



Dr. Oliver Wagner
E-EDK/BA-H201
D-67056 Ludwigshafen

Udo Busch
Firma Akzo Nobel Deco
50827 Köln

Am Mühlenberg 1
D-14478 Potsdam
Einwahl: +49 (0)331 567 xxxx
Vermittlung: +49 (0)331 567 90
Fax: +49 (0)331 567 9502
www.mpikg.mpg.de/kc
e-mail: pape@mpikg.mpg.de

4. April 2007

Analytisches Kurzgutachten zur Zusammensetzung einer neuartigen Anstrichsystems auf Basis einer Hybriddispersion mit Nanopartikeln

Mit persönlichem Kontakt durch Herrn Dr. Wagner/Herrn Busch vom 7. Februar 2007 wurde ich gebeten, ein Farbmuster Herbol Symbiotec der Firma Akzo Nobel Deco auf seine Zusammensetzung und Struktur hin zu analysieren. Da sich meine Arbeitsgruppe seit vielen Jahren mit der Herstellung und Analyse organischer und anorganischer Nanoprodukte sowie deren Hybridisierung beschäftigt, bin ich diesem Wunsch sehr gerne nachgekommen.

Zu meiner Person

Ich bin seit 1993 Direktor am Max-Planck-Institutes für Kolloid- und Grenzflächenforschung und wissenschaftliches Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft. Ich leite die Abteilung „Kolloidchemie“ mit im Moment 60 Mitarbeitern. Ich habe über 350 wissenschaftliche Originalarbeiten im Bereich der Nanowissenschaften verfasst und gehöre zu den 50 meistzitierten Materialwissenschaftlern der Welt. Meine Arbeiten haben in zahlreicher Weise Anerkennung erfahren. So trage ich die Ehrendoktorwürde einer US-amerikanischen Universität und bin Mitglied der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften.



Vorgehen zur Charakterisierung des Produktes:

Ich habe von Herrn Wagner/Herrn Busch per Post das folgende Muster übersandt bekommen:

1 x Probe Herbol Symbiotec, Charge –No. 00605

Herbol Symbiotec ist eine weisse, leimartige, wässrige Dispersion von Partikeln, die mit tensidischen Formulierungs-Hilfsmitteln stabilisiert sind. Keiner der Hilfsstoffe ist meiner Meinung nach geeignet, die Ergebnisse der Analysen zu verfälschen.

Die Proben wurden anschließend mit verschiedenen Techniken charakterisiert, darunter für die vorliegende Frage der Nanostrukturierung zwei sich ergänzende Techniken der Elektronenmikroskopie. Die Lösung wurde 1 : 1000 mit Wasser verdünnt und mit der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. In meiner Arbeitsgruppe wird hierzu ein Mikroskop der Firma Zeiss Leo, Typ 912 Omega, verwendet, dessen Elektronenoptik speziell für solche Messprobleme hybrider, nanoskopischer Festkörperstrukturen ausgelegt ist.

Aus der Mutterlösung wurden weiterhin dünne Filme gezogen und diese mit der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Für die höchstauflösende Rasterelektronenmikroskopie benutzen wir ein Leo 1550 Gemini Gerät.

Bei den Arbeiten wurde ich von meinen wissenschaftlichen Assistenten, Frau Dr. Maria Magdalena Tititrici und Herrn Dr. Arne Thomas, unterstützt, die seit einigen Jahren mit der Nanoanalytik solcher Systeme vertraut sind. Ich vertraue beiden Fachkräften ohne jegliche Einschränkung, war aber auch bei den entscheidenden Experimenten persönlich mit anwesend, um auch direkt zu einer gutachterlichen Entscheidung kommen zu können

Ergebnisse der Messungen

Transmissions-Elektronenmikroskopie

Bilder 1 - 4 zeigen den morphologischen Befund in verschiedenen Auflösungen. Von den Probenpräparationen wurden zunächst niederauflösende Übersichtsaufnahmen durchgeführt,



