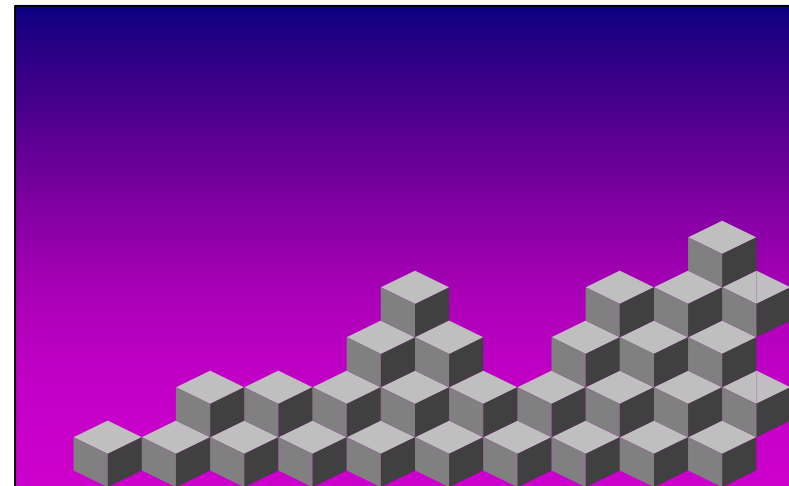


Neue Plasmaverfahren zur Polymeroberflächenfunktionalisierung: Unterwasser-, Druckpuls und Elektrosprayplasma

J. Friedrich

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung,
Fachgruppe VI.5:
„Polymeroberflächen“



Mitwirkende am Projekt

Jörg Florian Friedrich (Fachgruppenleiter)

1948 in Erkner bei Berlin geboren
1967-1972 Chemiestudium HU-Berlin
1975 Dr. rer. nat., AdW, Berlin
1982 Dr. sc. nat., AdW, Berlin,
1991 Dr. rer. nat. habil., TH Merseburg
1995 BAM, Fachgruppenleiter
1996 Direktor und Professor

Arbeitsgebiete:
Polymeranalytik
Plasmatechnik
Polymerverbundmaterialien
Adhäsion
Polymeralterung
Polymeroberflächenanalytik

Koordination



Rolf-Dieter Schulze

1950 in Treuenbrietzen geboren
1968-1974 Physikstudium, Lomonossov Univ., Moskau
1984 Dr.rer.nat., AdW, Berlin
1992 BAM
2006 AG-Leiter, Oberregierungsrat

Arbeitsgebiete:
Polymeroberflächenanalytik
Adhäsion
Plasmatechnik

**ESI, Unterwasserplasmen
Cotec**



Asmus Meyer-Plath

1968 in Berlin geboren
1989-1993 Elektrotechnikstudium, TU Berlin
1993-1997 Physikstudium, TU Berlin
2002 Dr. rer. nat., EMA-Univ. Greifswald
2002 BAM

Arbeitsgebiete:
Polymeroberflächenanalytik
Adhäsion
Plasmatechnik

Druckpulsplasmen, PolyAn



Mitwirkende am Projekt

Ranjit Joshi

1974 geb. in Nanded, Indien
1996 BSc (Dr. Babasaheb Ambedkar Marathwada
University, Aurangabad) Chemistry
2006 BAM

projektfinanziert:

Arbeitsgebiete:
Polymersynthese
Unterwasserplasmen

Unterwasserplasmen



Gundula Hidde

1963 geb. in Annaberg-Buchholz
1982 MTA, Berlin
2004 BAM

projektfinanziert:

Arbeitsgebiete:
XPS
Polymeranalytik
Experimentelle Arbeiten

Experimente, XPS



Renate Mix

1949 in Weferlingen geboren
1968-1973 Chemiestudium, TH Magdeburg
1979 Dr. rer. nat., AdW, Berlin
1997/98 und ab 2001 BAM

projektfinanziert:

Arbeitsgebiete:
Plasmatechnik
Oberflächenchemie
Adhäsion
Polymerchemie
Synthesechemie
Polymeroberflächenanalytik

Synthesen, Ahlbrandt



Ziele

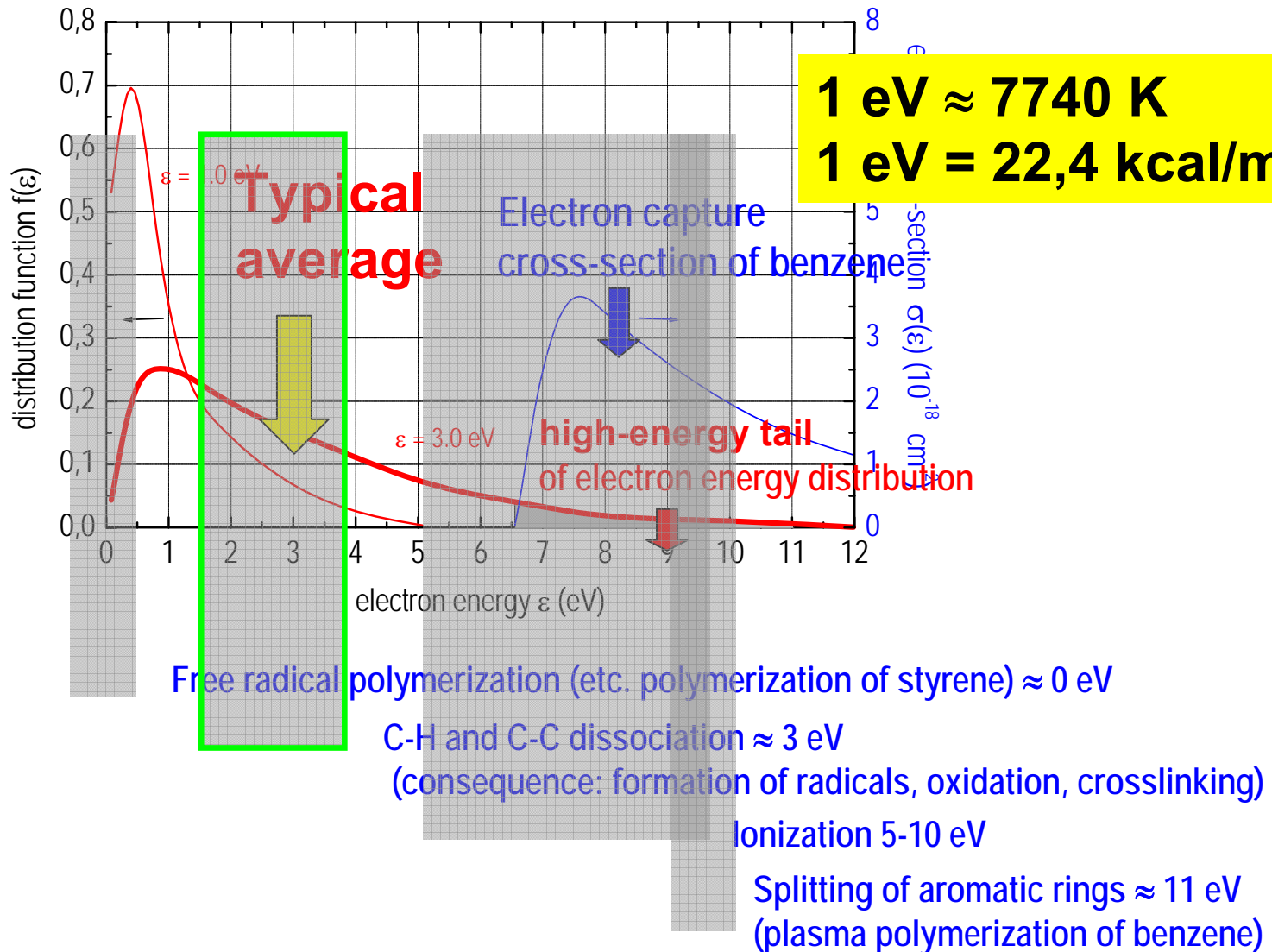
- **selektive Aktivierung** (Reaktivmachen) von Polymeroberflächen durch das Plasma, unter Vermeidung der (Zer-) Störung der Polymerstruktur
- Oberflächenfunktionalisierung und Polymerschichten sollen einheitlich sein und **klassisch-chemische Strukturen** besitzen
- **Radikale** in den Schichten sollen wegen der daraus resultierenden Alterungsneigung weitgehend ausgeschlossen werden

Lösung

- Aktivierung von chemischen Prozessen durch **minimierten Plasmaeinsatz**, um unerwünschte Neben- und Nachreaktionen zu vermeiden
- Oberflächenfunktionalisierung und Polymerschichtbildung sollen soweit als möglich durch **chemische Reaktionen** erfolgen
- Nutzung technologiefreundlicher **höherer Drücke**

Energetische Verhältnisse im Plasma

Elektronenenergieverteilung



Energetische Verhältnisse im Plasma

Elektronenenergieverteilung

Für den Ersatz eines H-Atomes an einer Polymerkette werden 3 eV Dissoziationsenergie benötigt: $\text{C-H} + 3 \text{ eV} \rightarrow \text{C}\cdot + \text{H}\cdot$

Für die Spaltung einer Polymerhauptkette werden ebenfalls ca. 3 eV Dissoziationsenergie benötigt: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2- + 3 \text{ eV} \rightarrow -\text{H}_2\text{C}\cdot + \cdot\text{CH}_2-$

Eine Funktionalisierung von PE im Plasma kann deshalb nicht selektiv ablaufen, da sie immer von Kettenbrüchen begleitet sein muß

Die chemische Wirkung einer Niederdruck-Glimmentladung wird durch den hochenergetischen Schwanz der Elektronen-Energieverteilung bestimmt. Dieser liegt im Energiebereich von einigen eV bis zu einigen 10 eV.

Der Energienachschub ist im Plasma praktisch unbegrenzt, da ständig elektrische Energie zugeführt wird.

Dadurch sind die auf das Polymer wirkenden Energiedosen extrem hoch

Das Plasma sendet energiereiche Vakuum-UV-Strahlung aus (2-200 nm). In Polymeren und in Plasmapolymerschichten ruft diese Strahlung Radikalbildung hervor.

Radikale reagieren über lange Zeiträume mit Luft-O₂ (Autoxidation).

Plasmachemische Lösungsvarianten

Realisierungsvarianten:

I. Kombinierte Verfahren

(plasmachemisch-chemisch)

Spezielles Ziel:

Chemisch definierte Produkte
kovalente Bindung Polymer-Schicht
Vermeidung von Plasmaschäden
Selektive Reaktionen

Produkte:

modifizierte Membranen
Biosensoroberflächen
Polymerbeschichtete Folien
Fluoreszenzsensoren

II. Selektive Plasmaverfahren

(Plasmabromierung)

monosortige Oberflächenfunktionalisierung
Ankerpunkt für Pfropfsynthesen

Biosensoroberflächen
Spacer in Metall-Polymer-
Verbundmaterialien

III. Trennung von Plasma- u. Beschichtungsraum

Schichten mit definierter Struktur
Direktauftrag von Polymerschichten
(Aerosole, Lösungen, Dispersionen)

Polymerbeschichtete Folien

IV. Elektrospray-Ionisation

Elektrospray-Schichtauftrag

Beschichtung

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Unterwasser-Plasmaoberflächenmodif.
Flüss.-Gasphasen-Plasmapolymeris.

Schädigungsfreie Modifiz.
Modifizierte Membranen

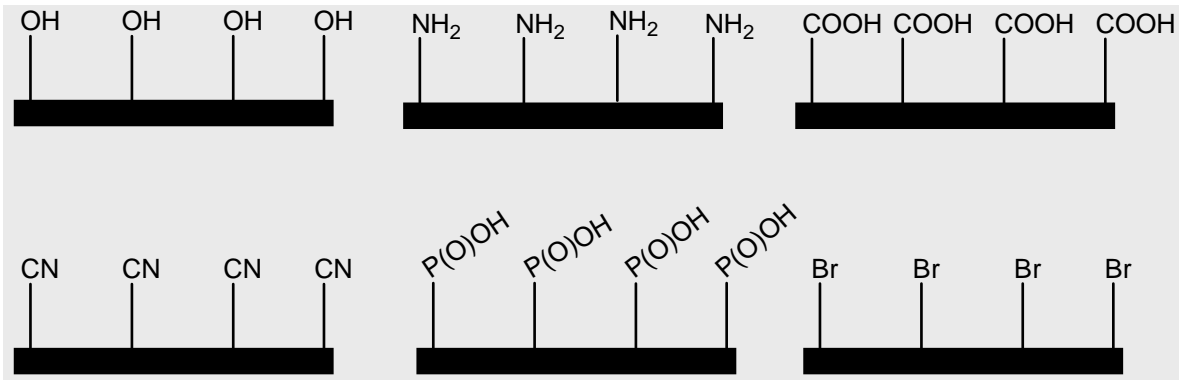
VI. Druckpulsplasmen

Teilchendichteerhöhung bei Puls-
plasmapolymerisation
Poreninnenbeschichtung

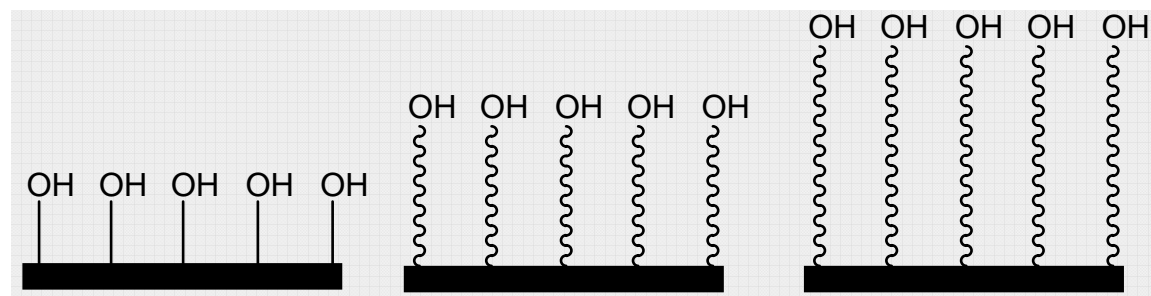
Modifizierte Membranen

Definierte Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

Aufbringen unterschiedlicher monofunktioneller Gruppen



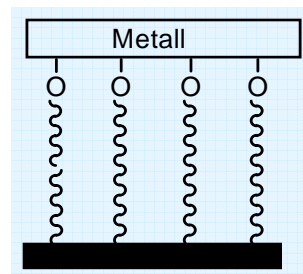
Plasmaoberflächenfunktionalisierung - chemische Spaceranknüpfung



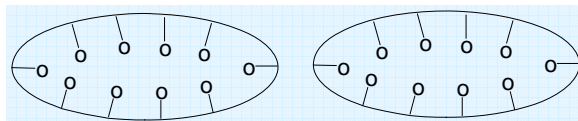
Anwendungen

Voraussetzung: definierte Mono-Funktionalisierung von Polymeroberflächen

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



Poreninnenwand-Beschichtung von Membranmaterialien
Meerwasserentsalzung, Blutwäsche etc.

