

Plasmachemische Polymer- Oberflächenmodifizierung für haftfeste Metall-Polymer-Verbunde

J. Friedrich

R. Mix, A. Meyer-Plath, W. Unger, A. Lippitz, S. Swaraj, U. Oran
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin

Inhalt:

1. **Plasmachemische Verfahren zur Verbesserung der Metall-Polymer-Adhäsion**
2. **Plasma-Oberflächenfunktionalisierung**
3. **Abscheidung haftvermittelnder Plasmapolymerschichten**
4. **Chemische Oberflächenmodifizierung**
5. **Grenzflächen-Wechselwirkungen und –reaktionen**
6. **Haftergebnisse der Metall-Polymer-Verbundmaterialien**

Fachgruppe VI.5 „Polymeroberflächen“

VI.51

**Sicherheit von Bauteilen
mit modifizierten Grenz-
und Oberflächen
(Polymeroberflächen)**

Neu: ORR Dr. rer. nat. R.-D. Schulze

- Plasmatechnologie mit und an Polymeren
- Polymeroberflächenmodifizierung
- Polymeroberflächencharakterisierung

- Untersuchung und Modifizierung von Adhäsion, Grenzflächen und Verbunden mit Polymeren

- Herstellung bzw. Modifizierung von dispersen Pulvern, Graphit, Carbon-Nanotubes und Fasern

VI.52

**Analyse von nanostrukturierten
Polymersystemen
(Nanocomposite)**

ORR Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. A. Schönhals

- Polymerdynamik

- Nanocomposites

- Permeation / Barrierschichten

Ziele

AG VI.51 „Sicherheit von Bauteilen mit modifizierten Grenz- und –oberflächen“

Probleme der Sicherheit und Zuverlässigkeit von Grenzflächenverbindungen sind bei vielen Applikationen von großer Bedeutung, aber wenig in den Grundlagen erforscht. Hier ist die BAM die Institution, die unabhängig, mit entsprechender Expertise und guter Ausrüstung arbeiten kann.

Schadensfalluntersuchungen

Sicherheitsrelevante Schadensfälle (z.B. Delaminierung und Bruch von Windschutzscheiben, Lösen von Verklebungen tragender Bauteile...) werden untersucht und Schlußfolgerungen zur Vermeidung der Schadensfälle gezogen



Wissenschaftliche Ansätze zur Verbesserung der Sicherheit und Zuverlässigkeit von Grenzflächenverbindungen

- Einführung (ausschließlich) **kovalenter Bindungen** (*a priori* fester und beständiger) an der Grenzfläche zwischen Polymer und Verbundpartner
- flexible Anbindung**, durch Spacer realisiert, von z.B. Metallen an Polymere, was bei mechanischer Belastung Vorteile verspricht
- neben der Knüpfung kovalenter Bindungen soll gleichzeitig eine hydrophobe (**feuchtigkeitsabweisende**) Ausrüstung der Grenzflächen durch Einbau entsprechender unpolarer Gruppen (CF₃, Si-O, CH₃) erfolgen

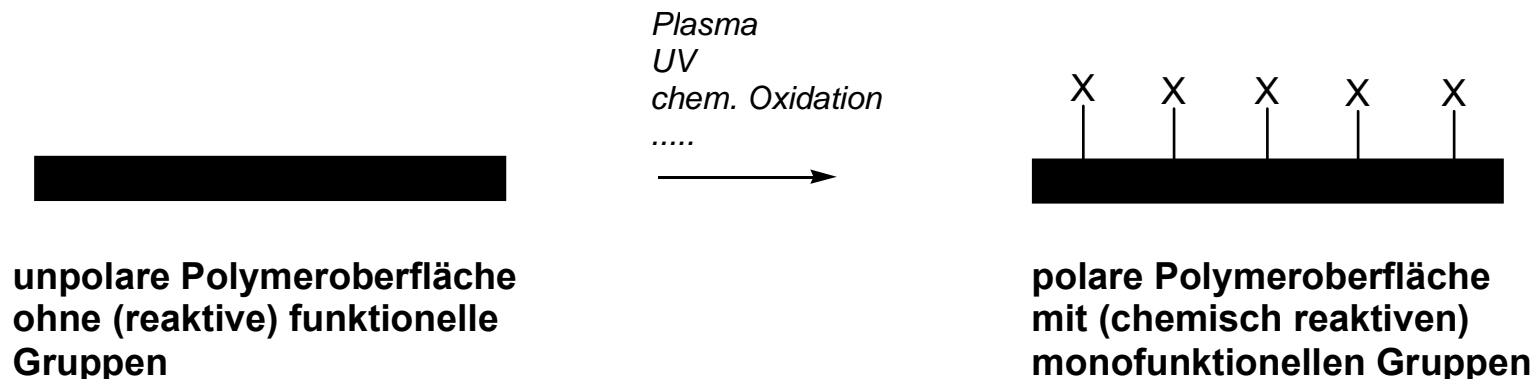
Ziele

AG VI.51 „Sicherheit von Bauteilen mit modifizierten Grenz- und –oberflächen“

Voraussetzung für die Verbesserung der Grenzflächen-Wechselwirkungen in Metall-Polymer-Verbundmaterialien und damit für die Einführung **kovalenter Bindungen**, der **flexible Anbindung** der Metallschicht durch Spacer und die hydrophobe (**feuchtigkeitsabweisende**) Ausrüstung der Grenzflächen ist:

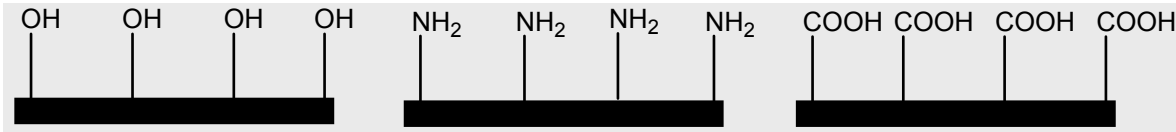
Schaffung einer monofunktional ausgerüsteten Polymeroberfläche

die Voraussetzung ist, um gezielt chemische Bindungen zu erzeugen und Synthesen durchzuführen.

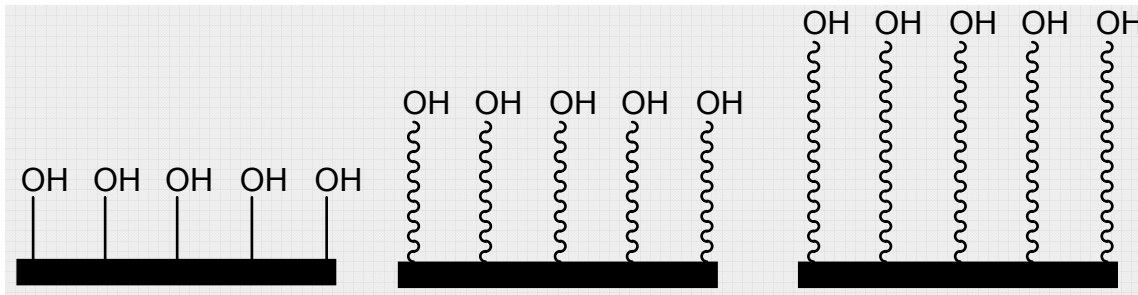


Einführung kovalenter Bindungen

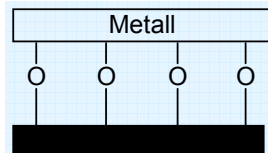
Voraussetzung: definierte Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen



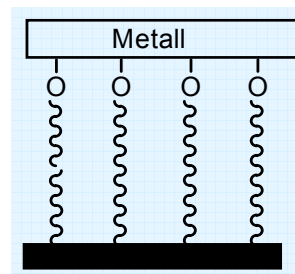
Aufbringen unterschiedlicher **mono-funktioneller** Gruppen



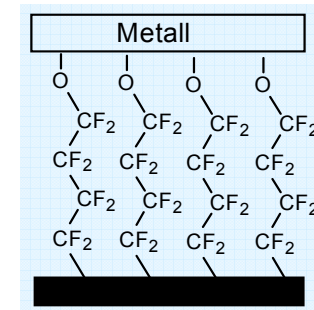
Plasmaoberflächenfunktionalisierung-chemische **Spaceranknüpfung**



Direkte **kovalente** Metall-Polymer-Bindung



Haftfeste und alterungsbeständige **Metall-Polymerverbunde** durch flexible Haftvermittlung mittels Spacern

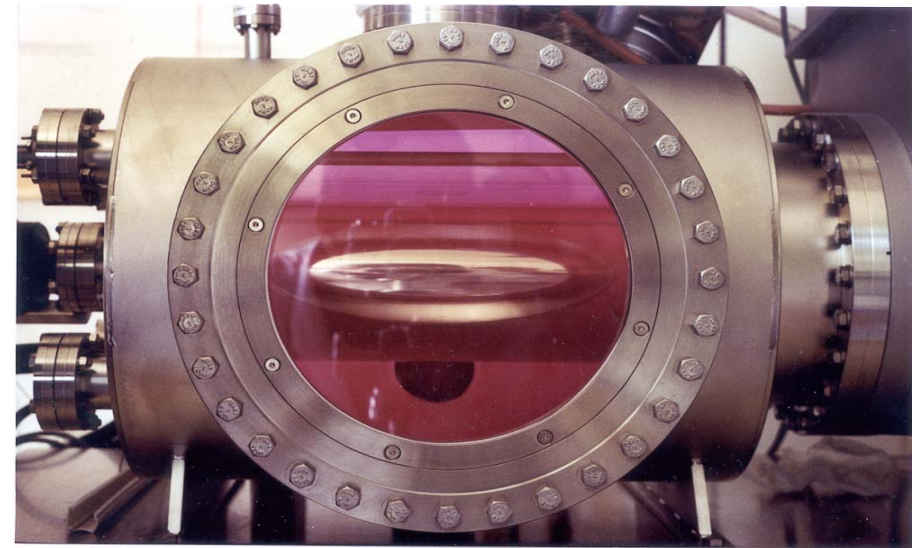


Haftvermittlung durch Spacern mit gleichzeitig **wasserabweisenden Eigenschaften**

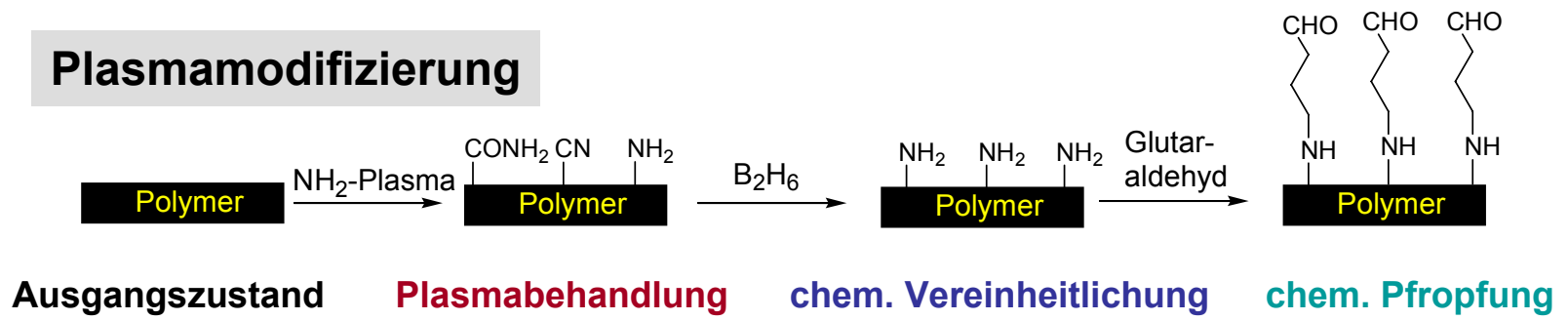
Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Nutzung selektiver plasmachemischer Prozessen, Kopplung mit Nachfolgechemie

Beispiel:
 Modifizierung von Polymeroberflächen
 im Niederdruck-Parallel-Plattenreaktor



Plasmamodifizierung



Plasmaaktivierung
 Chemisch inerte Polymeroberflächen reaktiv machen
 (Verankerungspunkte schaffen)

Chemische Nachbehandlung
 Einheitliche (mono-) funktionelle Gruppen, einschl. Dichteveriation, durch chemische Nachbehandlung

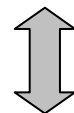
Pfropfchemie
 Chemische Pfropfung von Molekülen an funktionellen Gruppen

Zielsetzungen bei der Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Chemisch inerte Polymeroberflächen können durch Plasmaeinwirkung reaktiv gemacht werden, indem funktionelle Gruppen eingeführt werden



Eigentlich sollte das Plasma gemieden werden, da aus chemischer Sicht jedwede Plasmamodifizierung und Plasmabeschichtung irreguläre, schnell alternde Oberflächen mit hoher Konzentration an Defekten erzeugt

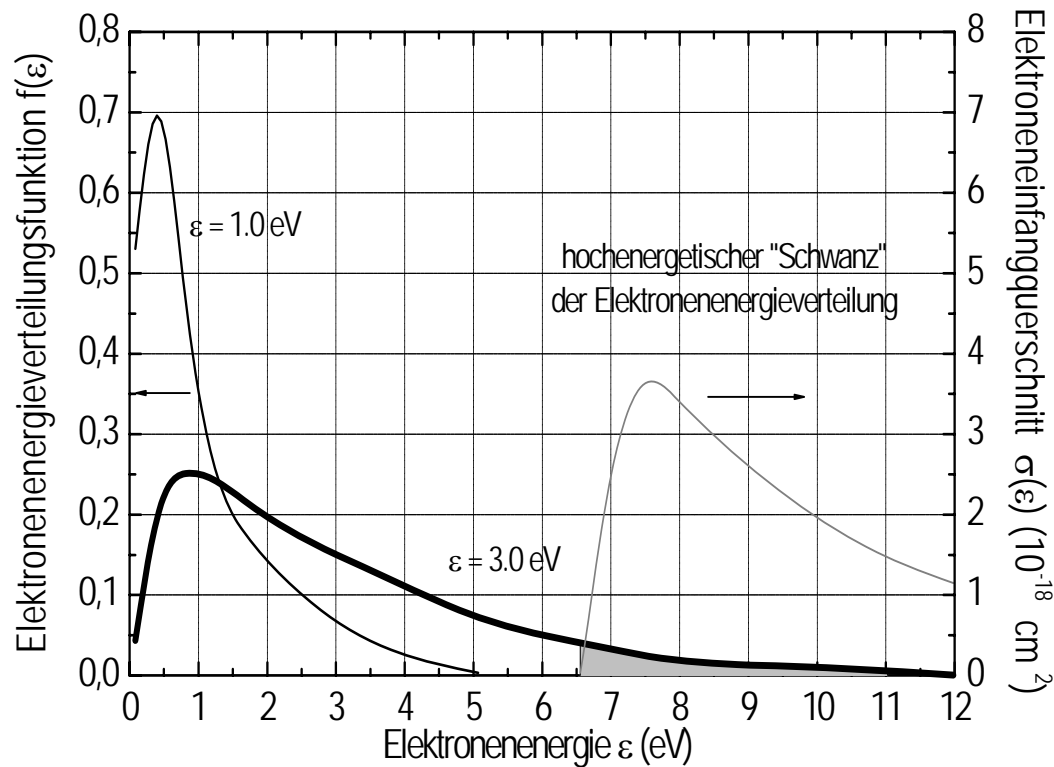


Alle chemischen Prozesse sind zu forcieren, da sie in der Regel reguläre, strukturell und stöchiometrisch definierte und defektarme Produkte liefern

Zielsetzungen bei der Funktionalisierung von Polymeroberflächen

So wenig Plasma wie unabdingbar nötig
und
soviel Chemie wie irgendsmöglich

Zielsetzungen bei der Funktionalisierung von Polymeroberflächen

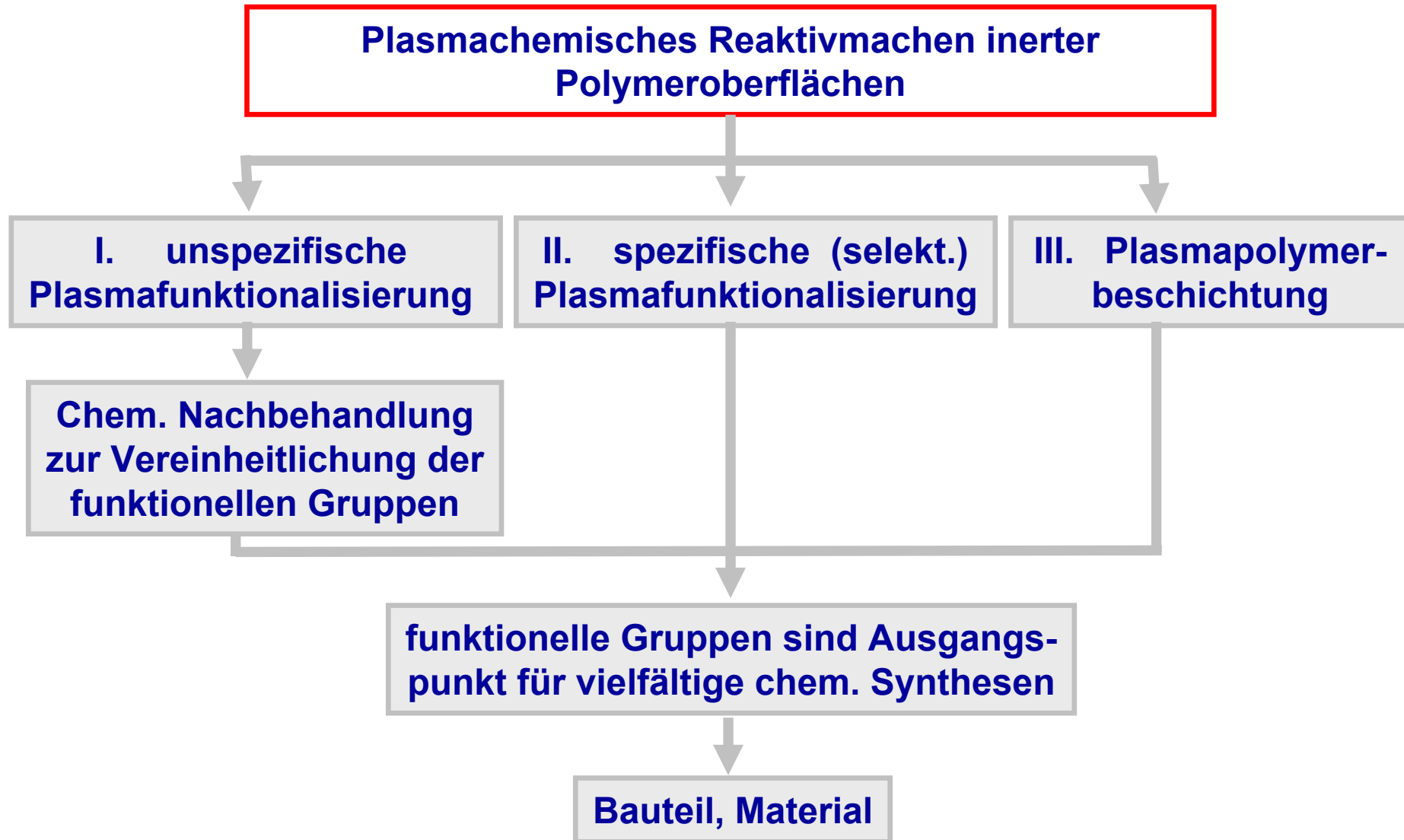


*Elektronenenergie-Verteilung (1,0 eV und 3,0 eV),
Elektroneneinfangquerschnitt für Benzol und Erwartungsbereiche für verschiedene chemische Prozesse. In grau ist der „hochenergetische“ Anteil der Elektronenverteilungsfunktion dargestellt, der für chemische Reaktionen verantwortlich ist*

- Freie Radikalkettenpolymerisation (z.B. Polymerisation von Styrol) ≈ 0 eV
- C-H- und C-C-Dissoziation ≈ 3 eV (\rightarrow Radikalbildung \rightarrow Oxidation und Vernetzung)
- Ionisation 5-10 eV
- Aufspaltung aromatischer Ringe ≈ 11 eV

Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Nutzung selektiver plasmachemischer Prozessen, Kopplung mit Nachfolgechemie

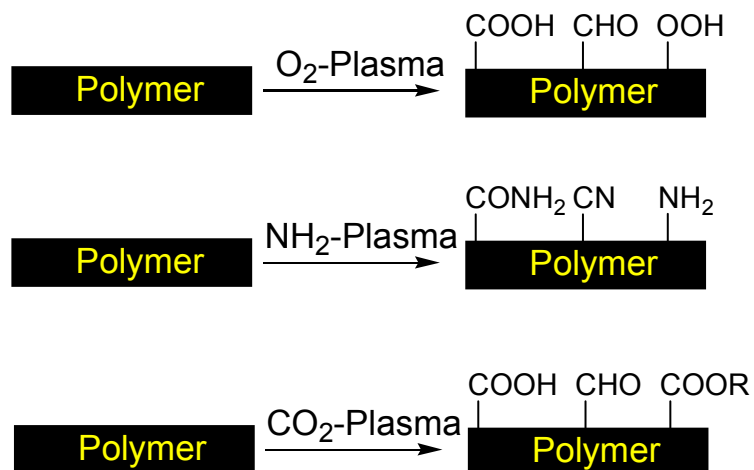


Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Sauerstoffplasma, chemische Reduktion, Kopplung mit Nachfolgechemie

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Plasmagassspezifische Funktionalisierung



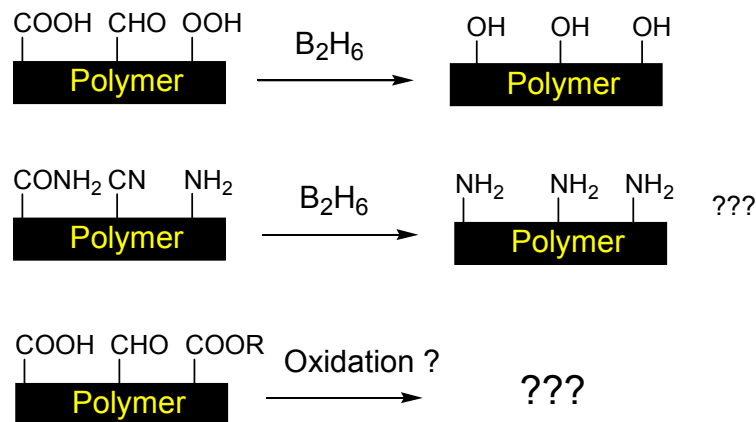
<i>Funktionelle Gruppe</i>	<i>Plasmagas</i>
-OH	O ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂
-NH ₂	NH ₃ , N ₂ H ₄ , N ₂
-COOH	CO ₂
-SH	CS ₂ , H ₂ S
-SO ₃ H	SO ₂ , SO ₃
-F	CF ₄ , SF ₆ , XeF ₂ , NF ₃ , BF ₃ , SiF ₄
-Cl	CCl ₄
-Br	Br ₂ , HCBBr ₃

Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Sauerstoffplasma, chemische Reduktion, Kopplung mit Nachfolgechemie

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Chemische Vereinheitlichung der funktionellen Gruppen durch Reduktion



Chemische Reduktionsmöglichkeiten:

- **Na/NH₃** (Reduktion bis zum Kohlenstoff, wichtig für PTFE)
- **Zn/HCl** (alle O-funktionellen Gruppen, Reduktion bis zum Kohlenwasserstoff)
- **LiAlH₄** (alle O-funktionellen Gruppen, **einschl. Etherbindungen**, möglicherweise Hauptkettenbruch)
- **NaBH₄** (alle O-Funktionellen Gruppen)
- **B₂H₆** (alle O-Funktionalitäten außer Ether)
- **Vitride** (Na-Komplex) (wie Diboran)

Plasmachemische Reduktion:

- **H₂-Plasma** (alle O-funktionellen Gruppen, **Reduktion bis zum Kohlenwasserstoff, verändert stark das Polymersubstrat**)

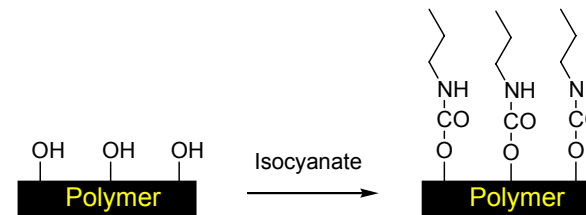
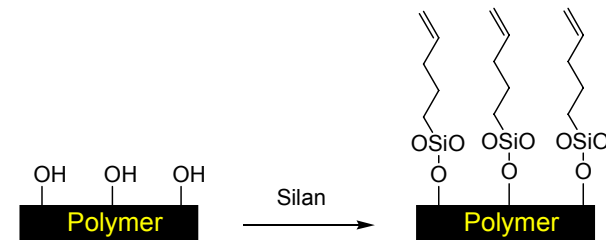
Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Sauerstoffplasma, chemische Reduktion, Kopplung mit Nachfolgechemie

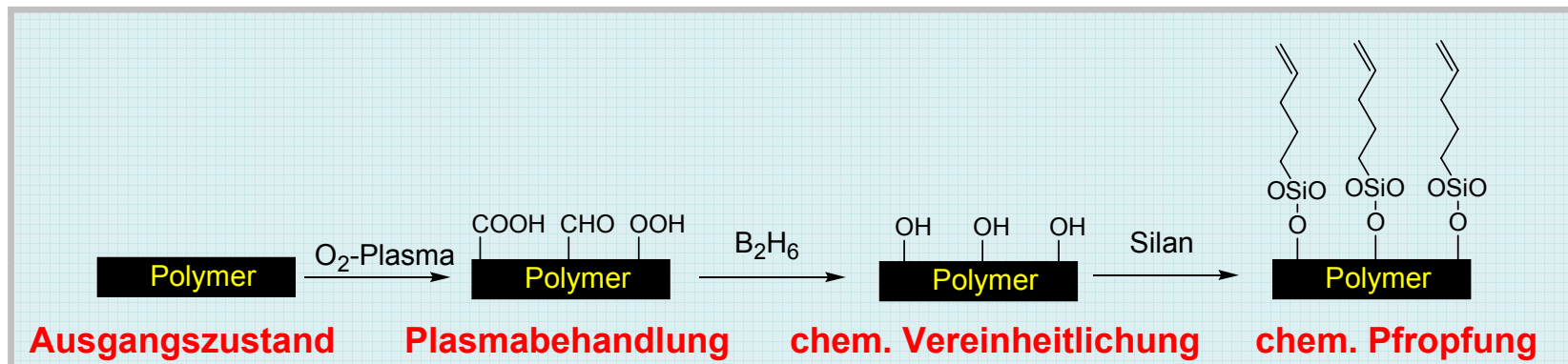
I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Chemische Pfropfung an OH-Gruppen

