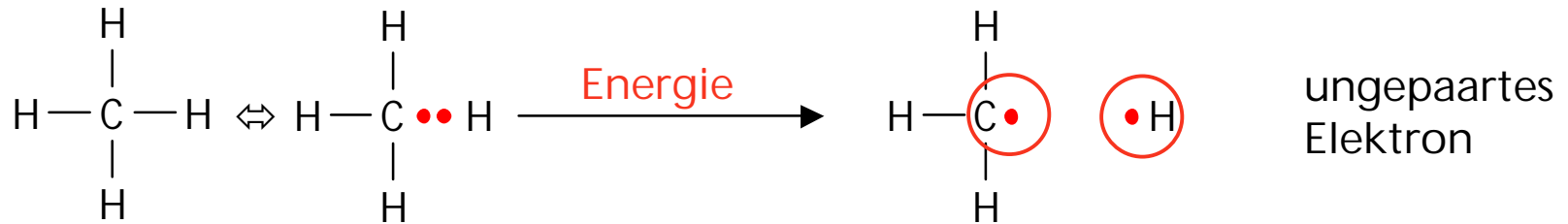

Bildung und Reaktion von Radikalen bei der Plasmabehandlung von Polymeren

Andreas Holländer, Stefan Kröpke



Fraunhofer Institut
Angewandte
Polymerforschung

Radikale



Inhalt

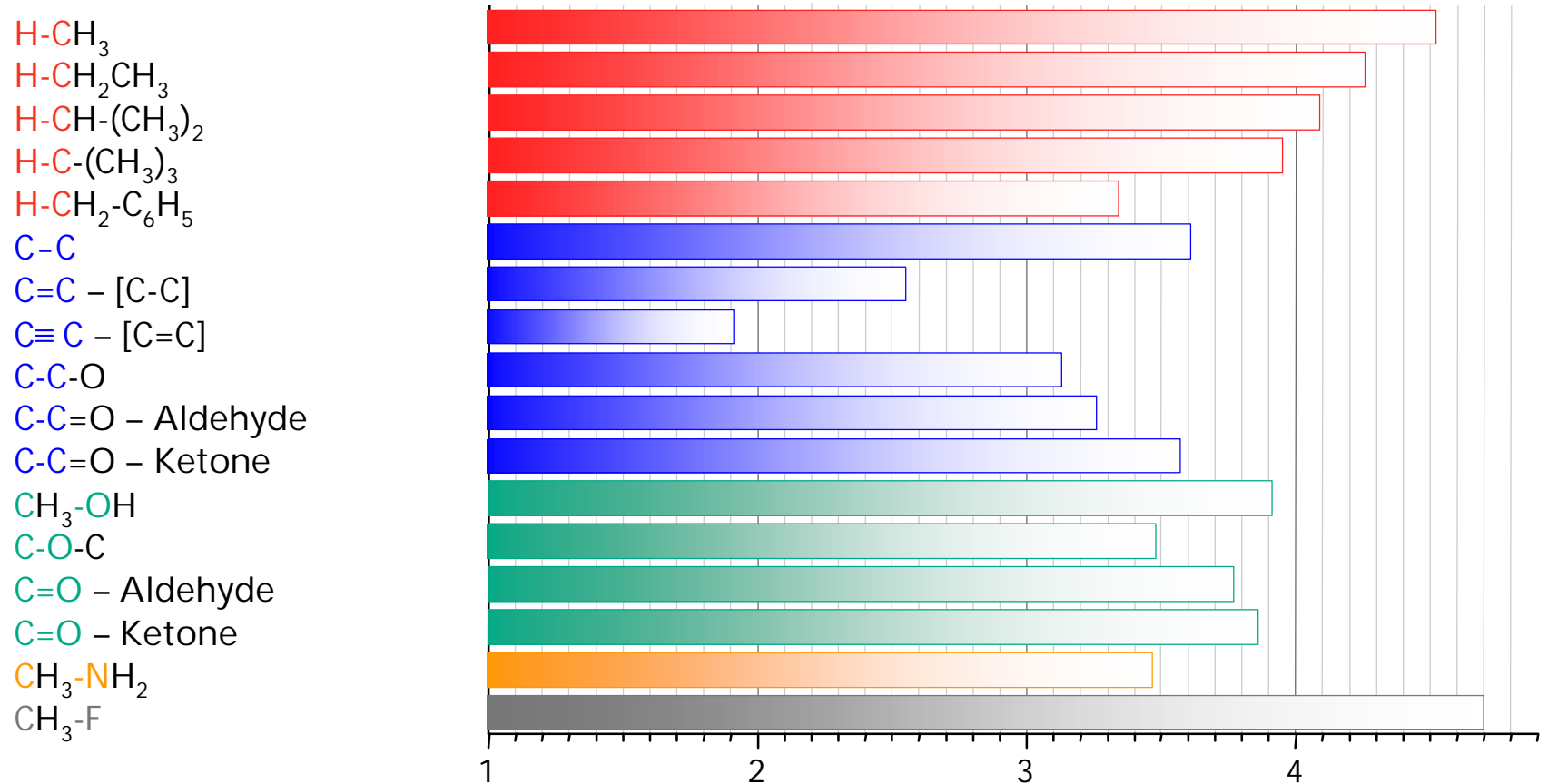
- Radikalbildung
- Analyse
- Reaktionen

- Radikale bei der Plasmabehandlung von Polyolefinen

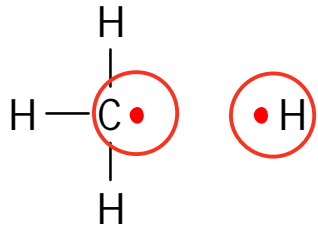


Radikalbildung

Bindungsenergien [eV]