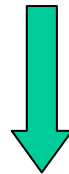


I. Kombinierte Verfahren

Plasmachemische Aktivierung

kombiniert mit

chemische Umsetzungen



Ziel:

**Chemisch besser definierte
Oberflächenfunktionalisierungen
und Beschichtung**

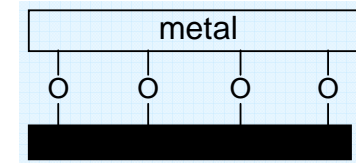
I. Kombinierte Verfahren: Einführung kovalenter Bindungen

Applikationsziel 1: Hochhaftfeste und feuchtebeständige Metall-Polymer-Grenzflächengestaltung

Weg 1

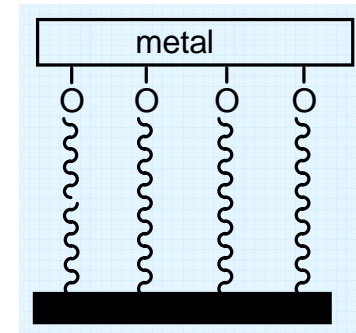
Einführung von **kovalenten Bindungen**

(*a priori* stärker und beständiger) an der Grenzfläche von Polymer und Metall oder anorganischem Material



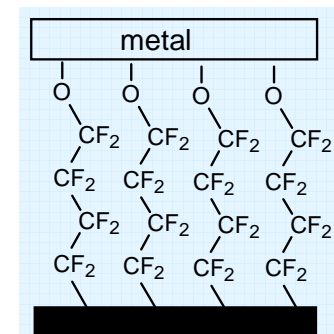
Weg 2

Flexible Bindungen durch **langkettige** Spacermoleküle an der Grenzfläche Metall zu Polymer zur besseren Kompensation von mechanischen Spannungen (Abbau lokaler Spannungserhöhungen), z.B. hervorgerufen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten



Weg 3

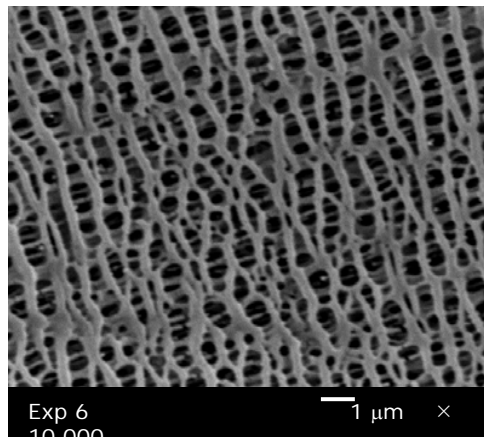
Wasserabweisende Spacermoleküle an der Grenzfläche (CF_2 -, Si-O-Si- oder CH_2 -Gruppen) sollen die Feuchtigkeitsbeständigkeit des Metall-Polymerverbundes grundsätzlich verbessern



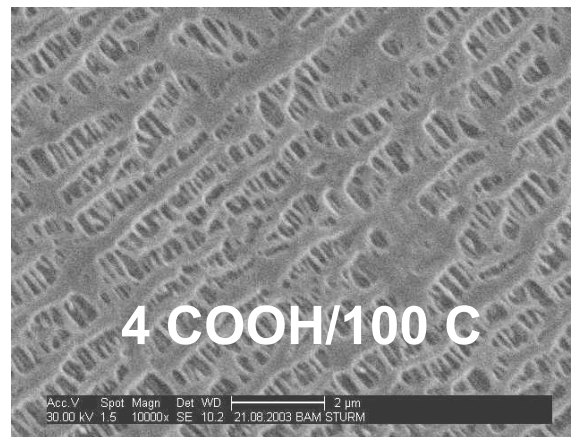
I. Kombinierte Verfahren: Einführung kovalenter Bindungen

Applikationsziel 2: Modifizierung von Membranmaterialien

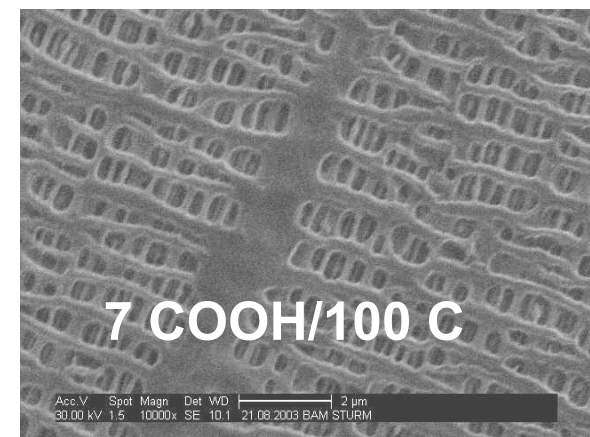
Porennenbeschichtung von Membranen mit hydrophilen Gruppen



unbehandelt
Polypropylen
(Celgard 2500)



plasmachemisch, 50 W
10 nm Schichtdicke



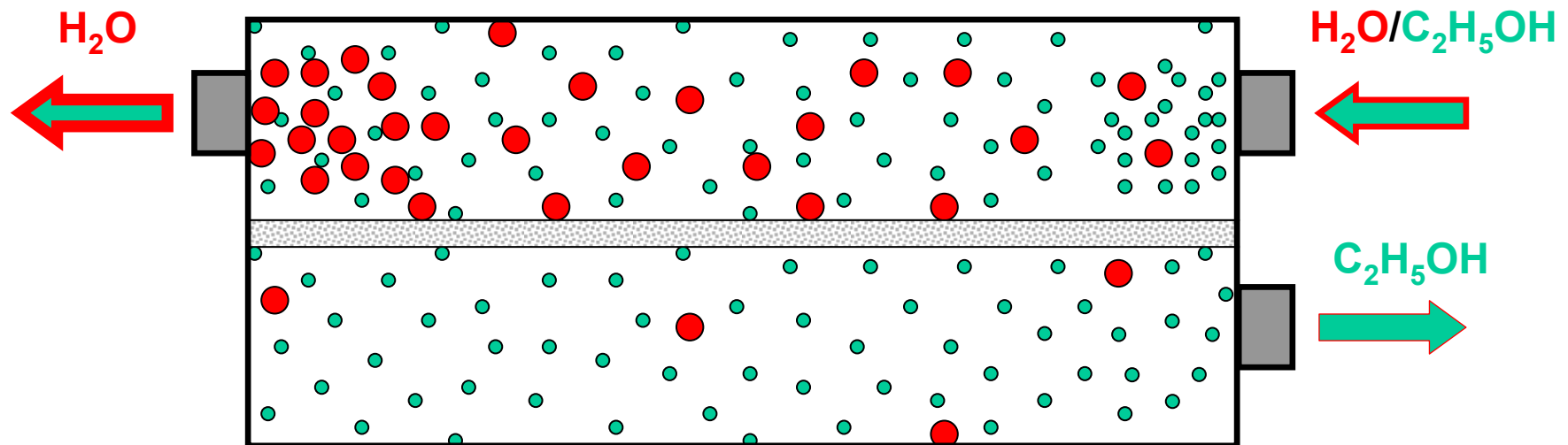
plasmachemisch, 50 W
50 nm Schichtdicke

Polyacrylsäure konnte auf den inneren Membranoberflächen einer PP-Membran abgeschieden werden. Es konnten COOH-Funktionalisierungsdichten je nach Versuchsbedingungen zwischen 0-10 COOH-Gruppen je 100 C-Atome eingestellt werden. Es war auch möglich, die Poren komplett mit Polyacrylsäure zu verschließen.

I. Kombinierte Verfahren: Einführung kovalenter Bindungen

Applikationsziel 2: Modifizierung von Membranmaterialien

Porenfüllung von Membranmaterial mit hydrophoben Gruppen

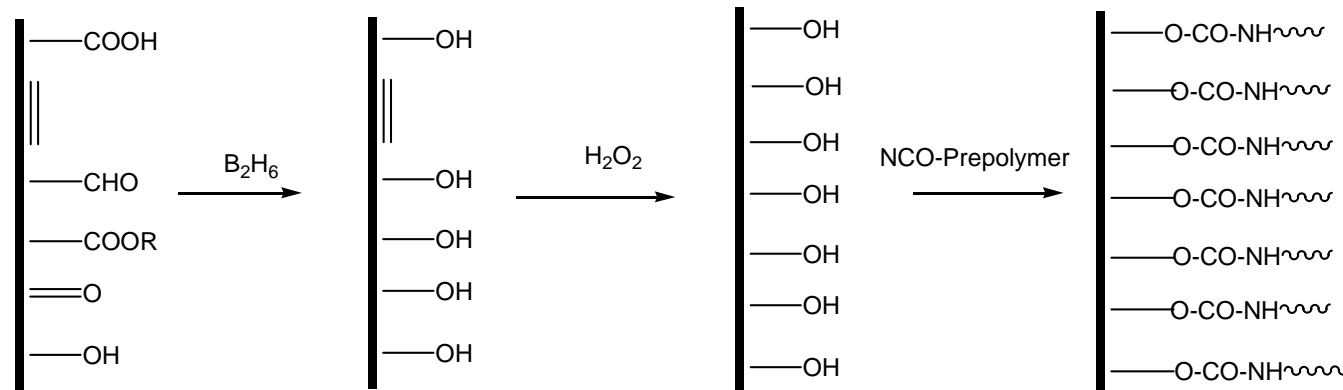
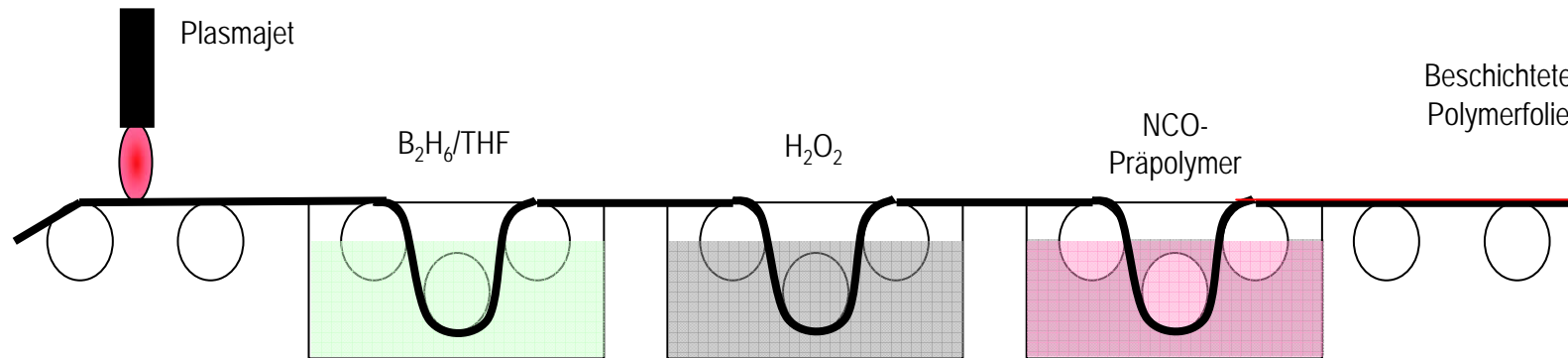


Trennung von Alkohol-Wasser-Gemischen durch Pervaporationsmembranen

I. Kombinierte Verfahren: Ablaufschema 1

plasmachemische Aktivierung + chemischer Vereinheitlichung der Funktionalisierung + naßchemischer Polymerbeschichtung

Normaldruckplasma



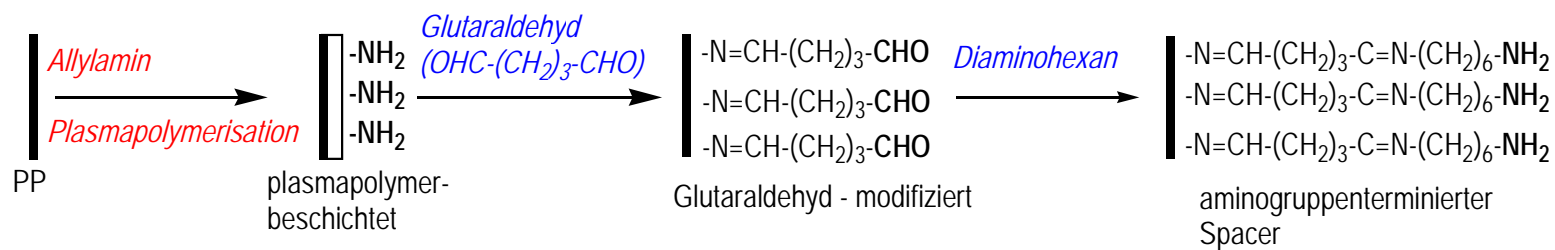
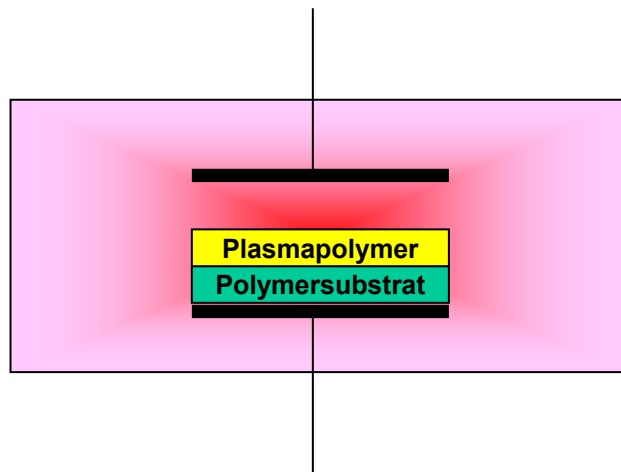
Bandbehandlungsanlage mit Plasmajet-, APGD- oder Corona-Behandlungsstation in Kombination mit chemischen Nachbehandlungen in Bädern

I. Kombinierte Verfahren: Ablaufschema 2

plasmachemische Funktionalgruppen-Schichtabscheidung + chemische Pfropfung von Spacermolekülen mit NH₂-Endgruppen

Niederdruckplasma

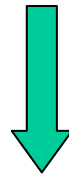
Naßchemie



6 aminogroup-terminated spacers per 100 C

II. Selektive Plasmaverfahren

Plasmabromierung
mit einem
Bromoform-Plasma

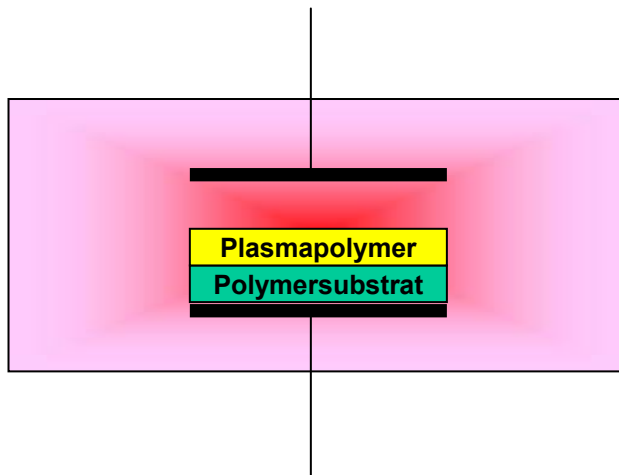


Ziele:

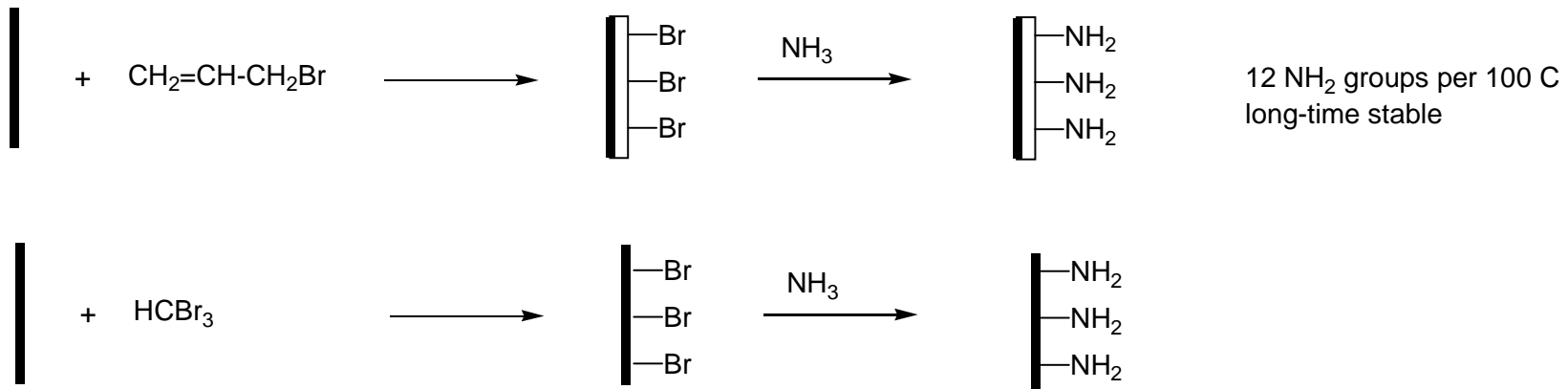
- **Monosortige Oberflächenfunktionalisierung**
- **Chemisch leicht umzusetzende funktionelle Gruppe**

II. Selektive Plasmaverfahren: Bromierung plasmachemische Funktionalgruppen-Schichtabscheidung + chemische Funktionalisierung mit NH₂-Gruppen

Niederdruckplasma



Naßchemie

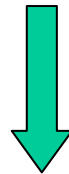


III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

Plasmaaktivierung eines Polymers

und

**chemische Umsetzung der aktiven Zentren
in einem separaten Modifizierungs- oder Beschichtungsraum**

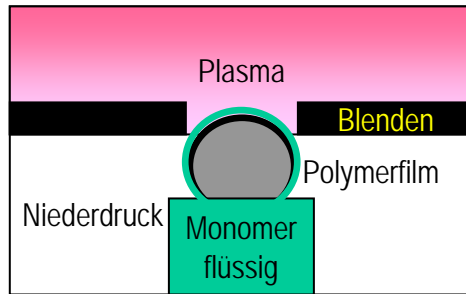


Ziele:

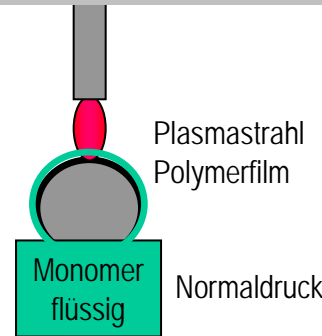
- **Monosortige Oberflächenfunktionalisierung**
- **Chemisch definierte Schichten, die ohne Kontakt zum Plasma gebildet werden**

III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum (Aerosolbeschichtung)

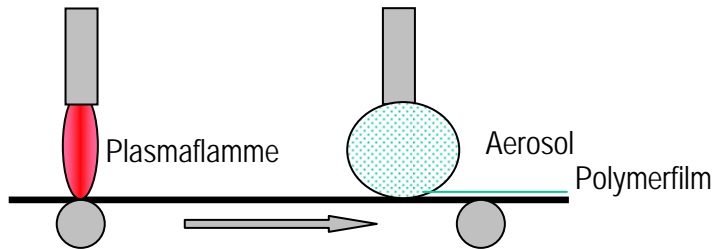
Niederdruckplasma



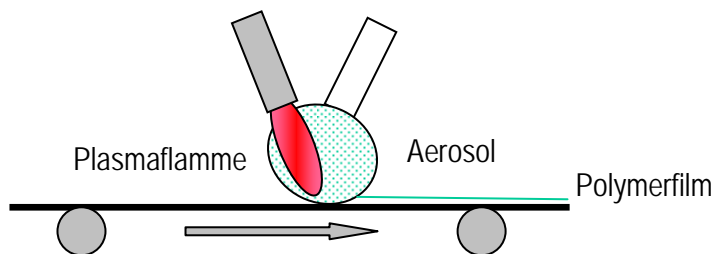
Normaldruckplasma



*Trommelverfahren (oben)
(Niederdruck und
Normaldruck)*



*Nacheinandergeschaltete
Behandlungsstationen
(Normaldruck)*



*Plasma und Aerosol
gemeinsam (all in one)*

III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum (Aerosolbeschichtung)

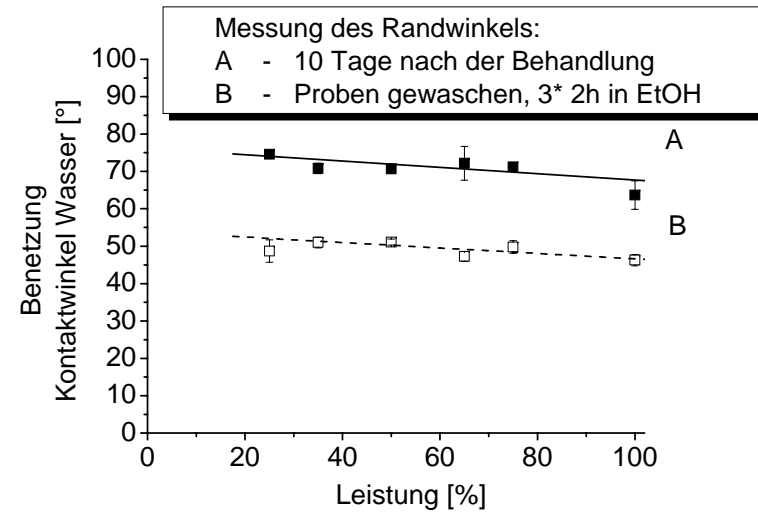
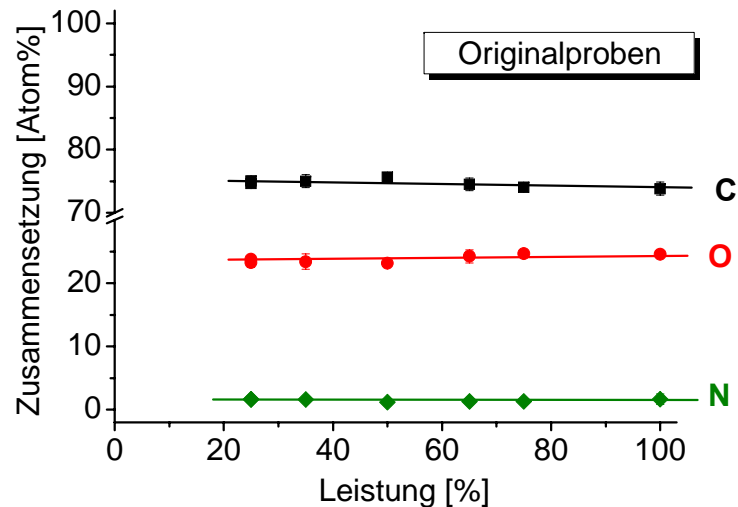
Coronabehandlung in Ggw. von Flüssigkeiten

Apparatur: ASOH 11V-160E (Fa. Ahlbrandt)

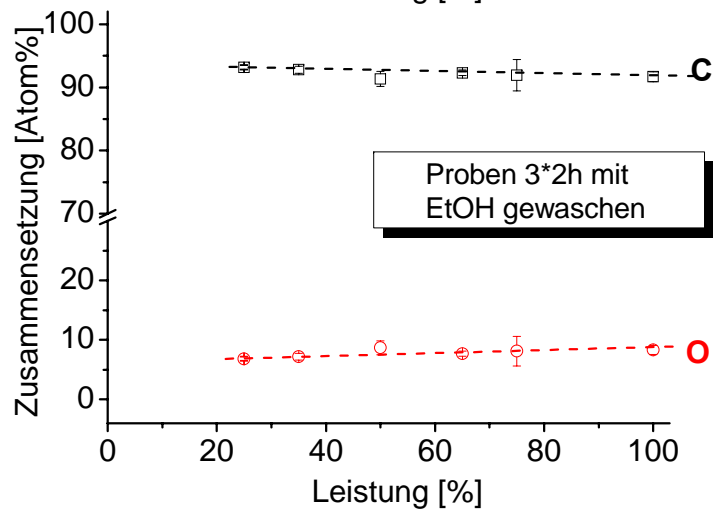


III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

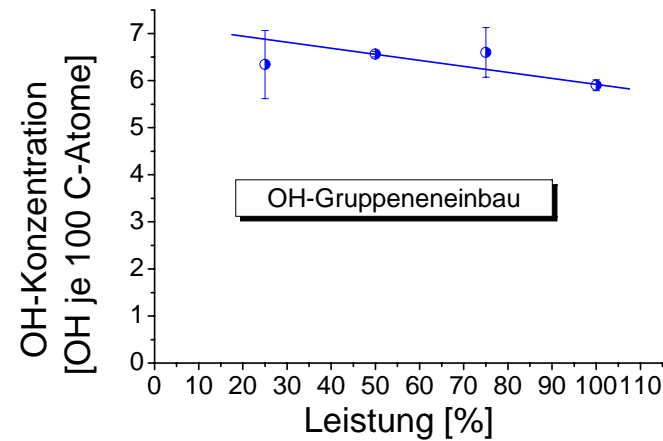
Luftplasma



Corona-Behandlung von PE (Luft) $\tau = f(N)$



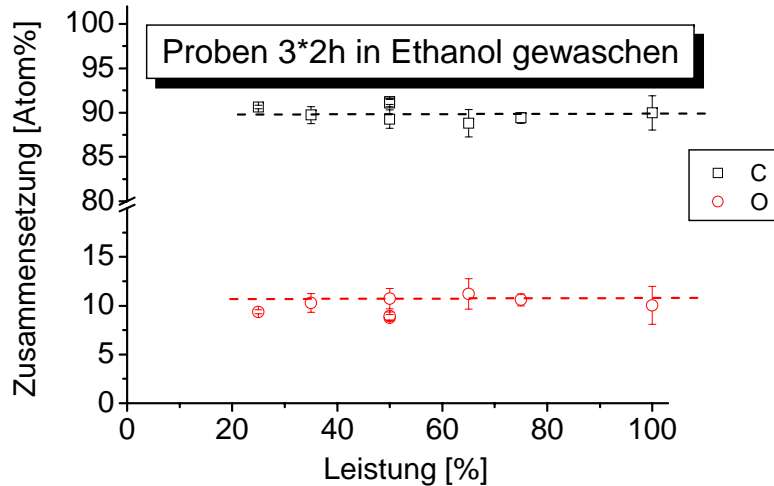
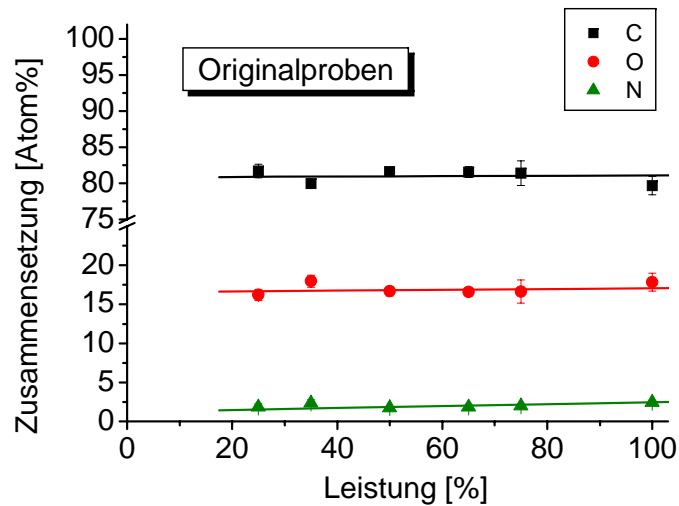
Corona-Behandlung von PE (Luft) in Abhängigkeit von der Leistung



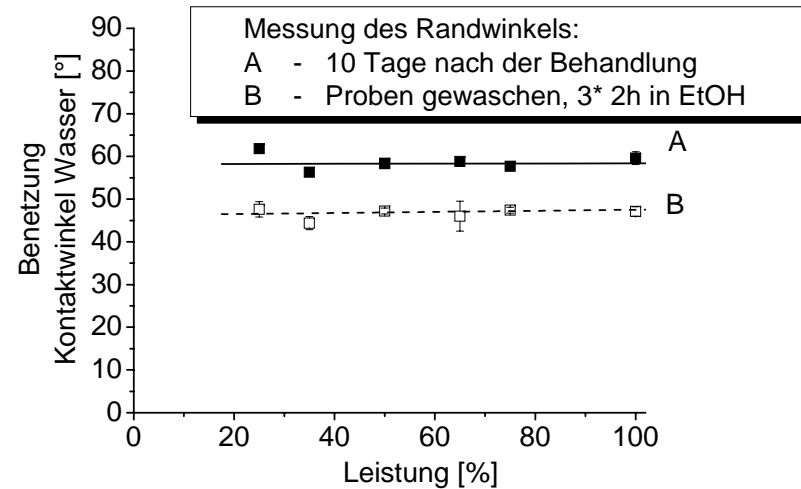
Corona-Behandlung von PE in Ggw. von Luft in Abh. von der Leistung, 2h THF gew., Derivatisierung mit TFAA

III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

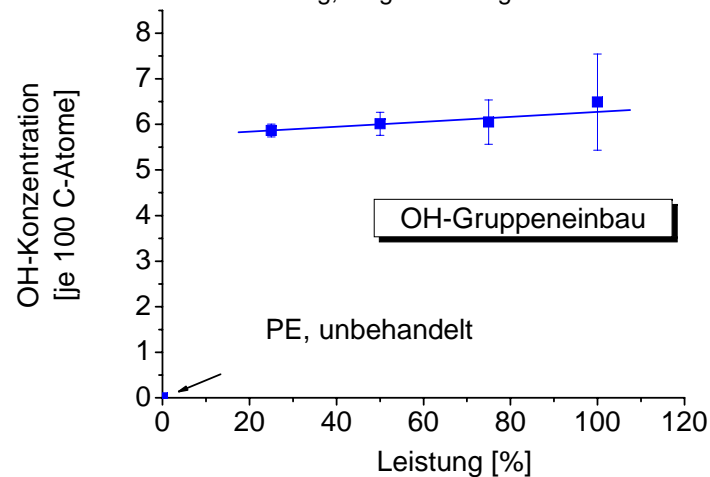
Wasserplasma



Corona-Behandlung von PE in Ggw. von Wasser (vernebelt) in Abh. von der Leistung



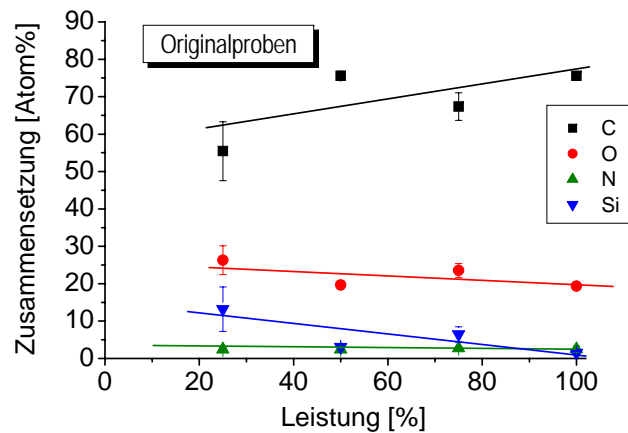
Corona-Behandlung von PE in Ggw. von Wasser (vernebelt) in Abh. von der Leistung, Original- und gewaschene Proben



