter 15 Minuten erreicht (siehe nachstehende Tabelle). Dies entspricht der Zeit einer klassischen galvanischen Abscheidung im ersten Kupferbad.

Tabelle 3: Oberflächenwiderstand von und Kupfer-Abscheidedauer auf ausgewählten leitfähigen ORMOCER®-Schichten.

| ORMOCER®-System | Kupfer-Anteil | | Auftragsverfahren | Oberflächenwiderstand *) | vollflächige Abscheidedauer |
|-----------------|------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | Zusatz zum Bindemittel | Gehalt in der Schicht | | | |
| V_Qe | 50% | ca. 30 % | Flutbeschichtung | 4,0-5,1 Ω | ca. 15 min. |
| | 100 % | ca. 50 % | Flutbeschichtung | 1,0-1,5 Ω | ca. 15 min. |
| MG_A_Ale | 100 % | ca. 50 % | Sprühbeschichtung | 1,3-1,8 Ω | ca. 15 min. |
| | | | Flutbeschichtung | 3,3,-5,9 Ω | ca. 15 min. |

*) Oberflächenwiderstand: gemessen mit Digitalmultimeter, Elektrodenabstand: 1 cm

4.5. Analyse von klassischen Galvanikschichten auf Polyamid

Um den Haftmechanismus von klassischen Systemen auf Kunststoff besser zu verstehen, wurden Proben auch klassisch mittels Anätzen, chemischer Vernickelung und anschließender Galvanisierung zum einen als Referenz und zum anderen für die Analyse hergestellt. Nachfolgende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen einen Querschnitt durch die Metallschicht bis in den Kunststoff hinein (Abbildungen 8-11). Durch die Verwendung verschiedener Detektoren am Rasterelektronenmikroskop können verschiedene Gefügedetails sichtbar gemacht werden. So kann der Schichtaufbau sehr gut analysiert werden. Von besonderem Interesse war die Anhaftung der chemischen Nickelschicht an den Kunststoff.

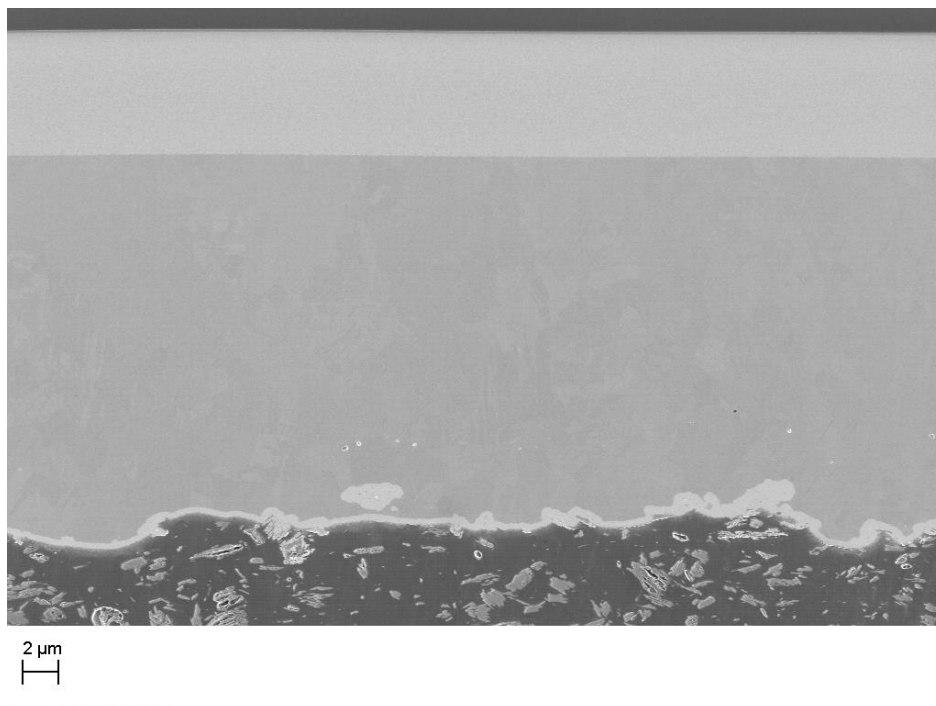


Abbildung 8: REM-Aufnahme mittels SE-Detektor.

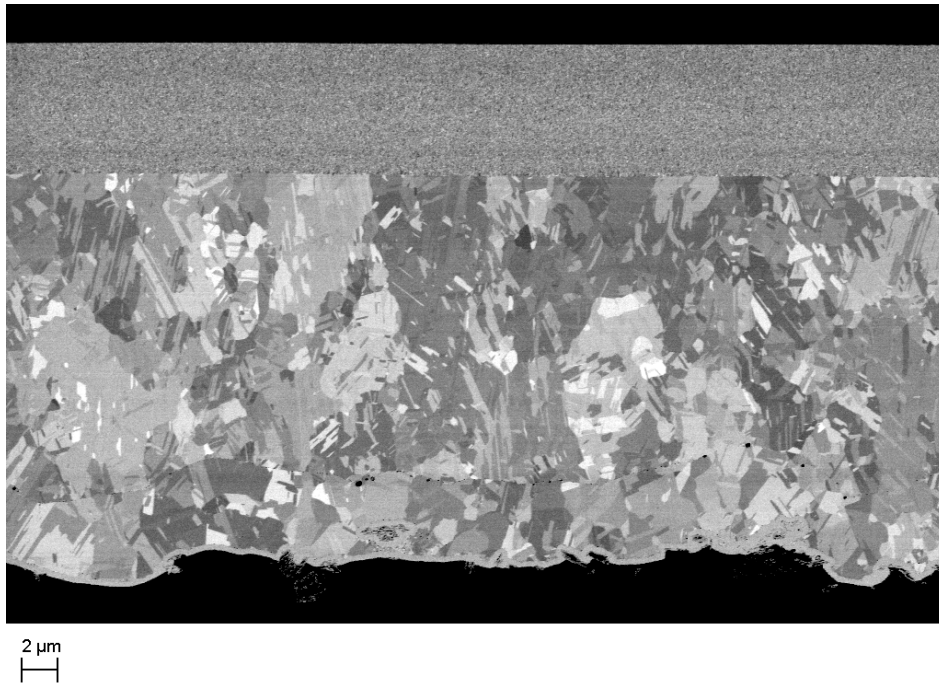


Abbildung 9: REM-Aufnahme mittels RE-Detektor.

Man erkennt, dass das chemische Nickel ca. $0,5 \mu\text{m}$ in den Kunststoff eindringt. Dies muss in etwa der Anätztiefe entsprechen. Weiterhin sind die Kaolinpartikel mittels Flusssäure angeätzt worden, so dass in sie ebenfalls chemisches Nickel eingedrungen ist und so der „Druckknopfeffekt“ vom ABS hier nachgeahmt wurde.