3-Stufenprozeß



Gesamtprozeß

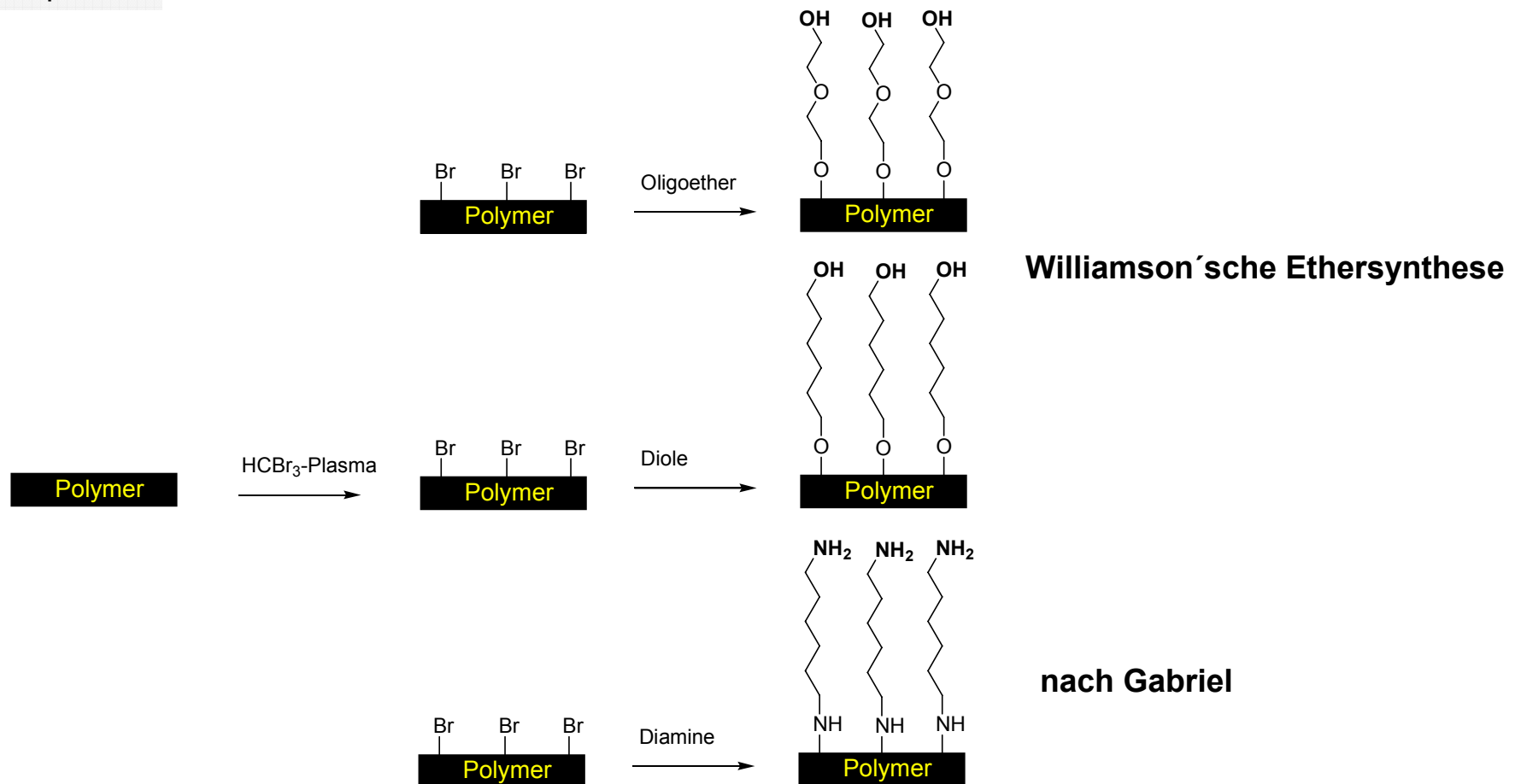


Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

hochselektive Plasmaprozesse - Bromierung

II. Hochspezifische (Hochselektive) Plasmafunktionalisierung

2-Stufenprozeß

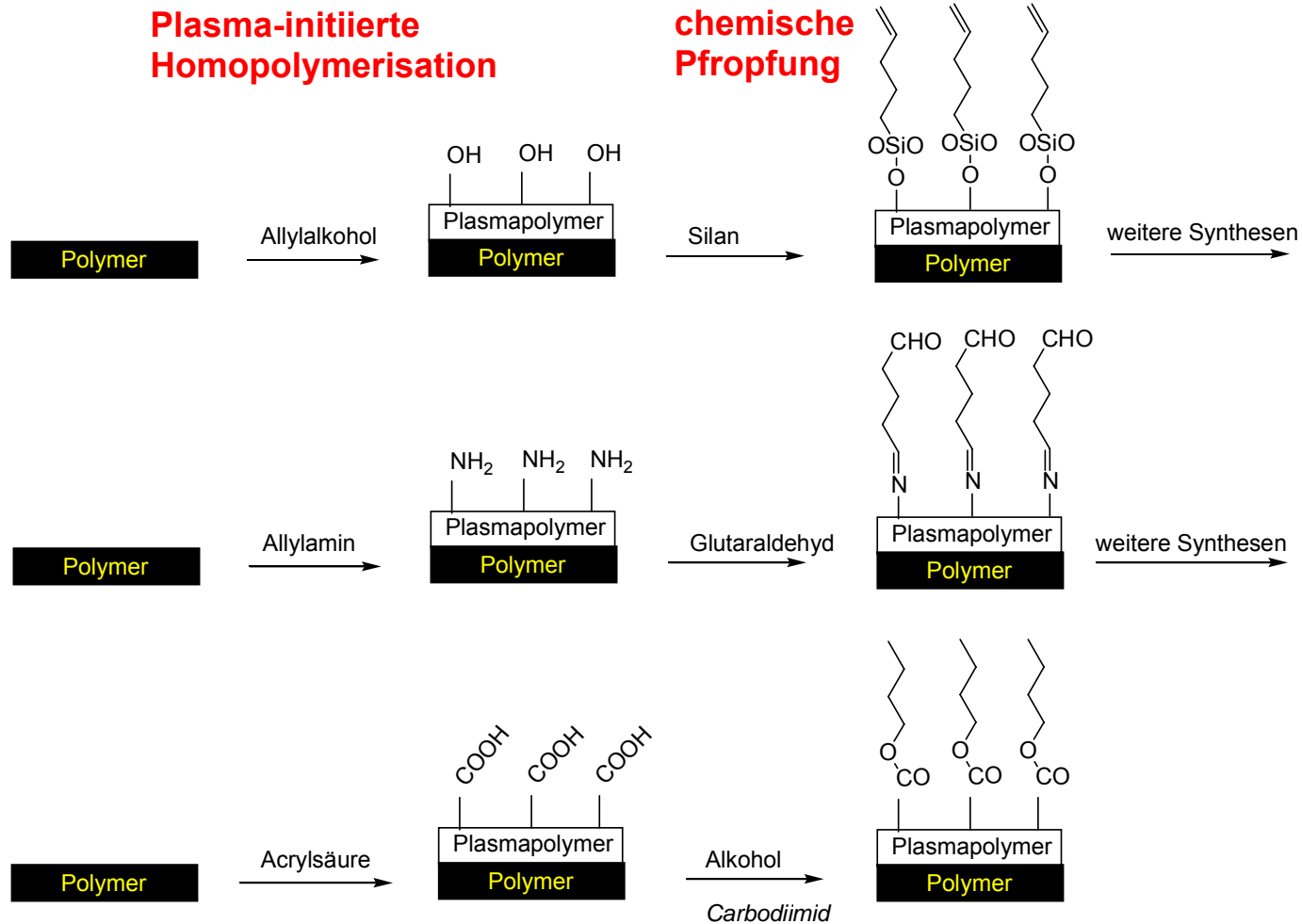


Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Abscheidung (mono-) funktionalgruppentragender Schichten

III. Plasmapolymerbeschichtung

Plasmainitiierte Homopolymerisation

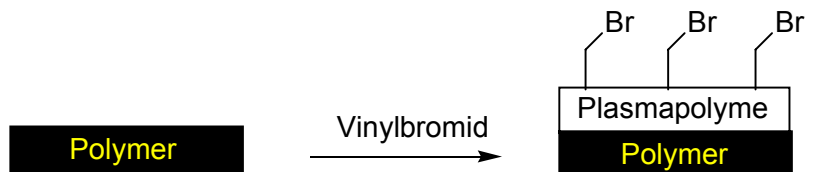
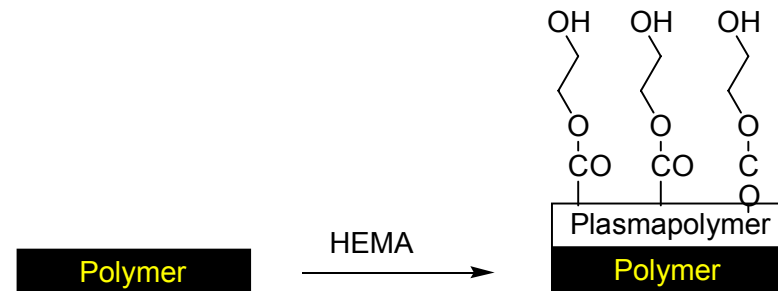
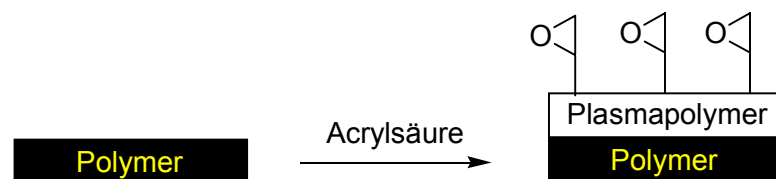
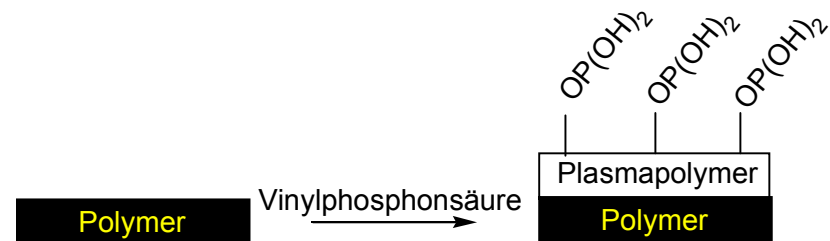
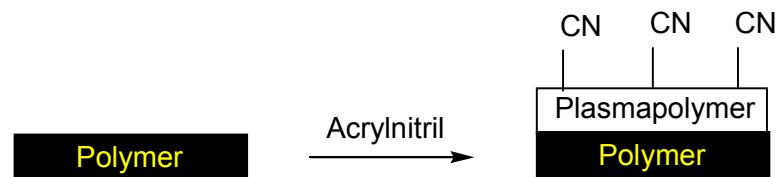


Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Abscheidung (mono-) funktionalgruppentragender Schichten

III. Plasmapolymerschichtung

Weitere monofunktionale Schichtabscheidungen

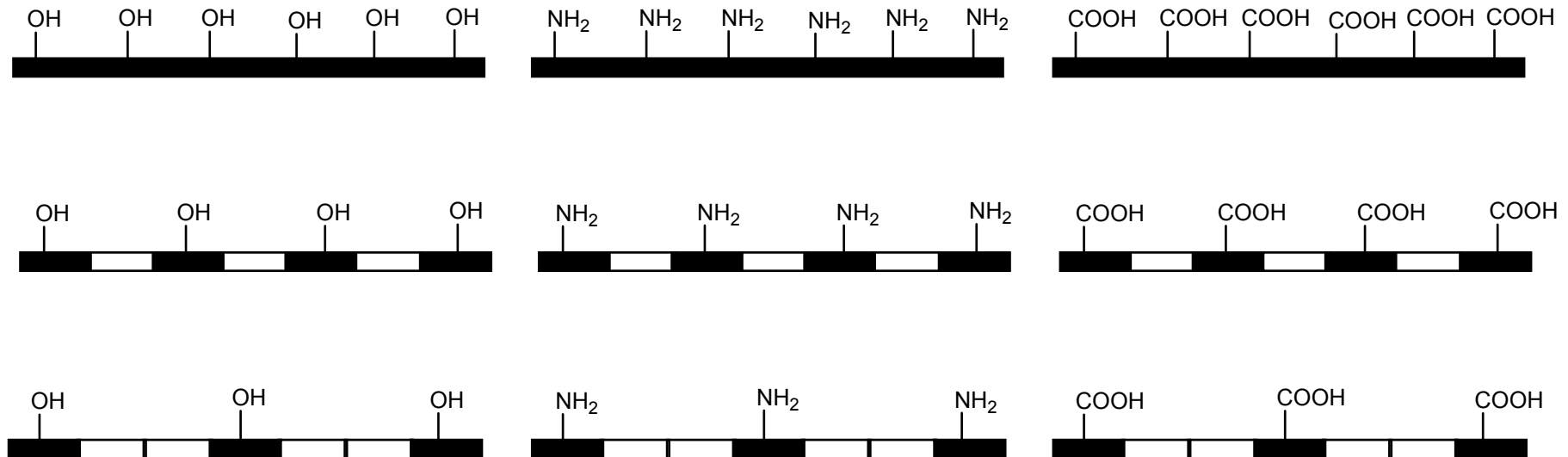


Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Abscheidung (mono-) funktionalgruppentragender Schichten

III. Plasmapolymerbeschichtung

Plasmainitierte Copolymerisation



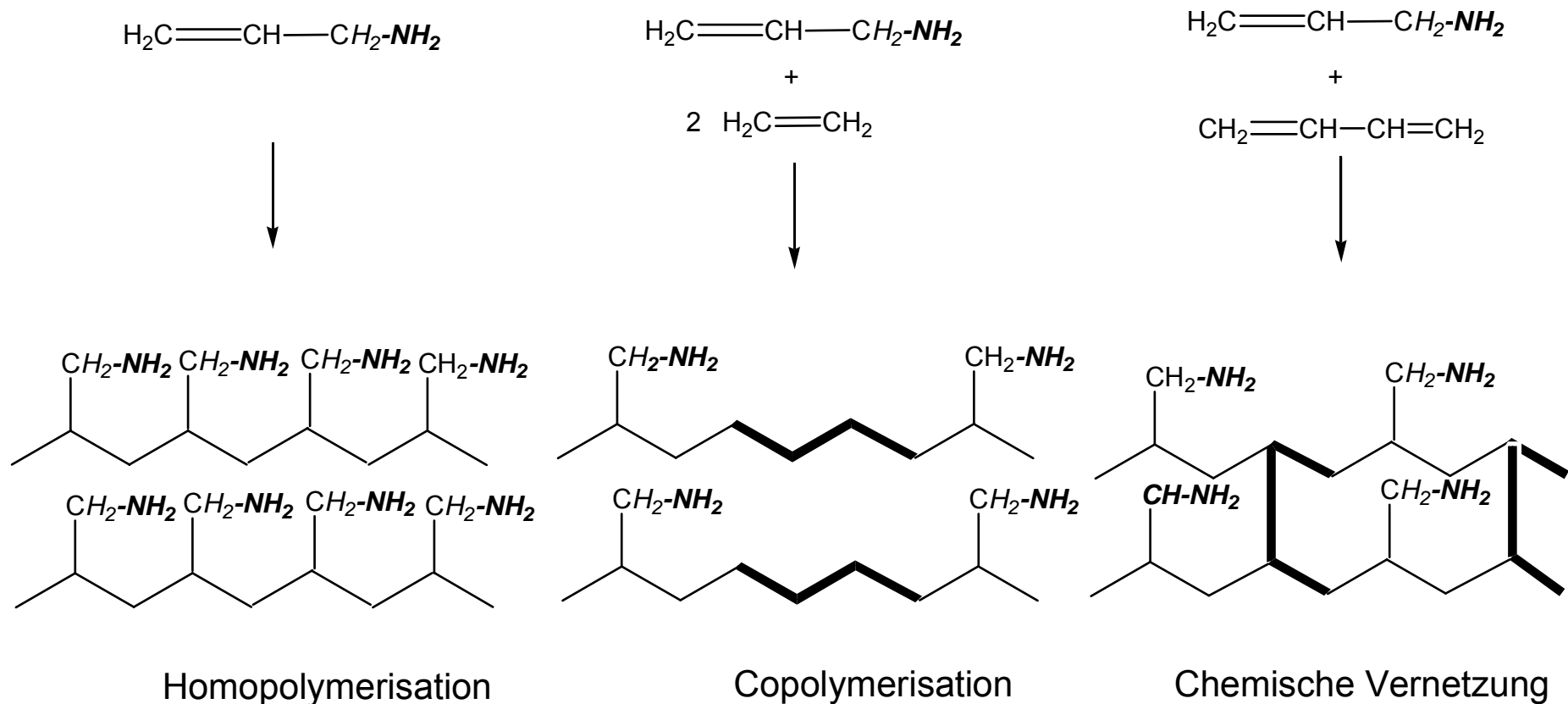
■ funktionalgruppentragender Monomerbaustein A □ "neutraler", "kettenverlängernder Monomerbaustein B

Wege zur Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Abscheidung (mono-) funktionalgruppentragender Schichten

III. Plasmapolymerbeschichtung

Plasmainitiierte chemische Vernetzung



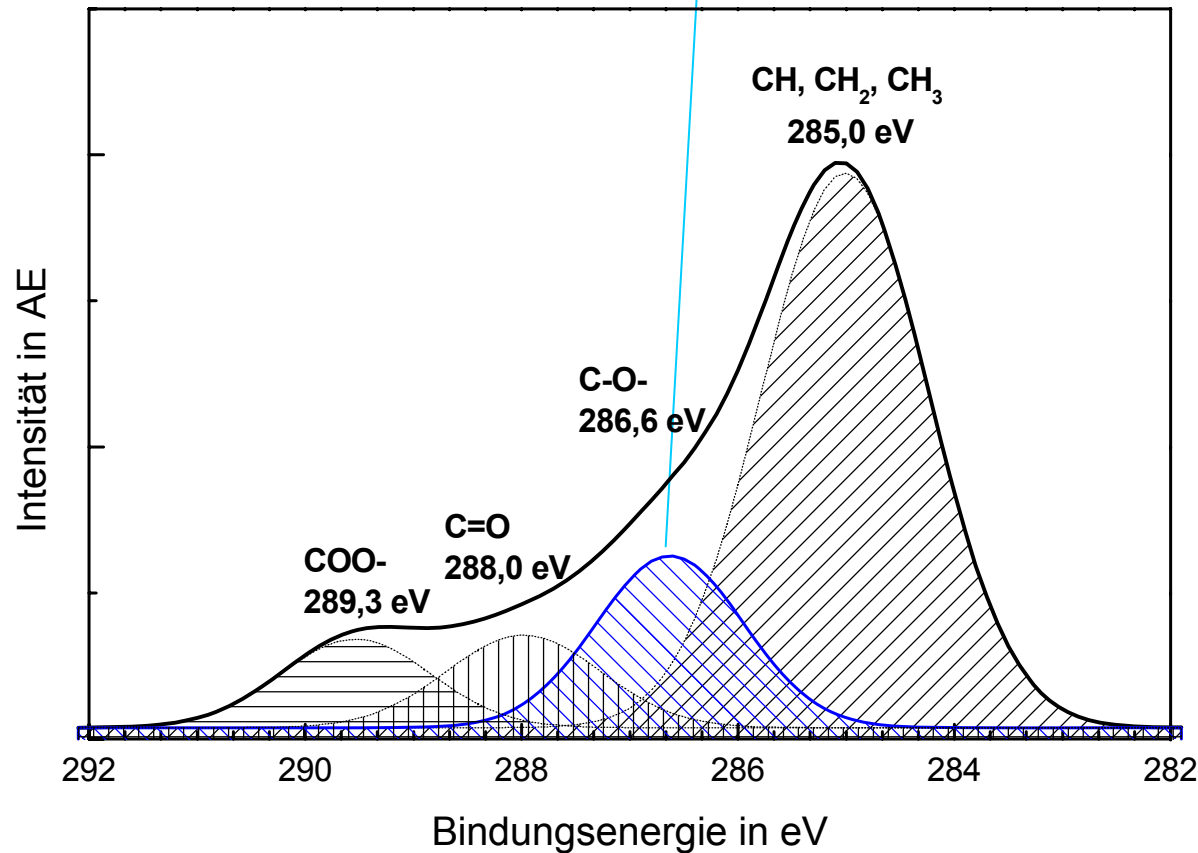
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Funktionalitäteneinbau

Neben Ethergruppierungen befinden sich die gesuchten OH-Gruppen im Subpeak bei 286,6 eV



*C1s-Peak von
Polyethylen nach O₂-
Plasmabehandlung
(15 s)*

OH-Gruppen können nur über den Umweg der Wasserstoffabstraktion von der Polymerkette gebildet werden

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

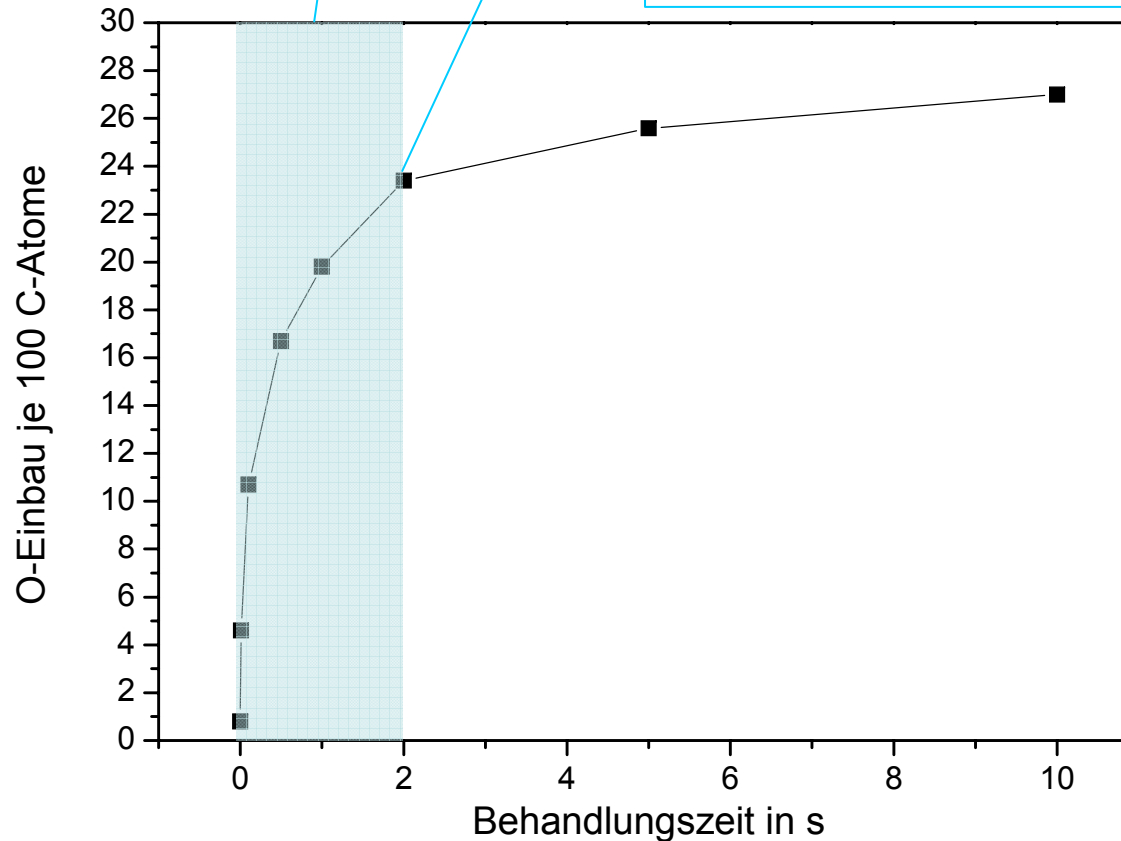
I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Funktionalitäteneinbau

Intervall der optimalen Plasmabehandlungszeit $0,1 \text{ s} > t > 2,0 \text{ s}$

Nahezu das Maximum an O-funktionellen Gruppen ist nach $t=2 \text{ s}$ erreicht (23 O/100 C)



Einbau von O-Funktionalitäten in Abhängigkeit von der Zeit an der Oberfläche von Polyethylen (XPS-Messungen)

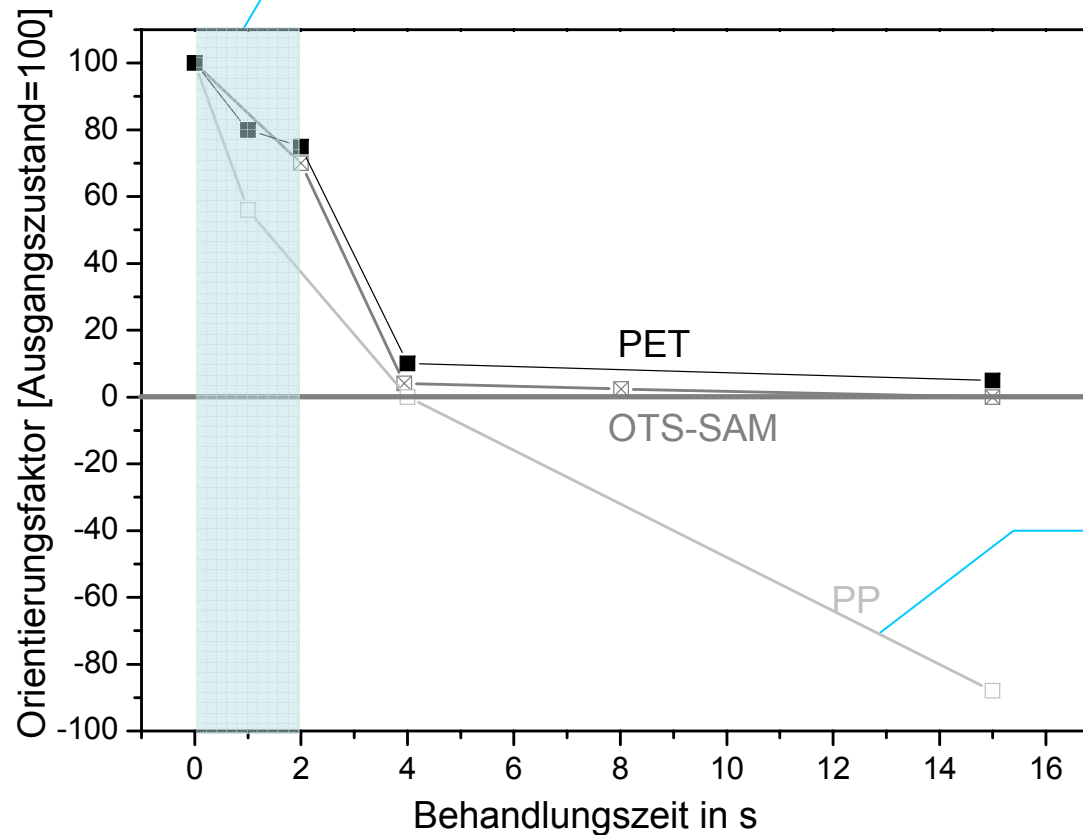
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Orientierungsverlust