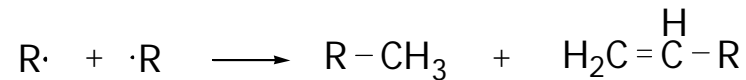
Allgemeine Erwägungen



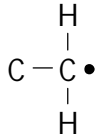
- hoher Energieinhalt
- sehr reaktiv
- wenig selektiv

Radikalreaktionen

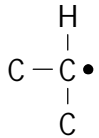
- **Initiatisierung:**
 - Bildung durch Bindungsspaltung
 - Energieeintrag: thermisch, photolytisch, chemisch
- **Propagation:**
 - Reaktionen unter Erhalt des ungepaarten Elektrons
- **Terminierung:**
 - Rekombination
 - Disproportionierung



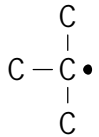
Nomenklatur



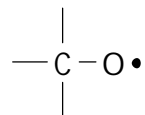
primäres Alkylradikal



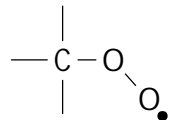
sekundäres Alkylradikal



tertiäres Alkylradikal



Alkoxyradikal



Peroxyradikal



Weitere Radikale

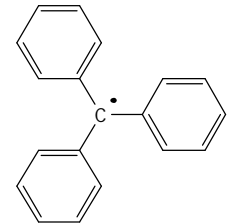
Atome molekularer
Gase



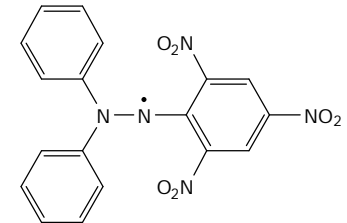
- Stickstoff N $\text{N}\cdot$
- Halogene F, Cl, Br $\text{F}\cdot \quad \text{Cl}\cdot \quad \text{Br}\cdot$
- Sauerstoff O $\cdot\text{O}\cdot$

stabile Moleküle

- Stickstoffmonoxid NO
- sterisch stabilisierte organische Moleküle
 - Triphenylmethyl



- Diphenylpicrylhydrazyl



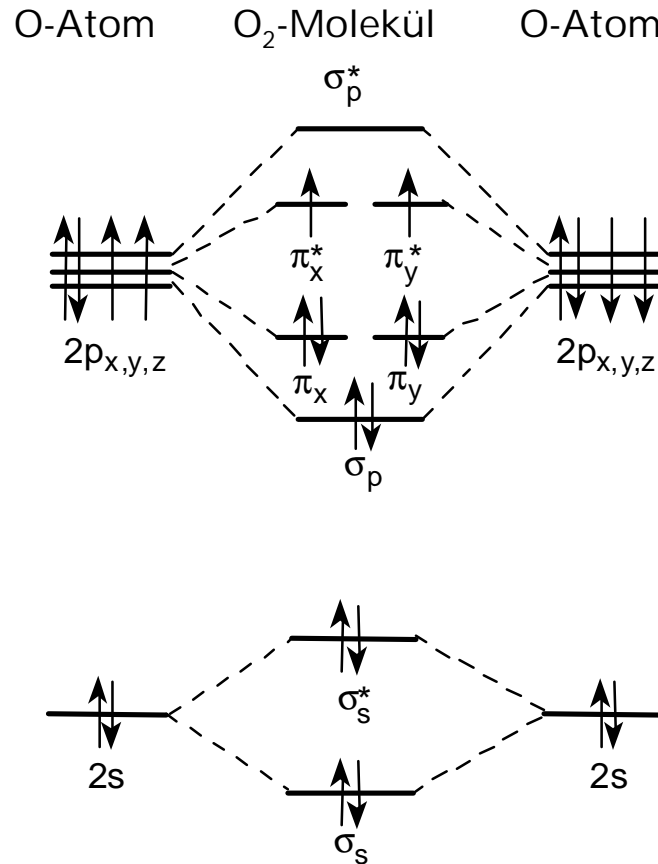
Sauerstoff

molekularer Sauerstoff
ist im Grundzustand
paramagnetisch



Biradikal

Energie



Römpp Lexikon Chemie



Analyse

--	--

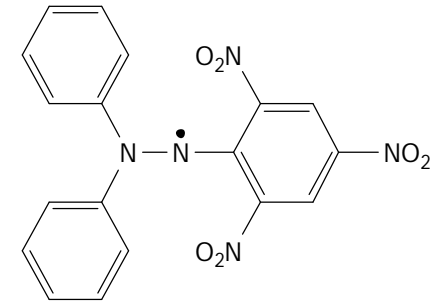
Analysemethoden

ESR

- Analyse des Elektronen-Spin
- keine in-situ Messung

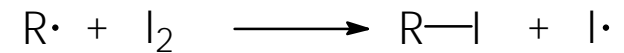
DPPH

- Diphenylpicrylhydrazyl
- Reaktion in Lösung
 - farbiges Radikal durch Rekombination entfärbt

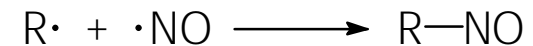


Gasphasenreaktionen

- Iod
 - sehr empfindlich
 - langsame Reaktion (Diffusion)