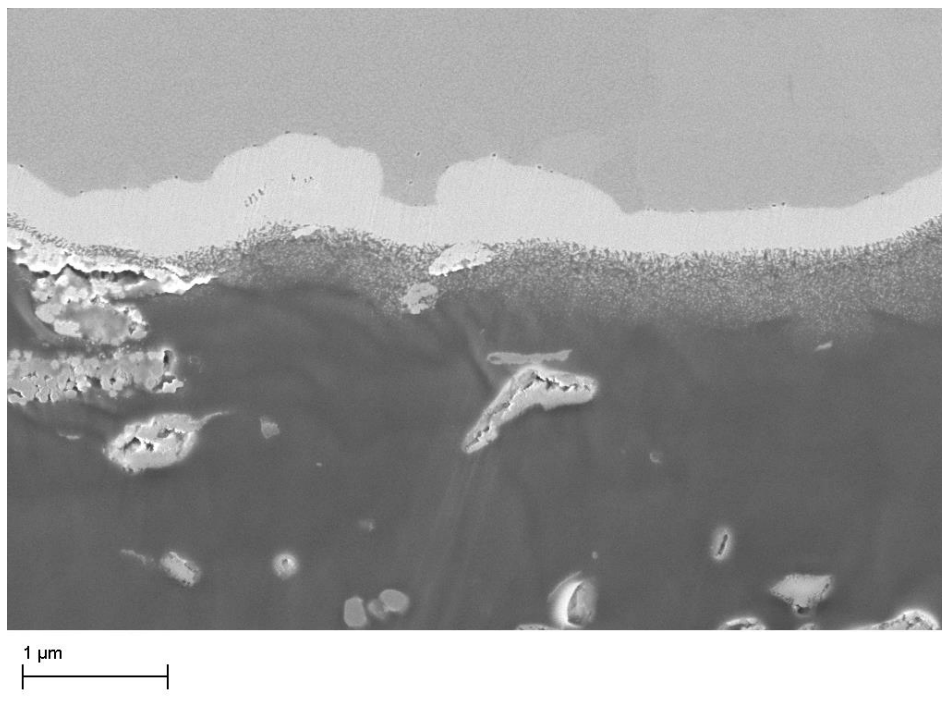


Abbildung 10: REM-Aufnahme der Grenzschicht zwischen Metall und Kunststoff mittels SE-Detektor.

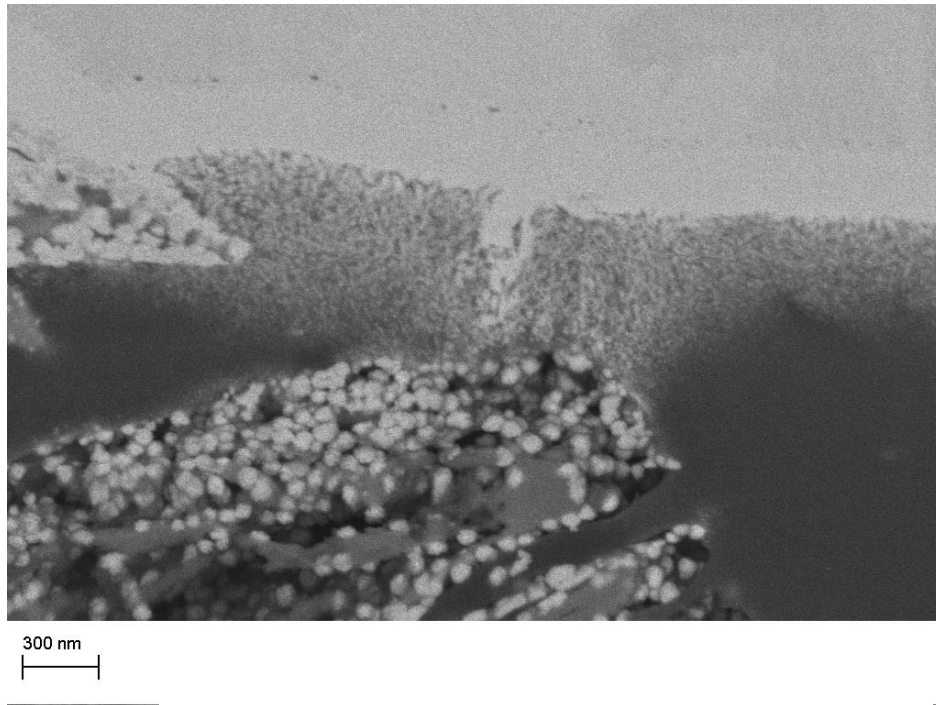


Abbildung 11: REM-Aufnahme der Grenzschicht zwischen Metall und Kunststoff mittels RE-Detektor.

Im Transmissionselektronenmikroskop wurde die Grenzschicht mit höherer Auflösung untersucht (Abbildung 12). Man findet viele kleine Nickel-Nanopartikel im Kunststoff. Aufgrund des 2D-Schnittes kann nicht definitiv ausgesagt werden, ob es sich tatsächlich nur um Nanopartikel handelt oder ob es sich um längliche Nickelfasern handelt, die durch die Füllung von Kavernen entstanden sind, die während des Anätzens/Anquellens erzeugt wurden. Man könnte sie auch als „Haar-artig“ bezeichnen. Andersherum sollte sich zumindest aus statistischer Sicht mindestens eine solche längliche Nickelfaser in einem der Querschnittsanalysen zeigen. Dies war nie der Fall. Insofern liegt die Annahme nahe, dass es sich tatsächlich um Nickelnanopartikel handelt.

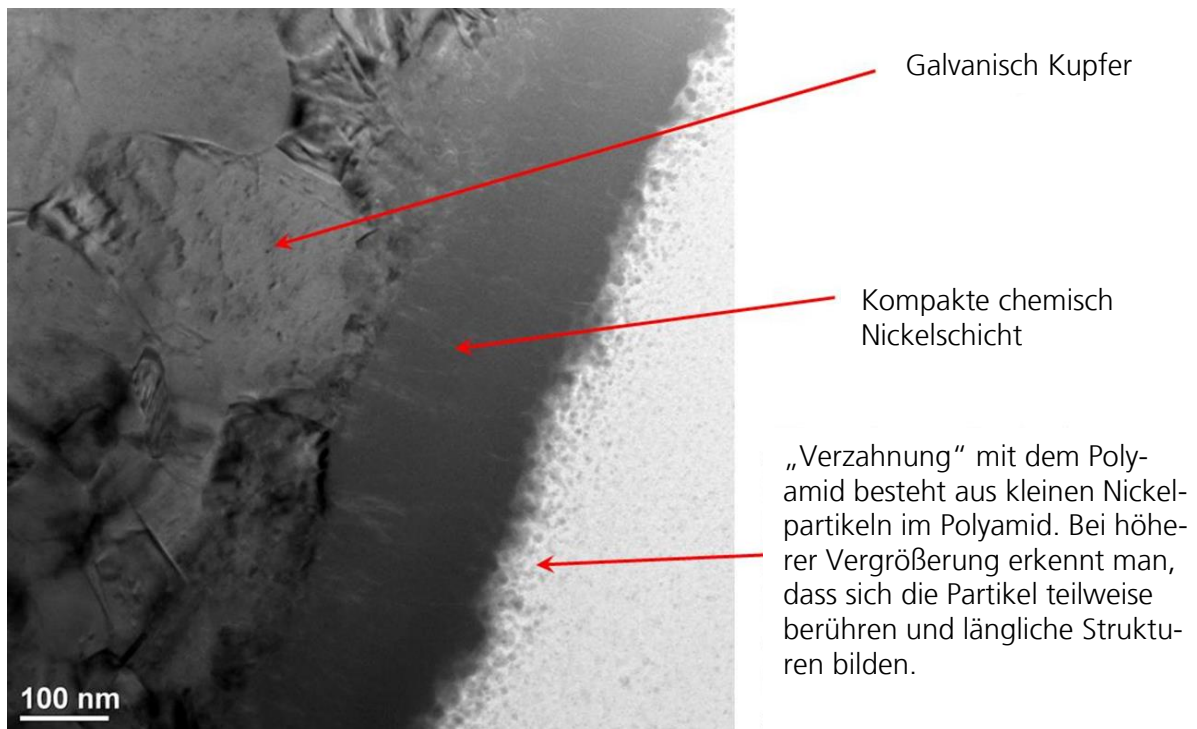


Abbildung 12: TEM-Aufnahme der Grenzschicht zwischen Metall und Kunststoff.