Optimale Plasmabehandlungszeit $0,1 \text{ s} > t > 2,0 \text{ s}$, da die Orientierung in der Oberflächenschicht noch nicht völlig aufgehoben ist



NEXAFS-gemessener Oberflächenorientierungsfaktor in Abhängigkeit von der Behandlungszeit in einem HF-Sauerstoffplasma (100 W, 6 Pa)

Re-Orientierung durch Einführung polarer Gruppen und deren Wechselwirkung untereinander (Chemikristallisation)

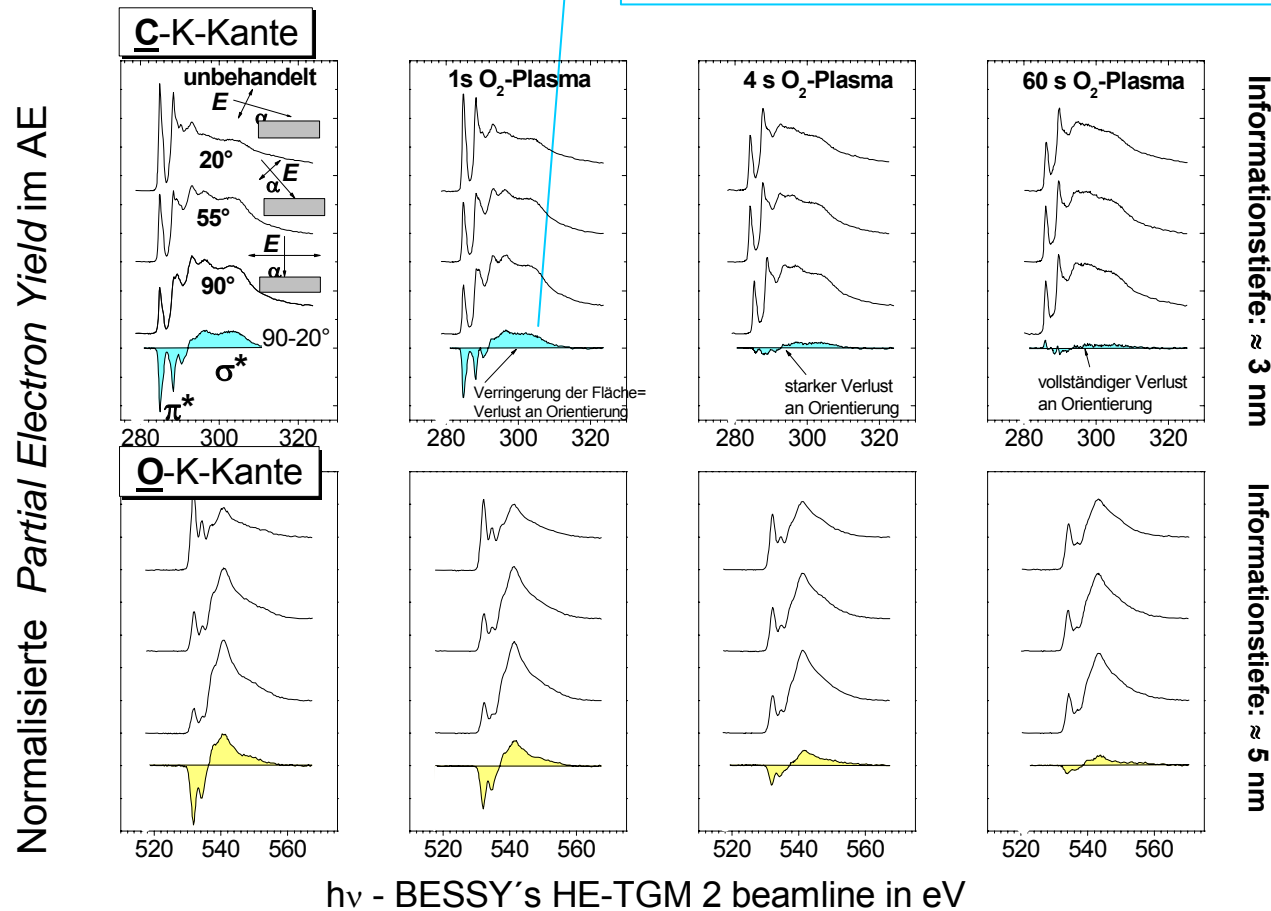
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Orientierungsverlust

90-20°-Differenzspektrum ist im Bereich bleibt im wesentlichen im Zeitintervall 0,1 s > t > 2,0 s unverändert



C_K - und O_K -Kantenspektren (NEXAFS) unterschiedlicher Einstrahlwinkel und 90°-20°-Differenzspektren für verschiedene lange Behandlungszeiten im Sauerstoffplasma (cw-Plasma, 100 W, 6 Pa)

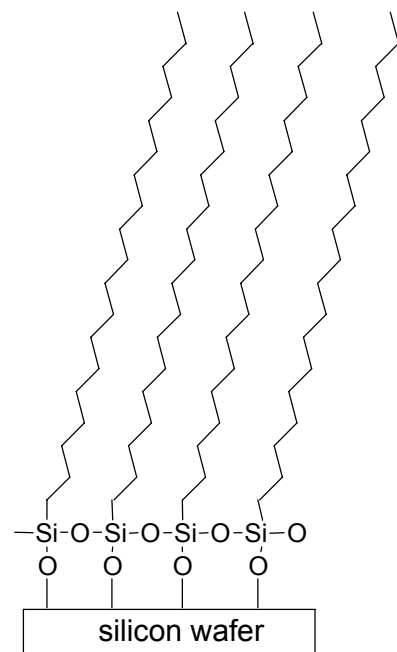
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

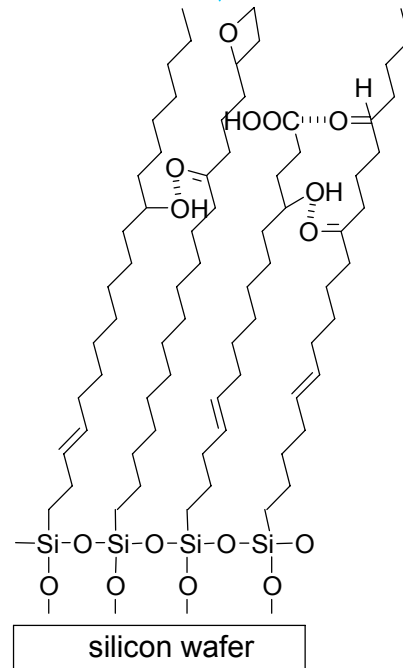
Sauerstoffplasma

Modellvorstellungen

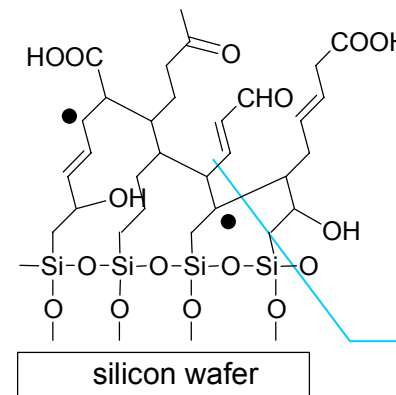
Bis $t < 2$ s wenig Abbauerscheinungen, Struktur und Orientierung sind im wesentlichen erhalten, neue Wechselwirkungen und C=C-Doppelbindungen sind entstanden



Octadecyltrichlorosilan (OTS)-Self-Assembled-Monolayer (SAM) - unbehandelt



2 s O₂-Plasma



Abbau, Radikalentstehung, Bildung von Polyenen und Radikalen, verursacht vor allem durch die Einwirkung der Plasma-UV-Strahlung

Modellvorstellungen zum Verhalten von aliphatischen Monolayern im Sauerstoffplasma

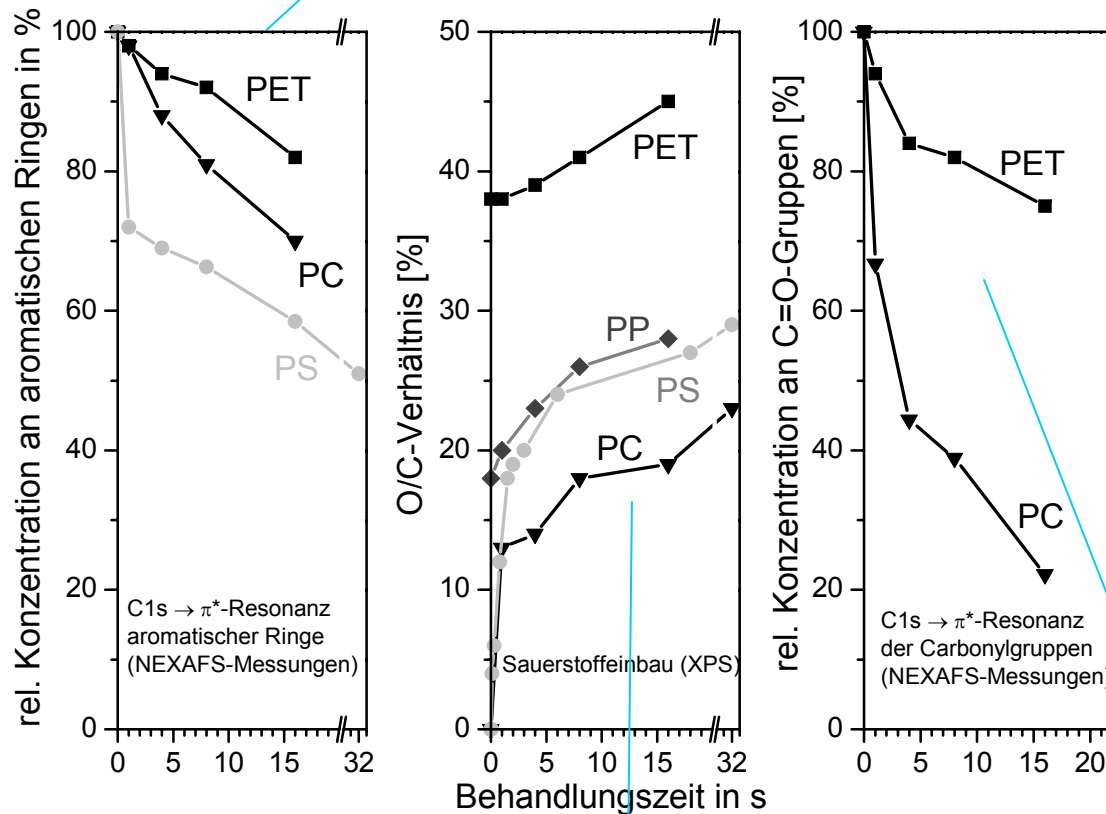
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Polymerart

Abhängigkeit des Verlustes an aromatischen Strukturen von der Zahl der Einbindungen (PET + PC=2 Einbindungen in die Hauptkette [Phenylstruktur], PS= 1 Einbindung [Phenylstruktur])



Polymerreaktionen in Abhängigkeit von der Dauer der Exposition gegenüber einem HF-Sauerstoffplasma (NEXAFS- und XPS-Ergebnisse)
 Links: Abbau aromatischer Ringe
 Mitte: Sauerstoffeinbau
 Rechts: Abbau carbonylhaltiger Gruppen

Exponentieller Einbau von O-funktionellen Gruppen

Abbau von Polymergruppen, in denen Abbauprodukte präformiert sind (CO, CO₂), d.h. Carbonatgruppen (CO₃) sind am empfindlichsten

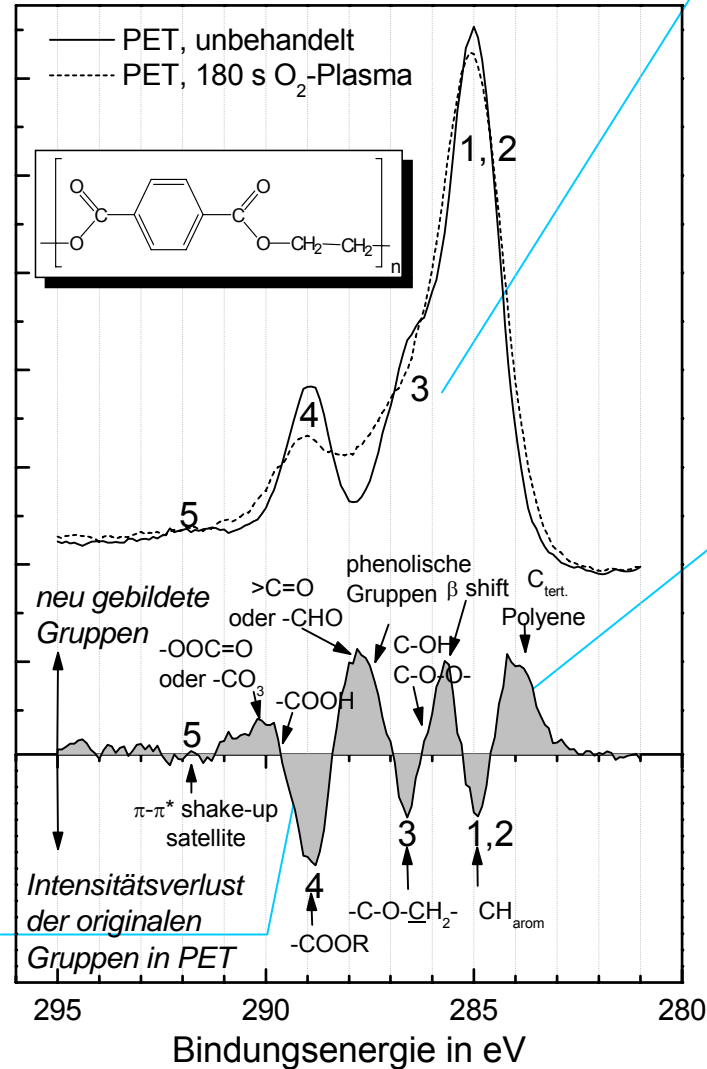
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

PET

Differenzspektrum "O₂-Plasma-unbehandelt" (x2) normalisierte Intensität in AE



XPS-C1s-Peak

Veränderung des C1s-Peaks von Polyethylterephthalat nach 180 s Behandlung im O₂-Plasma

Neu gebildete Gruppen:

- Polyene
- Neue Carbonylverbindungen (Ketone u. Aldehyde)
- Phenole
- Peroxsäuregruppen
- Hydroperoxide
- Alkohole
- Polyene

Abgebaute Gruppen:

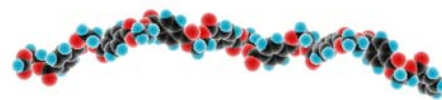
- Ester- und Phenylengruppen

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

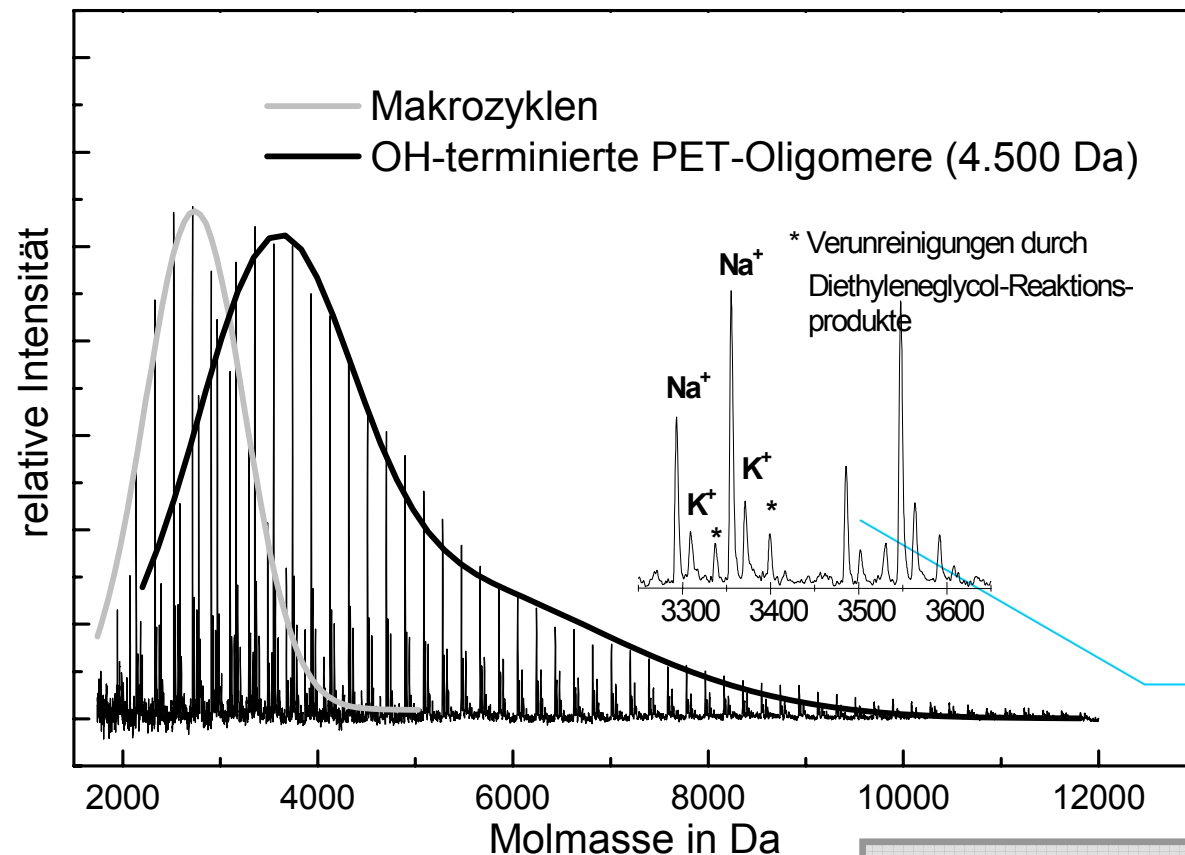
Makrozyklenbildung



Lineares Molekül



Makrozyklus



MALDI-MS-ermittelte bimodale Molmassenverteilungen von Oligo-ET (4.500 Da) mit Spektrenausschnitt

Ausschnitt aus dem MALDI-Spektren

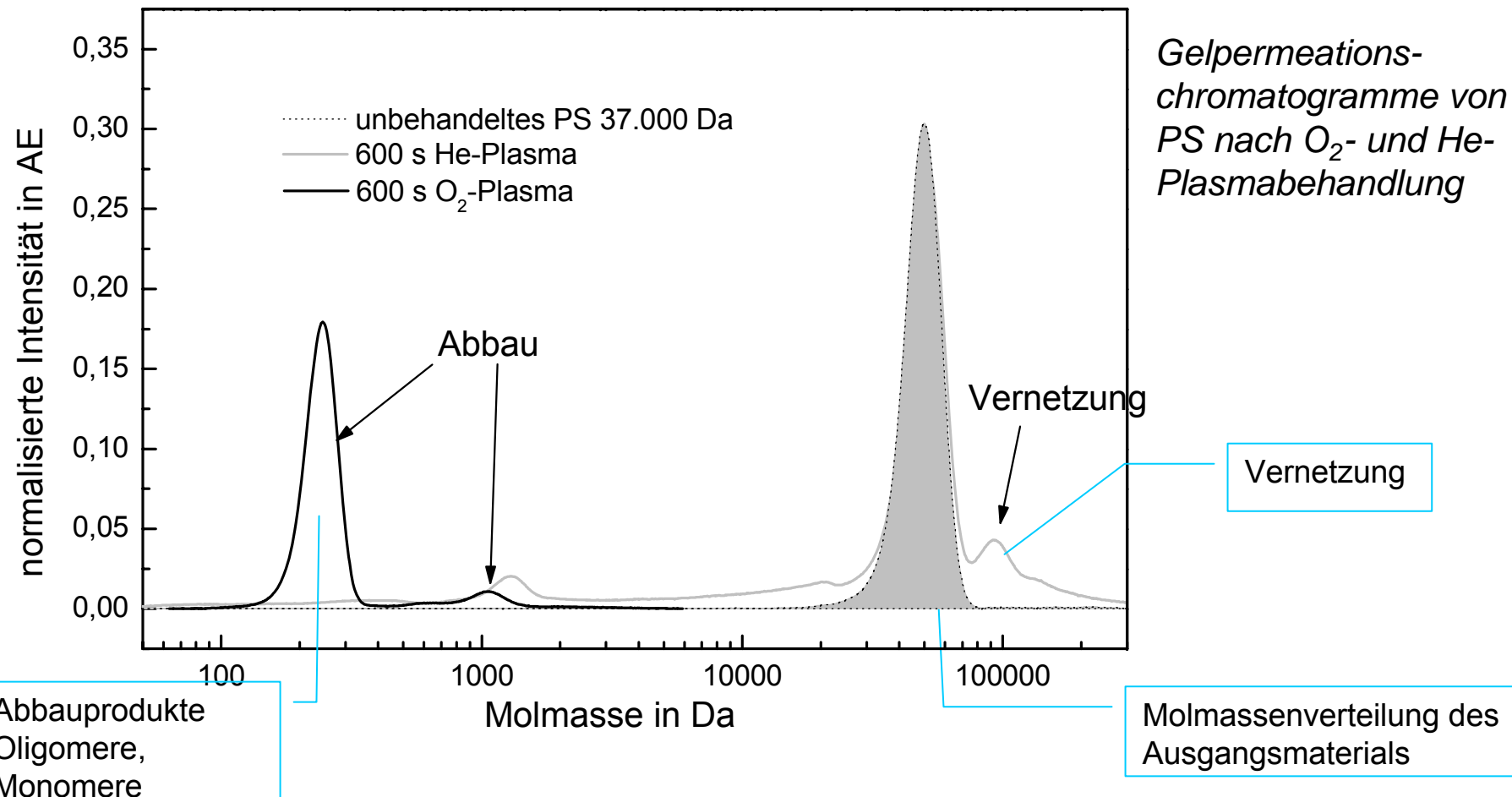
Durch Plasmaeinwirkung werden Makrozyklen gebildet. Makrozyklen an der Polymeroberfläche wirken als LMWOM (Schwache Grenzschicht)

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Abbau von PS

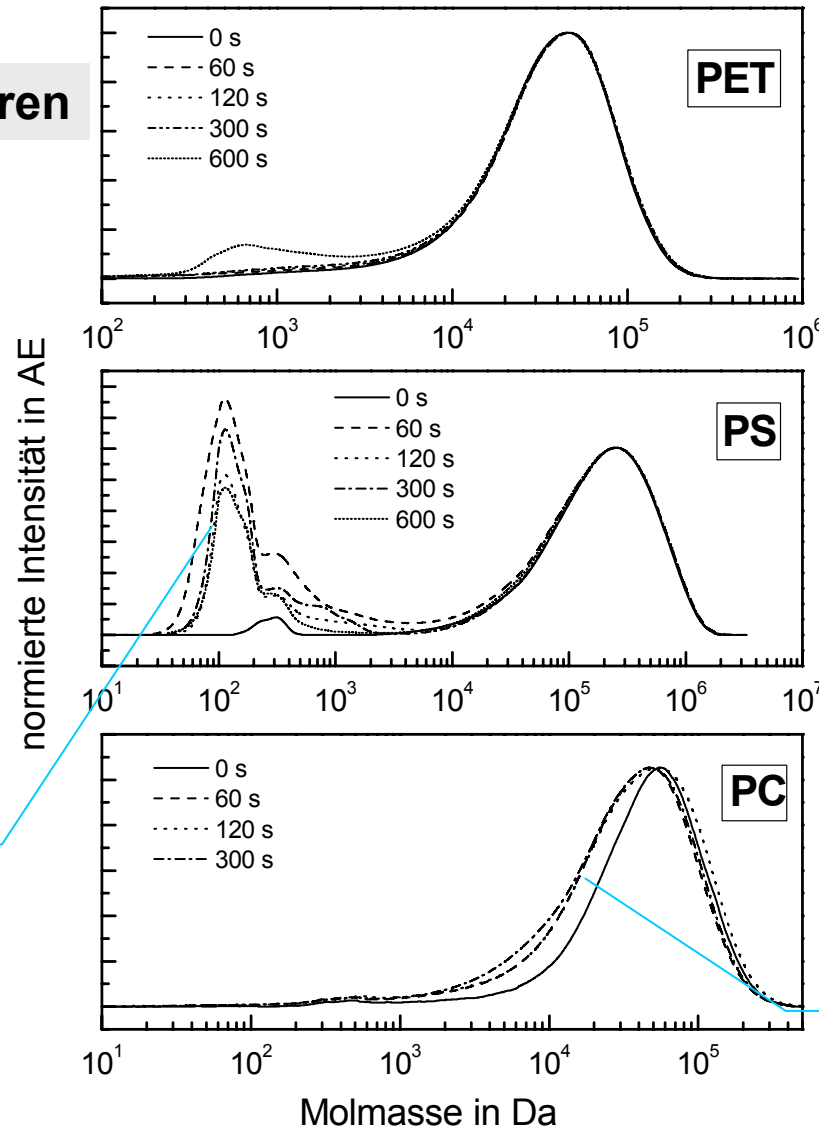


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Abbau von Polymeren



Gelpermeationschromatogramme von verschiedenen Polymeren (250 nm dicke Spin-coating-Filme) nach unterschiedlich lang andauernden O₂-Plasmabehandlungen