- Stickstoffmonoxid
 - Informationen über Sekundärstrukturen

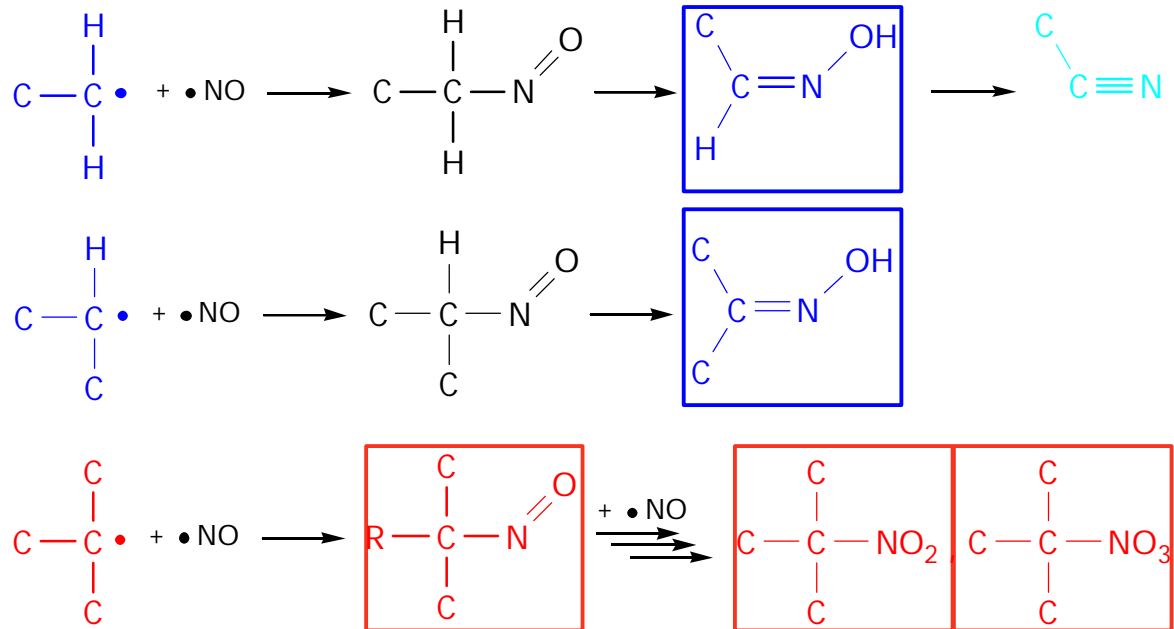
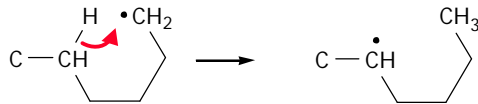


Radikalbestimmung mit Stickstoffmonoxid

Eigenschaften

- NO ist ein stabiles Radikal
- dringt in Oberfläche ein
- reagiert mit Alkyl-, Alkoxyradikalen
- Reaktionsprodukte hängen von Radikalstruktur ab