Mittels XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) wurden Tiefenprofile durch die Grenzschicht und die chemisch Nickelschicht gemessen. Aufgrund der Nanoporesität der chemischen Nickelschicht findet man Kupfer sowohl in der chemischen Nickelschicht als auch im Kunststoff. Der Phosphor gehört zur chemischen Nickelschicht, da sich dieses bei der Reduktion von Nickelhypophosphit mit abscheidet (Abbildung 13).

Die Haftung zwischen chemischem Nickel und Kunststoff scheint somit vor allem auf einer physikalischen Haftung zu beruhen. Einmal durch die Einlagerung vieler Nickelnanopartikel im Kunststoff, die wahrscheinlich zumindest teilweise miteinander verbunden sind und zum anderen durch die Verankerung in angeätzten Kaolinpartikeln („Druckknopfeffekt“). In einem anderen Fall wurden dagegen eine Entfernung des Kunststoffes und ein Herausstehen der Kaolinpartikel gefunden, die dann von der chemischen Nickelschicht umschlossen waren („Umkrallungseffekt“).

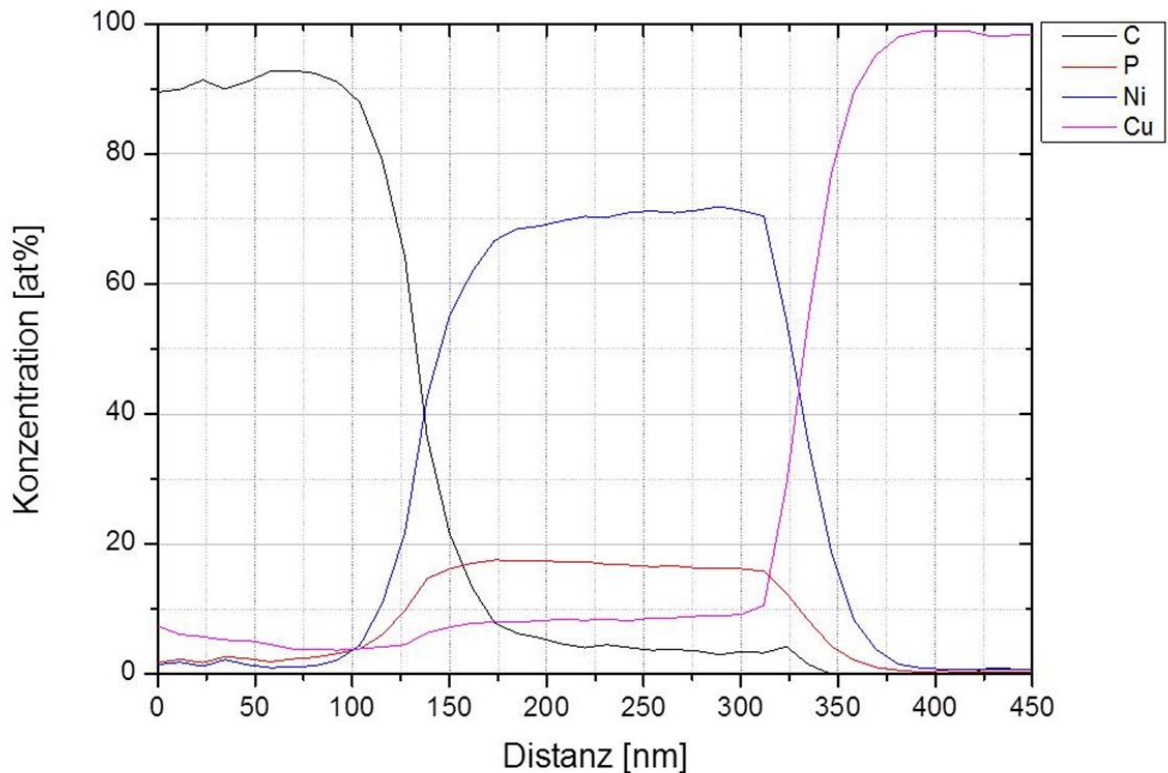


Abbildung 13: XPS-Tiefenprofil durch die Grenzschicht zwischen Metall und Kunststoff.

4.6. Entwicklung einer elektrisch-leitfähigen, porösen ORMOCER®-Schicht zur Erhöhung der Haftfestigkeit mittels „Druckknopfeffekt“

Durch den Einsatz eines Sprühauftrags des Lackes gelang die Herstellung von nanoporösen, elektrisch-leitfähigen Schichten. Durch die Wahl der Verfahrensparameter konnten nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Porosität eingestellt werden. Abbildung 14 zeigt die Aufsicht einer solchen Beschichtung und Abbildung 15 den Querschnitt durch eine metallisierte mikroporöse Beschichtung. Man erkennt im Querschnitt sehr gut, dass während der Galvanisierung die Kupferionen nicht in die offene Porosität der Schicht eingedrungen und diese aufgefüllt haben. Ein Grund ist sicherlich auch, dass sich während der Aushärtung direkt an der Oberfläche eine Nanoporosität und innerhalb der Schicht eine Mikroporosität ausbildete. Trotz vieler Versuche ist eine Füllung der Poren während des Galvanisierungsprozesses nicht gelungen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur chemischen Vernickelung. Das chemische Nickel dringt in die Nanoporen ein und füllt sie aus.

Trotzdem ist im Querschnitt gut zu erkennen, dass das Kupfer zum einen die herausragenden Schichtteile gut umschließt und so eine feste physikalische Haftung entstanden ist. Allerdings besteht aufgrund der hohen inneren Porosität eine Schwächung der Festigkeit und die Gefahr der Entstehung von Kohäsionsbrüchen.

Auch wird die Adhäsion der Schicht am Polyamid geschwächt, so dass dort die Gefahr von Adhäsionsbrüchen besteht.

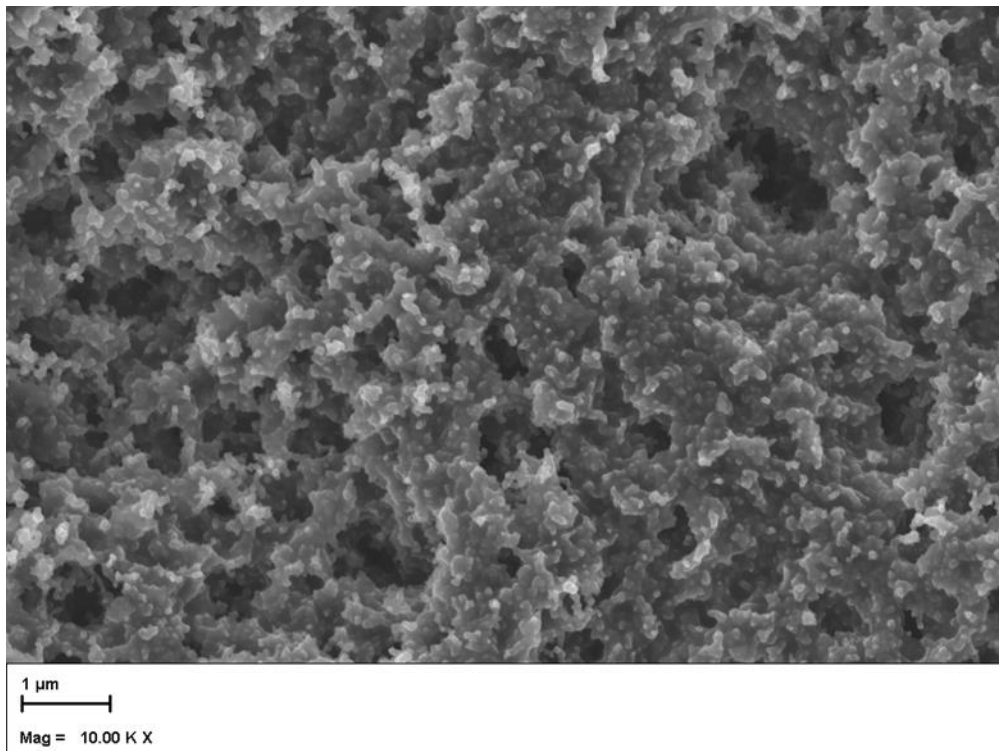


Abbildung 14: REM-Aufnahme der Oberfläche einer nanoporösen Beschichtung.