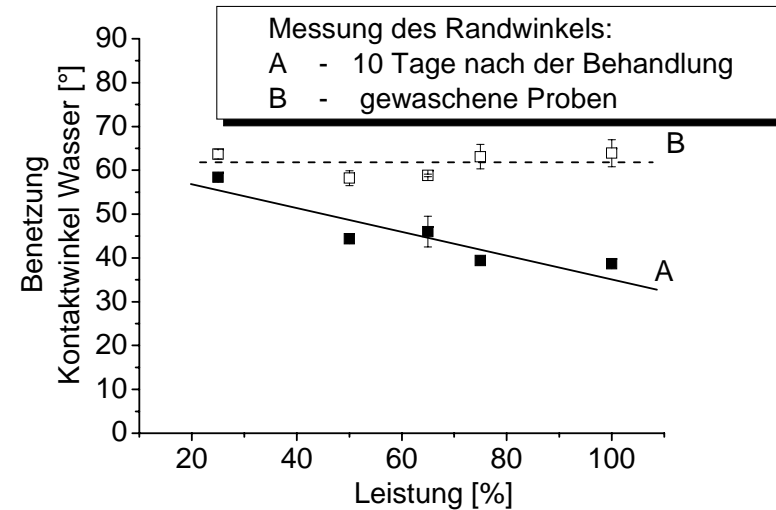
Corona-Behandlung von PE in Ggw. von Wasser (vernebelt) in Abh. von der Leistung, 2h THF gew., Derivatisierung mit TFAA

III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

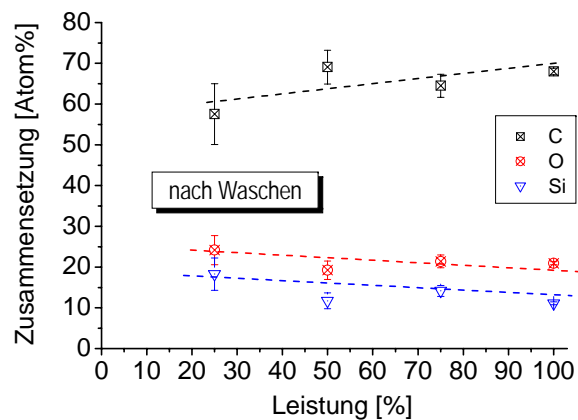
Isopropanol-Plasma



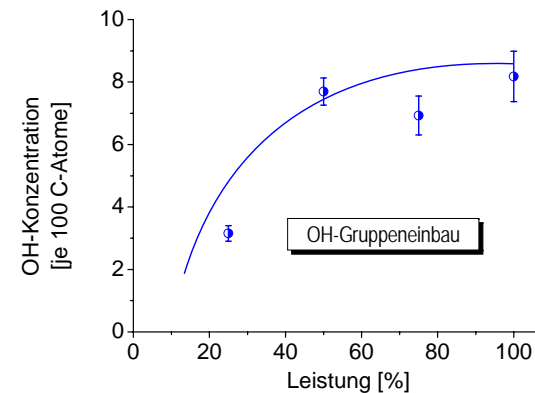
Corona-Behandlung von PE in Ggw. von i-Propanol (vernebelt) in Abh. von der Leistung



Corona-Behandlung von PE in Ggw. von i-Propanol (vernebelt) in Abh. von der Leistung, Originalproben und Proben, 3x2h EtOH gewaschen



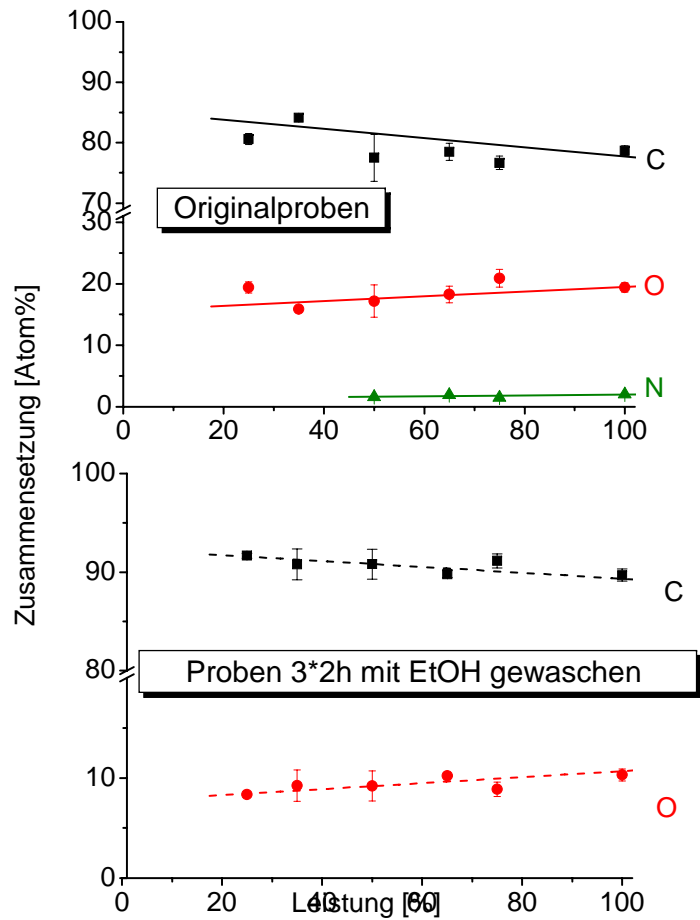
Corona-Behandlung von PE in Ggw. von i-Propanol (vernebelt) in Abh. von der Leistung, Proben 3 * 2 h Ethanol gewaschen



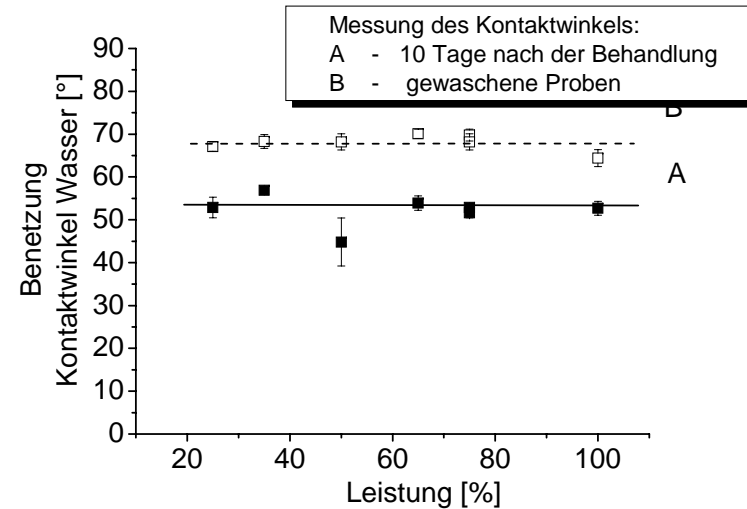
Corona-Behandlung von PE in Ggw. von i-Propanol (vernebelt) in Abh. von der Leistung, 2h THF gew., Derivatisierung mit TFAA

III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

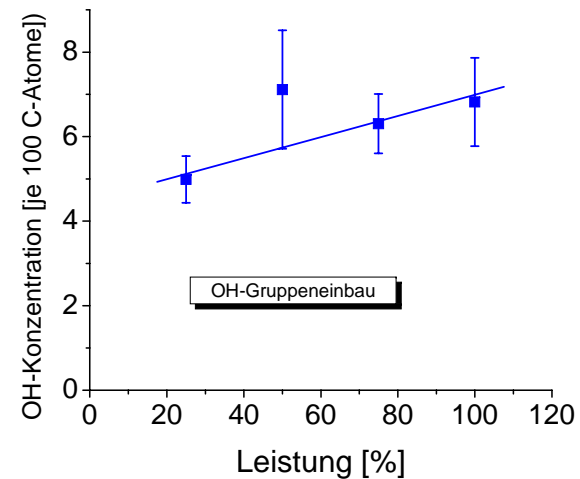
Ethanol-Plasma



Corona-Behandlung von PE in Ggw. von Ethanol in Abhängigkeit von der Leistung, chemische Zusammensetzung der Oberfläche



Corona-Behandlung von PE in Ggw. von Ethanol (vernebelt) in Abh. von der Leistung, Originalproben und Proben, 3x2h EtOH gewaschen



III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

Zusammenfassung der ersten Ergebnisse

- Durch Coronabehandlung werden **unterschiedliche O-Konzentrationen** in der Folienoberfläche erreicht: Luft: ca. 25%, Wasser: ca. 17%, Ethanol: 15-20%, Isopropanol: 20%.
- Nach dem Waschen der Folien (3 x 2 h Ethanol) sind noch **6-10% OH-Gruppen pro 100 C-Atome** nachweisbar.
- Während an Ethanol und *i*-Propanol behandelten Folien nach dem Waschen (2 h THF) um ca. 5-20° **höhere** Randwinkel gemessen wurden, wurde der Randwinkel von Luft und Wasser behandelten Folien 10-15° **niedriger** gefunden.

III. Trennung von Plasma- und Beschichtungsraum

Zusammenfassung der ersten Ergebnisse

Vorversuche

Verfahren zur Modifizierung von PE-Folien	Alle O-funktionellen Gruppen (O pro 100 C-Atome)	Gesuchte OH-Funktionalität (OH pro 100 C-Atome)	Selektivität(%)
Corona an Luft	30	1	3
Corona/24 h THF-Extraktion	3	2	6
Corona/Diboranreduktion	30	3	10
Unterwasserplasma	5	3	60
O ₂ -Niederdruckplasma	28	3	4
O ₂ -Plasma/Diboranreduktion	20	12	60
O ₂ -Plasma/Diboran/THF-Ex.	18	12	65
Allylalkoholpolymerisation	33	31	95

Erste Ergebnisse

Verfahren zur Modifizierung von PE-Folien	Alle O-funktionellen Gruppen (O pro 100 C-Atome)	Gesuchte OH-Funktionalität (OH pro 100 C-Atome)	Selektivität(%)
Corona an Luft	25	6-7	26
Corona mit Wasser	17	6-7	40
Corona mit i-Propanol	20-25	8-9	40
Corona mit Ethanol	17-20	5-7	32

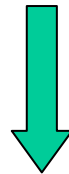
IV. Elektrosprayionisationsbeschichtung

Makromolekülplasmen / Makromolekülaufladung

Plasma- und Feldaktivierung von Makromolekülen in der Gasphase

ohne

Fragmentierung

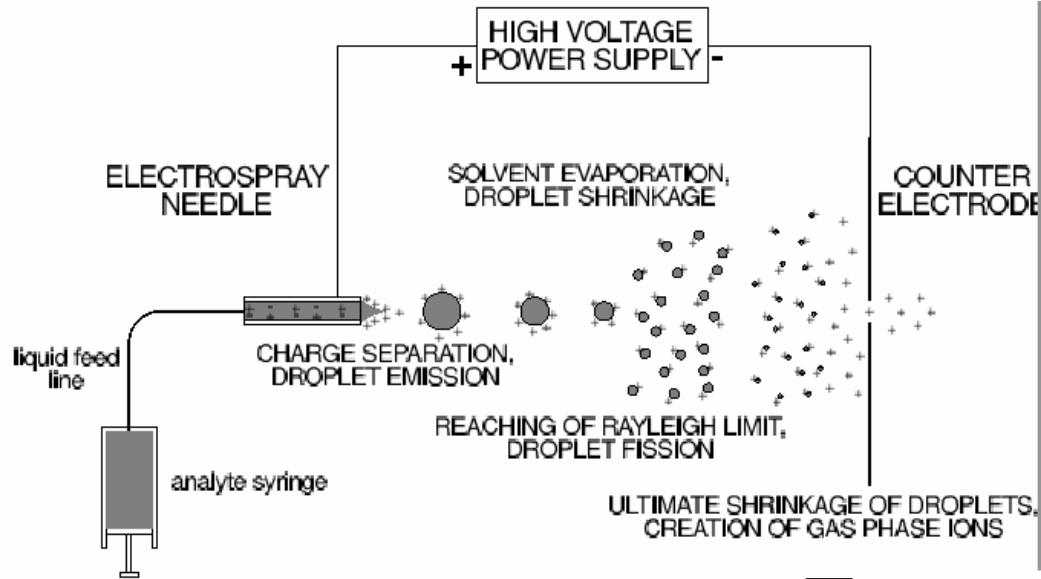


Ziel:

- **Abscheidung chemisch und strukturelle intakter Makromoleküle als ultradünne Schichten**

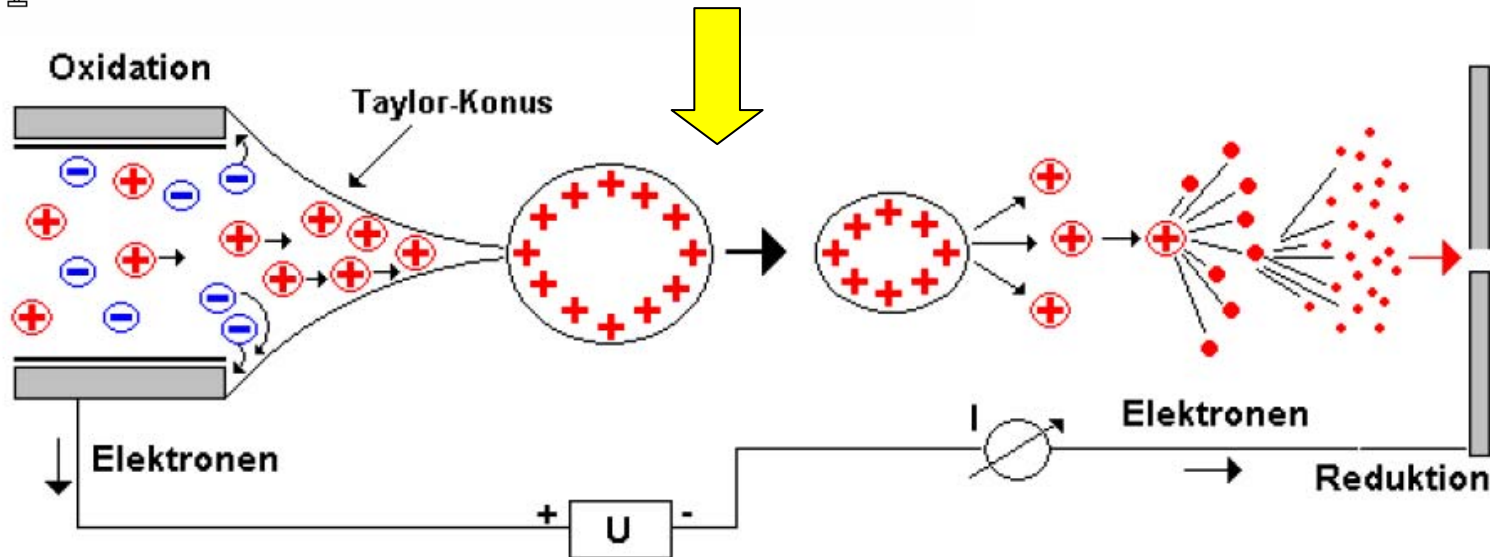
IV. Elektrosprayionisationsbeschichtung

ESI-Prinzip



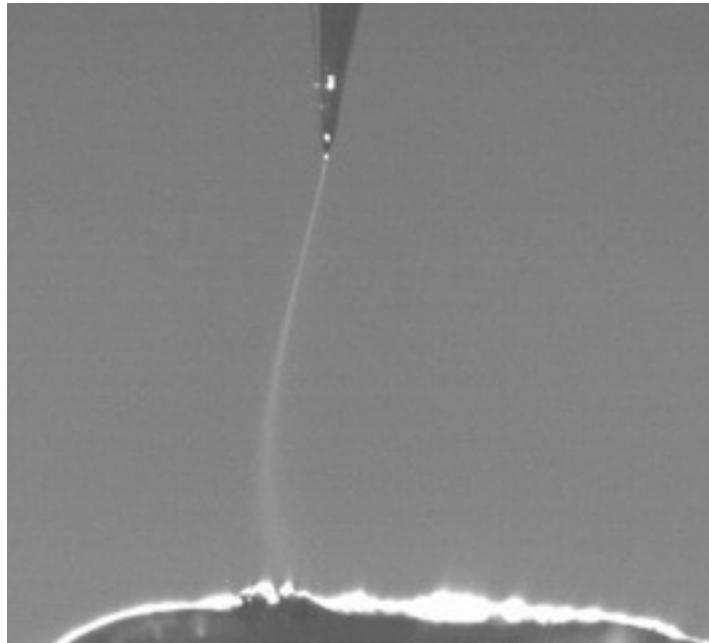
Verdampfen des LM reduziert den Tropfendurchmesser, wenn Limit (Rayleigh-Limit) unterschritten wird, dominiert Abstoßung der gleichgerichteten Ladungen und großer Tropfen zerfällt explosionsartig in kleinere Serie aufeinanderfolgender **Coulomb-Explosionen** erzeugt ca. 1 nm große Tröpfchen, die nur noch ein Analytmolekül enthalten. Diese Methode ist besonders für polare, in Wasser, Alkoholen oder Acetonitril lösliche Verbindungen geeignet. Ungeladene Probensubstanzen werden von diesen Lösungsmitteln entweder protoniert oder sie bilden mit Natrium-, Kalium- oder Lithium-Ionen kationische Addukte.