Beispiel: Alkylradikale

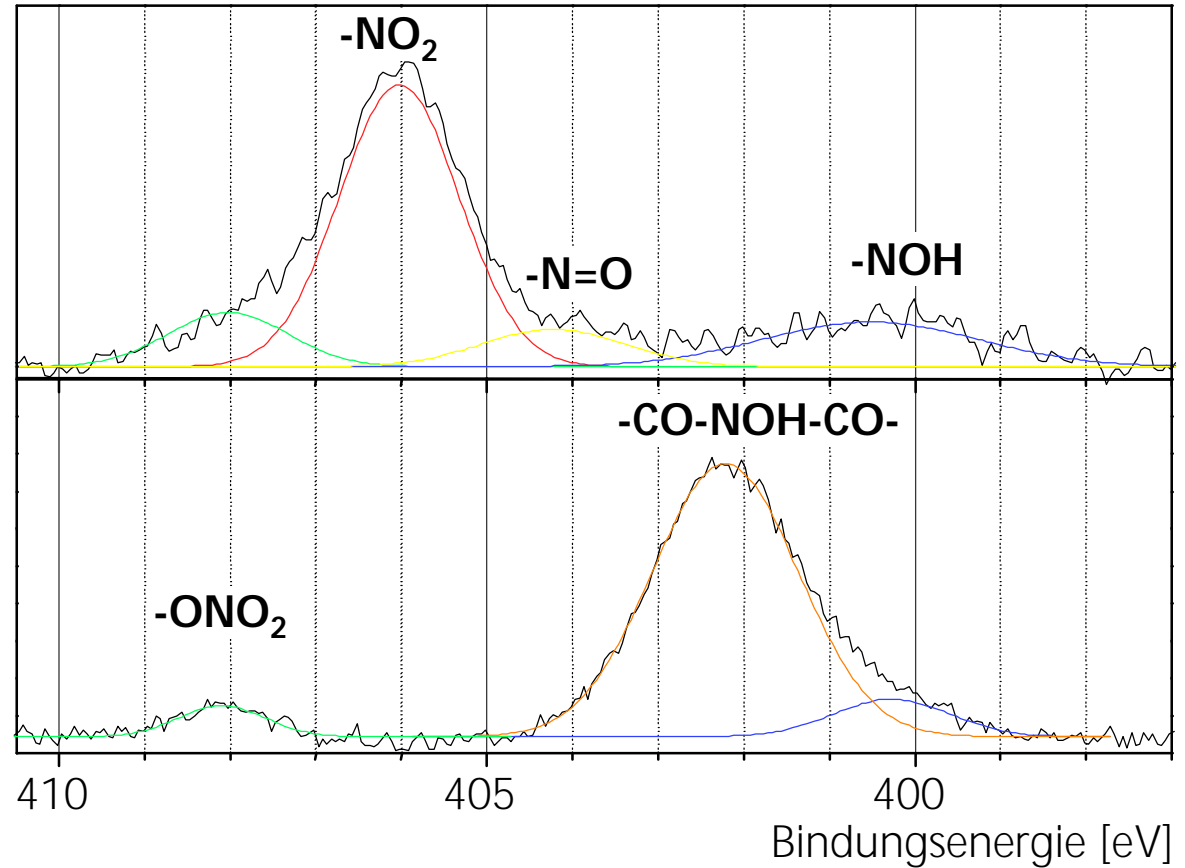


Radikalbestimmung mit Stickstoffmonoxid

N1s-XPS, PE, behandelt
und umgesetzt mit NO

VUV-Bestrahlung
im UHV

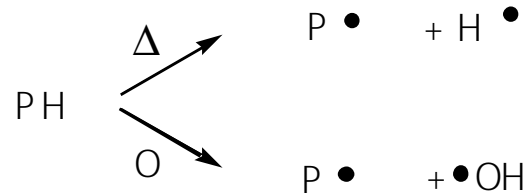
Atomsphärendruck-
Entladung



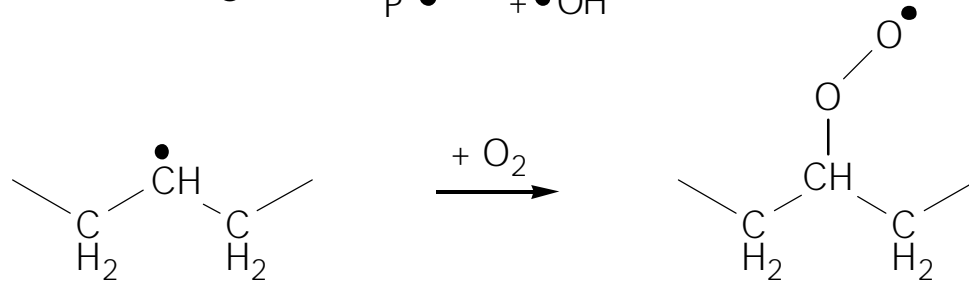
Reaktionen

Oxidation

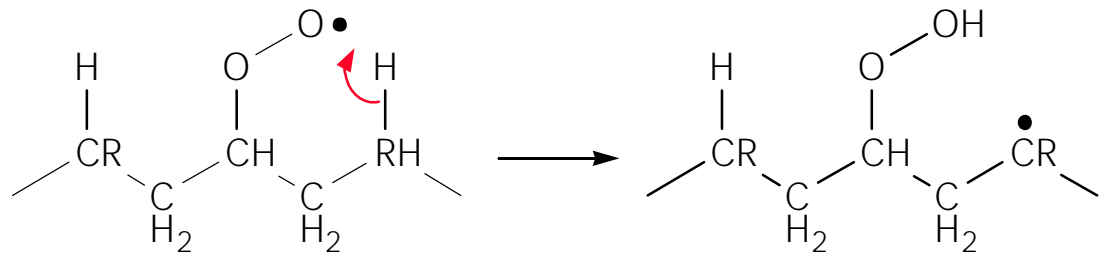
Initiierung



Hydroperoxidbildung



Kettenreaktion



Hydroperoxide

Eigenschaften

- zentrale Bedeutung für Oxidation
- Zerfall

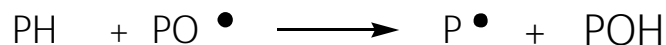
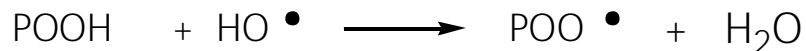
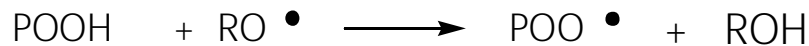


- thermisch, Halbwertszeit:
 - bei $T_{\text{norm.}}$: ~ x h
 - bei 80°C : ~ x min
- photolytisch: Absorption bis $\lambda > 300 \text{ nm}$
- von Struktur abhängig!!



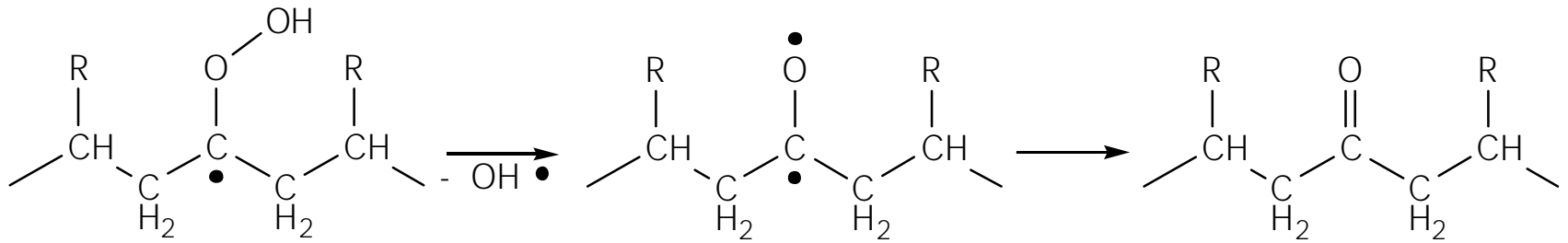
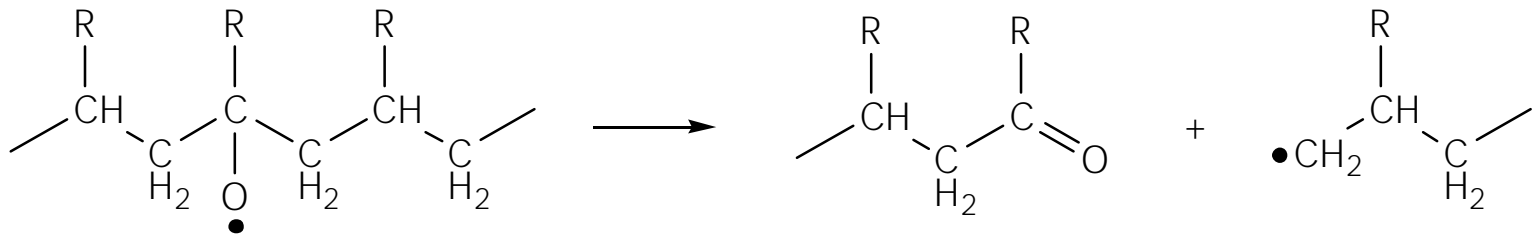
- Alterungsreaktionen an Plasma-behandelten Oberflächen, in Plasmapolymerschichten

weitere Reaktionen



Funktionalgruppenbildung

Beispiel: Carbonyl



Post-Plasma Oxidation

- VUV-Behandlung (H_2 -Plasmaemission durch MgF_2), 1h, Basisdruck $< 1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar
- Überführung ins XPS (30 min, $< 10^{-8}$ mbar)
 - $< 10^{-5}$ mbar
 - oder
 - an Luft