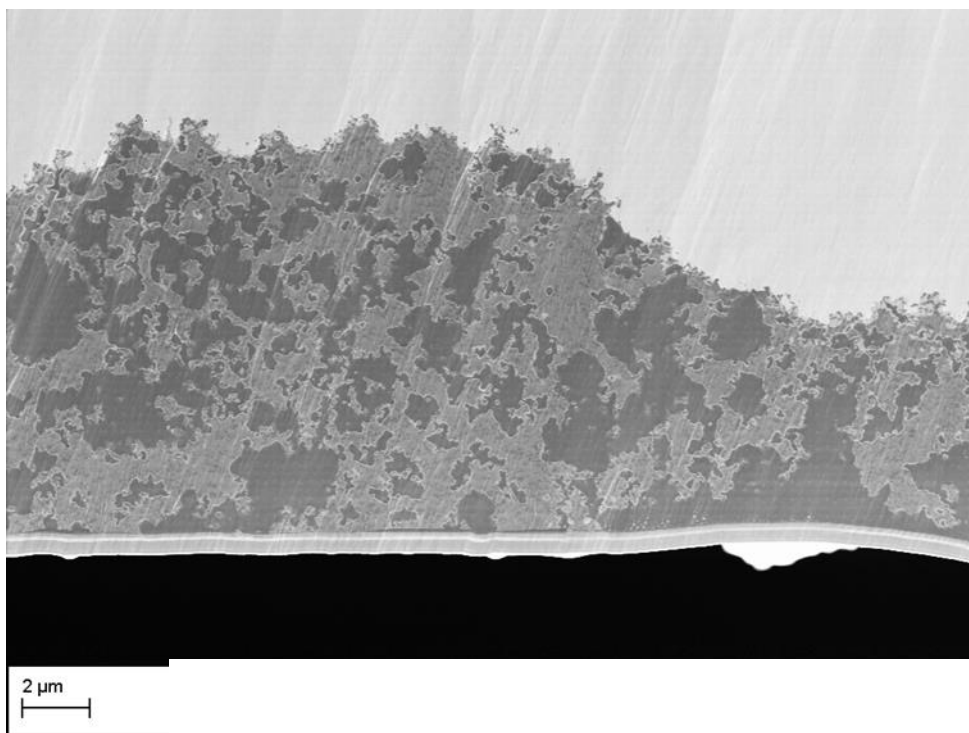


Abbildung 15: REM-Aufnahme des Querschnitts durch eine metallisierte nano-/mikroporöse Beschichtung.

4.7. Entwicklung einer elektrisch-leitfähigen ORMOCER®-Schicht mit herausragenden Füllstoffen zur Erhöhung der Haftfestigkeit mittels „Umkrallungseffekt“

Um die Nachteile der inneren Mikroporosität poröser Schichten zu umgehen, wurden Schichten durch Tauchen aufgebracht. Auch hier konnte durch die Wahl der Verfahrensparameter eine Variation der Schichtdicke usw. erreicht werden. Durch Zugabe unterschiedlich großer und verschiedenartiger Füllpartikeln bildeten sich während der Aushärtung an der Schichtoberfläche herausragende Partikel. Diese sollten als „Anker“ für die Metallschicht dienen („Umkrallungseffekt“). Abbildung 16 zeigt beispielhaft eine solche Oberfläche in der Aufsicht. Abbildung 17 zeigt den Querschnitt durch eine solche Schicht. Man erkennt, dass sie porenfrei ist und vollständig an der Polyamidoberfläche anliegt. Eine Reduzierung der inneren Festigkeit und damit einhergehende Kohäsionsbrüche konnten so vermieden werden. Auch ist die Anhaftung am Polyamid sehr gut, und es entstanden keine Adhäsionsbrüche. Das Kupfer umschließt die herausragenden Partikel, so dass diese als Ankerpunkte dienen. Die Ebenheit der Schichten war ebenfalls besser als bei den gesprühten Schichten, so dass die Oberflächenqualität nach der Metallisierung besser war. Im Gegensatz zur klassischen Metallisierung und zu den porösen Schichten existieren keine „Nanoanker“, und die herausragenden Partikel bieten auch keine Hinterschneidungen. Die Adhäsion zwischen Metall und Schicht ist hier also geringer einzustufen.

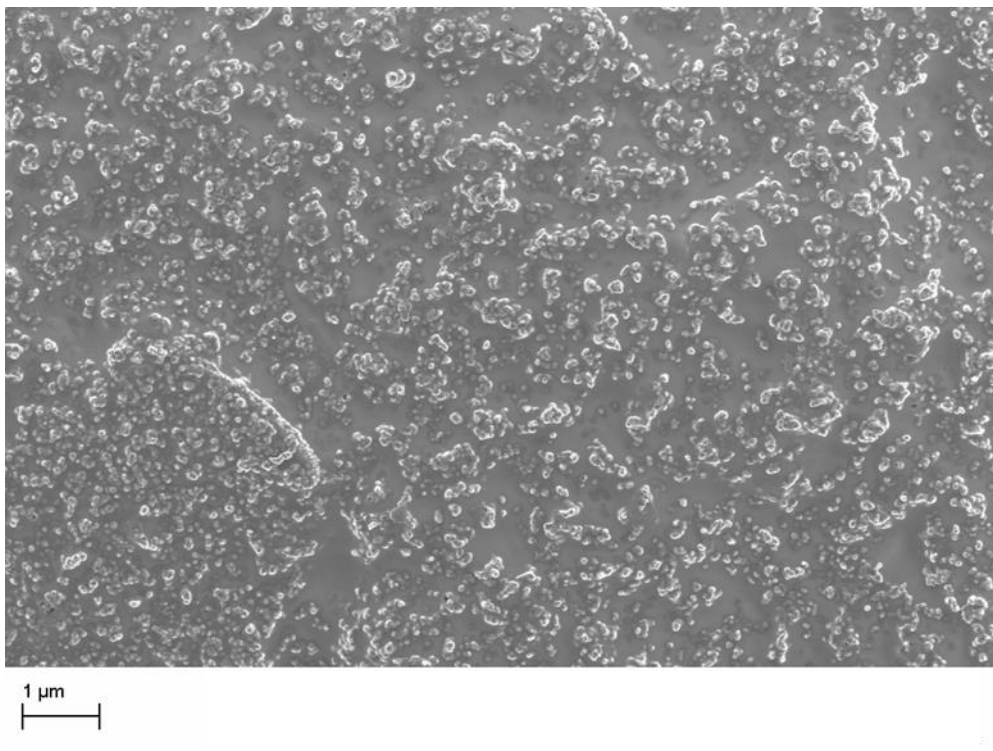


Abbildung 16: REM-Aufnahme der Aufsicht einer tauchlackierten Beschichtung mit herausragenden Füllstoffen.