Monomere
Oligomere

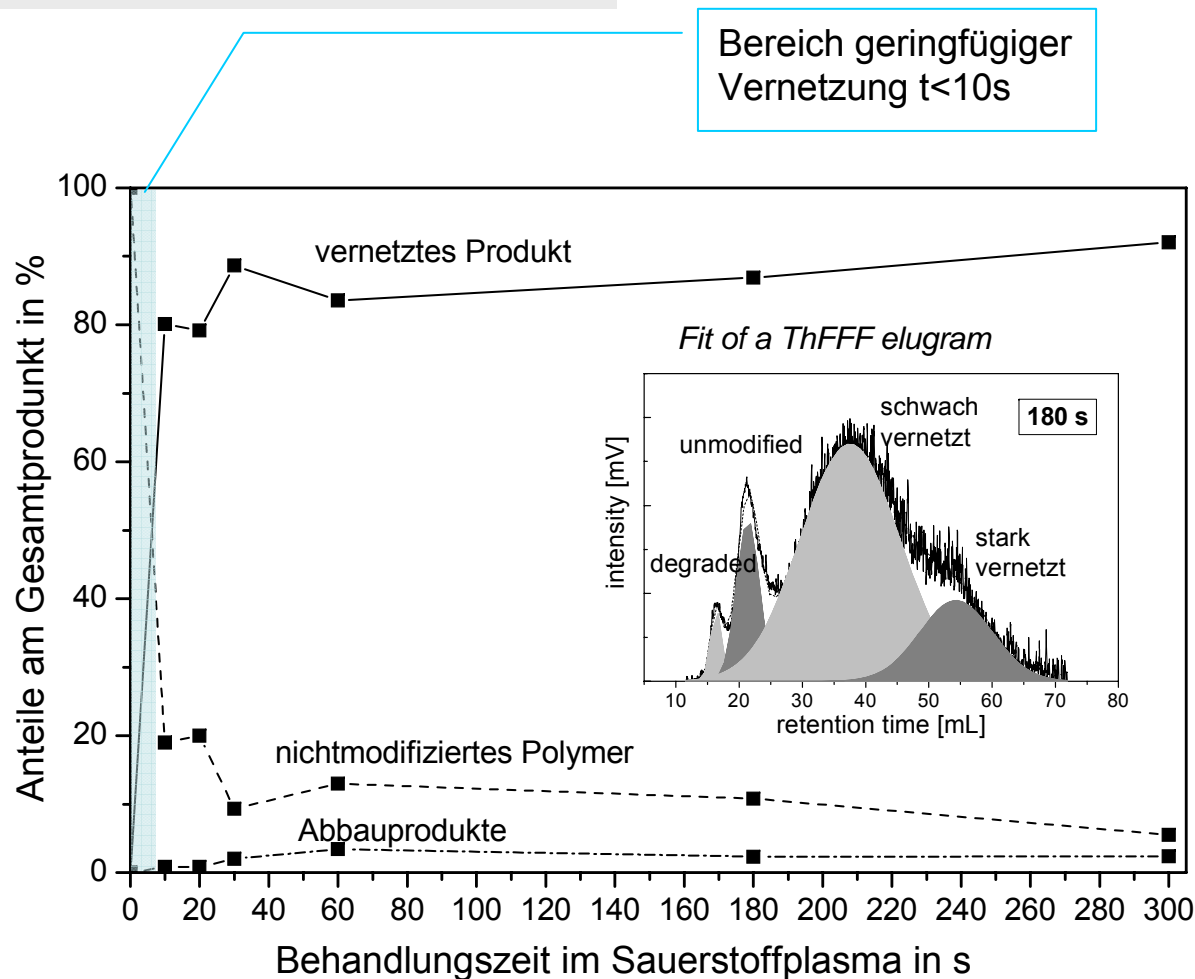
Verschiebung der
Molmassenverteilung

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Vernetzung von Polymeren



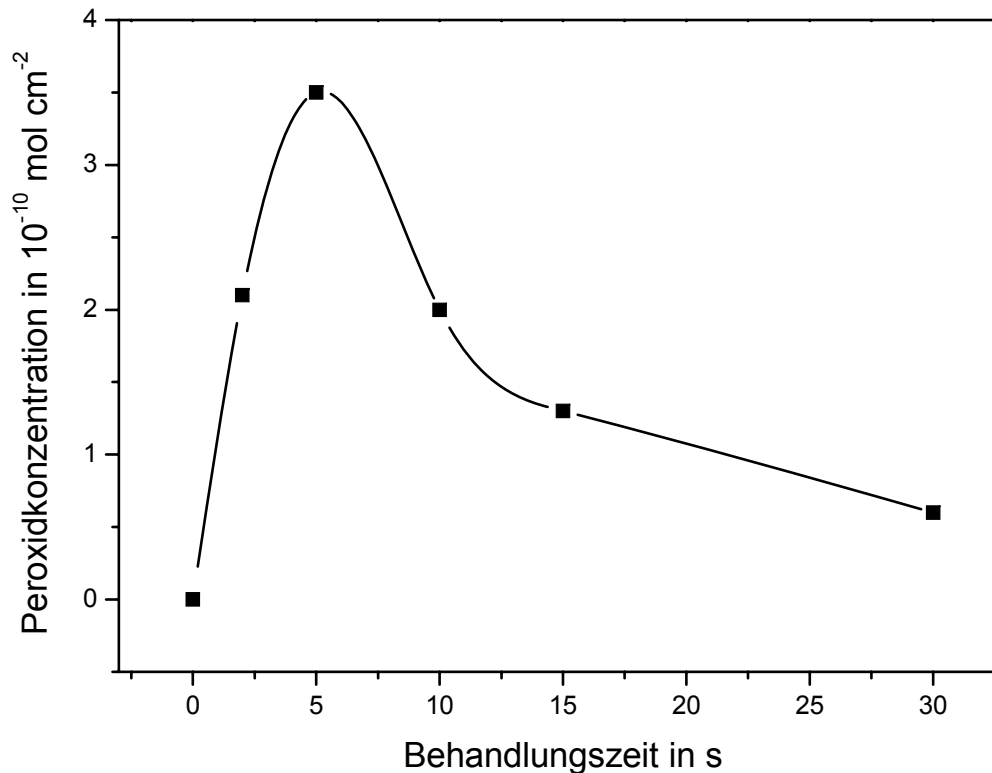
Thermische Feldflußfraktionierung von PS-Proben in Abhängigkeit von der Behandlungszeit im Sauerstoffplasma (cw-HF-Plasma, 100 W, 6 Pa)
Insert: ThFFF-Elugramm eines O₂-plasmabehandelten PS

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

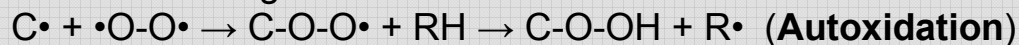
Sauerstoffplasma

Vernetzung von Polymeren



Peroxidkonzentration an einer PE-Oberfläche in Abhängigkeit von der Behandlungszeit in einem Ar-Plasma, gemessen mittels photometrischer Bestimmung der DPPH-Konzentration (in Anlehnung an Suzuki et al., 1986)

C-Radikale reagieren mit Luftsauerstoff zu Peroxiradikalen und Hydroperoxiden



Hydroperoxide zerfallen in alle denkbaren O-funktionellen Gruppen: OH, C-O-C, >C=O, CHO, COOH, COOR..

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

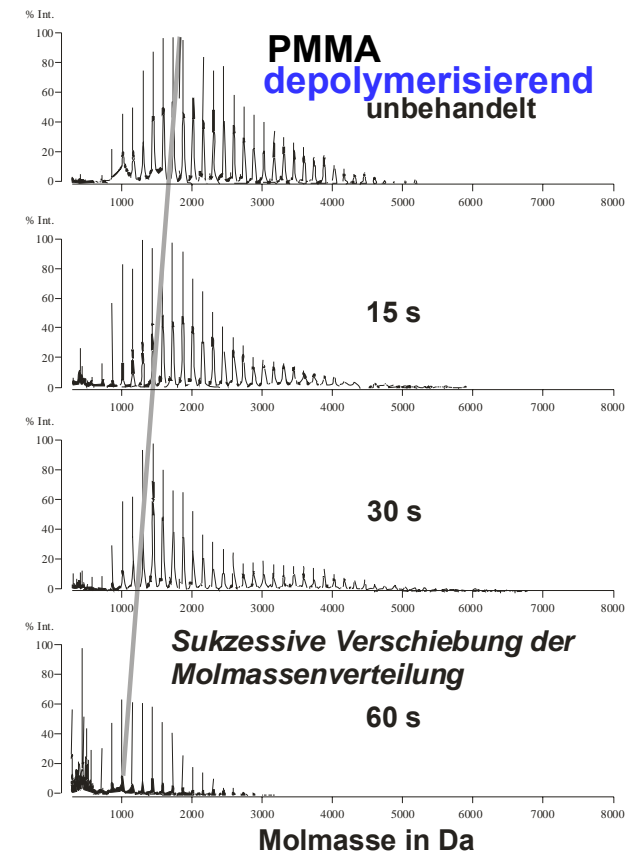
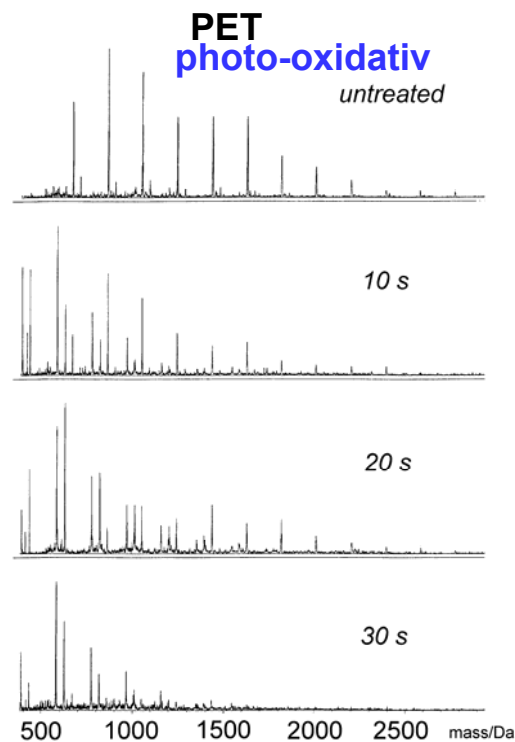
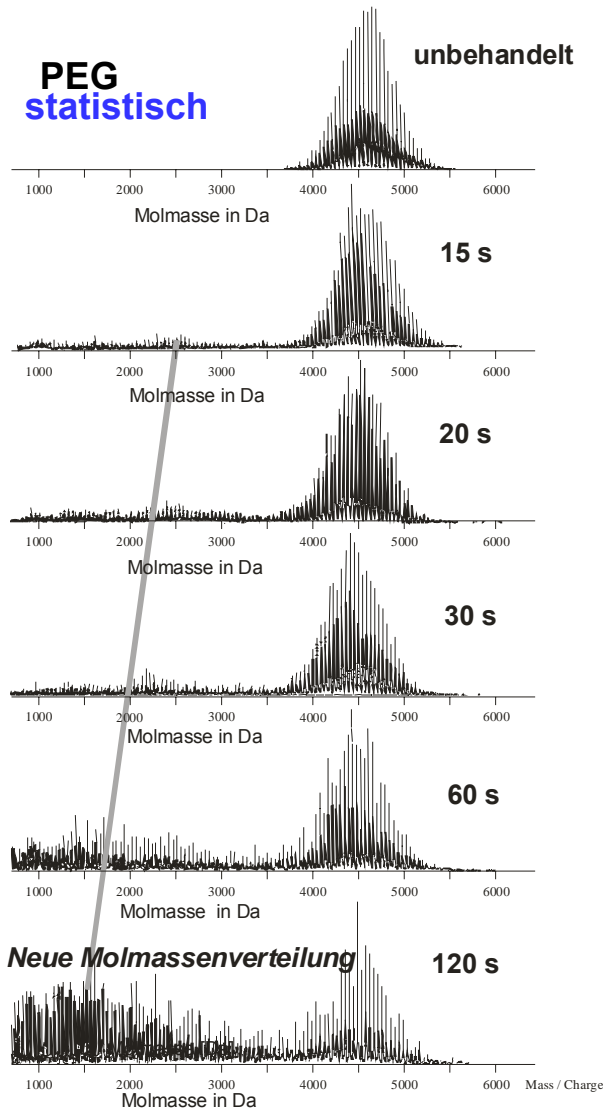
I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Abbauverhalten von Polymeren

Abbauverhalten der Polymere:

- Statistisch
- Vernetzend
- Depolymerisierend
- Photo-oxidativ

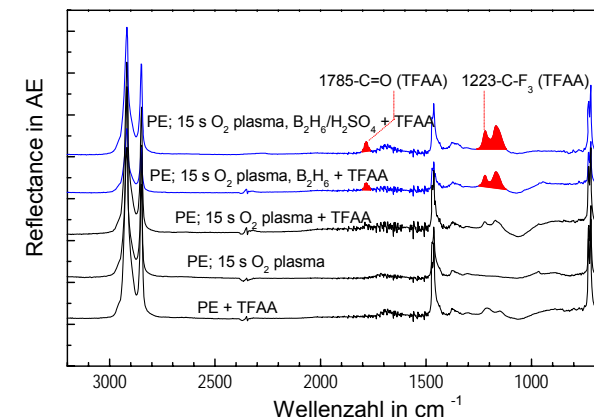
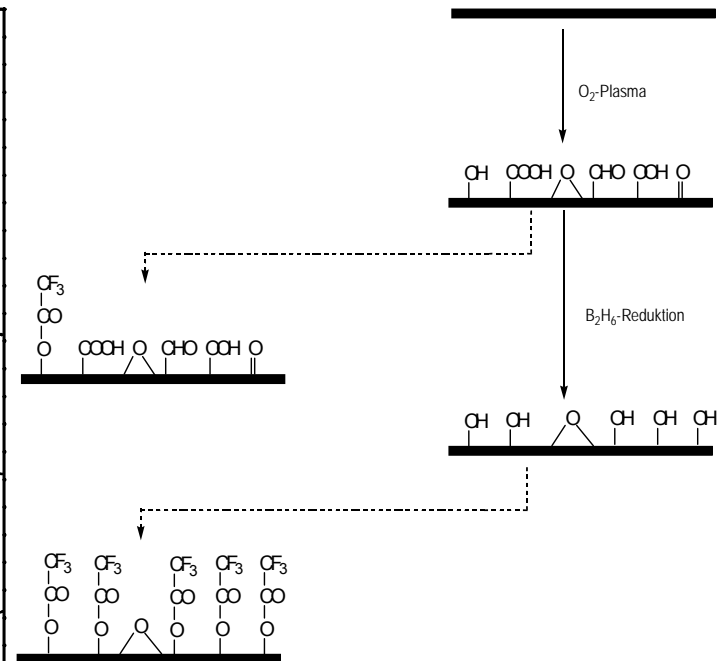
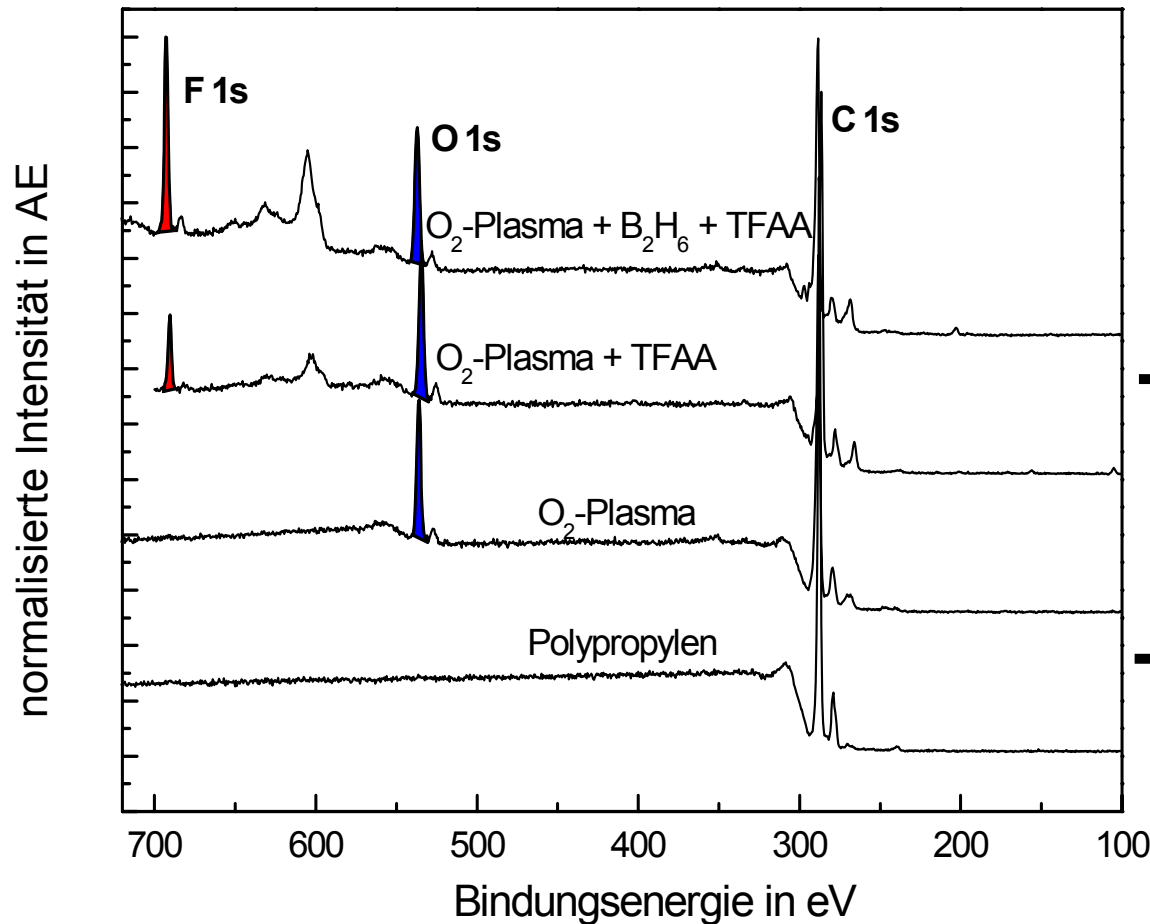


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Reduktion mit Diboran



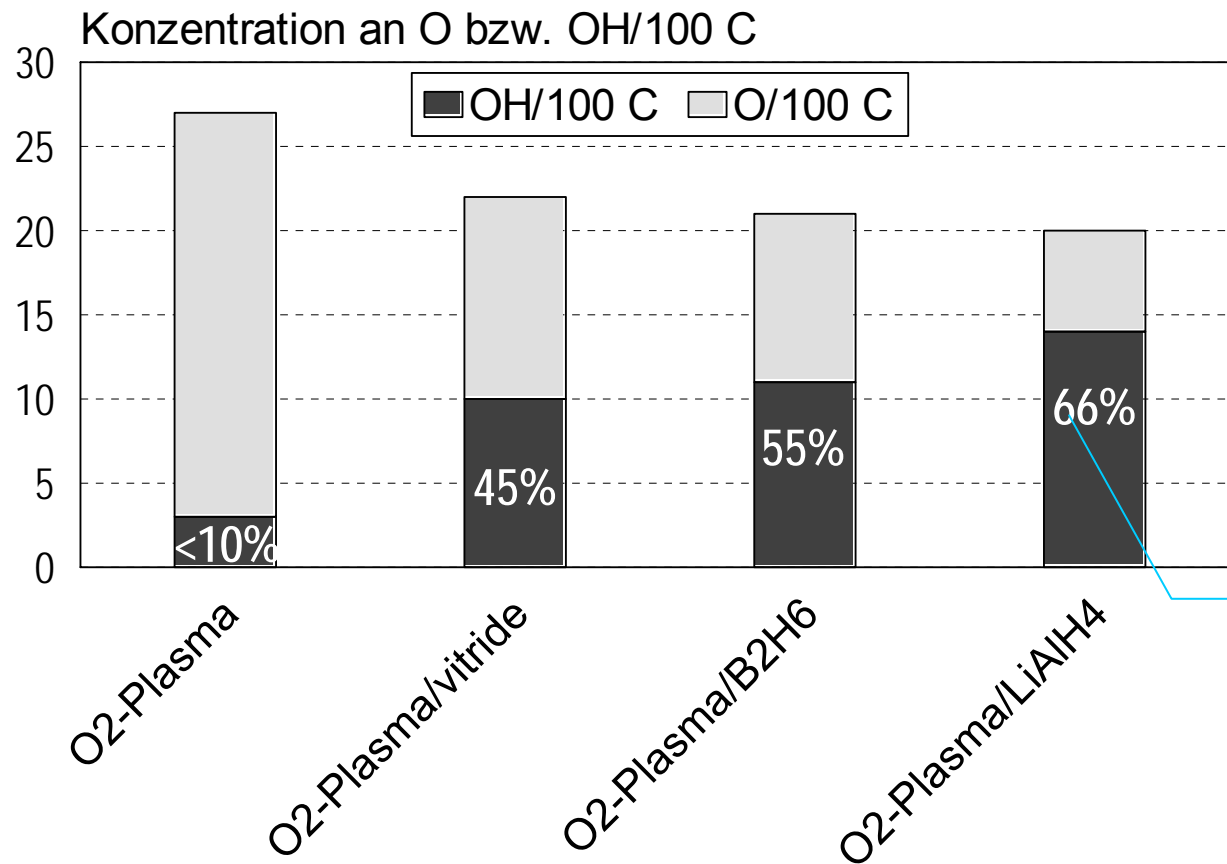
Schematische Übersicht über die Reaktionsschritte bei der Vereinheitlichung O-funktionaler Gruppen durch chemische Reduktion und ihre analytische Charakterisierung durch XPS und Derivatisierung mit TFAA

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

I. unspezifische Plasmafunktionalisierung

Sauerstoffplasma

Grad der Umwandlung zu OH-Gruppen



Ausbeute an OH-Gruppen für verschiedene Reduktionsverfahren (jeweilige Ausgangskonzentration: ca. 27 O/100 C)

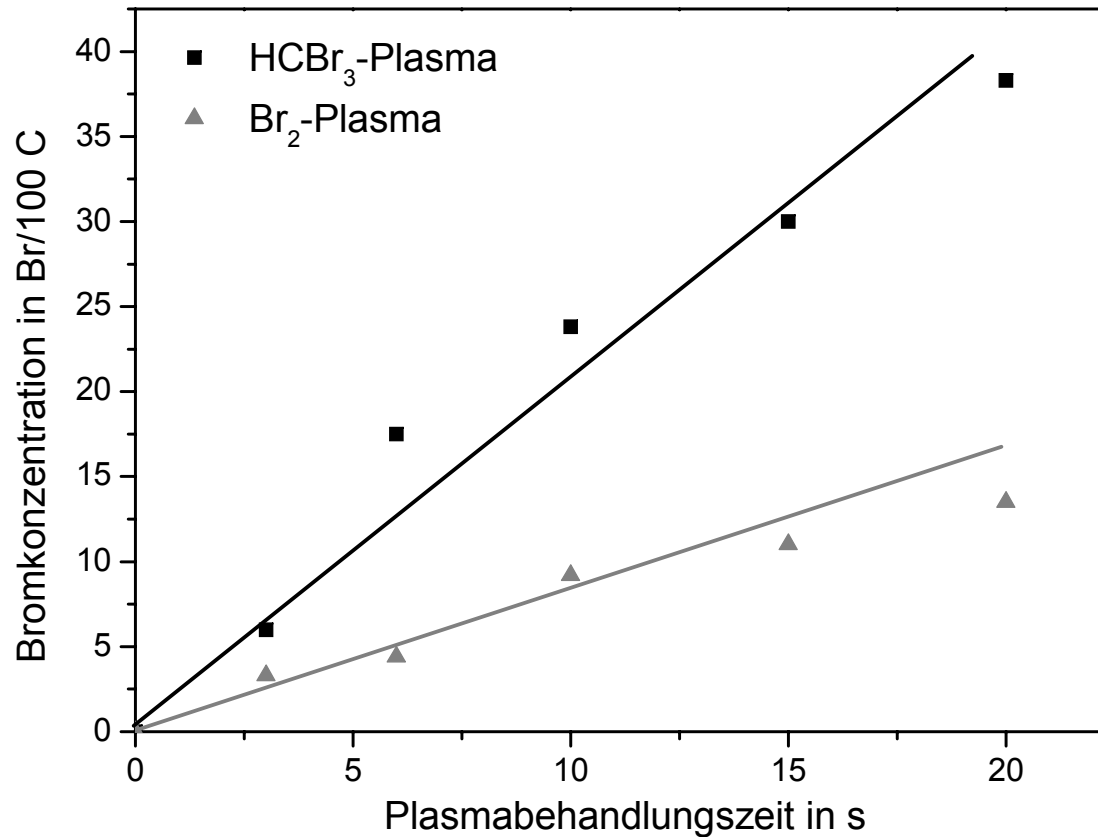
aber,
partielle Reduktion zu Kohlenwasserstoffen,
bei Polyethern Hauptkettenbrüche

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

II. spezifische (selektive) Plasmafunktionalisierung

Plasmabromierung

Zeitabhängigkeit



Zeitabhängigkeit des Br-Einbaus in verschiedenen Plasmen an einer PP-Oberfläche (XPS-Messungen)

Die Bromierung ist sehr selektiv.

Die C-Br-Gruppe ist als gute Abgangsgruppe nahezu ideal für chemische Synthesen.

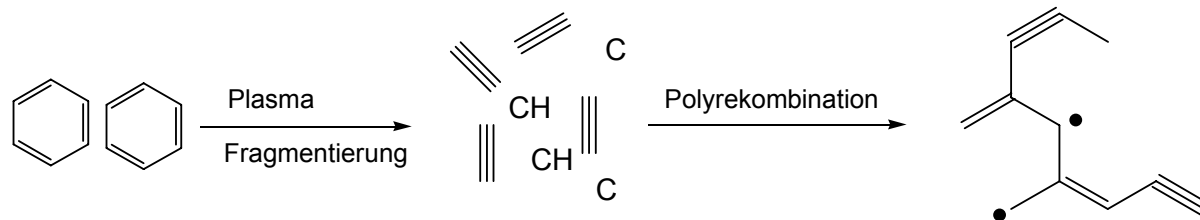
Einstufen-Prozeß.