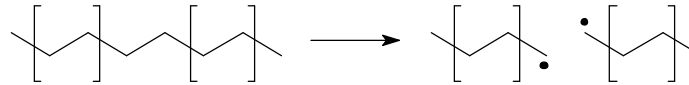
	Sauerstoffgehalt [at%]	
	Vakuum- überführung	Überführung über Luft
Polyethylen	0.26	5.3
Polypropylen	0.09	0.9
Polystyrol	0.35	0.7

Ralph Wilken, Dissertation,
Universität Potsdam, 1998

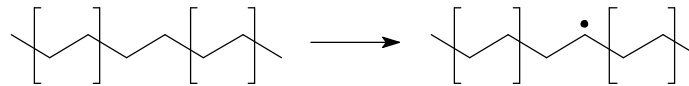


Abbruchreaktion, Beispiel: PE

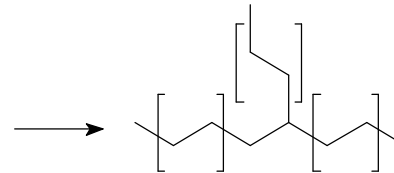
C-C $\sigma-\sigma^*$



C-H $\sigma-\sigma^*$

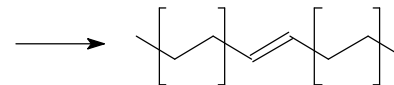


Rekombination



Vernetzung

Disproportionierung

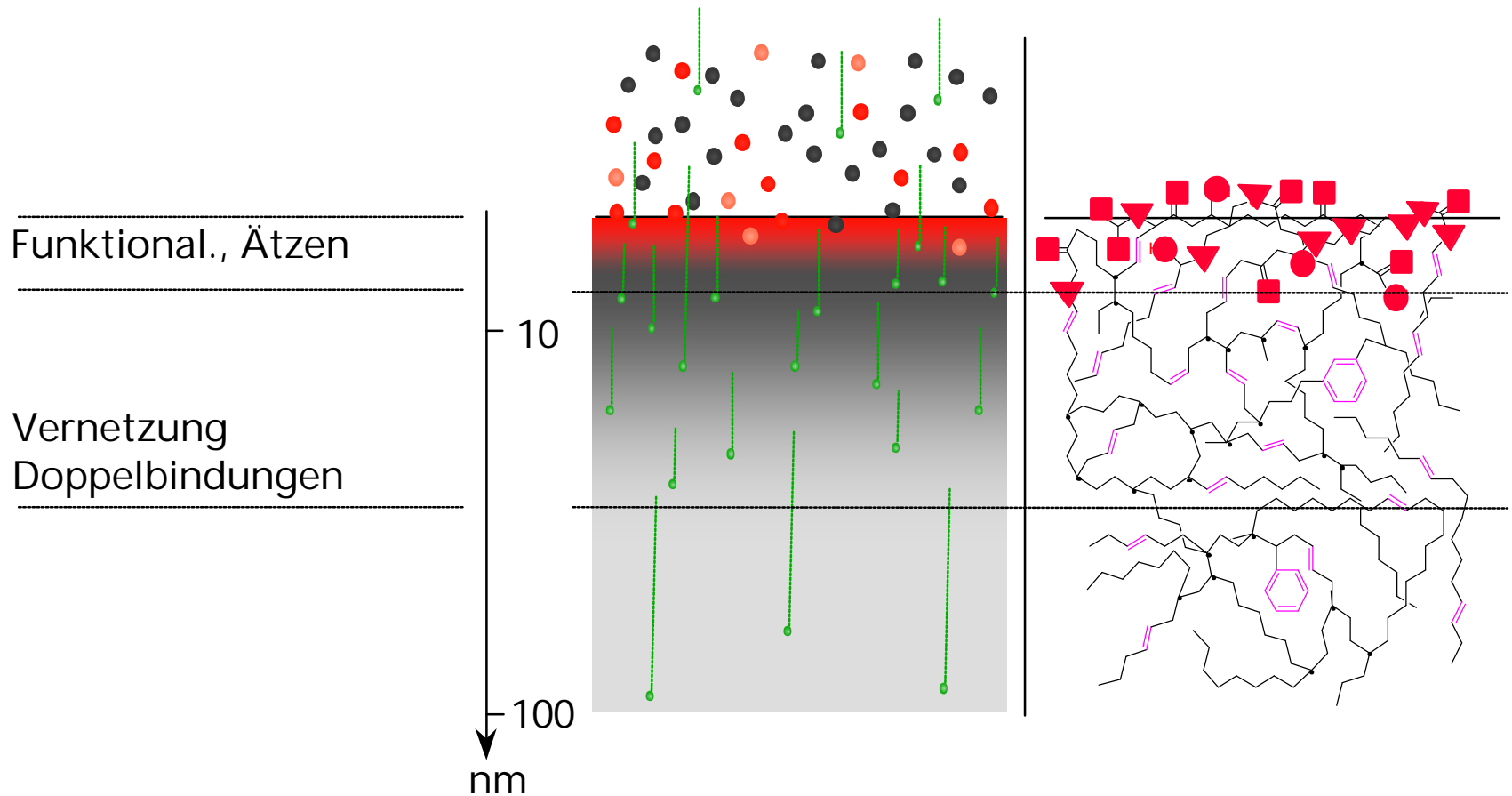


Doppelbindung



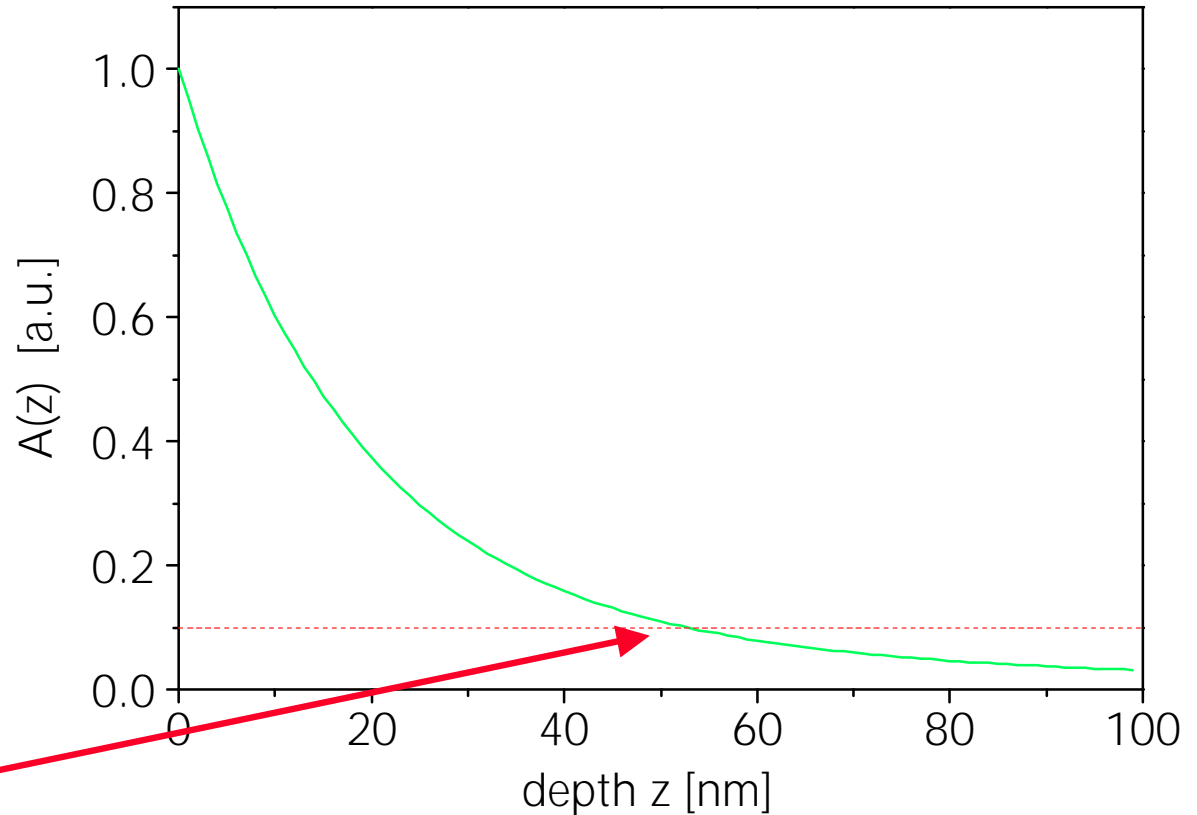
Plasmabehandlung von Polyolefinen

Oberflächenbehandlung im Niederdruckplasma



Tiefenprofil

Absorptionsprofil von PE für Emissionen eines Wasserstoffplasmas (PP praktisch identisch)