typischerweise 1 Ladung/1000 Da



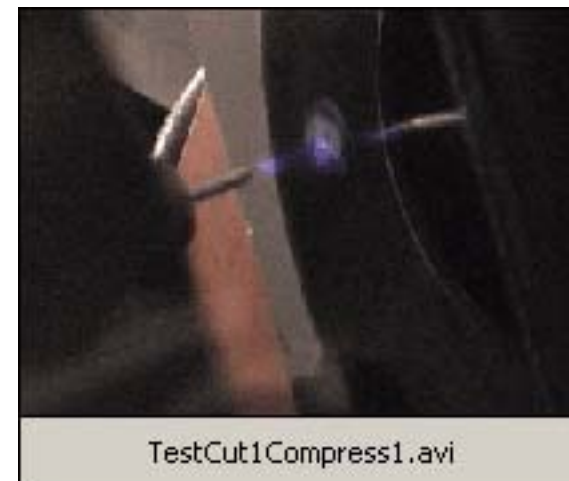
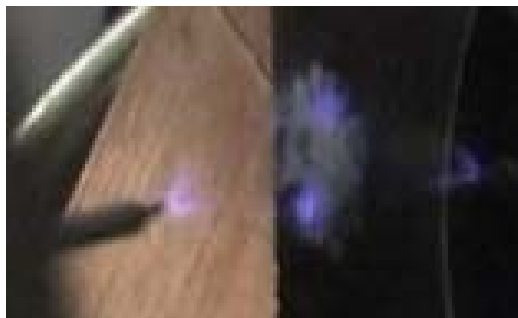
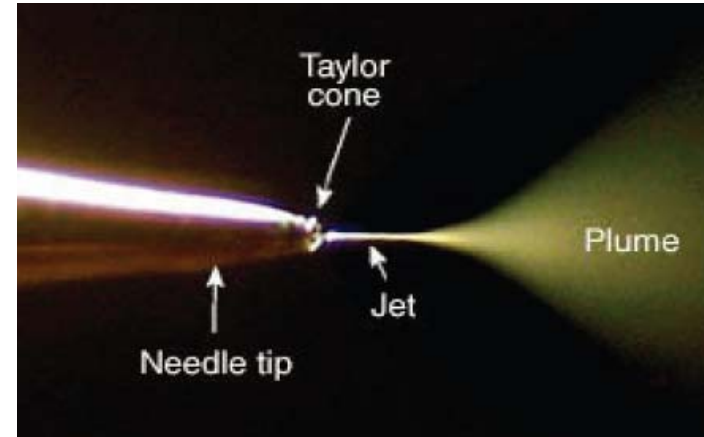
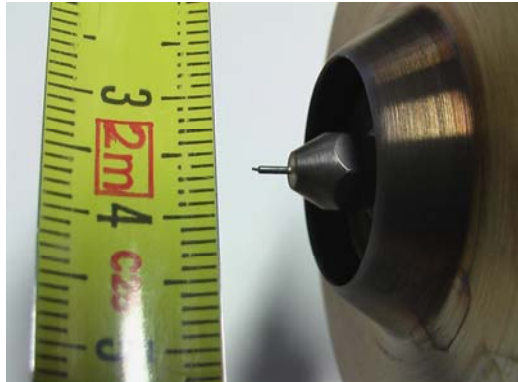
IV. Elektrosprayionisationsbeschichtung

ESI-Prinzip



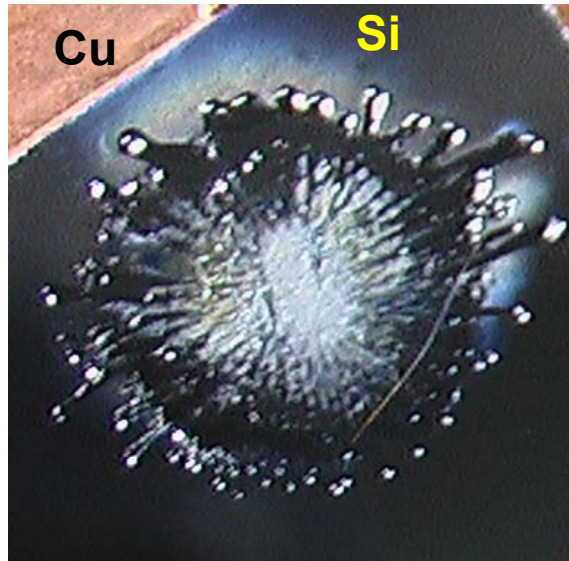
IV. Trennung von Plasma- und Beschichtungsort

hier: Elektrosprayionisationsbeschichtung; **Aufbau und Beschichtung**

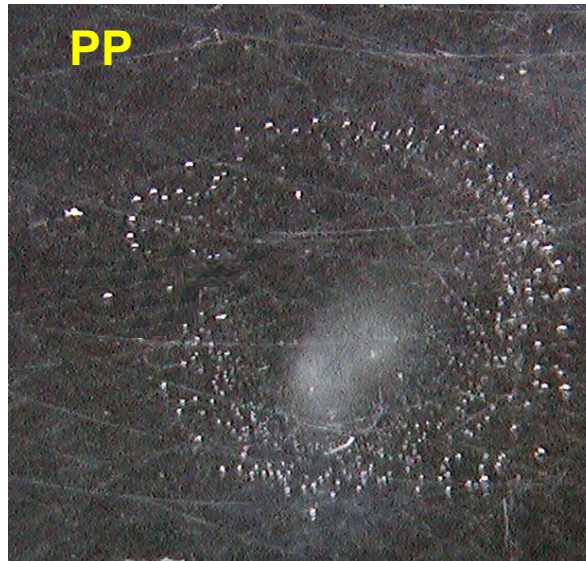


IV. Trennung von Plasma- und Beschichtungsort

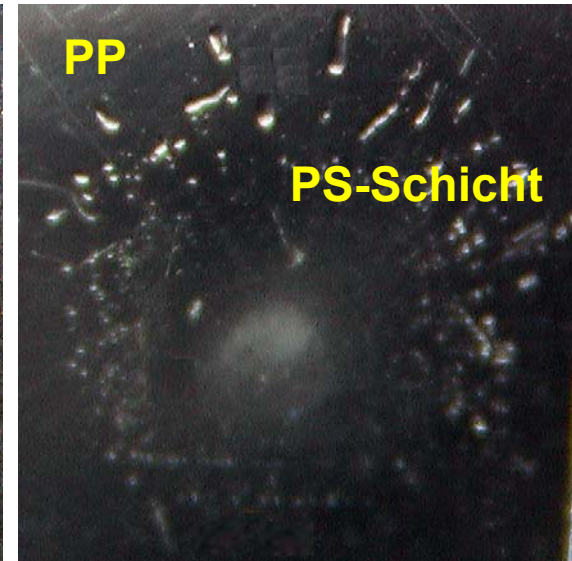
hier: Elektrosprayionisationsbeschichtung; **Beschichtung div. Substrate**



**PMMA auf Si,
(5 μ l/min; 5 min)**



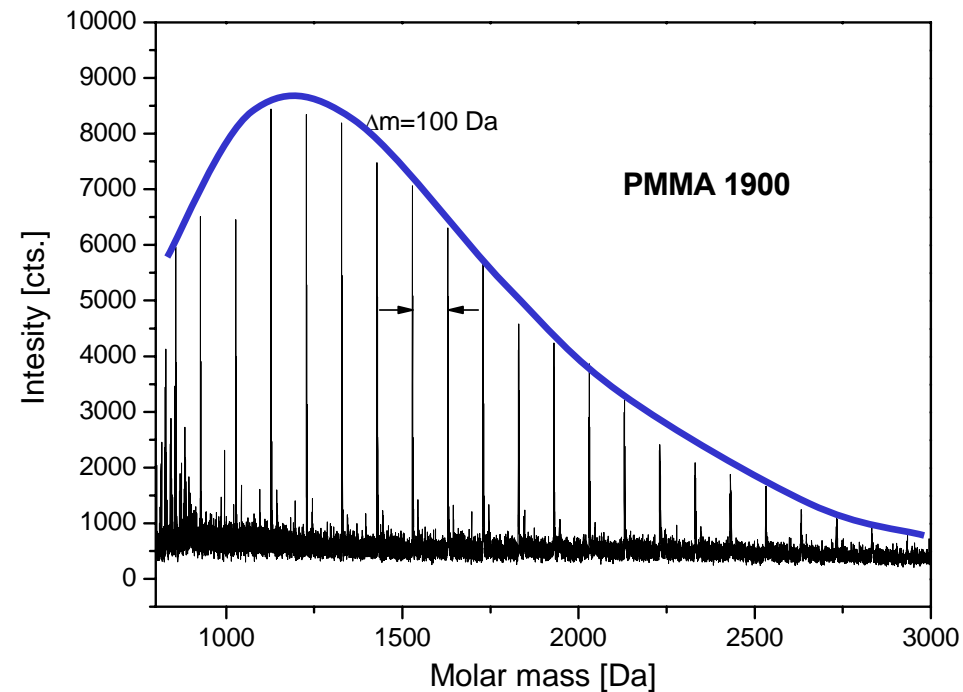
Polystyrol af PP (10 μ l/min; 6 min)



IV. Trennung von Plasma- und Beschichtungsort

hier: Elektrosprayionisationsbeschichtung; MALDI-ToF-MS

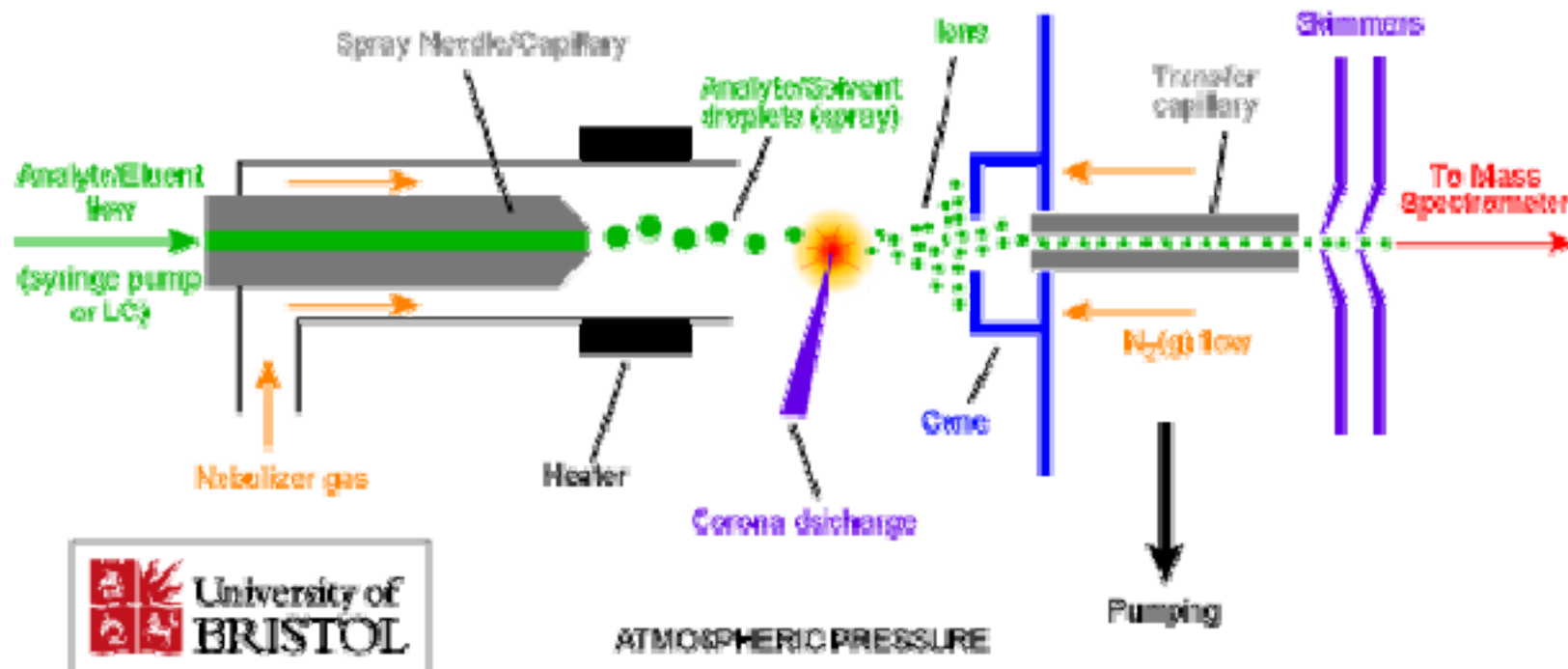
Nachweis der regulären Struktur der ESI-abgeschiedenen Schicht