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

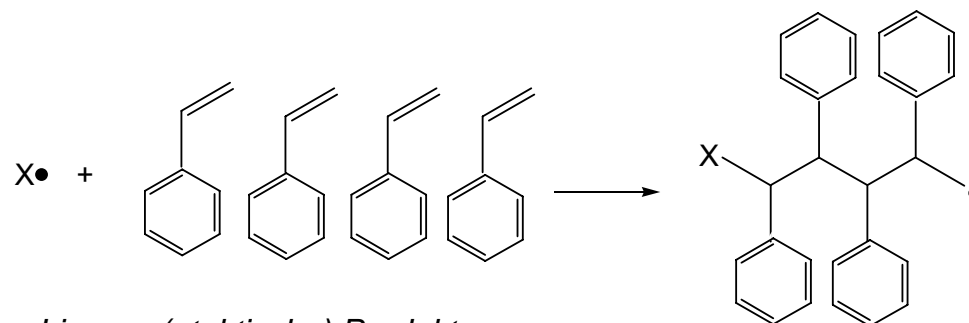
Plasma- und radikalische Polymerisation

Plasmainitierte Fragmentierung und Polyrekombination (atomare Polymerisation)



Hochvernetzte, ungesättigte und radikalenthaltende Produkte irregulärer Struktur

Radikalische Gasphasenpolymerisation



Lineare (ataktische) Produkte

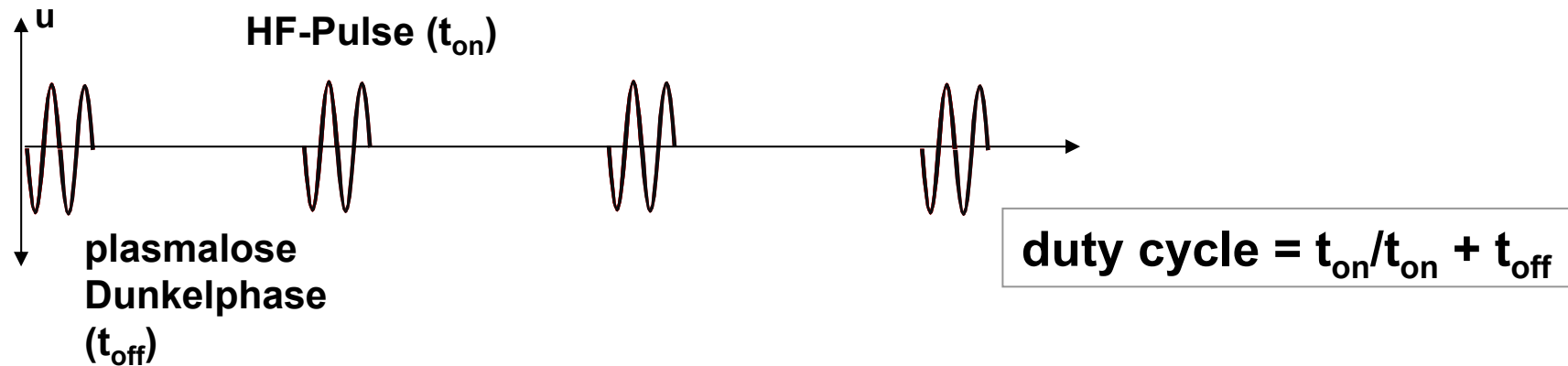
Prinzip ist, plasmachemisch eine radikalische Gasphasenpolymerisation in der Plasma-aus-Zeit zu initiieren, um chemisch definierte Strukturen zu erzeugen. Die plasmachemische und damit fragmentierende Polyrekombination soll vermieden werden und damit undefinierte u. defektreiche Strukturen

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Gepulste Plasmapolymersisation

Chemische und plasmachemische Prozesse



Mechanismus der gepulsten Plasmapolymersisation:

Kurze Pulse = Monomeraktivierung und Monomerfragmentierung

Chemische Effekte $R + e^- \rightarrow R\cdot + e^-$ Aktivierung

Unerwünschte Effekte $R + e^- \rightarrow r + r' + r'' + H$ Fragmentierung

Dunkelphase = Radikalketten-Fortpflanzung und Polyrekombination

Chemische Effekte $R\cdot + R \rightarrow RR\cdot$ Kettenfortpflanzung

Unerwünschte Effekte $r + r' + r'' \rightarrow r r' r''$ Polyrekombination

Mechanismus der kontinuierlichen (cw) Plasmapolymersisation:

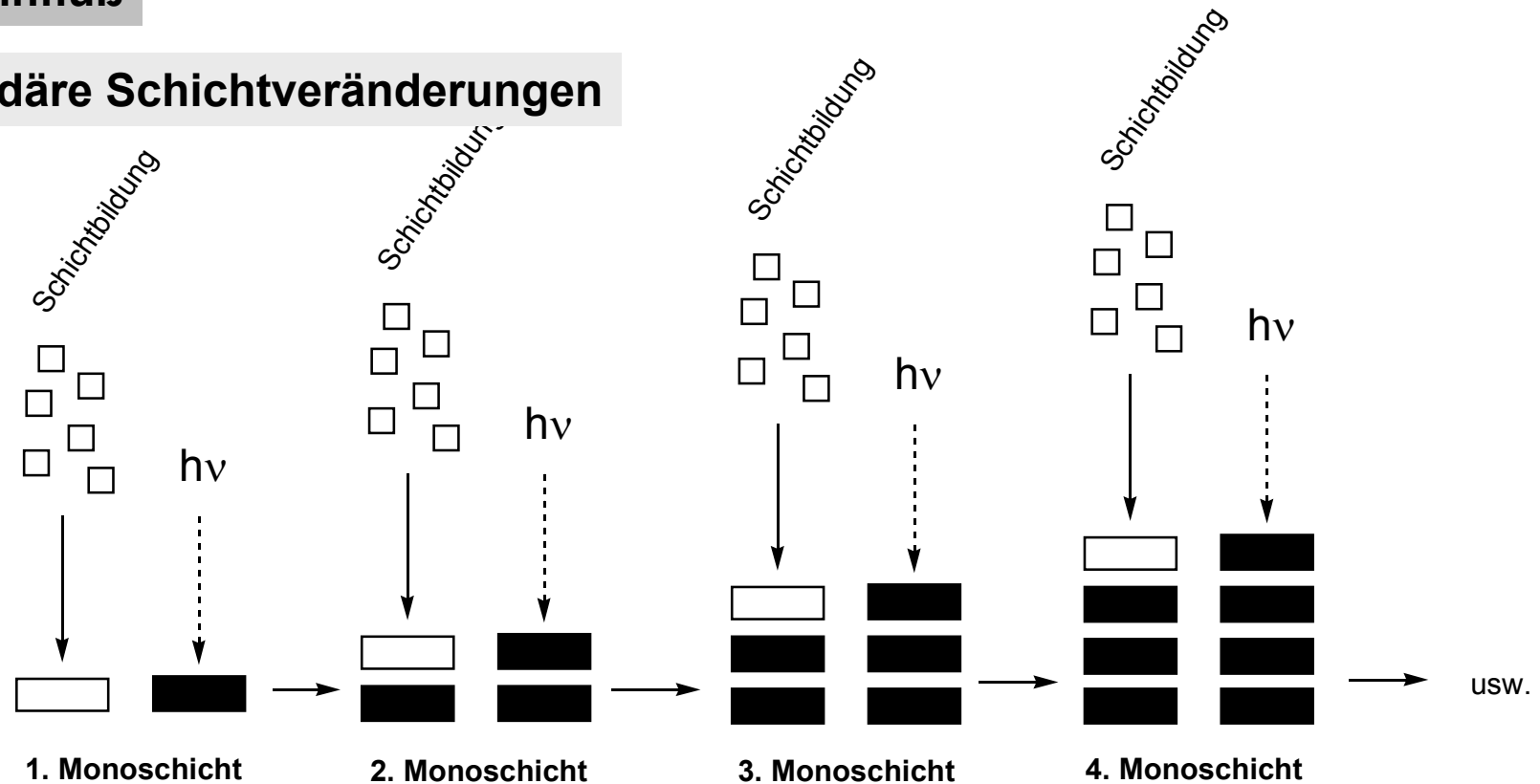
Kontinuierliches Plasma = Fragmentierung + Polyrekombination

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

VUV-Einfluß

Sekundäre Schichtveränderungen



□ Monomer □ klassisch-chemische Struktur ■ UV-vernetzte, radikalversehene irreguläre Struktur

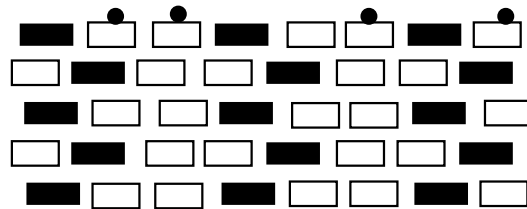
UV-Destrukturierung der wachsenden Plasmapolymerschicht

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

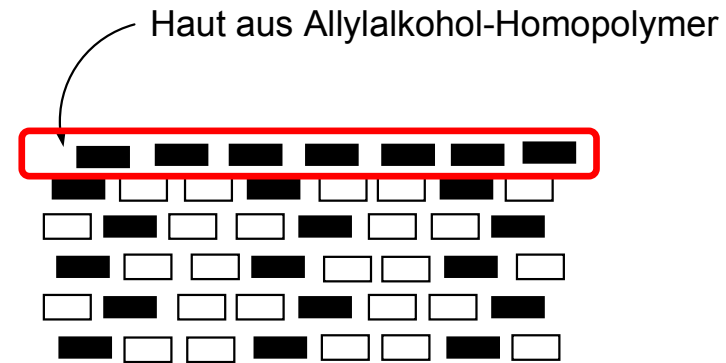
III. Plasmapolymerschichtbildung

Hauteffekt

Pulsplasma-PE/PAAIk



Copolymer aus Ethylen-Allylalkohol (2:1)
beim **Abschalten des Plasmas**



Copolymer aus Ethylen-Allylalkohol (2:1) nach
Abschalten des Plasmas und **nach selektiver
chemischer Pfropfung** von bevorzugt
Allylalkohol
in der Afterglowphase

● Radikal ■ Allylalkohol-Baustein □ Ethylen-Baustein

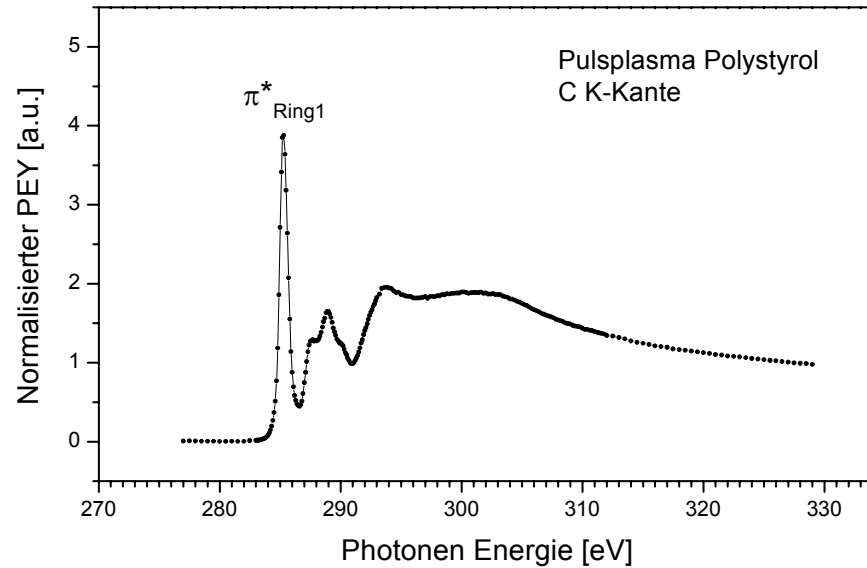
*Hautbildung aus einem Homopolymer chemisch definierter
(regulär-klassischer) Struktur nach Abschalten der Entladung
durch Nachreaktion von Oberflächenradikalen mit weiterhin
vorbeiströmendem (reaktionsfähigem) Monomer*

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

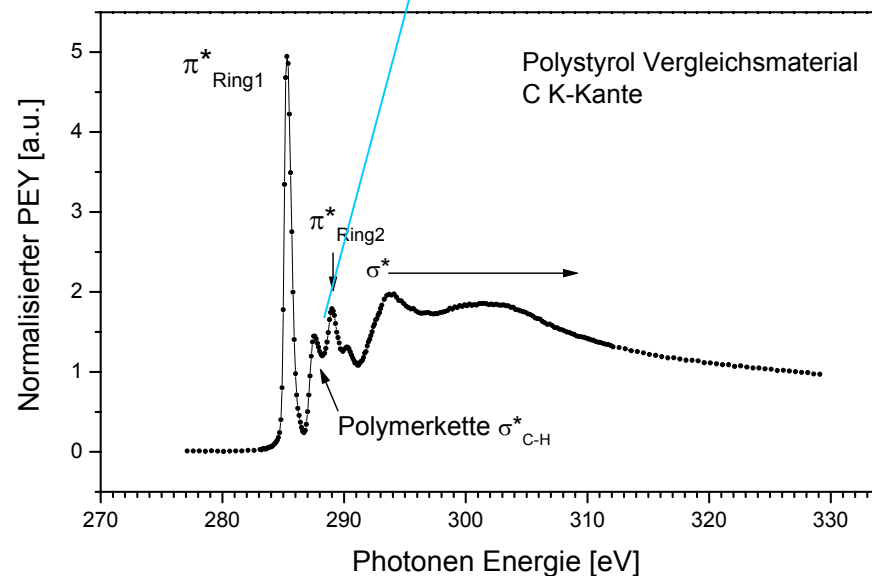
Oberfläche

NEXAFS-Spektren von Pulsplasma-PS



NEXAFS = Near Edge X-ray
Absorption Fine Structure

Oberfläche
3-5 nm



Referenz-Polystyrol zeigt
eine geringfügig besser
aufgelöste Feinstruktur

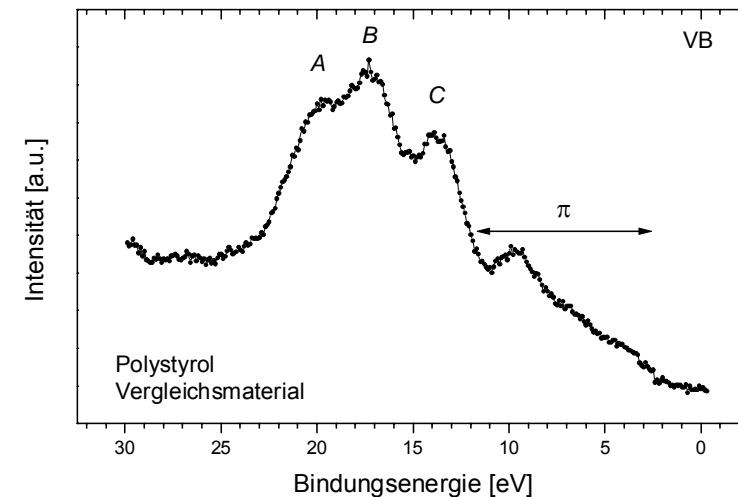
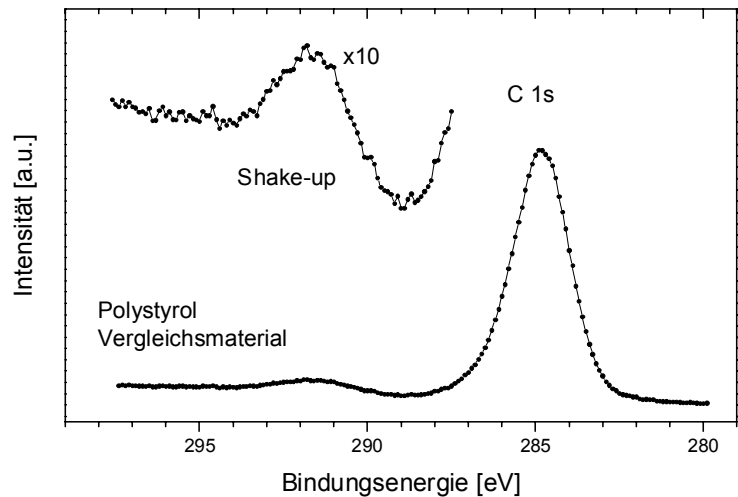
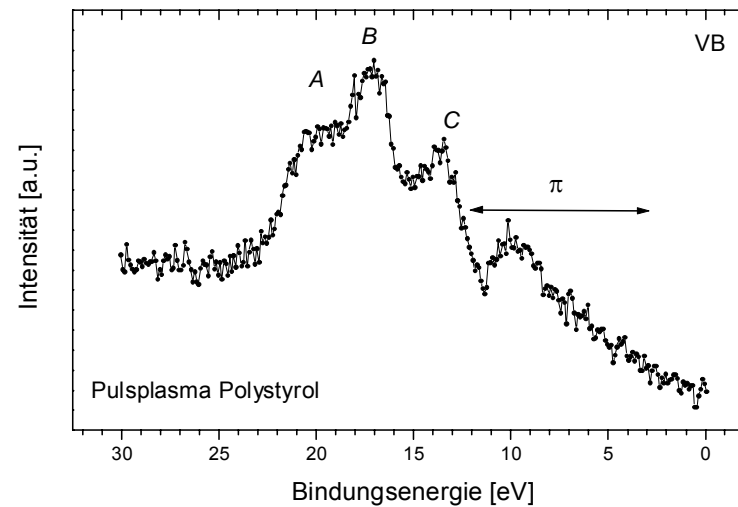
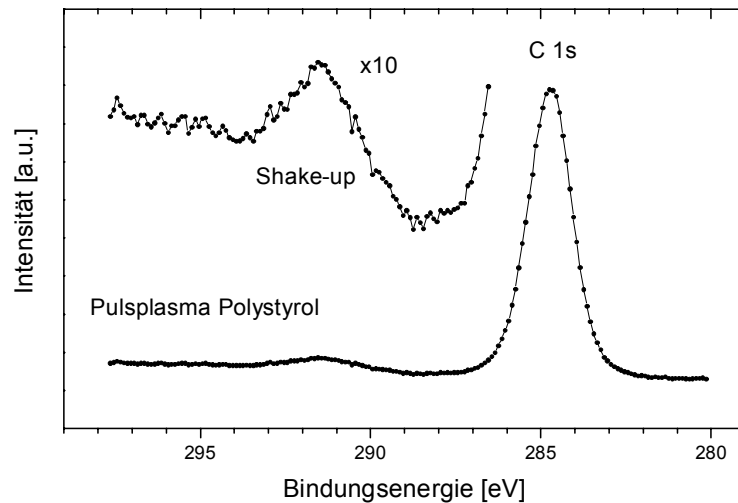
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Hauteffekt

Core-level- u. VB-Spektren von Pulsplasma-PS

Oberfläche
3-5 nm

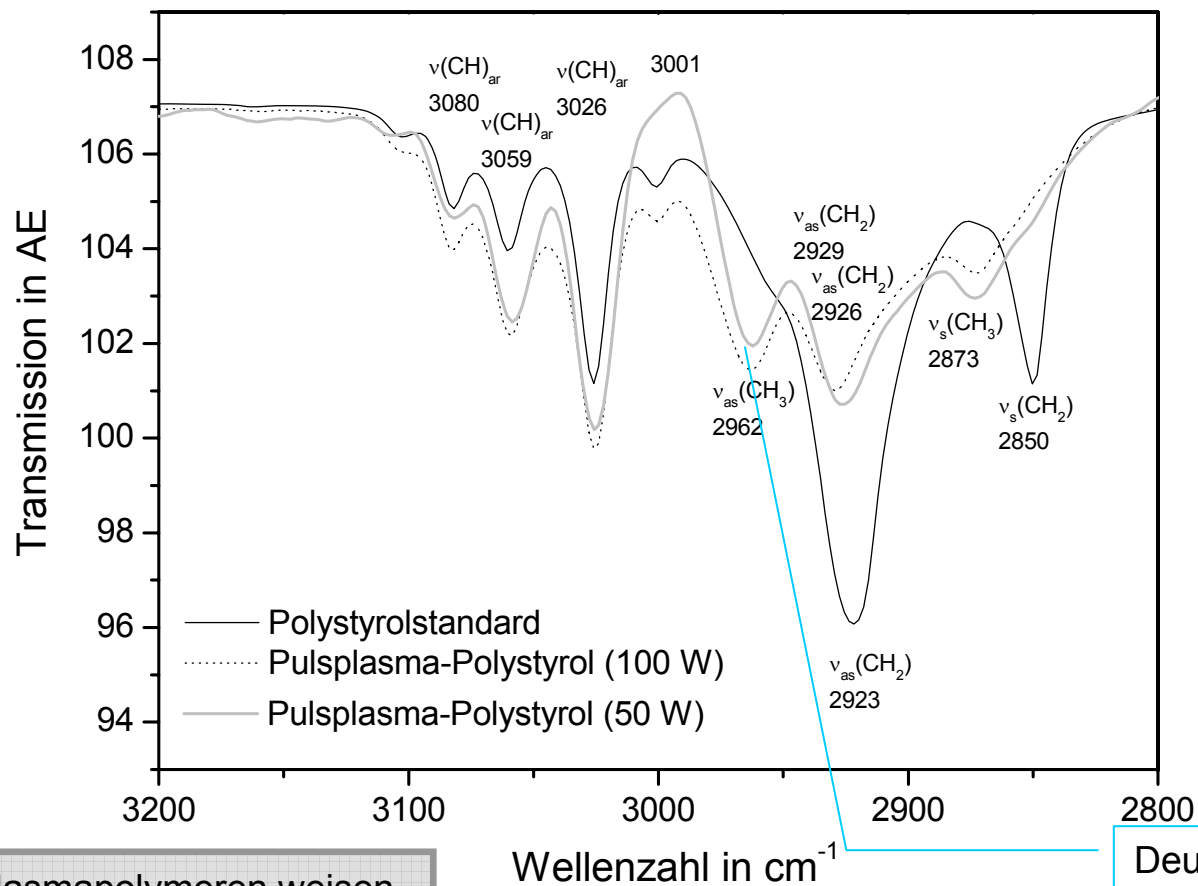


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Tiefere Schichten

FTIR-ATR-Spektren von Pulsplasma-PS



oberflächennah
ca. 2 μm

Praktisch alle Plasmapolymere weisen große Mengen an CH_3 -Gruppen auf (2965 cm^{-1}) = hoher Verzweigungsgrad

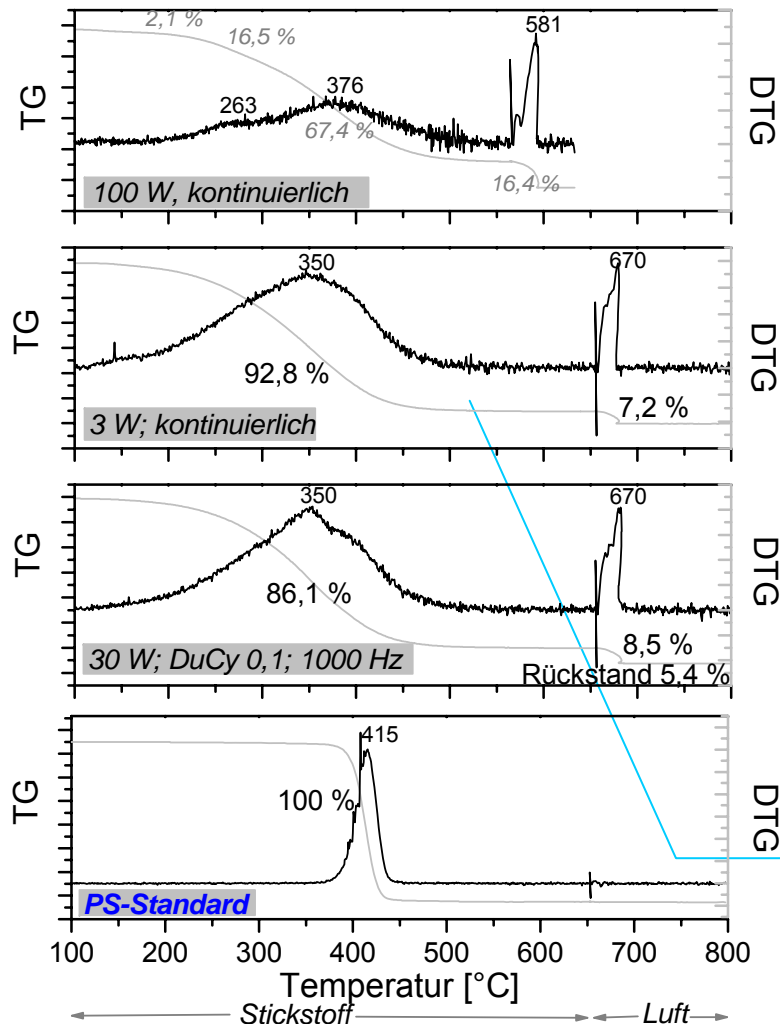
Deutliche Unterschiede zwischen Referenzprobe und Pulsplasma-PS (CH_3)

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Tiefere Schichten

TG-Spektren von Plasma-PS



Beim Plasmapolystyrol zeigen
Oberflächenspektren weniger
Unterschiede zum Referenzmaterial
als Spektren des Schichtvolumens