Abbildung 17: REM-Aufnahme des Querschnitts einer metallisierten tauchlackierten Beschichtung.

4.8. Analyse der Haftung/Haftfestigkeit von ORMOCER®en auf Polyamid

Die für die Entwicklung als Modellsystem eingesetzten thermischen und UV-härtbaren leitfähigen Schichten zeigten im verschärften Haftungstest (Thermoschocktest) mit Gitterschnitt und Tesafilmabzugstest eine sehr gute Haftung zum Polyamid mit $GT/TT=0$ (Abbildung 18).

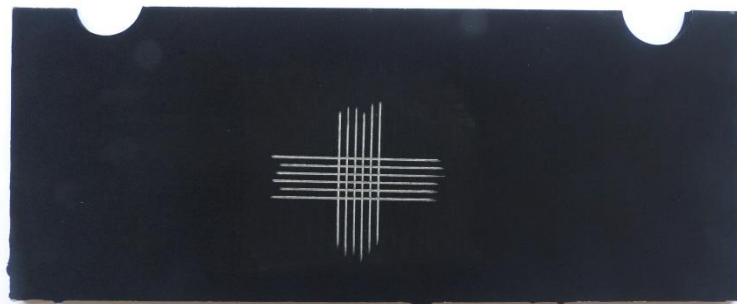


Abbildung 18: Gitterschnitt-Haftungstest von V_Qe mit 50 % Rußzusatz auf Polyamid

Tabelle 4: Haftung ausgewählter leitfähiger ORMOCER®-Schichten auf Polyamid.

| ORMOCER®-System | | Leitfähigkeits-Komponente | | | Haftung nach Thermoschocktest: GT/TT #) |
|-----------------|----------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|
| | | Typ | Zusatz zum Bindemittel | Gesamtgehalt in der Schicht | |
| 1 | V_Qe | | 50% | ca. 30 % | 0/0 |
| 2 | | Cu-Partikel | 100 % | ca. 50 % | 2/2 Sprödigkeit! |
| 3 | | Leitruß Cu-Partikel | 50 % 25 % | ca. 40 % | 0/0 |
| 4 | | Leitruß Cu-Partikel | 25 % 10 % | ca. 25 % | 0/0 |
| 5 | MG_A_Ale | Leitruß Cu-Partikel | 50 % 25 % | ca. 40 % | 0/0 |
| 6 | | Leitruß Cu-Partikel | 25 % 10 % | ca. 25 % | 0/0 |
| 7 | | Leitruß Graphen | 25 % 25 % | ca. 30 % | 0/0 |
| 8 | | Leitruß Graphen | 12,5 % 12,5 % | ca. 20 % | 0/0 |
| 9 | V_Qe | Graphen Cu-Partikel | 25 % 10 % | ca. 25 % | 0/0 |
| 10 | | Leitruß Graphen Cu-Partikel | 12,5 % 12,5 % 12,5 % | ca. 27 % | 0/0 |

#) Gitterschnittkennwert: GT= Gitterschnitt, TT= Tesafilmabzugstest nach Gitterschnitt
(Bewertungsskala: 0 = sehr gut bis 5 = sehr schlecht;
ausgeführt nach Thermoschocktest (siehe Bericht 1)

Alle Versuche zur Haftung von ungefüllten ORMOCER®en (Kap. 4.1) auf unterschiedlichen Polyamidtypen zeigten, dass nahezu alle verfügbaren ORMOCER®-Varianten unabhängig von der chemischen Zusammensetzung (acrylatisch, vinylisch, epoxidisch, polar, unpolar, hoher anorganischer oder organischer Charakter) eine sehr gute Haftung zur Polyamidoberfläche ausbilden, wobei die Haftung sogar nach dem thermischen Schocktest unverändert gut und stabil war. Das heißt, selbst unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten erzeugten keinen Haftungsverlust.

Dies liegt innerhalb des Polyamids daran, dass die sich in der Polymerstruktur wiederholenden Einheiten, bestehend aus der funktionellen Gruppe –CO–NH–, über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken, was zu einer hohen Materialfestigkeit beiträgt (Abbildung 19).

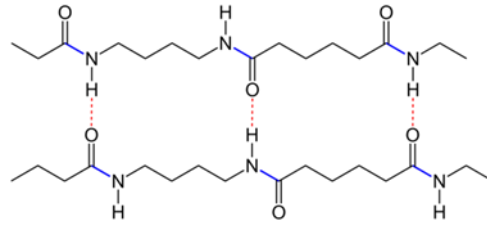


Abbildung 19: Molekulare Wechselwirkungen von Polyamid-Struktureinheiten.

Eine entsprechende Wechselwirkung und daraus resultierende gute Haftung zum Polyamid erfolgt auch mit chemisch ähnlichen Gruppen in unterschiedlichen ORMOCER®en, z. B.

- Carbonylgruppen in acrylatischen und methacrylatischen ORMOCER®en, z.B. M_Zr (Mas), M_PhA_Ale, M_PA_Ale, AK_TD, Ak_T, Ak_Qe, Gdi, MG_A_Ale
- Aminogruppen in vielen ORMOCER®en, z.B. M_PhA_Ale, M_PA_Ale, MG_A_Ale, G_PhA_Ale, G_PA_Ale, G_A_QmAlZr
- OH-gruppen in epoxidischen ORMOCER®e, z.B. MG_A_Ale, G_PhA_Ale, G_PA_Ale, G_TD, G_QmTi, G_A_QmAlZr, G_MI
- Si-OH-Gruppen in allen ORMOCER®en im silicatischen Grundgerüst.

Die beiden in der vorherigen Tabelle aufgeführten ORMOCER®-Modellsubstanzen V_Qe und MG_A_Ale weisen somit beide die oben genannten haftungsrelevanten funktionellen Gruppen auf.

4.9. Analyse der Haftung/Haftfestigkeit von ORMOCER®en auf Kupfer

Haftungsversuche von ORMOCER® auf Kupfer zeigten ausschließlich positive Ergebnisse. Die oxidische Oberfläche des Kupfers wurde zuvor mit Salpetersäure entfernt, um die Haftung auf reinem Kupfer zu prüfen. Auch während des Galvanikprozesses wird reines Kupfer auf dem ORMOCER® abgeschieden, und es steht keine Oxidschicht als Haftvermittler zur Verfügung. Getestet wurde die Haftung von ungefüllten und gefüllten ORMOCER®en. Nach der Aushärtung wurde jeweils ein Thermoschocktest durchgeführt und anschließend ein Gitterschnitttest. Abbildung 20 zeigt beispielhaft die Ergebnisse solch einer Versuchsreihe.