Ergebnis: Abstand der Peaks = 100 Da, entspricht PMMA

IV. Elektrosprayionisationsbeschichtung

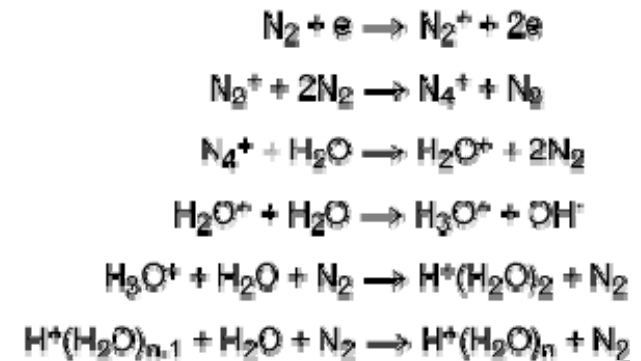
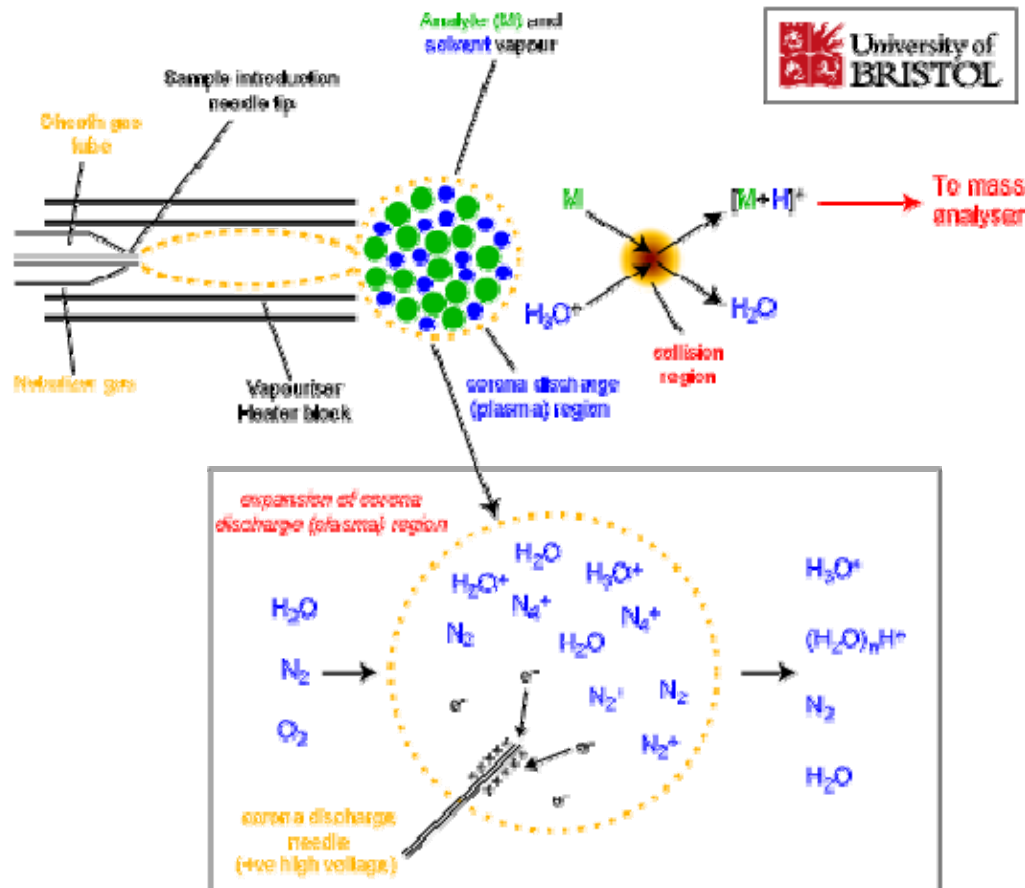
APCI-Prinzip



Die "Atmospheric Pressure Chemical Ionization" (APCI) ist der ESI-Technik sehr ähnlich. Die Ionisation erfolgt ebenfalls unter Atmosphärendruck. Die Ionisationsbedingungen sind jedoch härter als bei der ESI-Technik, so daß **auch die Ionisation weniger polarer Verbindungen** gelingt. Da bei der APCI in der Regel **keine mehrfach geladenen Ionen** entstehen, eignet sich diese Technik **nicht für die Messung von Substanzen mit hohem Molekulargewicht**. Der Unterschied zwischen den beiden Ionisationstechniken besteht darin, daß bei der APCI **keine Hochspannung an der Einlaßkapillare** anliegt, sondern daß das Eluat durch verschiedene Gasflüsse (Sheath- und Auxiliary- (Aux-) Gas) zerstäubt, fokussiert, ionisiert und anschließend mit einem Heizer (dem sogenannten Vaporizer) verdampft wird

IV. Elektrosprayionisationsbeschichtung

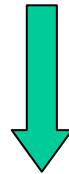
APCI-Prinzip



APCI unterscheidet sich von ESI im Ionisationsweg. Bei ESI wird die Ionisation im Hochspannungsfeld zwischen der metallisierten Injektionskanüle und der Gegenelektrode realisiert, einschl. der Desolvatisierung. Bei APCI wird die Analytlösung durch einen pneumatischen Zerstäuber eingebracht, zerstäubt und desolvatisiert in einer beheizbaren Quarzröhre bevor die Analytmoleküle mit der Coronaentladung kontaktieren.

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Plasmen in oder mit Kontakt zu Flüssigphasen

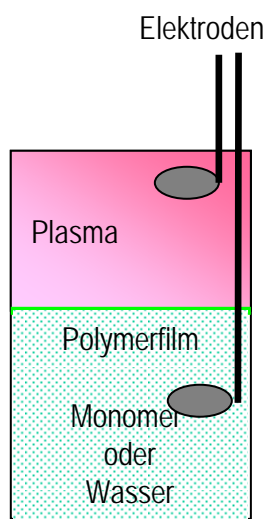


Ziele:

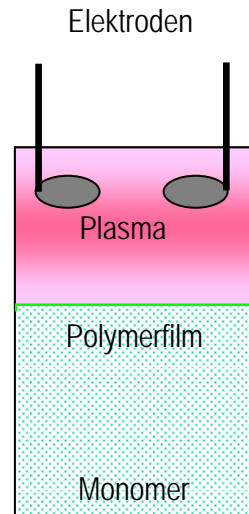
- Hohe Dichte an Reaktionsteilnehmern → hohe Reaktionsgeschwindigkeit
- Moderation (Abpufferung) der Spitzenenergien in Gasplasmen durch die Flüssigphase
- Dominieren eines Reaktionsproduktes (z.B. OH in Wasserplasmen)
- Unterstützung des Plasmaprozesses durch chemische Zusätze zur Flüssigphase

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

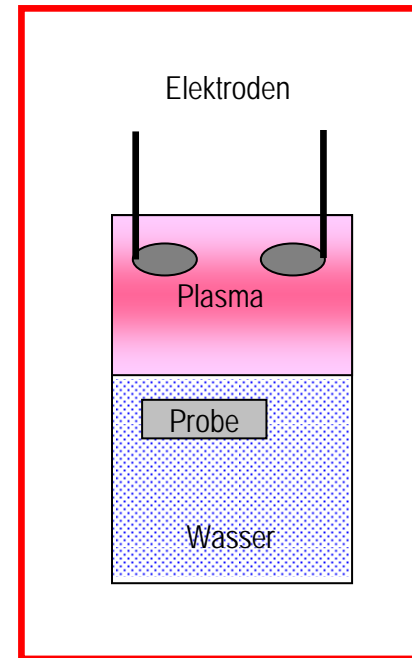
Prinzip



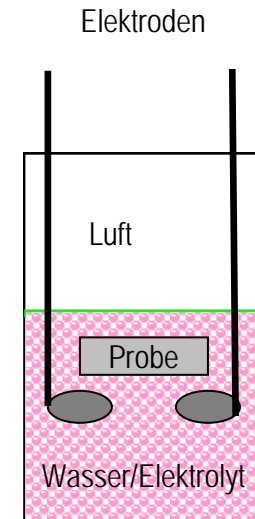
Schichtbildung / Polymerisation mit Flüssigphase



Einschleifendes Plasma



Polymeroberflächenmodifizierung mit Flüssigphase



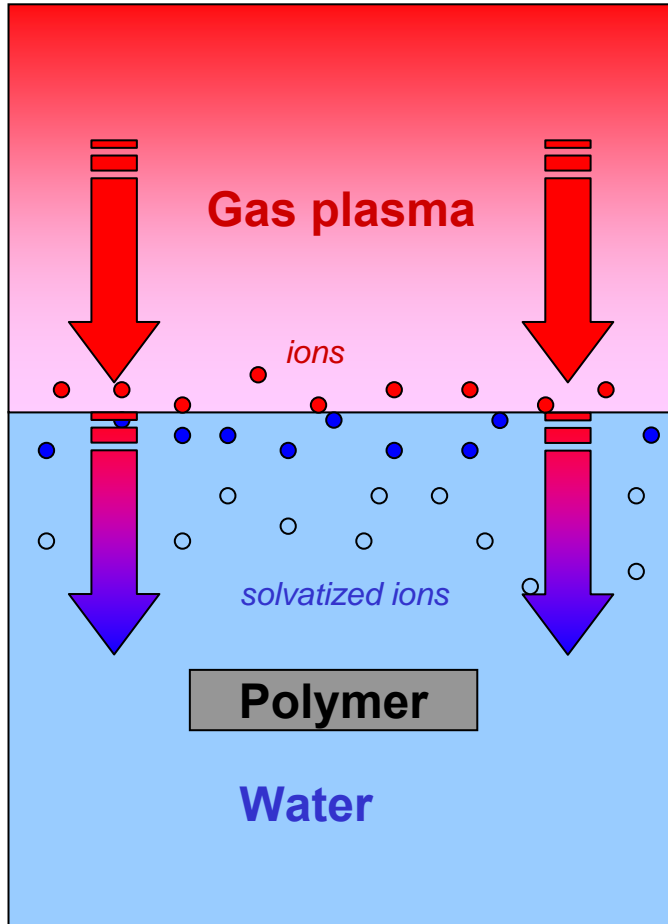
V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Erste Ergebnisse

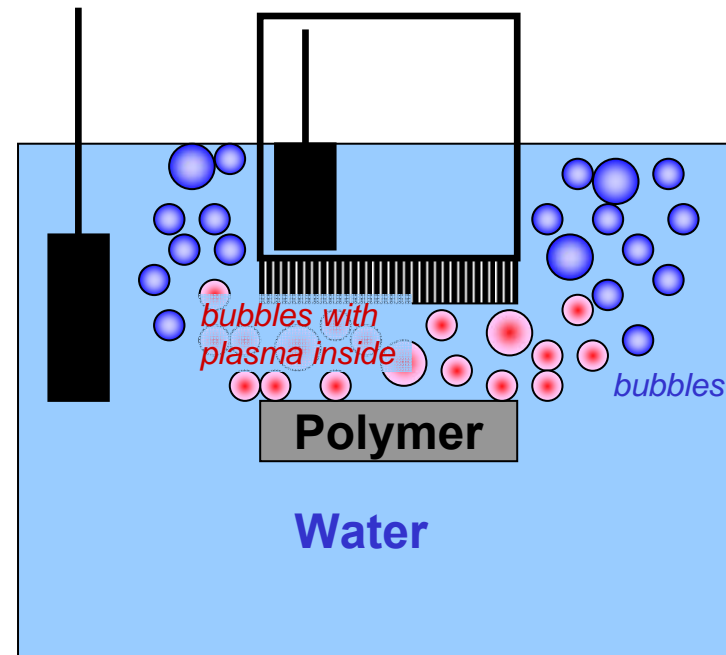
Vorversuche

Verfahren zur Modifizierung von PE-Folien	Alle O-funktionellen Gruppen (O pro 100 C-Atome)	Gesuchte OH-Funktionalität (OH pro 100 C-Atome)	Selektivität(%)
Corona an Luft	30	1	3
Corona/24 h THF-Extraktion	3	2	6
Corona/Diboranreduktion	30	3	10
Unterwasserplasma	10	>6	>60
O ₂ -Niederdruckplasma	28	3	4
O ₂ -Plasma/Diboranreduktion	20	12	60
O ₂ -Plasma/Diboran/THF-Ex.	18	12	65
Allylalkoholpolymerisation	33	31	95

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten Prinzipien



Diffusionsbasierte Gas-Wasser-Plasmen

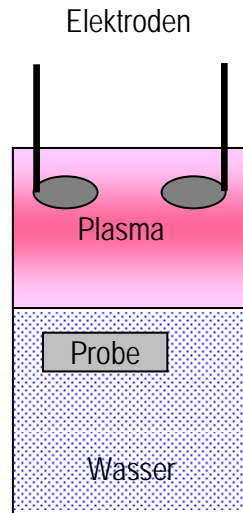


Blasenbasierte Gas-Wasser-Plasmen

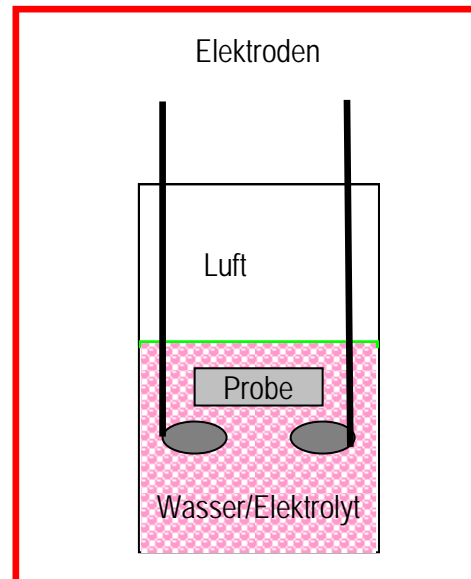
V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Einteilung

Einteilung der flüssigkeitsgebundenen Entladungen



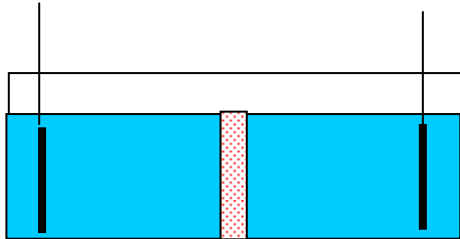
**„Einschleifendes Plasma“
ein Gasplasma ist in Kontakt
mit der Flüssigkeit**



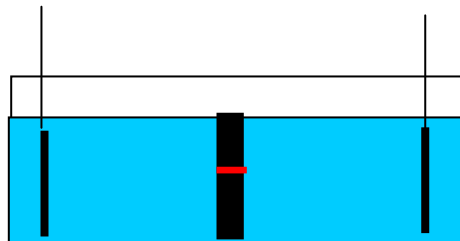
**„Echtes“ Unterwasserplasma
durch Elektrolyse entstehen
Gasblasen und bei einer kritischen
Kombination von Spannung und
Blasendurchmesser entsteht ein
Plasma in den Blasen, die expan-
dieren und zerplatzen**