um die Homogenität der Probe und die Repräsentanz der abgebildeten Bereiche darzustellen. Dabei wurde festgestellt, dass die Probe tatsächlich recht homogen ist und aus zwei verschiedenen Teilchensorten besteht. Zum einen beobachtet man eine größere Spezies, die aus leicht unregelmäßigen, typisch gerundeten Polymeren Binderpartikeln besteht, welche eine Unterstruktur besitzen, die später diskutiert werden wird. Darüber existiert eine weitere Spezies davon unabhängig, kleinerer Nanopartikel der Größe 10 - 30 nm, die offensichtlich mit den Polymerteilchen nicht verhaftet sind und von einer wasserlöslichen Binderkomponente umhüllt und stabilisiert werden (selektiertes Bild zur Charakterisierung der Nanopartikel: Bild No. 5). Diese kleinere Nanopartikelkomponente wurde mit Hilfe der Elektronendiffraktion (exemplarisches Bild 6) als z. Teil kristalline, zum Teil amorphe Nanopartikel identifiziert. Die Zusammensetzung von Nanopartikel und Binderkomponente konnte bestimmt werden, ist jedoch aus Gebrauchsmusterschutz nicht Gegenstand dieses Gutachtens.

Relevant für die weitere Diskussion ist der Aufbau der größeren Polymerpartikel, die in höher aufgelösten Bildern weitergehend charakterisiert werden kann (Bild 4). Man erkennt deutlich, dass ein Großteil der anorganischen Partikel an der Oberfläche der Polymerpartikel verhaftet ist, d. h. über Oberflächenwechselwirkungen sind Polymerpartikel und dieser Teil der anorganischen Komponente fest verbunden. An genügend dünnen und damit transparenten Teilen der Partikel erkennt man, dass tatsächlich eine vergleichsweise hohe Zahl an Nanopartikeln in dem Hybrid enthalten ist. Wie tief die anorganische Komponente tatsächlich in die organische Komponente eintaucht, ist an solchen Bildern leider nicht festzumachen.

Raster-Elektronenmikroskopie

Ein abschließendes Kreuztest-Experiment wurde dann mittels der Rasterelektronenmikroskopie am getrockneten Polymerfilm durchgeführt. Eine Übersicht in niedriger Vergrößerung (Bild 7) zeigt das einheitliche Erscheinungsbild des Filmes. Die aus dem Produkt entstehenden Schichten sind dicht, zeigen nur Nanorisse auf Grund der Trocknung und entwickeln eine feine, hierarchische Oberflächentextur, die durch partielle Entmischung von organischen und anorganischen Komponenten entsteht. Eine extreme Vergrößerung in die anorganischen „Inseln“ hinein zeigt die gepackte Anordnung von Nanopartikeln, die wiederum eine nano-rauhe



Oberfläche erzeugen, welche charakteristisch für Oberflächen mit schmutzabweisenden Eigenschaften sind. In Bild 8 erkennt man sehr schön, dass die keramische Komponente nicht nur auf der Oberfläche aufgeschwemmt ist, sondern zusätzliche Schichten auch in den Film „eingesunken“ sind. Dies ist wichtig für die Nachhaltigkeit der Oberflächenausrüstung.

Interpretation der Ergebnisse aus Expertensicht

Die von der Akzo Nobel Deco angegebene Zusammensetzung des Produkts kann ohne jegliche Einschränkung bestätigt werden. Herbol Symbiotec ist eine wässrige Dispersion, die aus einer Polymerkomponente sowie anorganischen Nanopartikeln besteht. Ein Großteil dieser Partikel ist fest mit der Polymerkomponente „hybridisiert“. Es existiert ein kleiner Überschuss an anorganischen Partikeln, die nicht an die Polymerdispersion gebunden sind, diese sind jedoch als unkritisch zu sehen, da sie die Filmbildung nicht stören und anschliessend mit dem Produkt verhaftet bleiben.

Das Produkt ist so formuliert, dass bei der Verfilmung eine hierarchische, raue Oberflächenstruktur entsteht, deren beiden Längenskalen durch die Entmischung der organischen und anorganischen Komponente („Mikrostruktur“) sowie aus der Packung der anorganischen Nanopartikel („Nanostruktur“) entsteht. Solche Oberflächen gelten als schmutzabweisend.

Ich hoffe, mit diesen Übersichts-Untersuchungen Ihre Fragen ausreichend beantwortet zu haben, biete jedoch an, einzelne Punkte noch detaillierter und mit noch größerer Genauigkeit zu belegen. An der generellen Aussage wird sich jedoch durch die möglichen Zusatzexperimente nichts ändern, wir können nur weitere Detailspekte der Wirkweise herausarbeiten.

Hochachtungsvoll