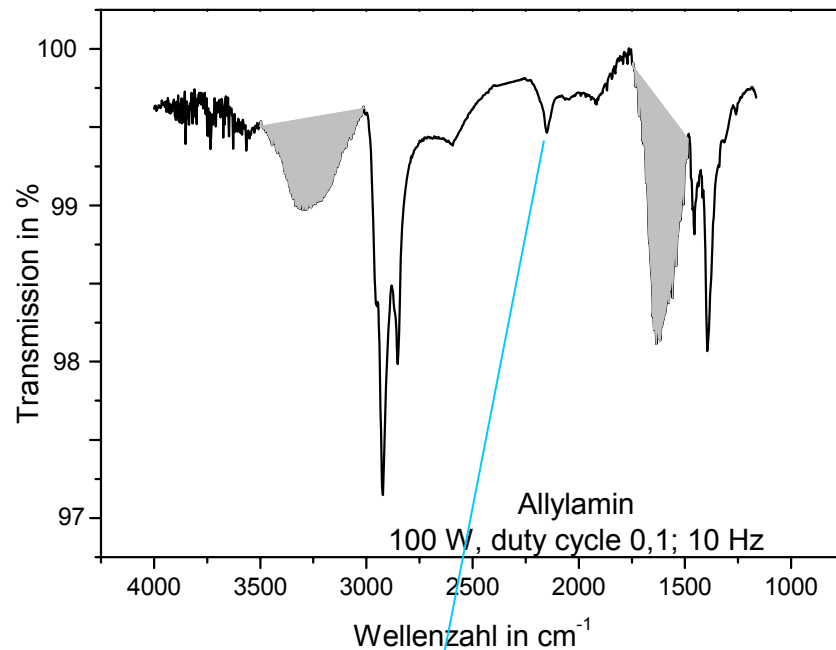
Volumen

Deutliche Unterschiede
zwischen Referenzprobe
und Pulsplasma-PS

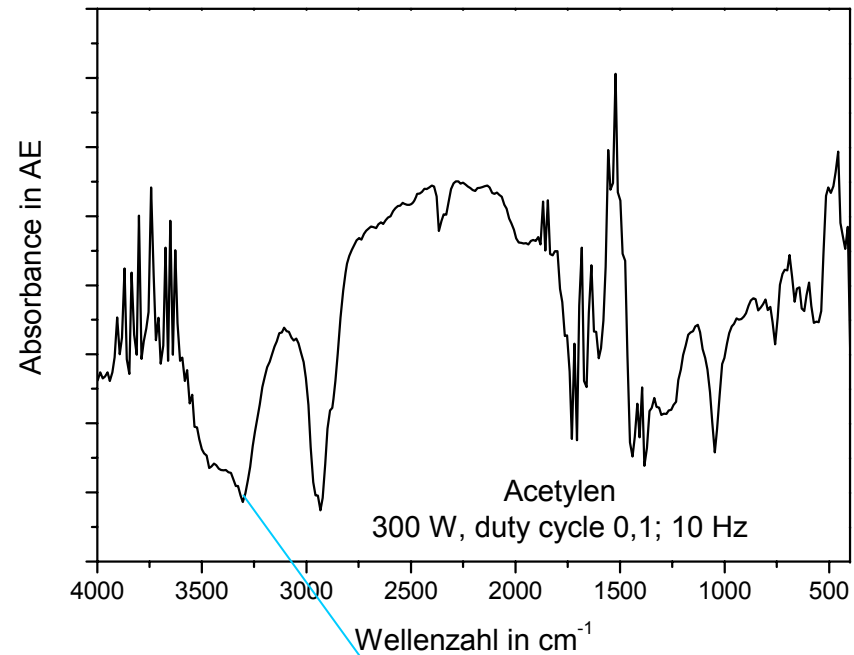
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Thermische Schichtdestrukturierung



Nitrilgruppen



Acetylengruppen

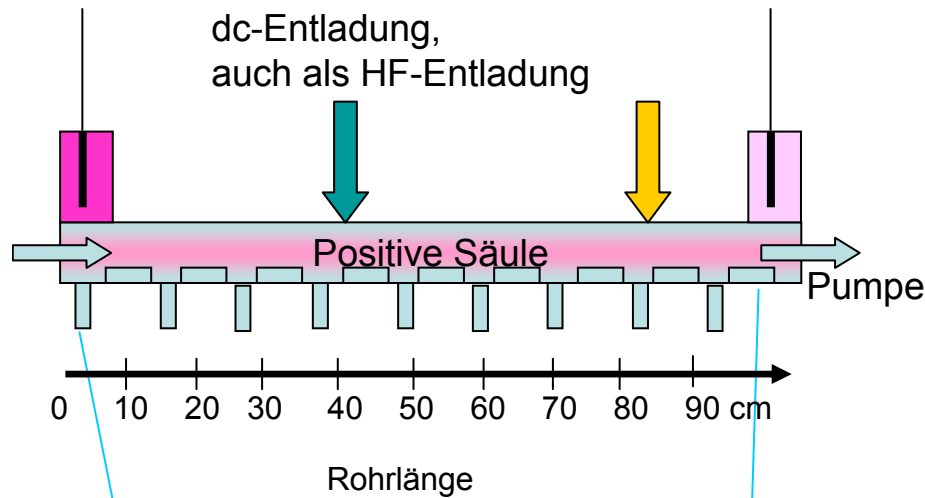
„Atomic Polymerization“ (Yasuda) und Polyrekombination von Fragmenten in der Schicht sollten so exotherm sein, daß es typisch thermochemische Produkte (CN, Aromat, $\text{C}\equiv\text{C}$ in der Schicht geben sollte

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

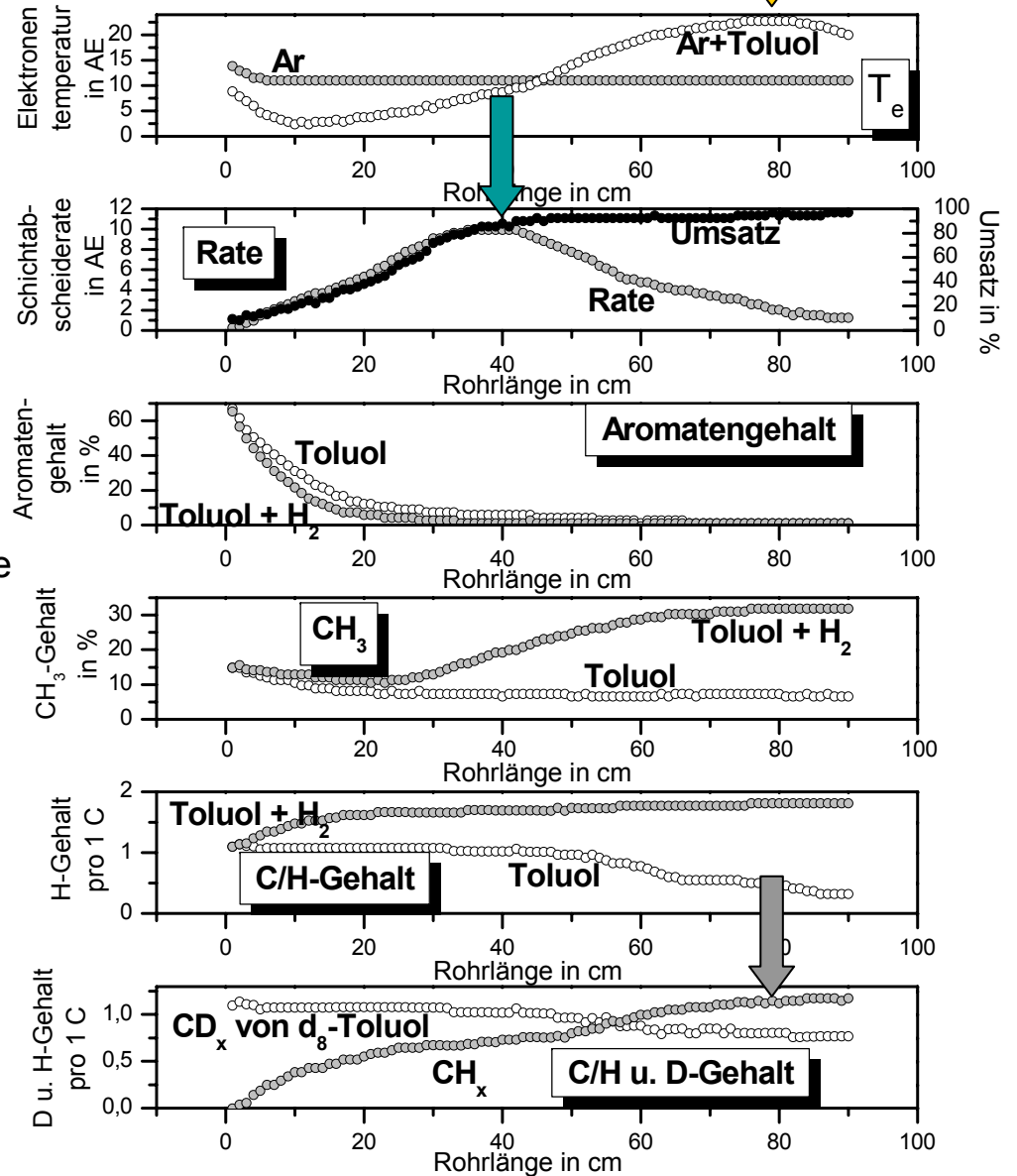
III. Plasmapolymerschichtbildung



Quasi-Wasserstoffplasma



„8-maliger C-D-Austausch im Rohr“
 „27-maliger Auf- und Abbau im cw-Plasma“

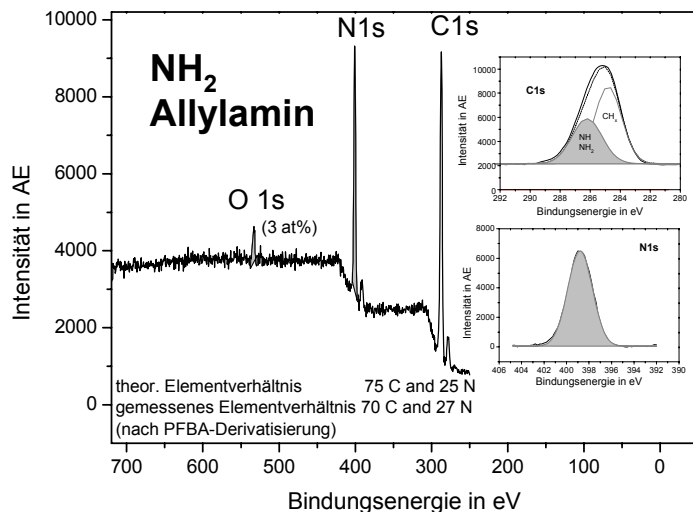
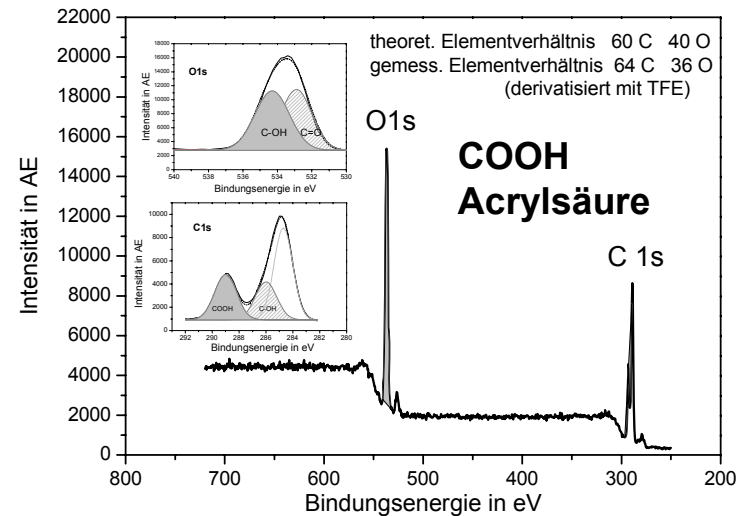
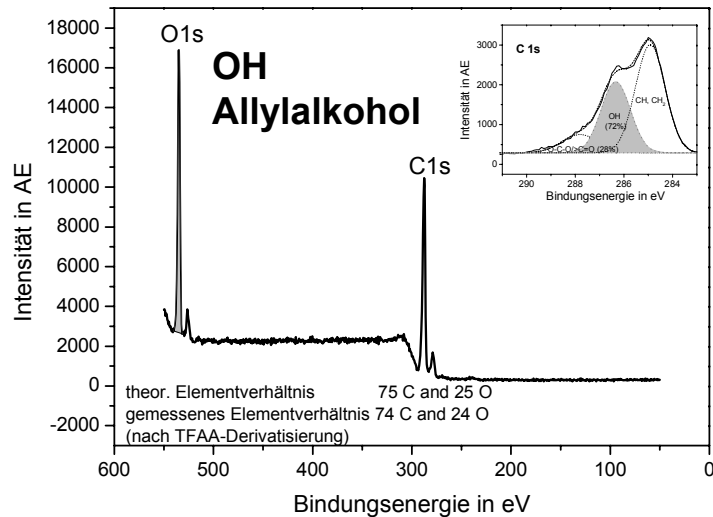


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

XPS-Spektren



OH-Schichten aus Allylalkohol zeigen hohe OH-Konzentrationen, ≈ 31

COOH-Schichten aus Acrylsäure immer noch relativ hohe COOH-Konzentrationen, ≈ 21

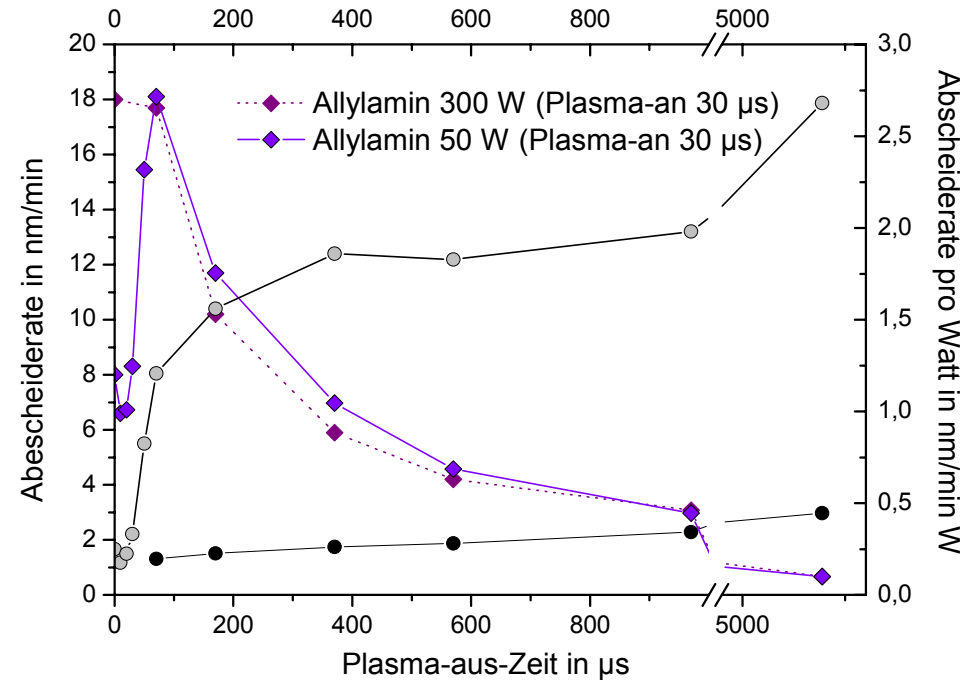
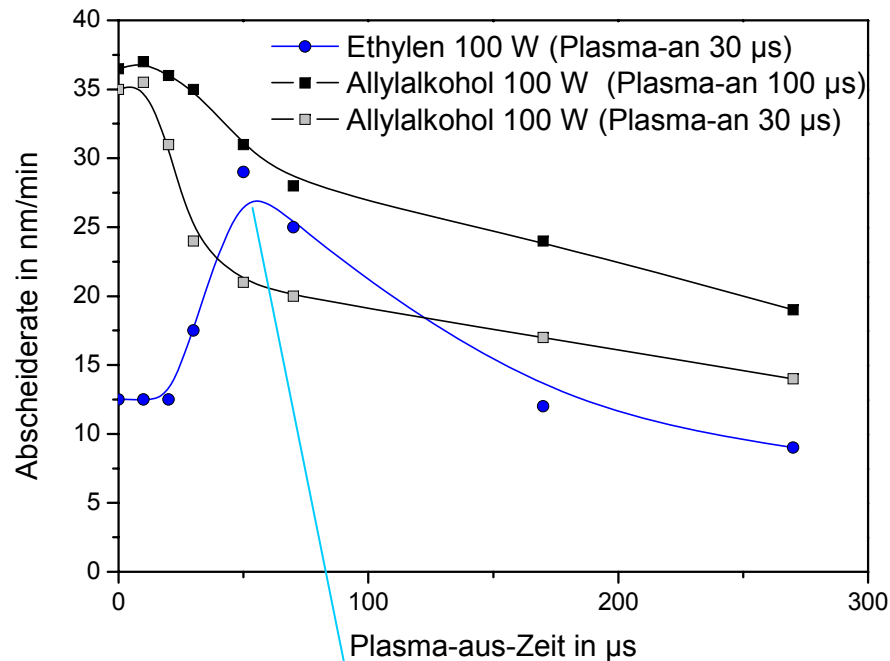
NH₂-Schichten zeigen Reaktionen an der NH₂-Gruppe und Oxidationen (Amidbildung) ≈ 15

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Pulsplasma – Abscheiderate während der Auszeit



Abscheiderate höher
(duty cycle 0,3) als im cw-
Betrieb

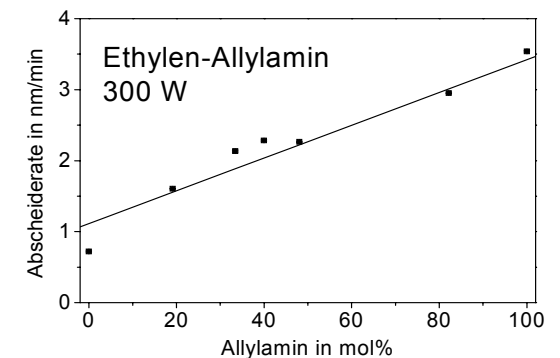
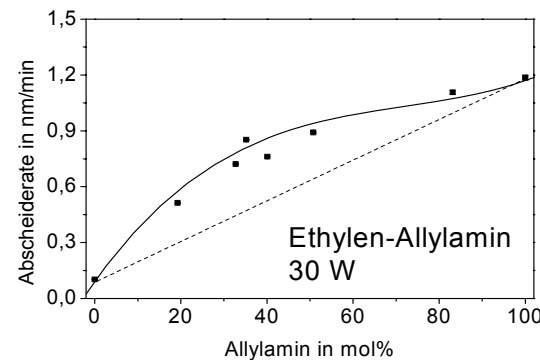
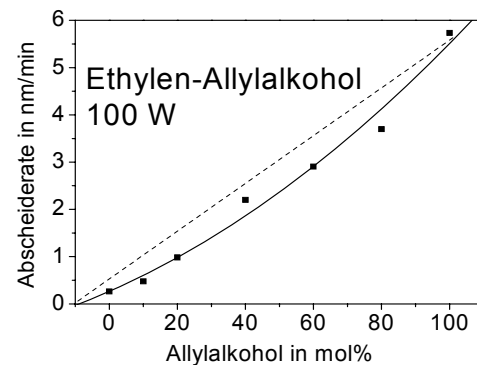
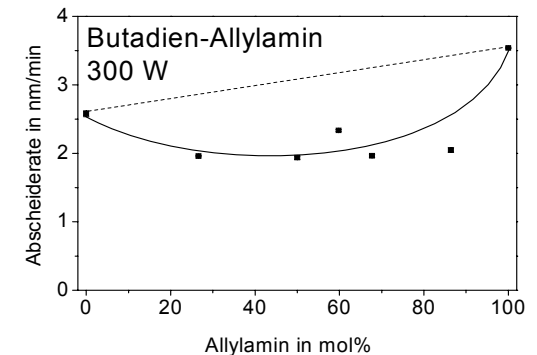
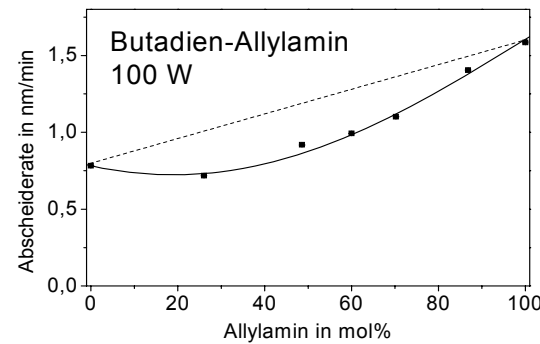
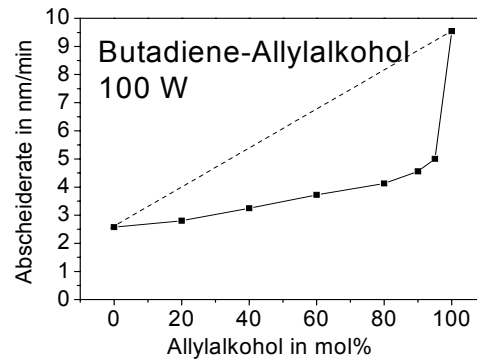
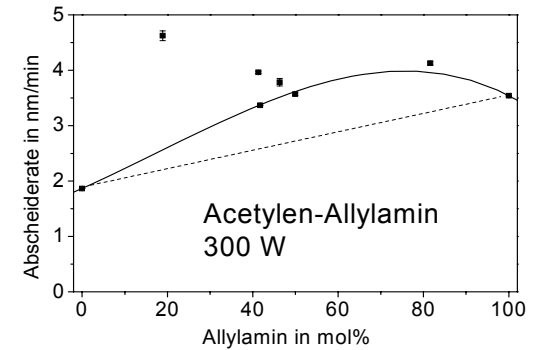
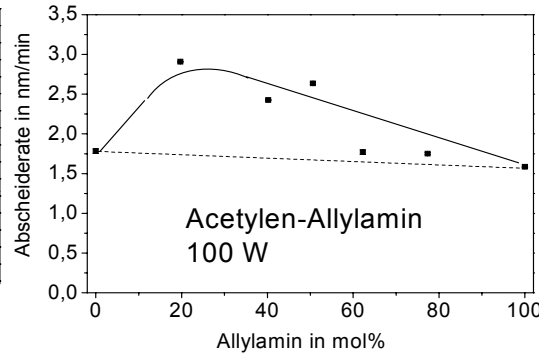
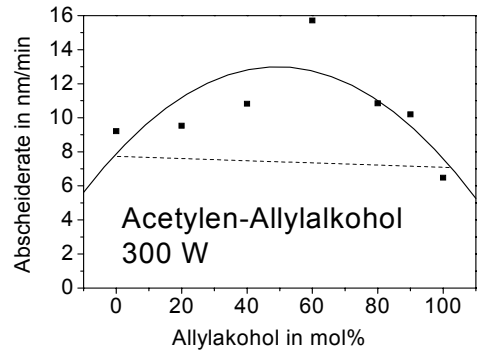
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Copolymerisation - Abscheideraten

Schichtabscheidung ist typisch für chemische Copolymerisation



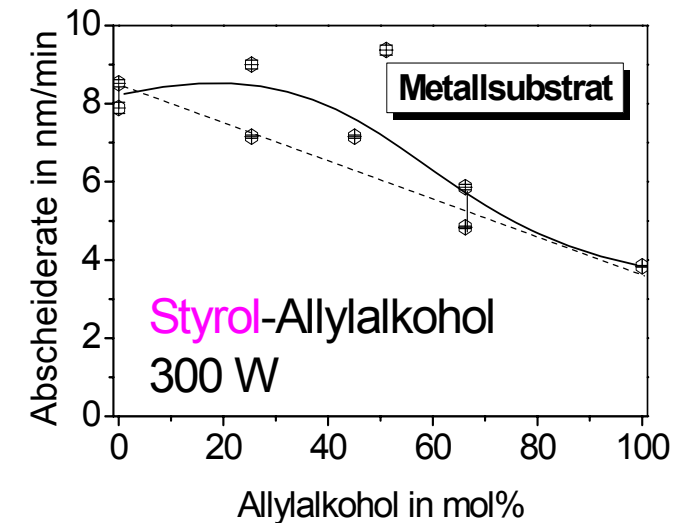
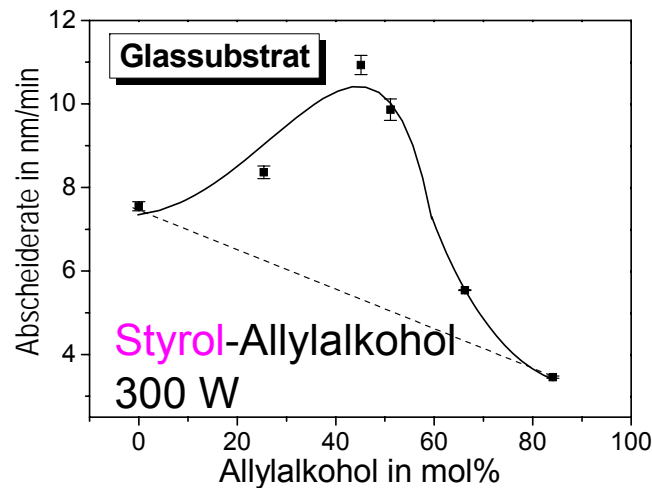
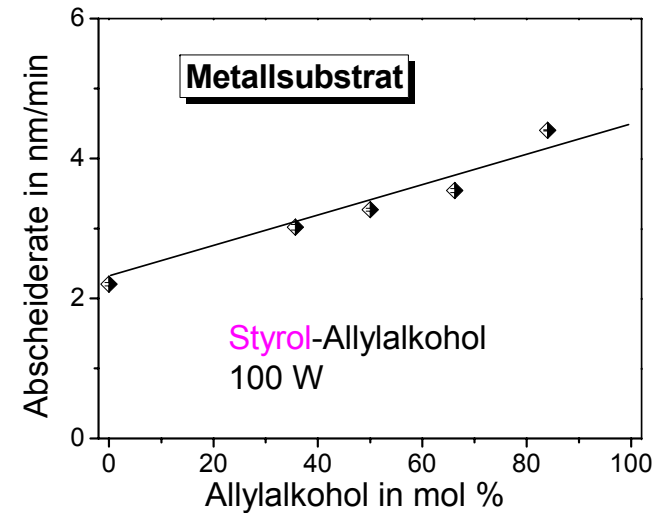
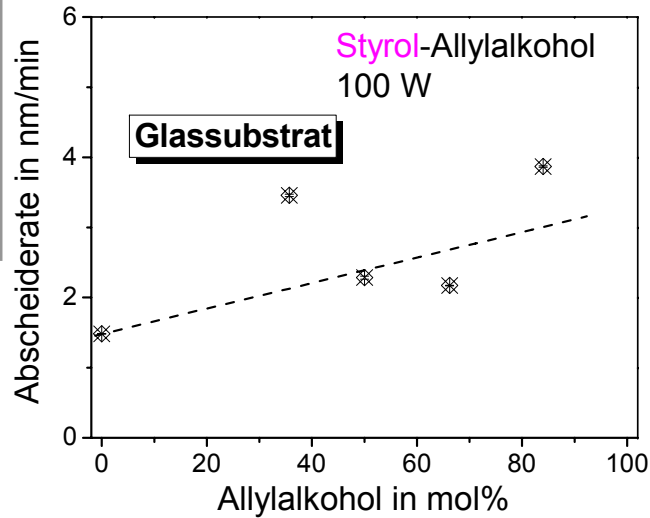
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Copolymerisation - Abscheideraten