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

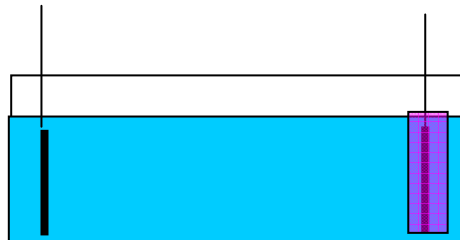
Echte Unterwasserplasmen



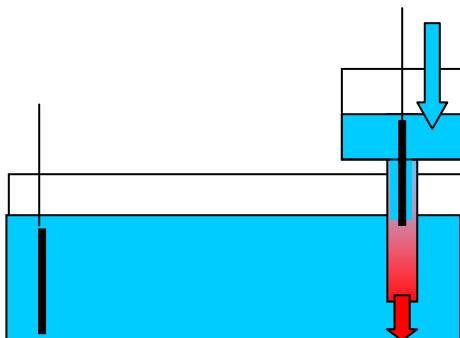
1. Diaphragma-Entladung



2. Kapillar-Entladung



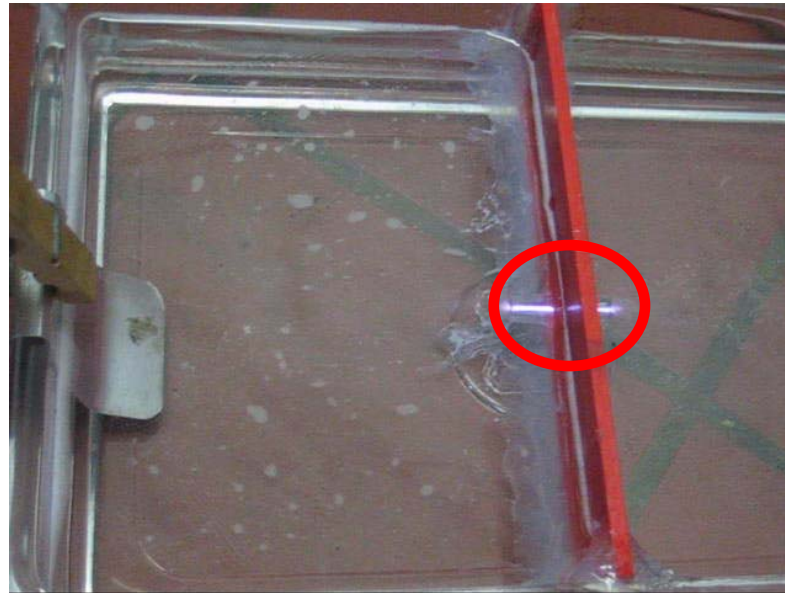
3. Keramikelektrode



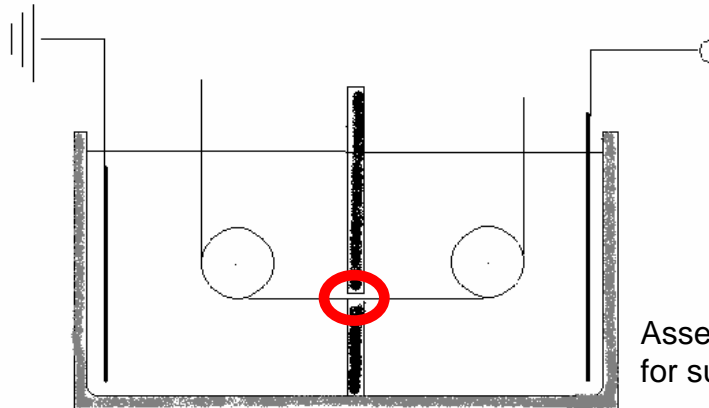
4. Kapillar-Entladung mit
Möglichkeit des konvektiven
Plasmaustrags (Kreislaufpumpen
des Elektrolyts)

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Echte Unterwasserplasmen



Versuchsanordnung
Unterwasserplasma – Kapillar-
Plasma in der BAM



Assembly used by A. Brablec et al. (2002)
for surface treatment of fibrous polymers (PE)

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Energetische Verhältnisse

Vorteile:

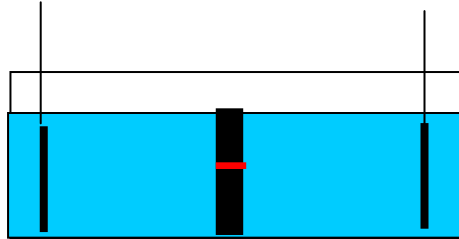
Wegschneiden des „hochenergetischen Schwanzes“ der Elektronen-Energieverteilung eines Gasplasmas durch Moderation der wässrigen Phase eines Unterwasserplasmas („Herunterbrechen der Plasmachemie auf die Elektrochemie“). Die Ionisationsenergie des Wassermoleküls beträgt 12,5 eV, die Dissoziationsenergie HO-H 5,0 eV.

Der Hauptprozeß bei der Einwirkung eines Plasmas auf Wasser soll die Dissoziation der Wassermoleküle sein: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$. Da OH-Radikale die Hauptkomponente bei der Polymer-Oberflächenmodifizierung sind, sollte eine **einheitliche OH-Funktionalisierung** eher erreichbar sein als im Gasplasma.

Zusätzlich kann die **Variation der wässrigen Phase** durch pH-Wert-Veränderung, Oxidations- oder Reduktionsmittel, Ammoniak, schichtbildende Substanzen usw. zur einheitlichen Funktionalisierung beitragen.

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Theorie der Diaphragma-Entladung



Ablauf der Entladung

- Wenn ein genügend hoher Stromfluß an einer Kapillare (auch: Kapillarentladung) vorhanden ist, dann fängt das umliegende Wasser an zu **kochen** (Phase 1)
- Die sehr kleinen Dampfblasen vereinigen sich zu **großen Blasen** (Phase 2)
- Bei einer kritischen Kombination von Blasendurchmesser und angelegter Spannung findet in den Blasen eine **Plasmazündung** statt (Phase 3)
- Die Plasma enthaltenden Dampfblasen **streichen an der Polymeroberfläche entlang** und modifizieren sie, wobei abwechselnd Wasser und Dampfplasma die Oberfläche berührt (Phase 4)

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

Theorie der Diaphragma-Entladung

Vorteile der Kapillarentladung

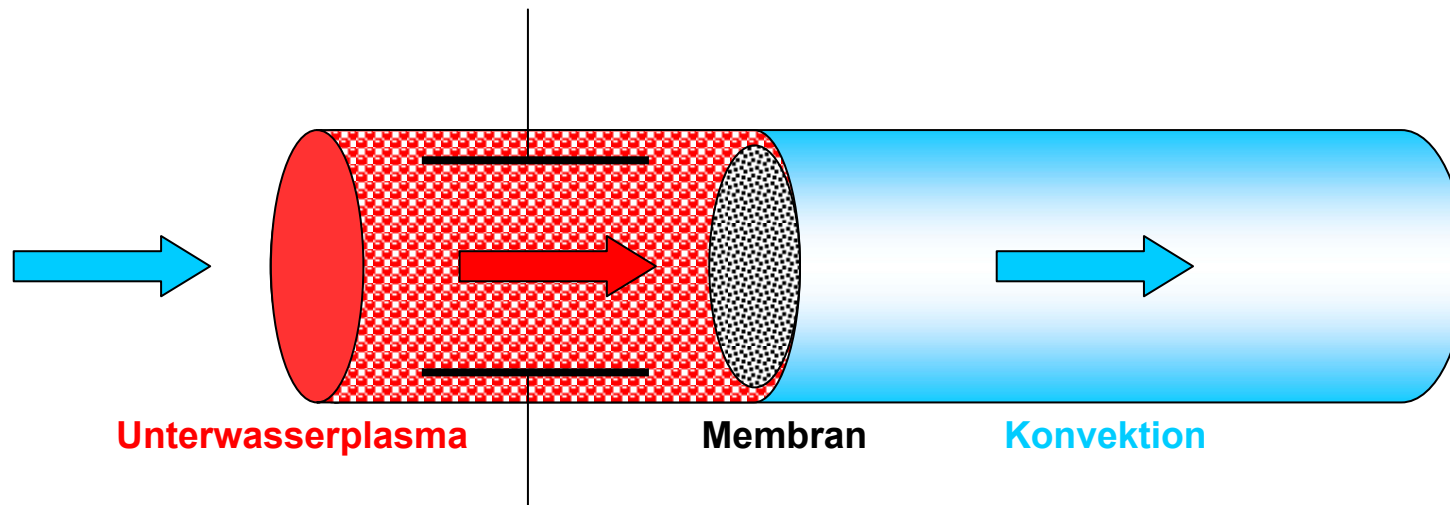
- Die Entladung kann in verschiedenartigen (wässrigen) Lösungen unterschiedlicher Leitfähigkeit brennen
- Wasser- bzw. Elektrochemie können mit Plasmachemie gekoppelt werden
- Die Entladung ist nicht in direktem Kontakt mit den Elektroden – Elektrodenerosion findet somit nicht statt
- Die Entladung kann an verschiedenen Stellen im Wasserbad gezündet werden
- Anstelle von Wasser können Lösungsmittel verwendet werden
- Durch Konvektion oder Elektrophorese können die OH-Radikale auch in das Innere von Membranen

Nachteile

- Geringe Reaktionsgeschwindigkeit ?
- Energieeintrag in die Flüssigphase

V. Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten Membranmodifizierung

Membranmodifizierung



Plasma ↔ Elektrochemie ↔ Konvektion/Elektrophorese ↔ Chemie in wässr. Medium

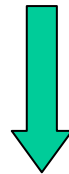
Wässriges Medium mit Hilfschemikalien, wie H_2O_2 , NH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ etc.

Um (zuviel) Elektrolyse zu vermeiden, sind gepulste Entladungen vorteilhaft

OH-Radikale sind wesentlichste Spezies bei der Oberflächenmodifizierung der Polymeren

VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

**elektrisch und
und druckgepulste
Plasmen**



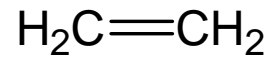
Ziele:

- **Plasmapolymerisation durch gepulste Plasmen mit kurzer Plasmaaktivierung und langer Plasma-aus-Phase zur rein chemischen Schichtbildung**
- **Hohe Dichte an Reaktionsteilnehmern während der Plasma-aus-Phase durch einen Druckpuls verhindert den Abbruch des Kettenwachstums → mehr rein chemisch gebildete Schicht**
- **rein chemisch gebildete Schicht = besser definierte Struktur und Zusammensetzung sowie weniger Defekte**
- **Druckstöße/-pulse erleichtern das Eindringen in das poröse Innere von Membranen**

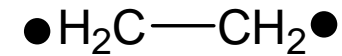
VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Plasmachemische Initiierung der radikalischen Polymerisation

Kettenstart



Gasphasenpolymerisation

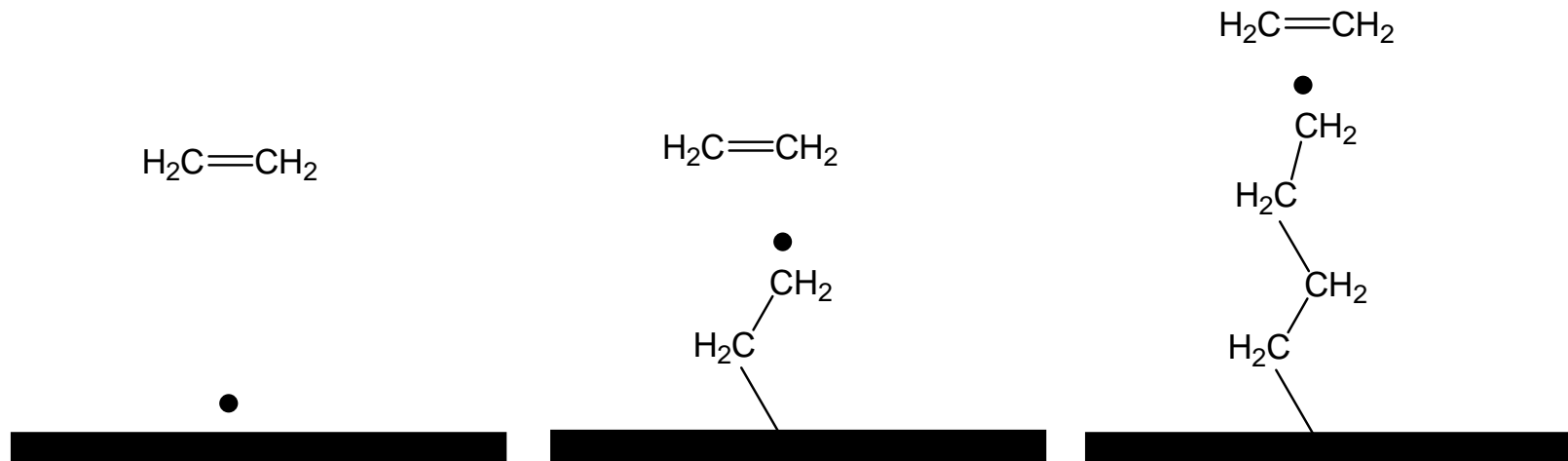


**Polymerisation in der
Adsorptionsschicht**

VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Chemische Elementarschritte bei radikalischen Polymerisation

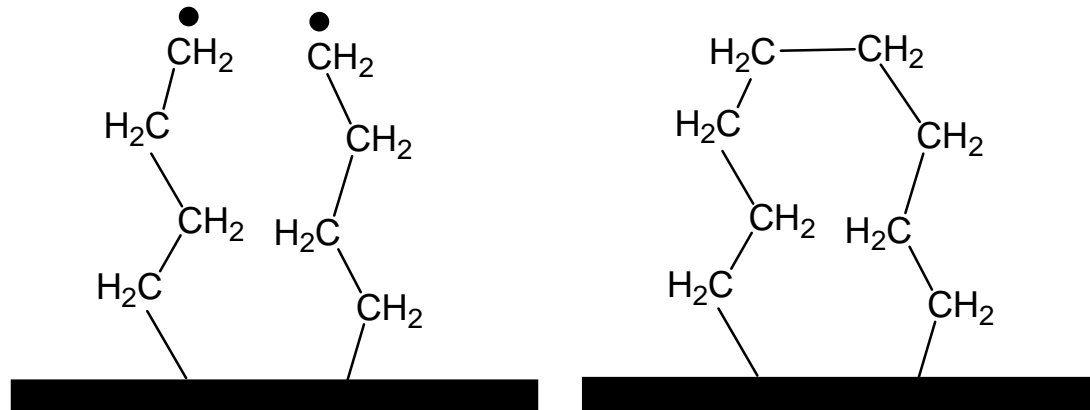
Kettenwachstum



VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Chemische Elementarschritte bei radikalischen Polymerisation

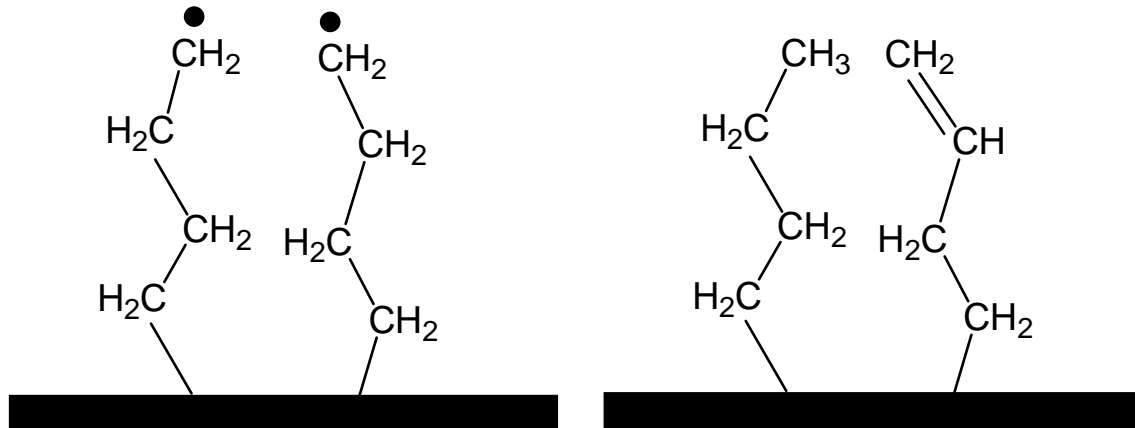
Radikalrekombination



VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Chemische Elementarschritte bei radikalischen Polymerisation