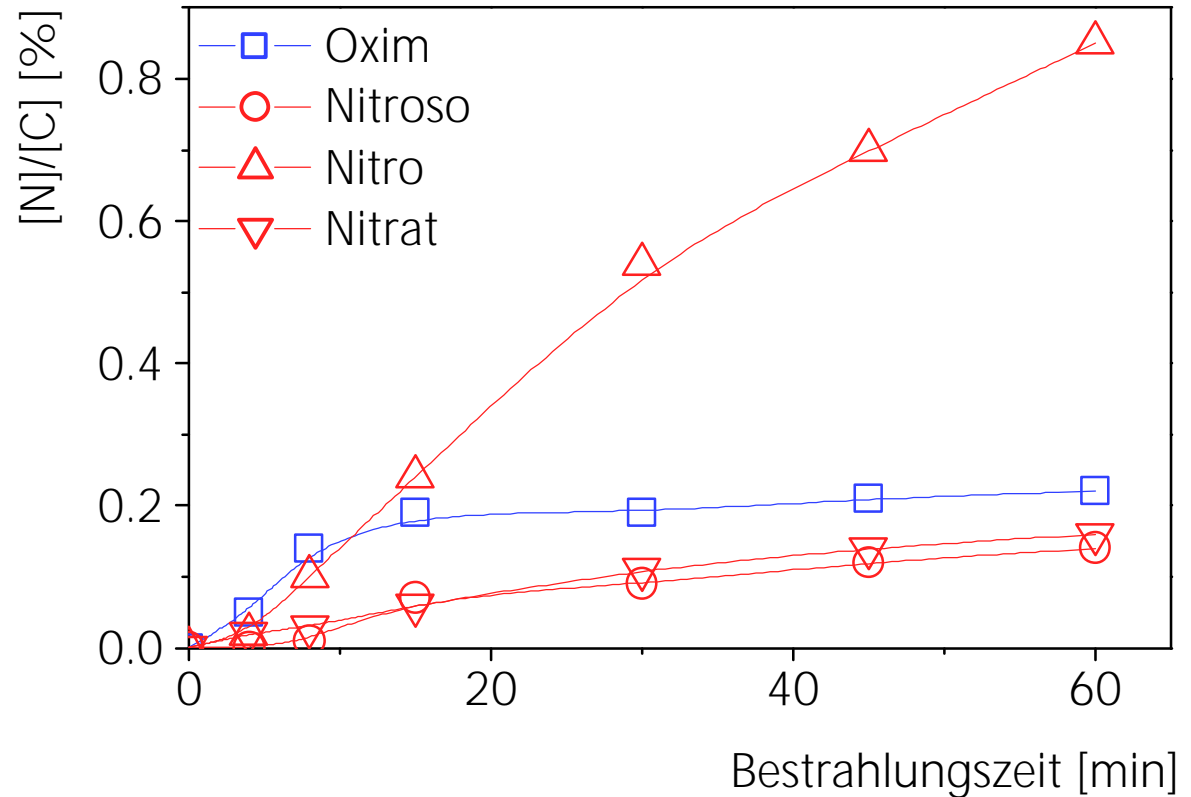
in 53 nm Tiefe 90 % absorbiert



Radikalkonzentrationen

PE, VUV-Bestrahlung,
bei 10^{-8} mbar

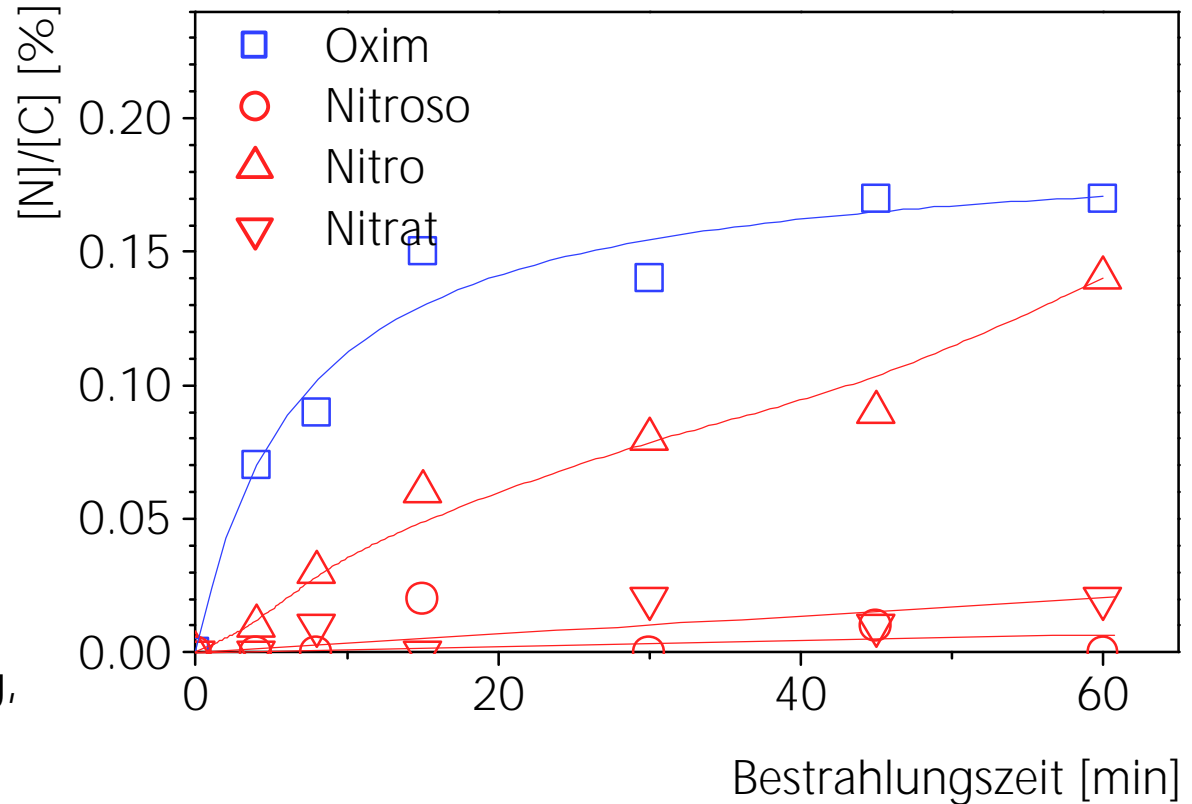
- **sekundäre Radikale:**
Konzentration im Gleichgewicht nach 15 min:
 $0,14 \text{ mmol/cm}^3$
- **tertiäre Radikale:**
Anreicherung,
nach 60 min:
 $0,75 \text{ mmol/cm}^3$



Radikalkonzentrationen

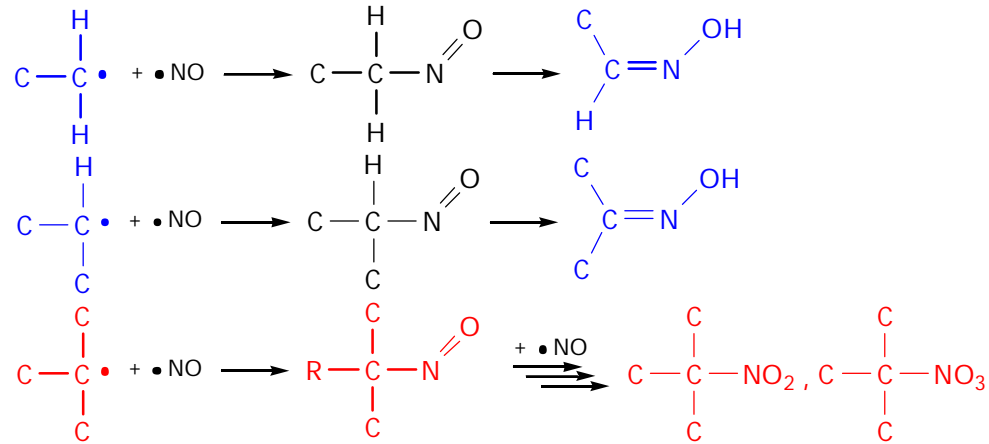
PP, VUV-Bestrahlung,
bei 10^{-8} mbar

- **sekundäre Radikale:**
Gleichgewichtskonzentration nach 20 min erreicht:
 $0,1(1) \text{ mmol/cm}^3$
- **tertiäre Radikale:**
langsam Anreicherung,
nach 60 min:
 $0,1(1) \text{ mmol/cm}^3$