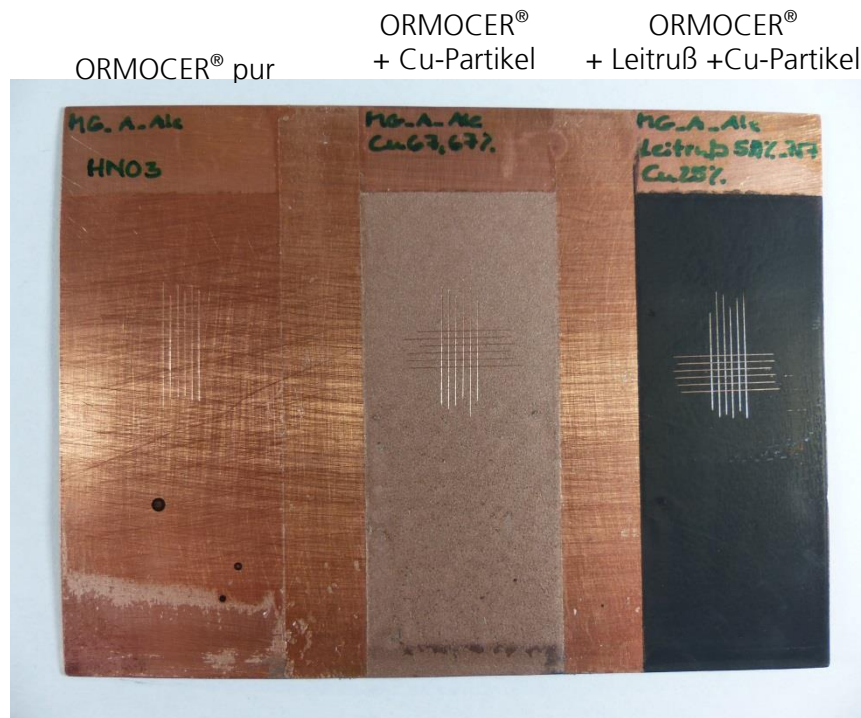


Abbildung 20: Haftungstest von ORMOCER® auf Kupfer, dessen Oxidschicht vor der Beschichtung mittels Salpetersäure entfernt wurde. Von links nach rechts: Ungefülltes ORMOCER®, mit Kupferpartikeln gefülltes ORMOCER® und mit Ruß/Kupfer gefülltes ORMOCER®.

Die gute Haftung der ORMOCER®-Schichten auf vielen Metallen und damit auch zu Kupfer hat ihre Ursache in der chemischen Wechselwirkung von OH-Gruppen der Metalloberfläche mit SiOH-Gruppen aus dem Silicatgerüst oder mit NH-Aminogruppen der ORMOCER®-Matrix wie in Abbildung 21 dargestellt ist.

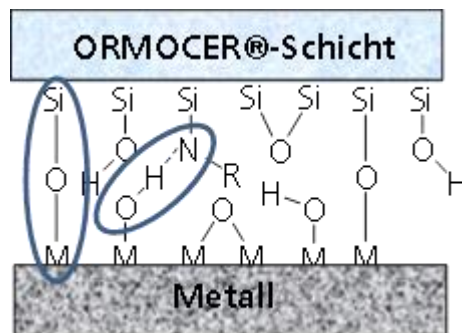


Abbildung 21: Chemische Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen ORMOCER®-Schicht und Metalloberfläche

4.10. Galvanisierung von elektrisch-leitfähigen ORMOCER®-Beschichtungen

Auf Basis der Erkenntnisse aus den vorhergehenden Projektabschnitten und der Ergebnisse zur verbesserten Leitfähigkeit mit Kupfer-Partikeln wurde ein umfangreiches Screening durchgeführt, mit dem Ziel, die für einen industriellen Galvanisierungsprozess am besten geeignete Schichtzusammensetzung zu identifizieren. Unterschiedliche Leitfähigkeitskomponenten (Graphen, Ruß, Kupfer-Partikel) wurden in unterschiedlichen Konzentrationen in unterschiedliche ORMOCER®-Basissysteme eingearbeitet und auf genormte Polyamidstäbe (Zugstäbe) aufgebracht. Im nächsten Schritt wurde sowohl im Technikumsbereich als auch in der Produk-

tionslinie zunächst galvanisch Kupfer und darauf wieder galvanisch Chrom abgeschieden. Abbildung 22 zeigt die galvanische Kupferabscheidung in einem Laborversuch.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Mindestmenge von 30-40 % an Leitfähigkeitskomponente in der Schicht notwendig ist, um eine gute Leitfähigkeit und eine gute galvanische Abscheiderate zu erzielen. Metallische Partikel aus Kupfer, entweder als weitere Komponente neben Ruß oder Graphen oder als alleinige Komponenten, führen zu besseren Werten. Mit alleinigem Zusatz von Kupfer-Partikeln ab 30 % Gehalt in der Schicht wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 5 zeigt die zunächst im ISC hergestellten, unterschiedlich gefüllten leitfähigen Schichten mit den Laborwerten zur galvanischen Abscheidung und die unter produktionsnahen Bedingungen erzielten Kupfer-Abscheidungen.

Tabelle 5: Leitfähige ORMOCER®-Schichten und Laborversuche zur Kupfer-Abscheidung sowie Kupfer-Abscheidung unter produktionsnahen Bedingungen

| ORMOCER®-System | Leitfähigkeits-Komponente | | | Oberflächenwiderstand *) (Labor) | Cu-Abscheiderate nach 30 min. (Labor) | Cu-Abscheidung (produktionsnah) | |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | Typ | Zusatz zum Bindemittel | Gesamtgehalt in der Schicht | | | | |
| 1 | V_Qe | Cu-Partikel | 50% | ca. 30 % | 20-60 Ω | 100 % | 12 min, vollständig |
| 2 | | | 100 % | ca. 50 % | 0,5-0,6 Ω | 100 % | 8 min, vollständig |
| 3 | | Leitruß Cu-Partikel | 50 % 25 % | ca. 40 % | 150-240 Ω | ca. 90 % | 30 min, vollständig |
| 4 | | Leitruß Cu-Partikel | 25 % 10 % | ca. 25 % | 275-400 Ω | 100 % | 25 min, vollständig |
| 5 | MG_A_Ale | Leitruß Cu-Partikel | 50 % 25 % | ca. 40 % | 200-250 Ω | ca. 90 % | 40 min, vollständig |
| 6 | | Leitruß Cu-Partikel | 25 % 10 % | ca. 25 % | 290-350 Ω | ca. 85 % | 70 min, vollständig |
| 7 | | Leitruß Graphen | 25 % 25 % | ca. 30 % | 70-120 Ω | 100 % | 40 min, vollständig |
| 8 | | Leitruß Graphen | 12,5 % 12,5 % | ca. 20 % | 320-350 Ω | ca. 60 % | 130 min, vollständig |
| 9 | V_Qe | Graphen Cu-Partikel | 25 % 10 % | ca. 25 % | 260-235 Ω | ca. 90 % | 35 min, vollständig |
| 10 | | Leitruß Graphen Cu-Partikel | 12,5 % 12,5 % 12,5 % | ca. 27 % | 100-160 Ω | 100 % | 19 min, vollständig |

*) Oberflächenwiderstand: gemessen mit Digitalmultimeter, Elektrodenabstand: 1 cm