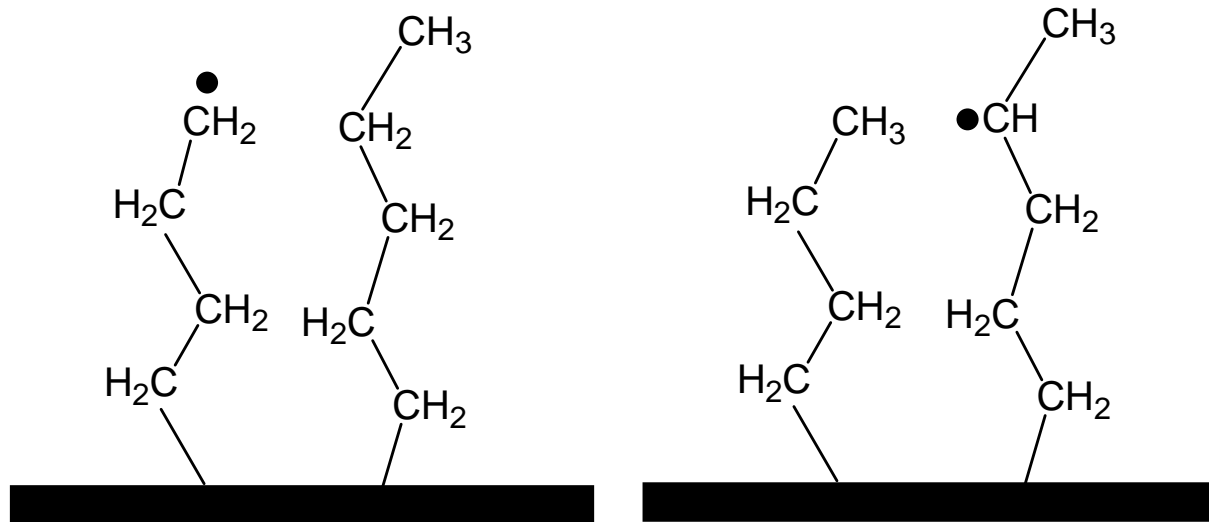
Disproportionierung



VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Chemische Elementarschritte bei radikalischen Polymerisation

Radikalkettenübertragung

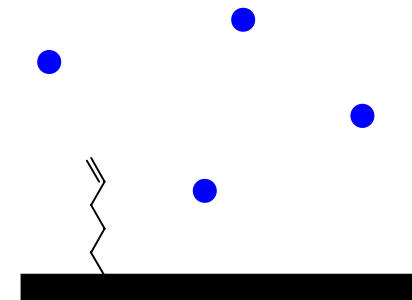
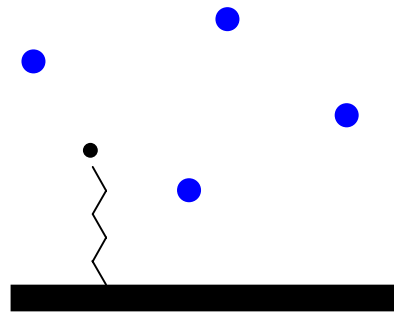


VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

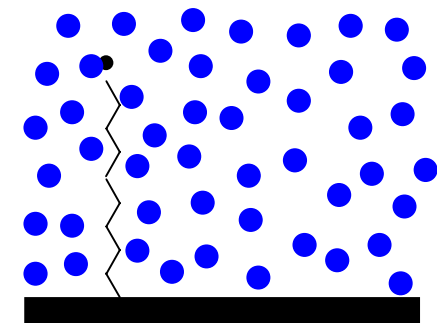
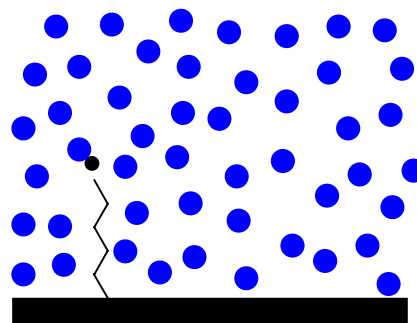
Einfluß des Druckes auf die radikalischen Polymerisation

Kettenwachstum vs. Kettenabbruch

Niedriger Druck → Kettenabbruch

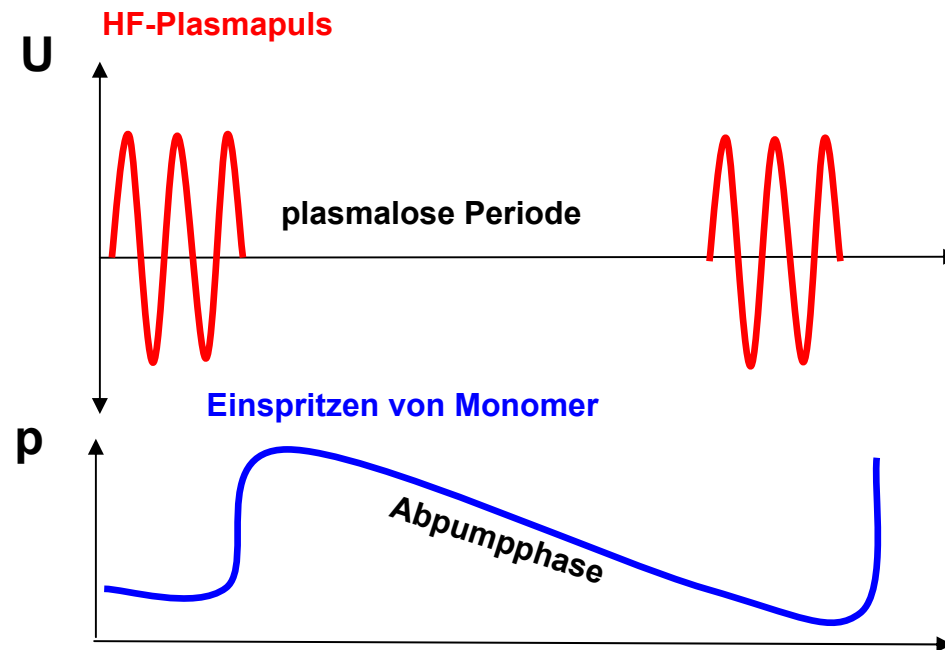


Hoher Druck → Kettenwachstum



VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Prinzip



Ziele:

Erreichen hoher Monomerkonzentrationen und damit hoher Drücke während der Plasma-aus-Perioden

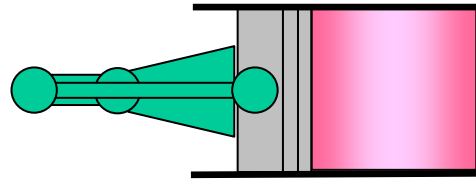
Begründung:

- Zur Initiierung der Polymerisation nur kurze Plasmapulse bei rel. niedrigen Monomerpartialdrücken
- Dadurch Bevorzugung chemischer Polymerisationsprozesse gegenüber plasmachemischen wegen höherer Definiertheit und Regularität der Schichten
- **Kettenabbruch durch Rekombination und Disproportionierung sollen durch diese hohen Drücke kompensiert werden**
- **Besseres Eindringen des Plasmas in die Innenräume von porösen Materialien (Membranen)**

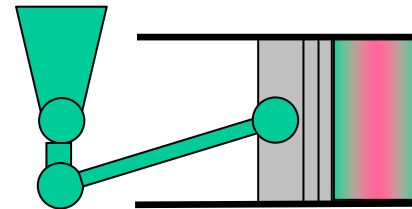
VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation

Prinzip variable Kammergeometrien

Technische Realisierung



**Niedriger Druck
Plasmazündung**



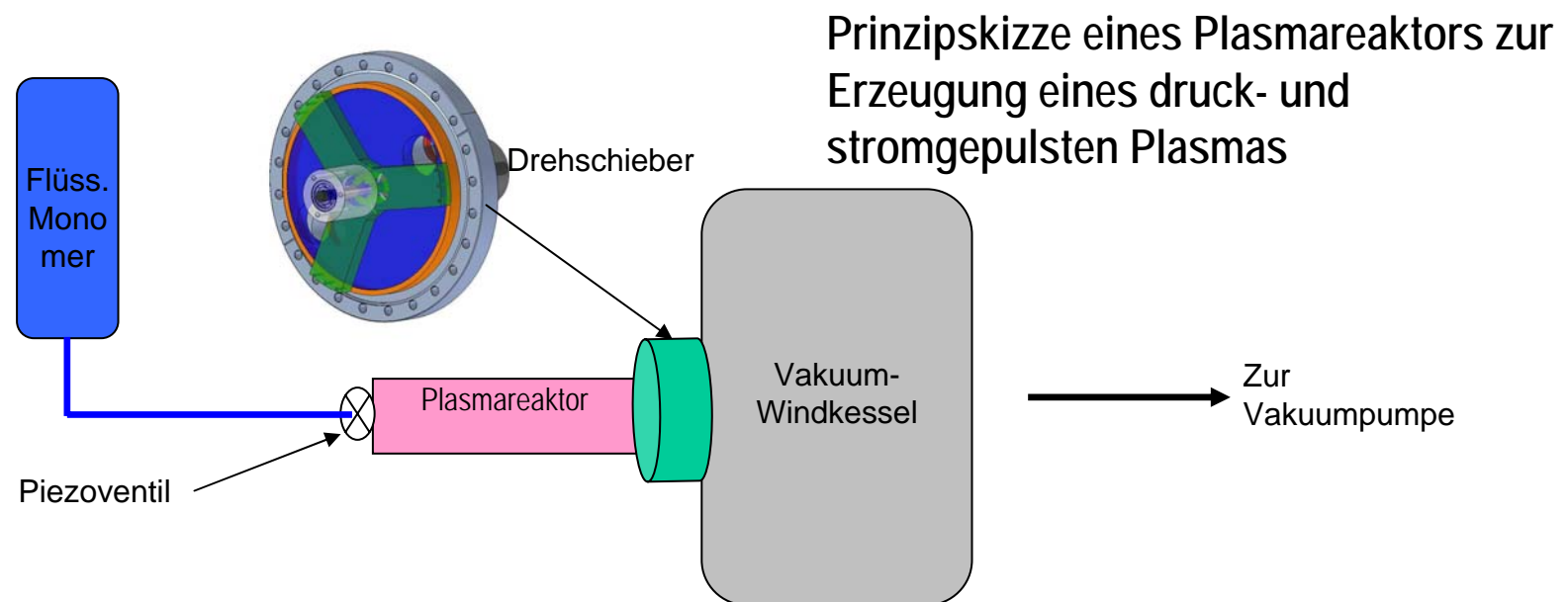
**Hoher Druck
Chemische Schichtbildung**

Variable Geometrie einer Plasmakammer entsprechend dem direkteinspritzenden Ottomotor

VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymmerisation

Prinzip der festen Kammergeometrie - Erzeugung von Druckpulsen

Technische Realisierung



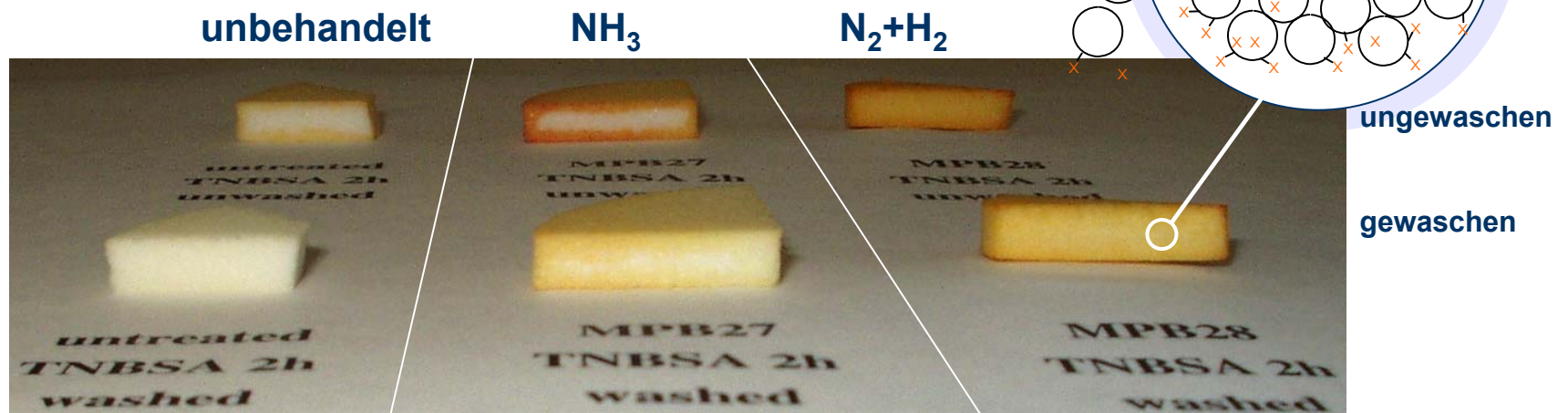
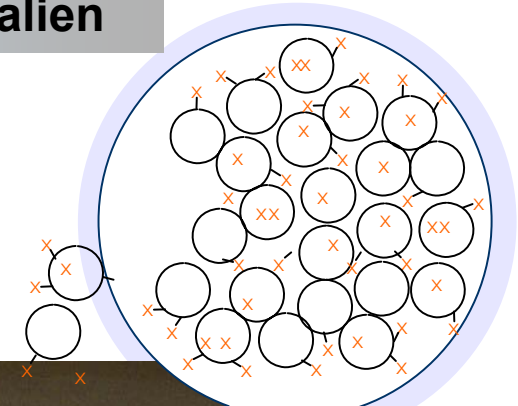
VI. Druckpulsplasmen zur Plasmapolymerisation



Funktionalisierung innerer Oberflächen poröser Materialien

mittels gepulster stickstoffhaltiger Plasmen

Aminofunktionalisierung von gesintertem PE-Granulat
50 mm Durchmesser, 5 mm Dicke, 50-100 µm Porengröße



Aminodichte	
außen	0%
innen	0%

Aminodichte	Selektivität
außen 1,7%	33%
innen 0%	0%

Aminodichte	Selektivität
außen 3,4%	34%
innen 2,4%	55%

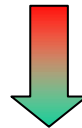
Anwendungsgebiete

z.B. Biomaterialien :

- Bakterienfilter
- Dialysemembranen
- Diagnostische Schnelltests

Schlußfolgerungen

- Das **hohe Energieniveau in einem Niederdruckplasma** verursacht die Möglichkeit der Spaltung aller chemischen Bindungen in Polymeren und Monomeren
- Die Plasmaenergien können jedoch **nicht beliebig gesenkt werden**, da sonst kein Plasma gezündet werden kann
- Die **Plasmastrahlung** verursacht viele unerwünschte Reaktionen in Polymeren, die eine wichtige Ursache für die strukturellen Abweichungen aller Plasmaprodukte von den klassischen Polymeren ist und die eine starke Alterungsanfälligkeit der Schichten hervorruft



- Die „Reparatur“ der Plasma- und Strahlenschäden durch **chemische Nachfolgeprozesse** ist ein Weg aus dem Dilemma, wie auch
- der Einsatz „selektiver“ Plasmaprozesse, wie die **Bromierung**
- die **Elektrospraydeposition**
- das **Unterwasserplasma**
- Sowie das **Druckpulsplasma**, die allesamt Energieüberschußprozesse begrenzen, Radikale konsequent quenchen und Strahlenschäden vermeiden sollen.