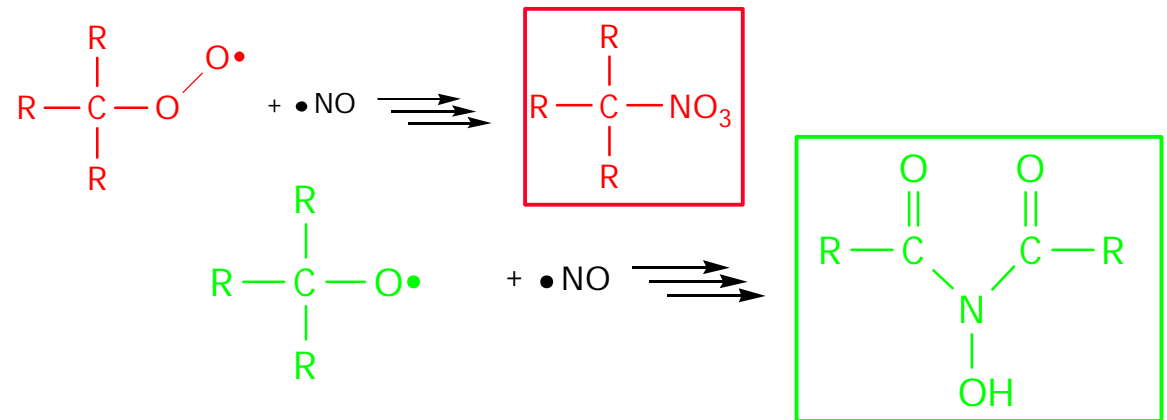


Weitere NO-Reaktionen

ohne Sauerstoff



mit Sauerstoff



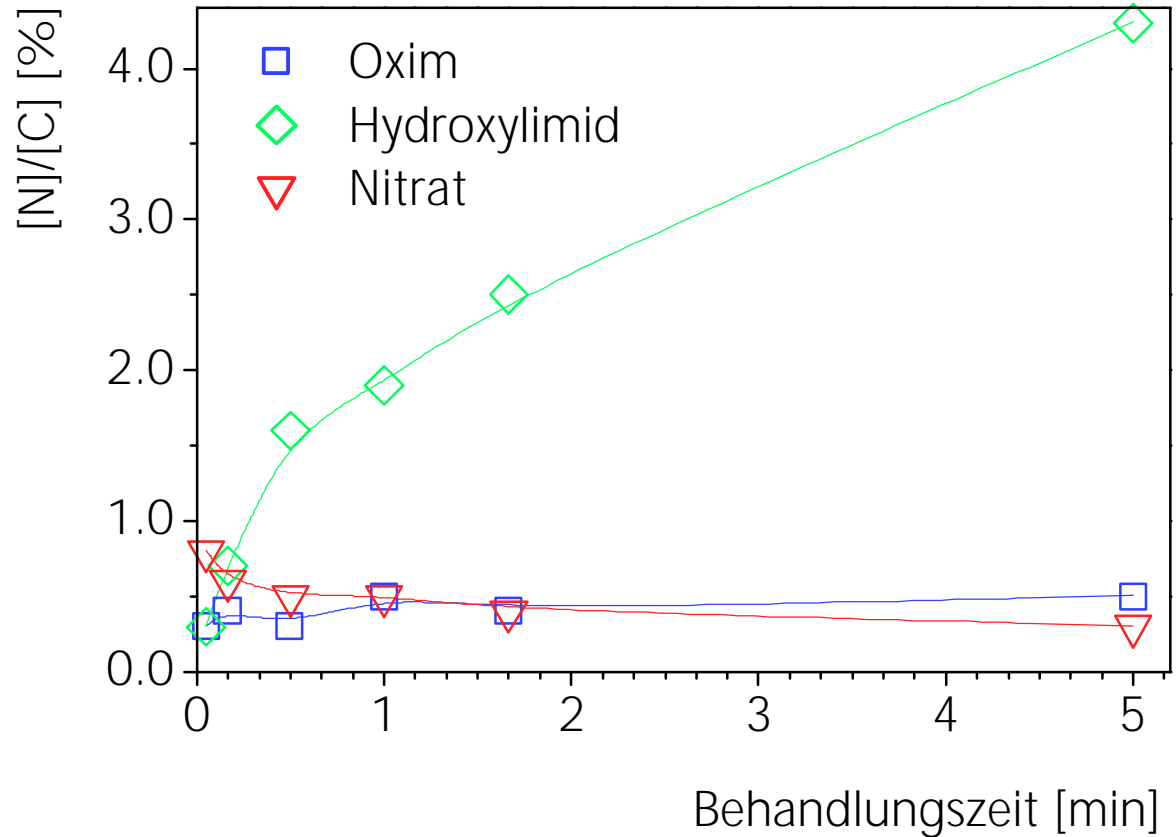
R = C, H



Radikalkonzentrationen

PE, Behandlung mit
Atomsphärendruck-
Glimmentladung

- **sekundäre Radikale:**
Gleichgewichts-
konzentration 1 min:
 $0,3 \text{ mmol/cm}^3$
- **Alkoxyradikale:**
Anreicherung, 5 min:
 $2,7 \text{ mmol/cm}^3$
- **Peroxyradikale:**
Konzentration sinkt,
anfangs $0,5 \text{ mmol/cm}^3$



Ausblick

Gasphasen-Radikallöschung

Stand

- Ergänzung der traditionellen Methoden
- entwickelt bei Kohlenwasserstoffpolymeren, weitgehender Sauerstoffausschluss (UHV) (R. Wilken)
- erste Arbeiten zu „normalen“ Plasmen (ergänzt durch Hydroperoxidbestimmung mit SO_2)
- Stabilisierung von Plasmapolymere (J. Friedrich)

wie weiter

- Erweiterung der Datenbasis für Nebenreaktionen an sauerstoffhaltigen Oberflächen
- Reaktionen NO mit O-Radikalen nicht voll verstanden