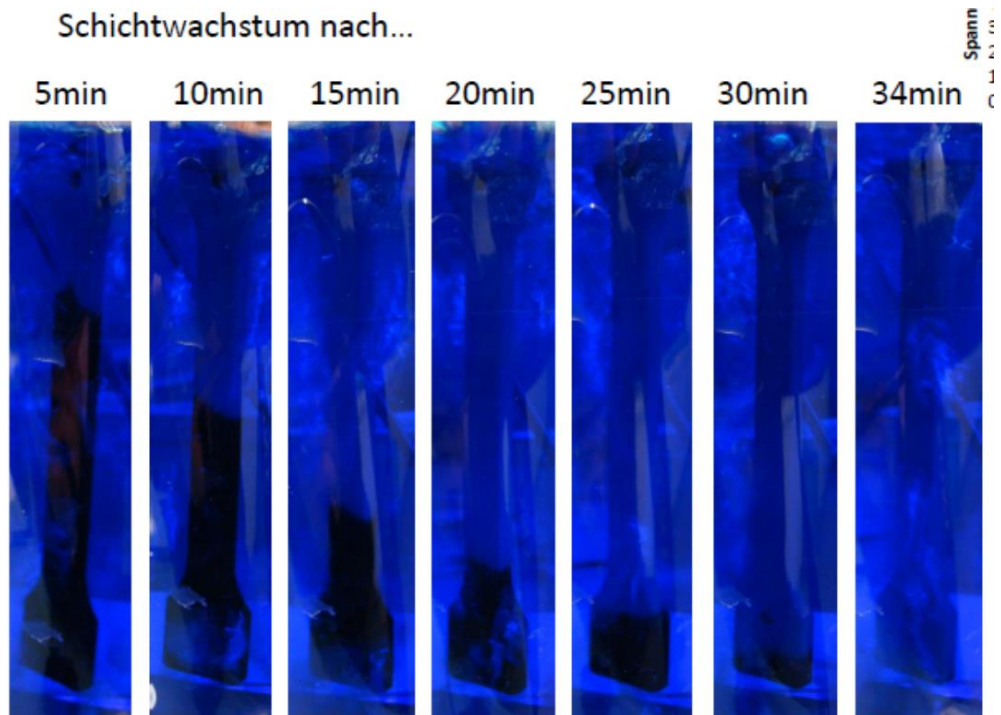


Abbildung 22: Beobachtung des Galvanisierungsprozesses der Prüfstäbe



Abbildung 23: Galvanische Cu- und Cr-Abscheidung auf leitfähigen V_Qe ORMOCER®-Schichten. Oben: Kupfer-gefüllte ORMOCER®-Schicht. Unten: RuB-gefüllte ORMOCER®-Schicht

4.11. Einsatztauglichkeitstests

Die Einsatztauglichkeit des Gesamtsystems, bestehend aus Polyamid-Bauteil mit elektrisch leitfähiger ORMOCER®-Beschichtung und nachfolgender Metallbeschichtung (siehe Abbildung 23), wurde vor allem in

Klimawechseltestversuchen überprüft. Die Temperaturzyklen reichten von -40 °C bis 80 °C, teilweise auch bis 120 °C.

In diesen Tests kam es immer wieder zu Ausfällen, d.h. entweder löste sich das Metall bei tauchbeschichteten Bauteilen von der ORMOCER®-Schicht ab, oder bei den sprühbeschichteten Bauteilen löste sich die ORMOCER®-Schicht vom Polyamid ab oder es kam zu Kohäsionsbrüchen, d.h. Brüchen innerhalb der ORMOCER®-Schicht aufgrund der hohen Porosität. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen entsprechende Beispiele von beschichteten Substraten nach dem Klimawechseltest.

Diese Ergebnisse waren zunächst unverständlich, denn die Haftungstests (Klimawechsel, Thermoschock, Gitterschnitt, ...) von ORMOCER®-Schichten auf Polyamid oder auf reinem Kupfer ergaben immer positive Ergebnisse.

Um dies besser zu verstehen, sind als erstes die Wärmedehnungsverhalten der einzelnen Schichten und die hieraus resultierenden mechanischen Spannungen zu betrachten. Chrom als oberste Metallschicht besitzt einen Wärmedehnkoeffizienten von $4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Nickel von $13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, und Kupfer von $17,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Reines Polyamid liegt bei $>50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ein ORMOCER® in einer ähnlichen Größenordnung (abhängig von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung). In beiden Fällen handelt es sich aber um Komposite, d.h. das Polyamid ist mit 40% Kaolin und das ORMOCER® mit unterschiedlichen Füllstoffen (Leitruß, Kupfer etc.) gefüllt. Die Wärmedehnung der Komposite wird damit deutlich niedriger sein. Genaue Werte der Einzelschichten und des Substrats wurden nicht gemessen, aber man kann erfahrungsgemäß einen Wert um die $20\text{-}30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ annehmen. Damit besitzen die beiden Komposite eine deutliche höhere Wärmedehnung als die Metallschichten und üben bei niedrigen Temperaturen im Klimawechseltest eine hohe Druckspannung auf die Metallschichten aus, woraus die beobachtete Blasenbildung entsteht. Die resultierenden Spannungen waren folglich größer als die Haftfestigkeiten.

Unterschiede in den Wärmedehnungen haben bei dünnen Schichten (ORMOCER® auf Metall) geringere Auswirkungen als bei einem Bauteil von vielen Zentimetern Länge und mehreren Millimetern bis Zentimetern Dicke, was ein Teil der Erklärung für die gute Haftung der dünnen ORMOCER®-Schichten auf Metall ist. Aber auch die zusätzliche physikalische Anhaftung (siehe Kapitel 4.7, „Umkrallungseffekt“) hatte nicht zu einer so deutlichen Zunahme der Haftfestigkeit geführt, wie sie in klassischen Systemen zwischen chemisch Nickel und Polyamid besteht, was die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen (siehe Kapitel 4.5 und 4.7).

Trotzdem muss eine zusätzliche Schwächung der chemischen Haftfestigkeit durch den Galvanikprozess entstanden sein. XPS-Analysen der Oberflächenchemie der ORMOCER®-Schichten nach ihrem Eintauchen in Galvanikbäder wiesen eine Veränderung der Oberflächenkonzentrationen der im ORMOCER® vorhandenen chemischen Bestandteile nach, aber keine Änderung der chemischen Bindungszustände. Auch ist es ein Unterschied, ob man ein flüssiges ORMOCER®-System auf ein Metall aufbringt oder ob ein Metall galvanisch auf ein ausgehärtetes ORMOCER® aufgebracht wird. Im letzteren Fall könnte es durchaus sein, dass sich die chemischen Bindungen zwischen ORMOCER® und Metall nicht in dem Maße ausbilden können, wie im umgekehrten Fall.

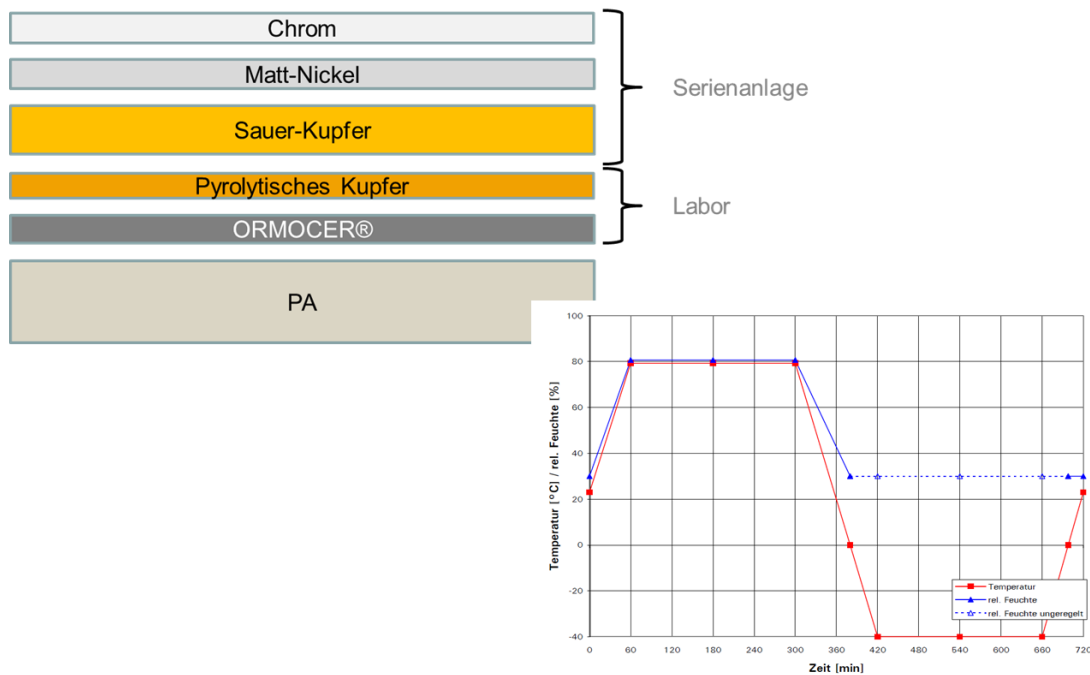


Abbildung 24: Schichtaufbau (oben links) und Klimawechseltestzyklus (unten rechts).