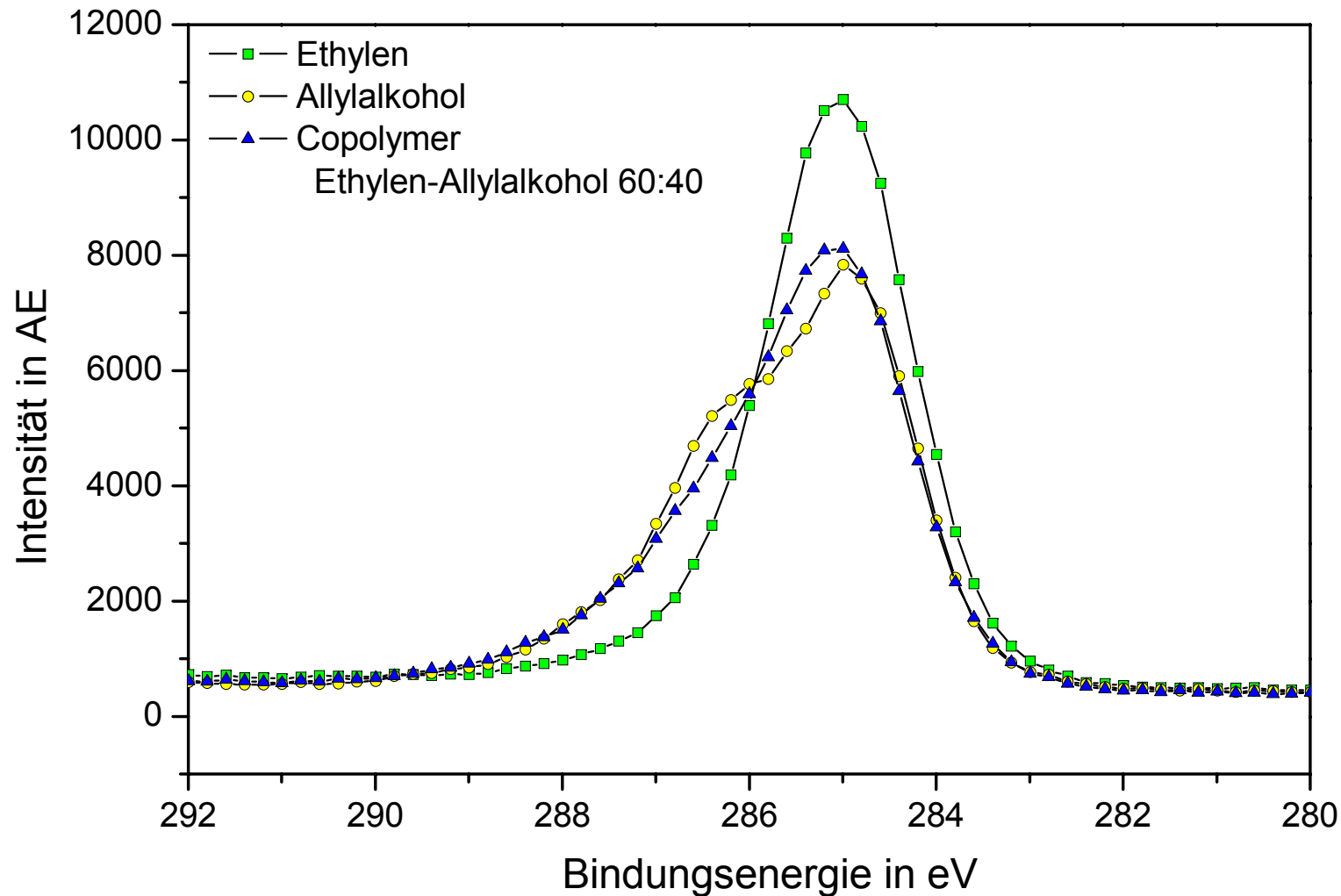
Schichtabscheidung ist typisch für chemische Copolymerisation



Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

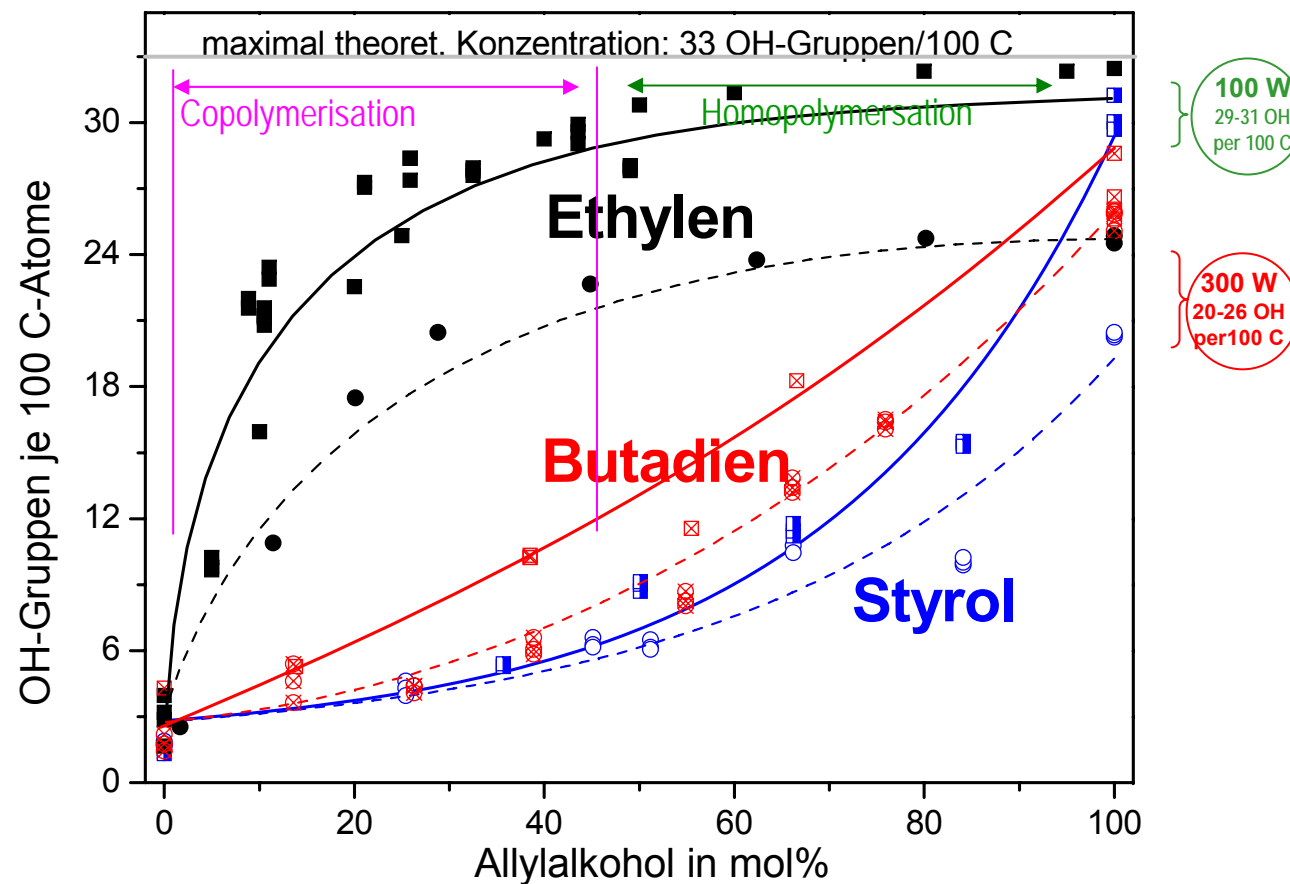


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Steuerung der Konzentration an OH-Gruppen durch Copolymerisation

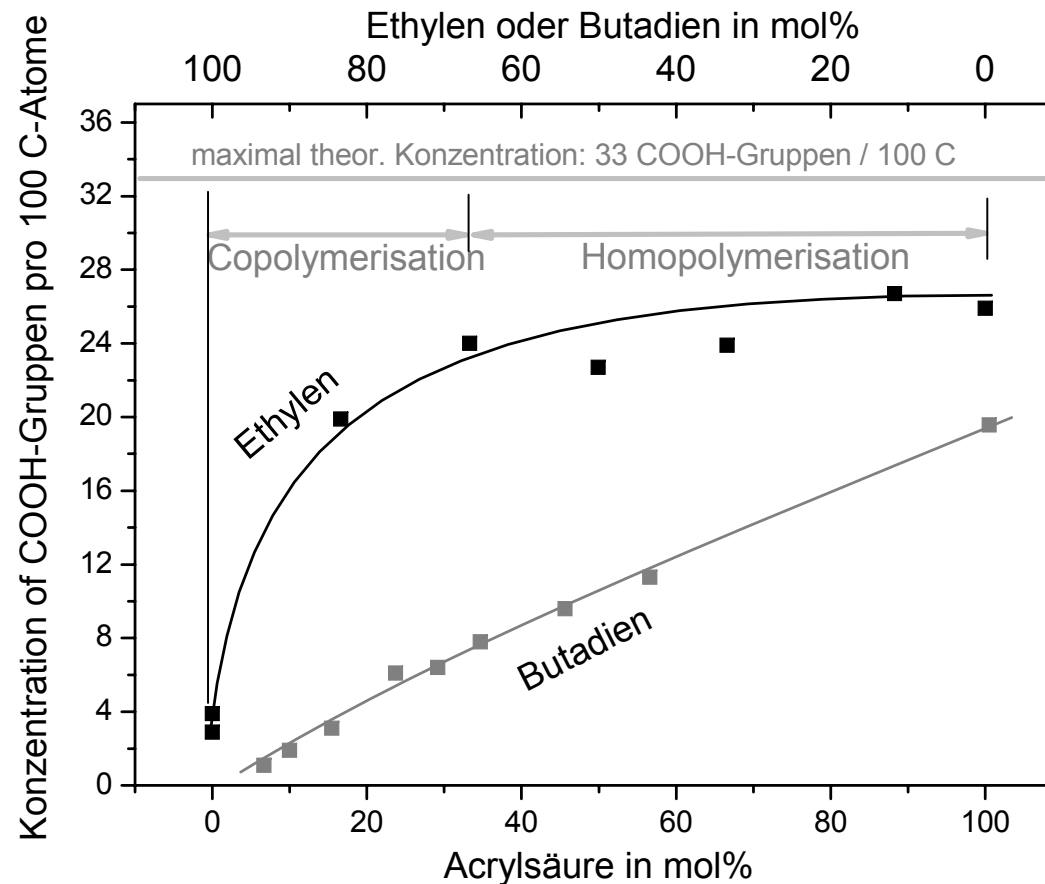


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Steuerung der Konzentration an **COOH**-Gruppen durch Copolymerisation

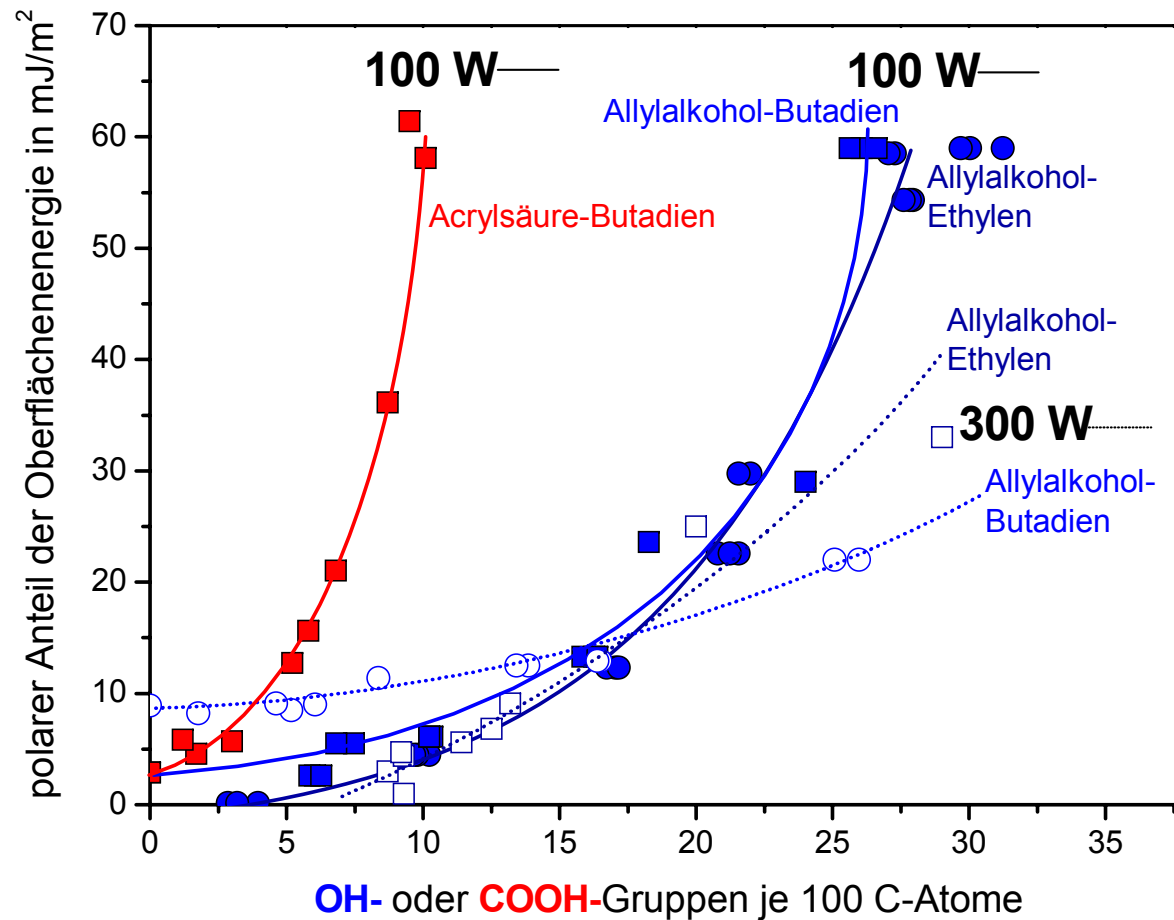


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Konz. der OH-/COOH-Gruppen

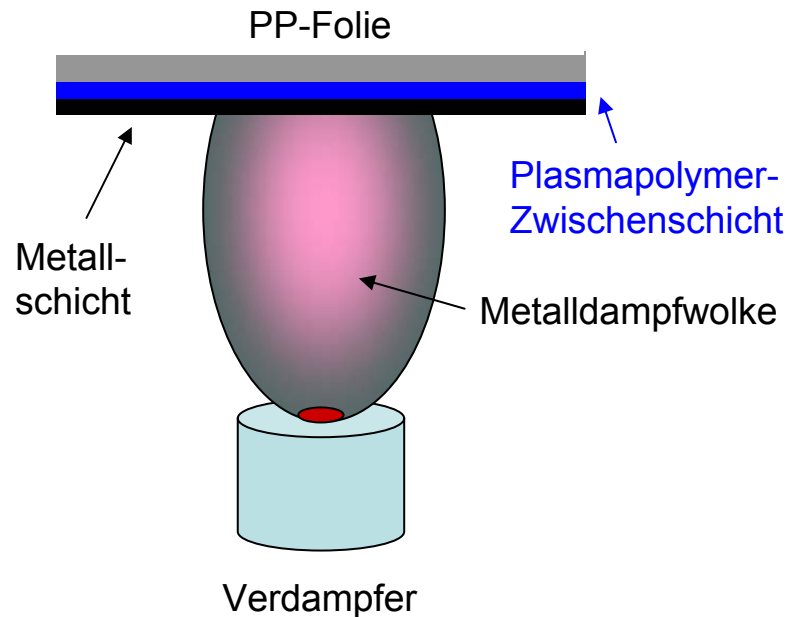


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

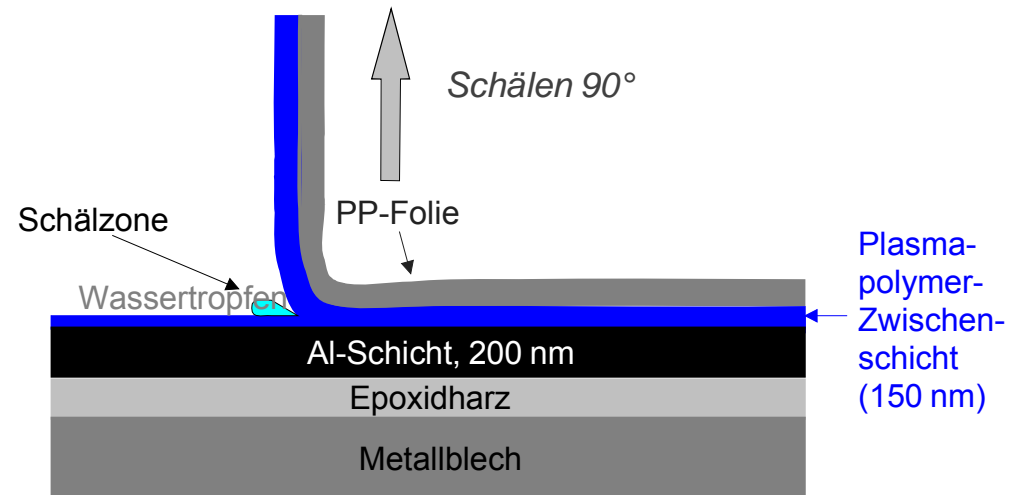
III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Metallbedampfung



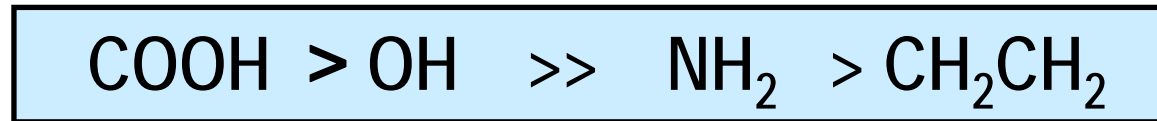
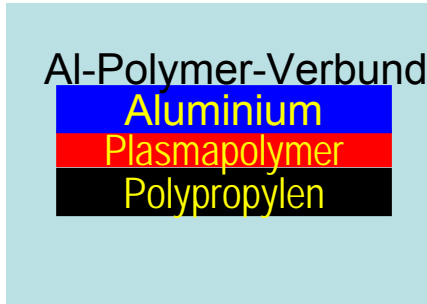
Schälfestigkeitsmessung



Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

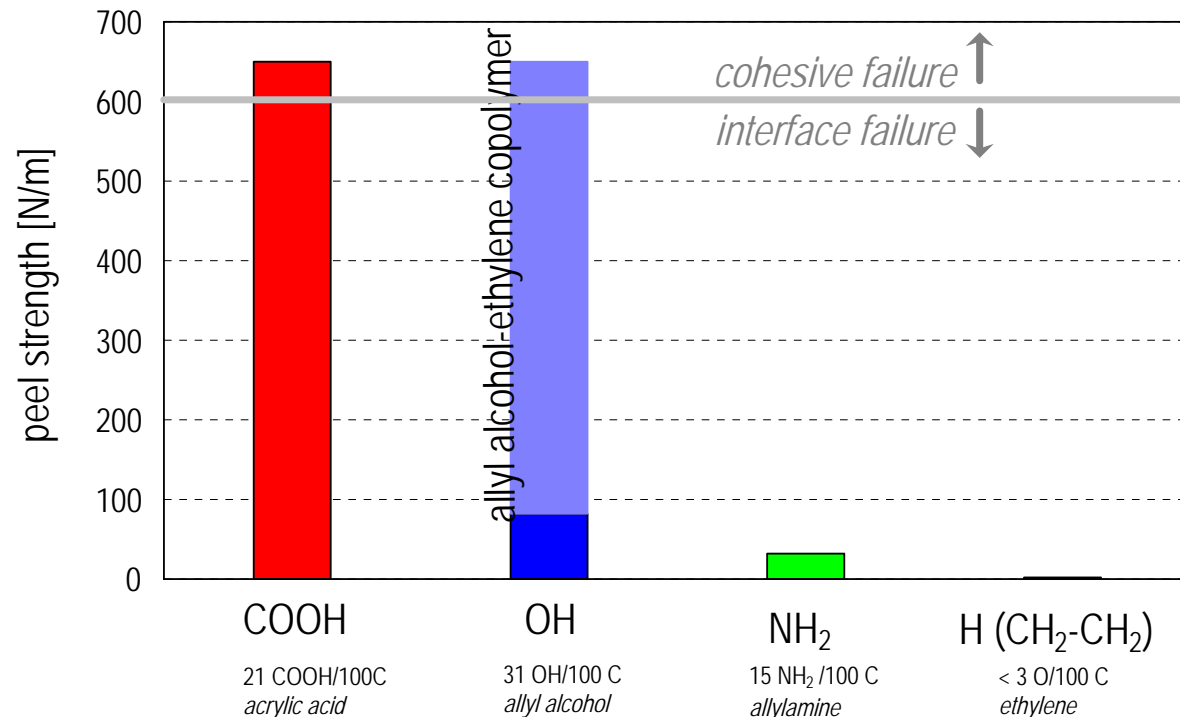
Funktionalgruppentragende Schichten



Salzartige Bindungen, Redoxreaktionen
Alkoholate, Redoxreaktionen Wechselwirk.
Nur schwache Wechselwirk.
Keine Wechselwirk. Redoxreaktionen

Ergebnis:

Dort, wo sich chemische Wechselwirkungen und ggf. kovalente Bindungen zwischen Metall (Al) und Polymer (OH- und COOH-Gruppen) ausbilden können, ist die Haftung am größten

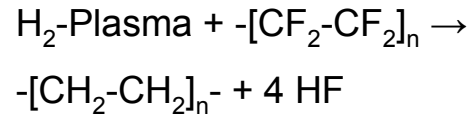


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

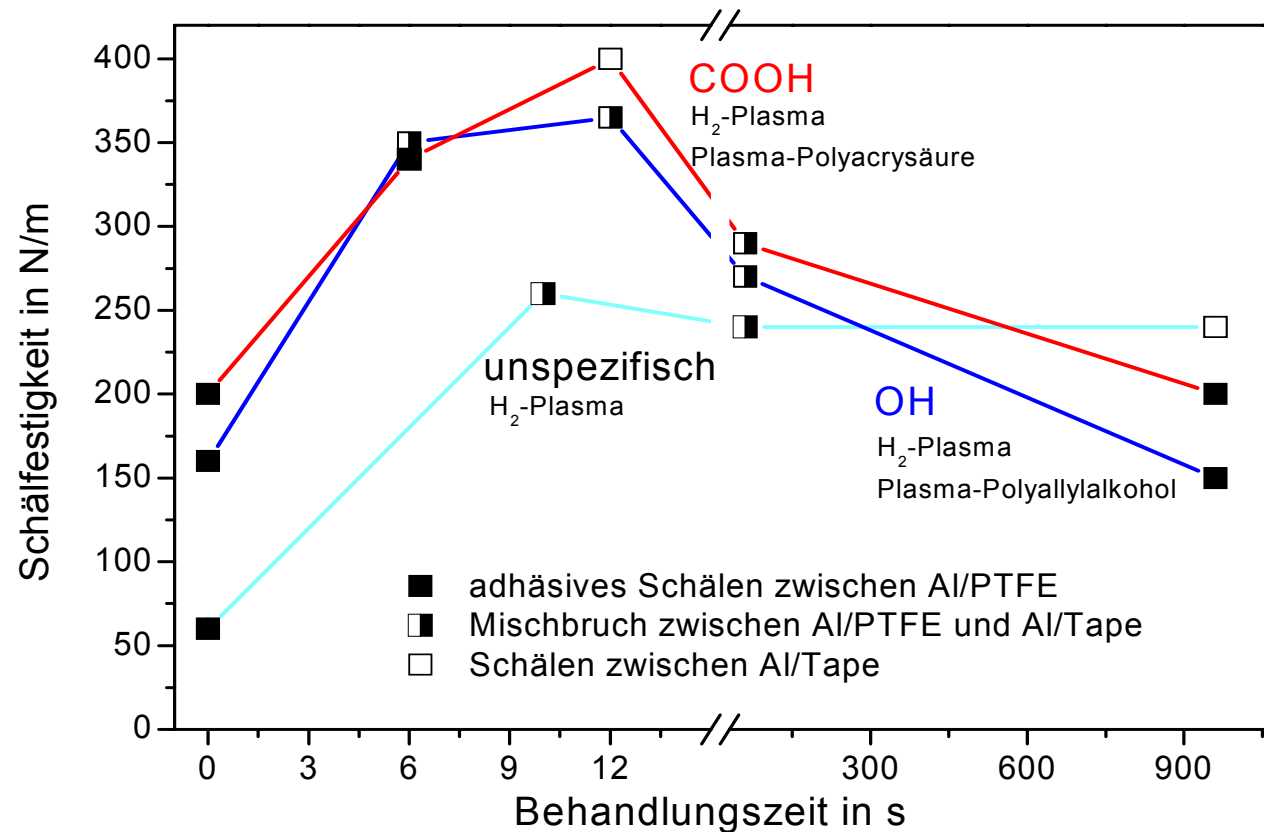
III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten

Al-PTFE-Schälfestigkeit



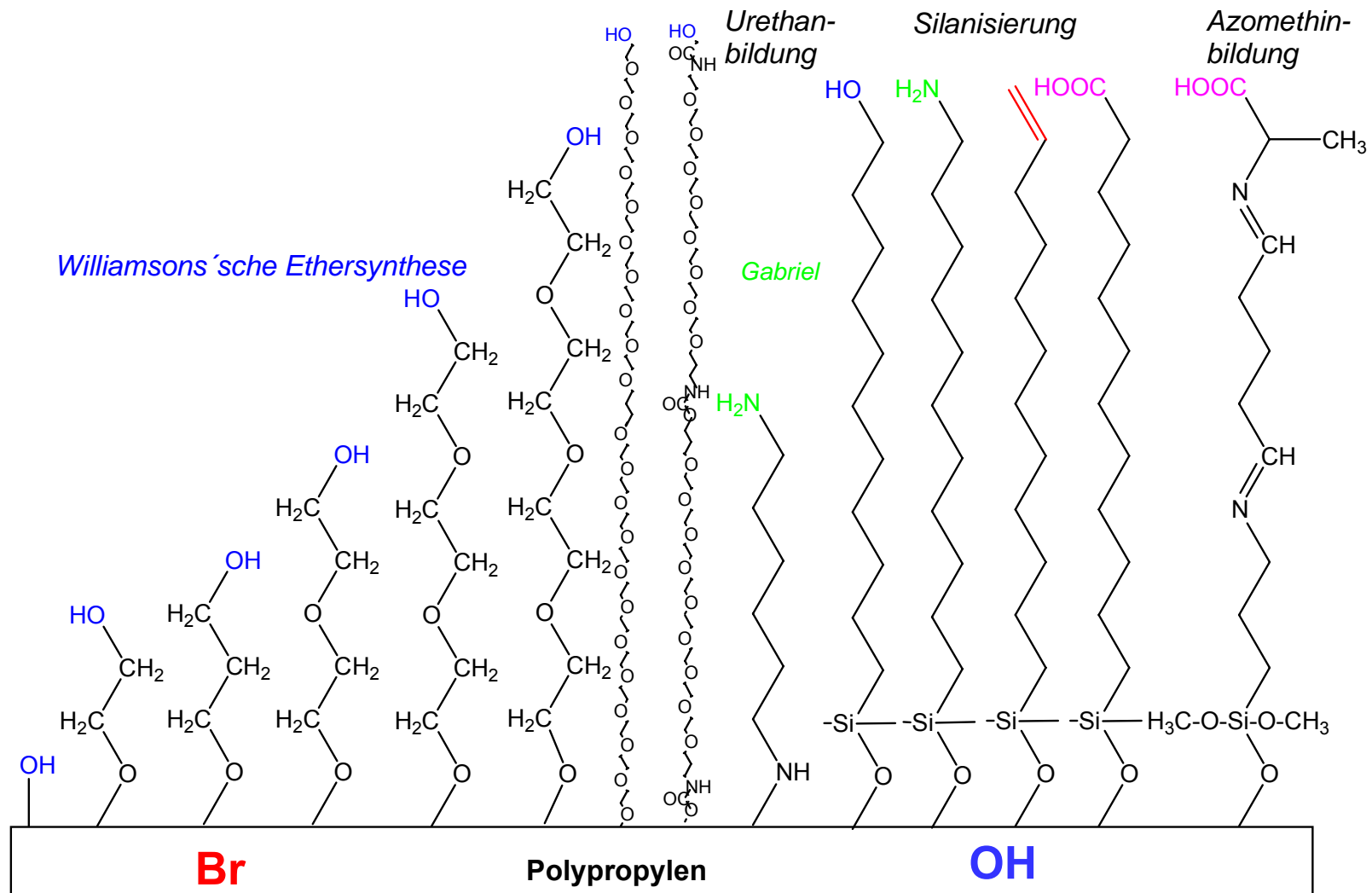
**Defluorierung von PTFE
und Kohlenwasserstoff-
bildung**



Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

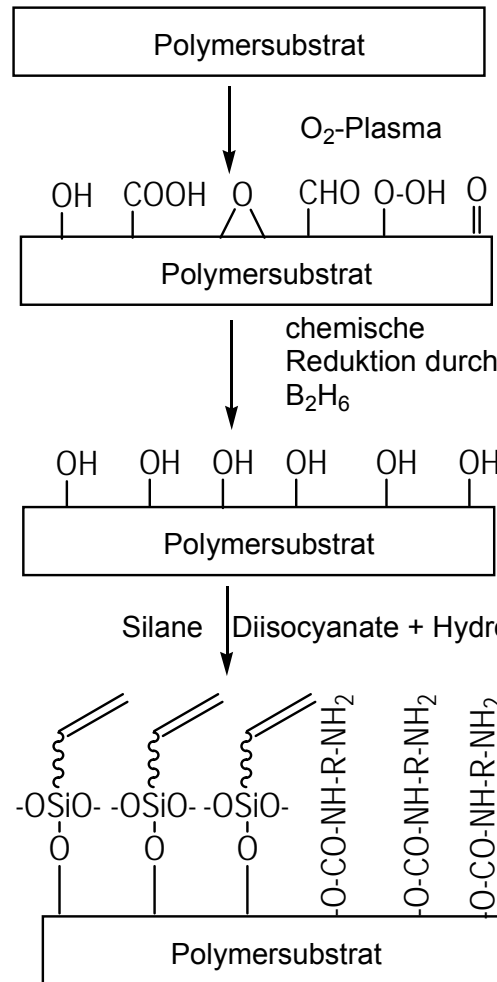
Funktionalgruppentragende Schichten – Spacereinführung



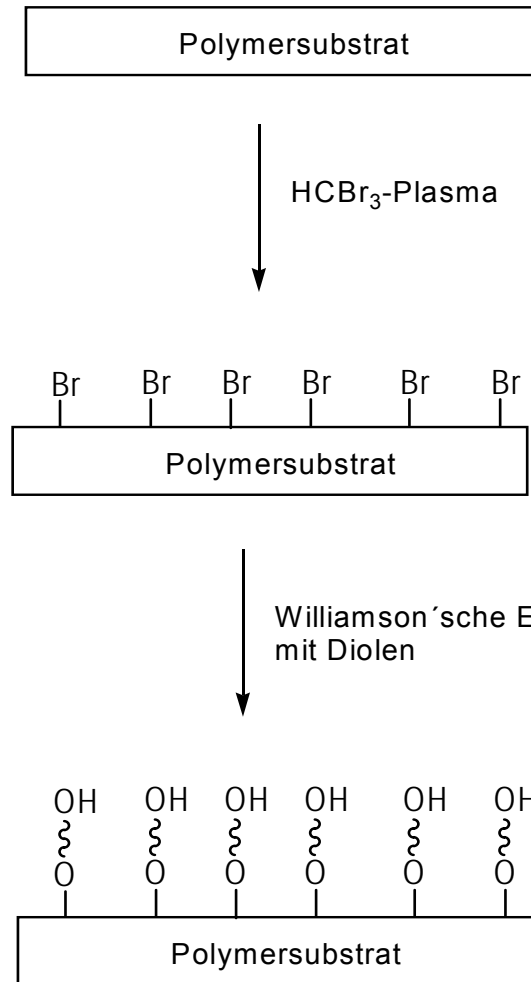
Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

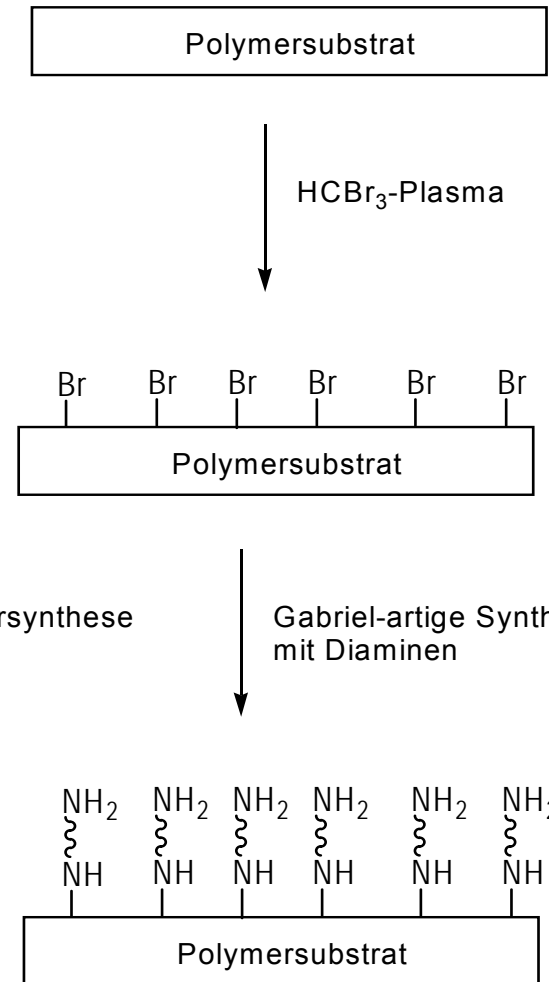
Funktionalgruppentragende Schichten – Spacereinführung



Kombinationsprozeß



Plasmabromierung

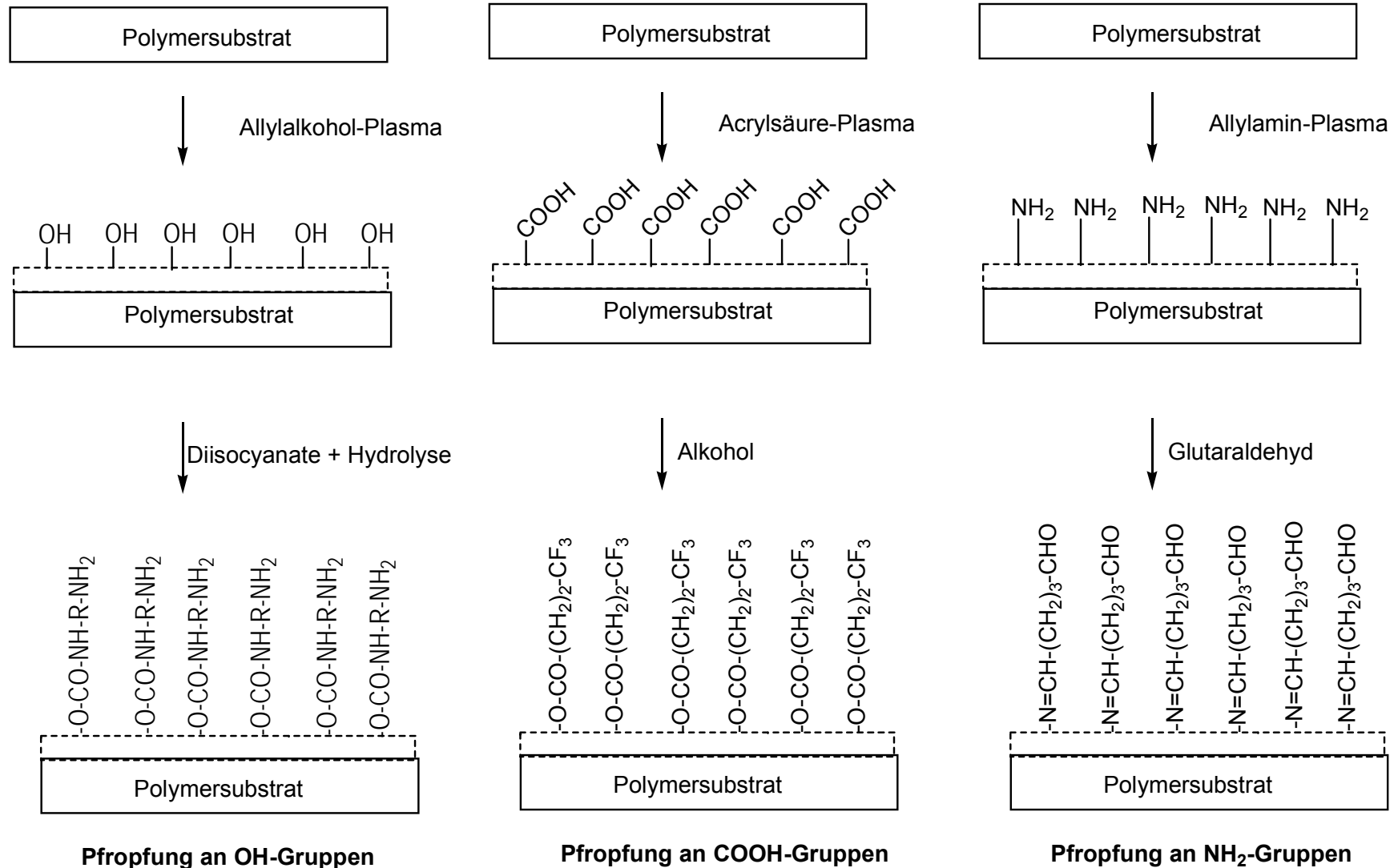


Plasmabromierung

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

III. Plasmapolymerschichtbildung

Funktionalgruppentragende Schichten – Spacereinführung



Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Funktionalgruppentragende Schichten

	<i>Prozeß</i>	<i>Ausbeute</i> [%]	<i>Selektivität</i> [%]
1	O ₂ -Plasma und B ₂ H ₆ -Reduktion	10...14	55
2	Pfropfung an Radikalen	1...7	10...30
3	Bromierung	20...40	85...100
4	Pfropfung von Spacern	4...9	80
5	Homopolymerisation-OH	28...31	85...95
5	Homopolymerisation-NH ₂	10...16	40...50
5	Homopolymerisation-COOH	18...24	55...75
6	Copolymerisation	0-31	55-95

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

II. spezifische (selektive) Plasmafunktionalisierung

Spacerpfropfung

Bilanz

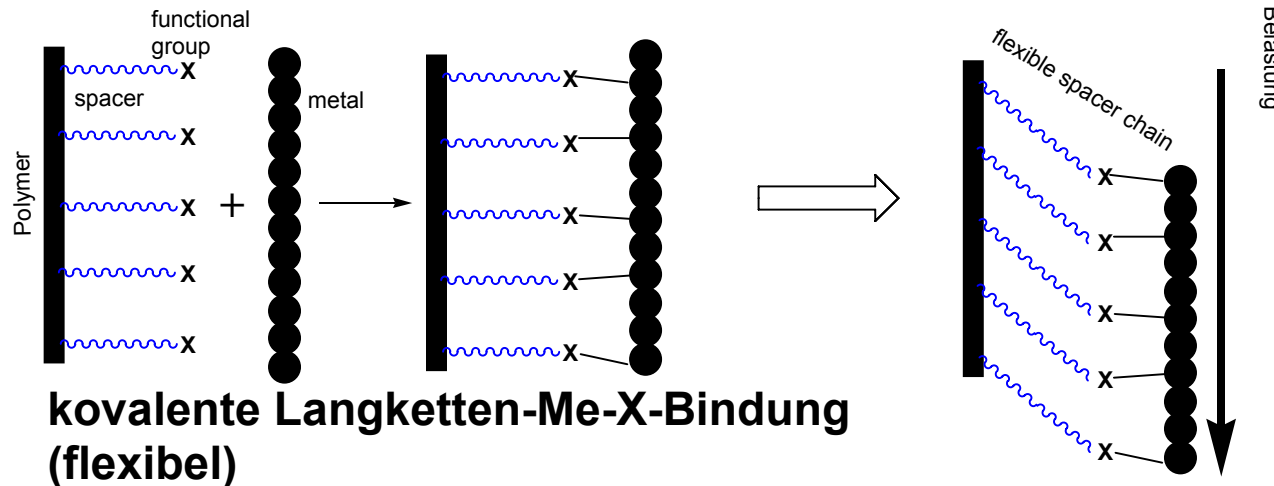
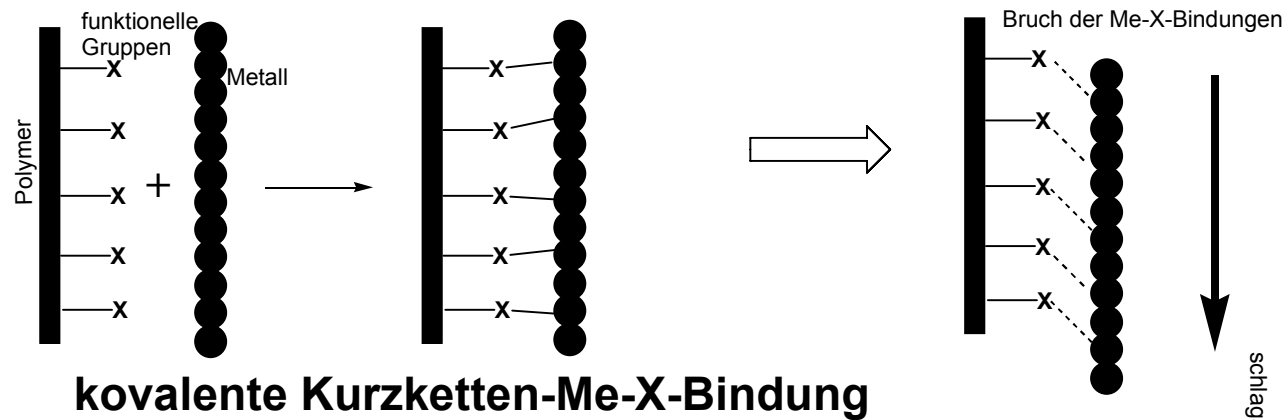
<i>Plasmabehandlung</i>	<i>Chemische Nachfolgebehandlung</i>	<i>OH-Zahl je 100 C</i>	<i>O-gesamt je 100 C</i>	<i>Art des Spacers</i>	<i>Zahl gepfropfter Spacer je 100 C</i>	<i>OH-/NH₂ Zahl an Spacern je 100 C</i>
O ₂ -Plasma	B ₂ H ₆	10	20	Aminosilan	8	8 NH ₂
O ₂ -Plasma	B ₂ H ₆	10	20	Alanin	5	-
O ₂ -Plasma	B ₂ H ₆	10	20	Cystein	5	-
O ₂ -Plasma	B ₂ H ₆	10	20	Undecenylsilan	9	9 C=C
O ₂ -Plasma	B ₂ H ₆	10	20	Undecenylsilan	9	9
<i>Plasmabehandlung</i>		<i>Br-Zahl je 100 C</i>	<i>O-gesamt je 100 C</i>	<i>Art des Spacers</i>	<i>Zahl gepfropfter Spacer je 100 C</i>	<i>OH-/NH₂ Zahl an Spacern je 100 C</i>
HCB _r	ohne	20	9	Triäthylenglykolat	6	6 OH
HCB _r	ohne	20	7	Tetraethylenglykolat	5	5 OH
HCB _r	ohne	20	7	PEG 1000	5	5 OH
HCB _r	ohne	20	7	Hexamethylendi-amin	5	5 NH ₂

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

II. spezifische (selektive) Plasmafunktionalisierung

Spacereinführung

Vorteile bei mechanischer Belastung des Verbundes

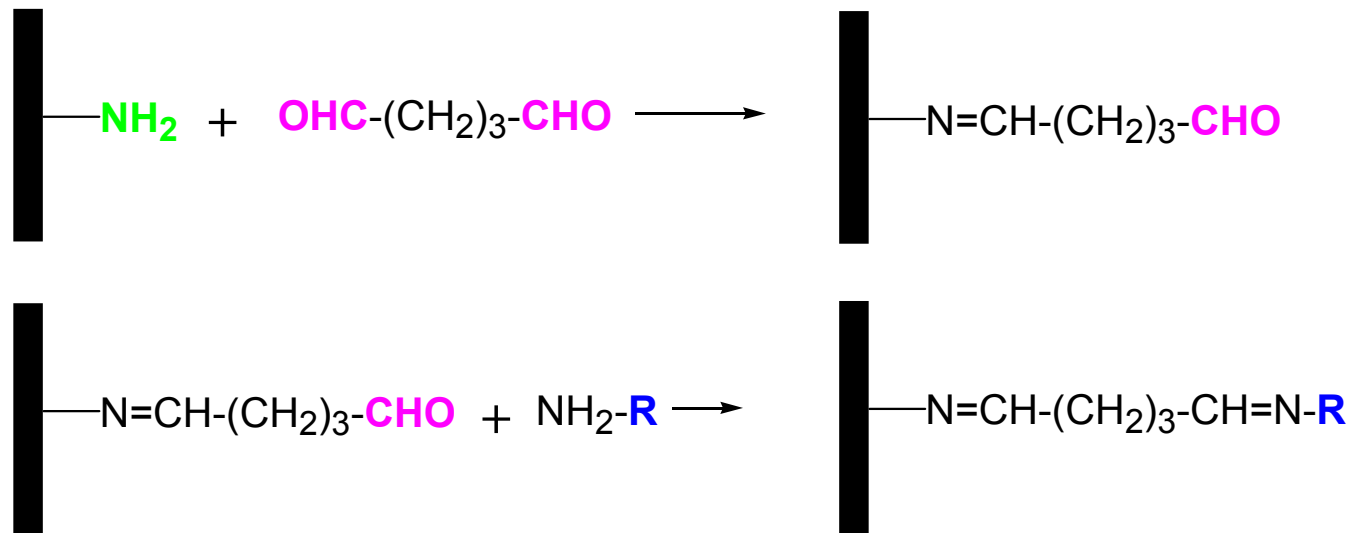


Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

II. spezifische (selektive) Plasmafunktionalisierung

Spacereinführung

Reaktionsmechanismus



R=

aminoethanol ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)

12-aminolauric acid ($\text{NH}_2\text{-[CH}_2\text{]}_{11}\text{-COOH}$)

6-aminocaproic acid ($\text{NH}_2\text{-[CH}_2\text{]}_5\text{-COOH}$)

aminophenol ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$)

4-amino-methoxy-benzene ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$)

4-amino-thiophenol ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$)

alcoholic-OH

carboxylic

carboxylic

phenolic (acidic)-OH

methoxy

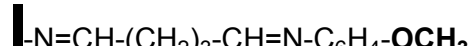
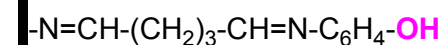
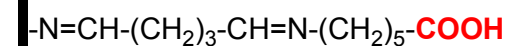
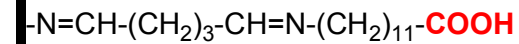
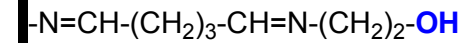
acidic-SH

Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

II. spezifische (selektive) Plasmafunktionalisierung

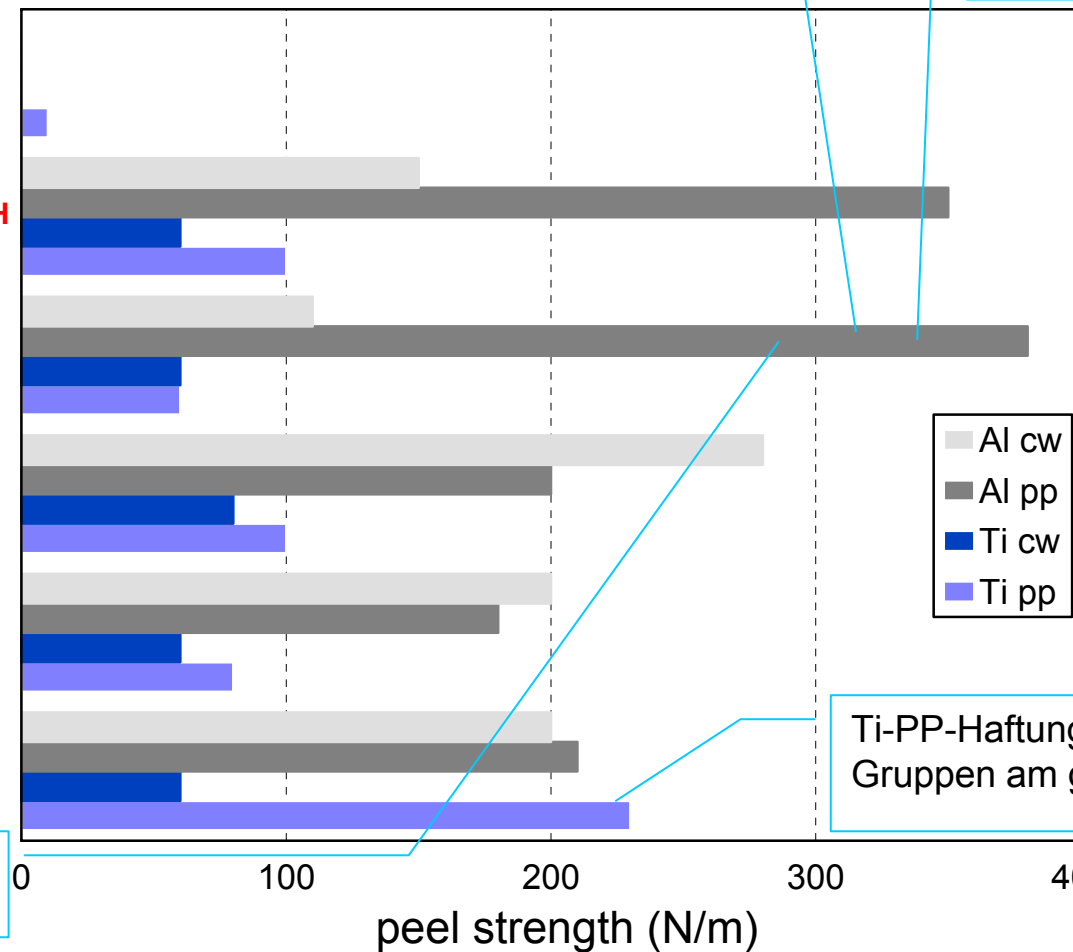
Spacereinführung

Reaktionsmechanismus



Al-PP-Haftung mit COOH am größten

Flexible Spacer führen zu höchster Haftung



COOH-Gruppen überleben im Puls(pp)-Plasma besser

Ti-PP-Haftung mit SH-Gruppen am größten

Zusammenfassung

3 unterschiedliche Verfahren zur Monofunktionalisierung von Polymeroberflächen wurden getestet:

- O₂-Plasma + chemische Reduktion**
- Bromierung**
- Abscheidung funktionalgruppentragender Plasmapolymerschichten**

Zur Variation der Dichte funktioneller Gruppen wurde die sogen. plasma-initiierte chemische Copolymerisation eingesetzt

Die zur weiteren chemischen Verarbeitung notwendige Lösungsmittelresistenz wird durch chemische (und nicht durch plasmchemische) Vernetzung mittels bi- oder trifunktionller Vernetzer-Comonomere erreicht

Die chemischen Reaktionen werden an Br-, NH₂- und OH-Gruppen vorwiegend als naßchemische Pfropfsynthesen durchgeführt

Lange und flexible Spacermoleküle mit reaktiven Endgruppen, die mit dem Metall kovalente Bindungen bilden können, erhöhten tatsächlich deutlich die Schälfestigkeit der Metall-Polymerverbunde