Abbildung 25: Metallisierte Testsubstrate nach dem Klimawechseltest.



Abbildung 26: Haftungstest an metallisiertem Testsubstrat.

4.12. In-mould-Beschichtungsentwicklung und Lackierungsverfahren

Ein wichtiges Kriterium für den späteren industriellen Einsatz des neuen Beschichtungsverfahrens ist die Wirtschaftlichkeit. Um diese zu gewährleisten, ist eine separate Lackierung zwischen Spritzgießen und Galvanisie-

rung zu vermeiden. Der „Königsweg“ wäre eine in-mould-Beschichtung, d. h. eine Beschichtung des spritzgegossenen Bauteils im Spritzgusswerkzeug selbst. Alternativ müsste eine Lackierung beim Galvanisierer erfolgen, was aufgrund der wegfallenden chemischen Vernickelung in einem dafür umfunktionierten Bad durchführbar wäre.

Um die in-mould-Beschichtungsentwicklung durchzuführen, wurde ein separates Musterspritzgusswerkzeug konstruiert und gebaut und in den Prozess integriert. Abbildung 27 zeigt schematisch die Prozessintegration. In Abbildung 28 ist das Musterwerkzeug zu sehen.

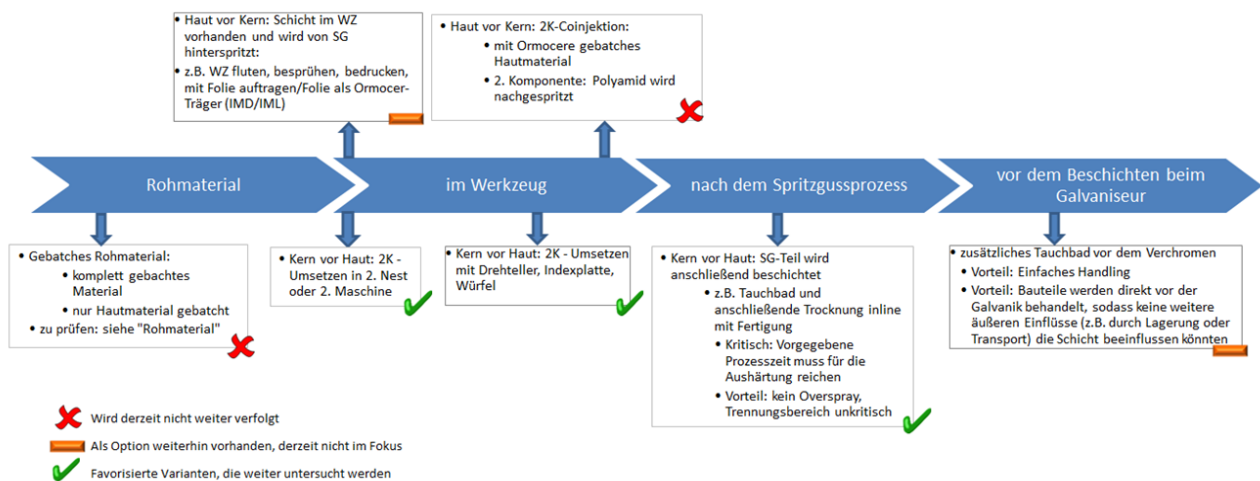


Abbildung 27: Ablaufschema der Prozessintegration des in-mould-Prozesses.



Abbildung 28: Musterwerkzeug für die Entwicklung der in-mould-Beschichtung.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass keine Verfahrensparameter gefunden werden konnten, die eine qualitativ hochwertige in-mould-Beschichtung gewährleisten.

Vor allem die gute Haftung des ORMOCER®s auf Metall verhinderte eine erfolgreiche Beschichtung. Ohne Einsatz von Trennhilfsmitteln, die wiederum die ORMOCER®-Oberfläche und somit die Galvanisierung negativ beeinflusst hätten, konnte das Spritzgussteil mit ORMOCER®-Beschichtung nicht aus dem Werkzeug ohne Beschädigung entfernt werden.

Eine Reinigung des Werkzeugs nach jedem Schuss ist in keiner Weise praktikabel.

Auch kam es zu einer Durchmischung von Schmelzefront und innenliegendem ORMOCER®, wodurch keine fehlerfreie Beschichtung mehr gegeben war.

Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Sicherheit: Aufgrund des Lösemittelanteils im ORMOCER® müsste in der Spritzgusschale eine separate Entlüftung installiert werden, wodurch hohe Investitionskosten entstehen würden.

Aufgrund dieser Ausschlusskriterien erwies sich eine in-mould-Beschichtung als nicht umsetzbar. Es muss eine Lackierung mittels Sprühen oder Tauchen durchgeführt werden.

5. Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge

Die im Rahmen des Projekts erhaltenen Ergebnisse wurden vom Fraunhofer ISC zur Generierung von **Schutzrechten** eingereicht: „Leitfähige Schichten für die direkte galvanische Abscheidung von Metallen zur Oberflächenmetallisierung“.

Publikationen:

- J. Meinhardt: „Umweltfreundliches Galvanisieren mit neuer Oberflächenveredelung“ in Jahrestätigkeitsbericht des ISC 2015/2016
- K. Rose, J. Meinhardt: „Grüne Wege der Kunststoffveredelung“ in Kunststoffe 1, 2017, 23-24
- K. Rose: „Polyamid Chrom(VI)-frei beschichten“ in Journal für Oberflächentechnik – Galvanotechnik 1, 2017, 48-49

Messepräsentation:

- „Kunststoffbauteile ohne Chrom(VI) umweltfreundlich galvanisieren“; European Coatings Show 2015 & 2017, Nürnberg

6. Fazit/Ausblick

Das Hauptziel des Projektes, die Entwicklung einer elektrisch leitfähigen und galvanisierbaren ORMOCER®-Schicht, konnte erreicht werden. Beliebig geformte Bauteile können so galvanisiert werden (Abbildung 29). Trotz dieses Erfolges sind diese Schichten aber aufgrund der nicht ausreichenden Haftfestigkeit, die zu einem Ausfall im Klimawechseltest führt, industriell nicht einsetzbar. Es wird durch Tauchlackierung eine sehr gute Haftung des ORMOCER®s zum Polyamid erreicht, aber nicht zum Metall. Um auch das Metall chemisch fest anbinden zu können, wäre eine metallische Bindung zwischen Metall und ORMOCER® die ideale Lösung. Eine entsprechende Modifikation des ORMOCER® konnte innerhalb dieses Projektes nicht durchgeführt werden, wäre aber eine sinnvolle Weiterentwicklung.



Abbildung 29: Galvanisierter Polyamid-Türhebel (vorne), Polyamid-Rohteil (hinten) und Rohteil mit auflackierter elektrisch leitfähiger ORMOCER®-Beschichtung (Mitte).