



**Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Fachgruppe VI.5**

**Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologien mit Plasma-
und Ionenstrahlprozessen“ am 13.3.2007**

**Funktionalisierung von Polymeroberflächen mit
anschließender Pfropfung und Derivatisierung**

S. Wettmarshausen, A. Meyer-Plath, J. Friedrich; BAM

Überblick

- **Motivation und Ziel**
- **Auswahl der Funktionalisierung**
- **Verschiedene Wege der Funktionalisierung**
- **Pfropfung an der funktionalisierten Polymeroberfläche**
- **Derivatisierung und Nachweis der gepfropften Moleküle**
- **Ausblick**

Ziel

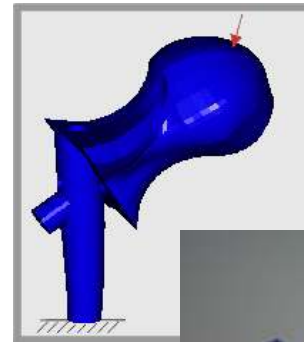
Stabiler Metall-Polymer-Verbund mit flexiblen und gleichzeitig möglichst hydrophoben Spacern an der Metall-Polymer-Grenzfläche

Neue Einsatzgebiete:

- neue Möglichkeiten
- verbesserte Materialeigenschaften

Problem:

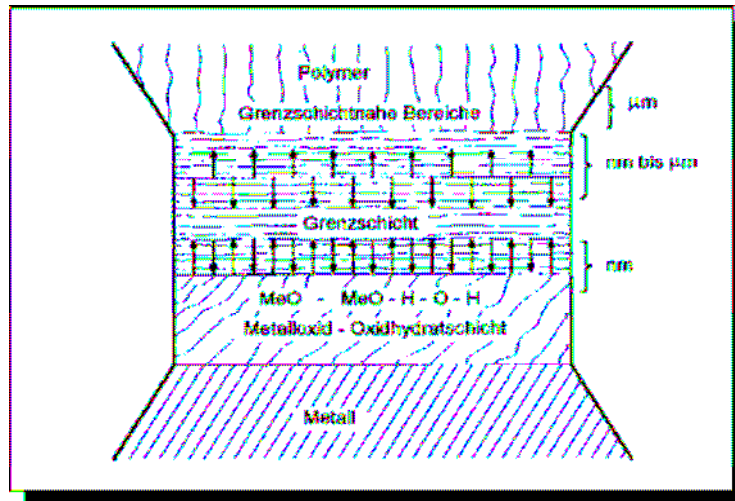
- Adhäsion zwischen Metall und Polymer ist unzureichend
- unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten
→ mechanische Belastung der Grenzflächen
- Feuchtigkeitsempfindlichkeit



[1,2,3]



Adhäsion Metall-Polymer

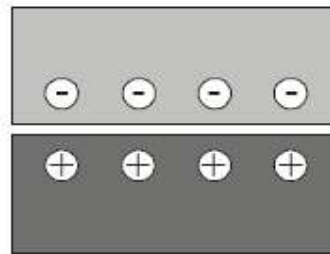


Voraussetzungen:

- **guter Kontakt zwischen den Schichten**
- **keine schwachen Grenzschichten**
- **Verringerung von ggf. auftretenden Spannungskonzentrationen**



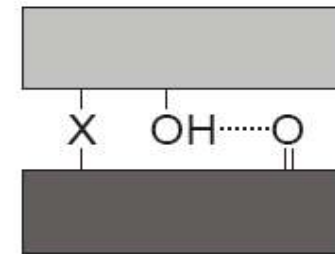
(a)



(b)



(c)



(d)

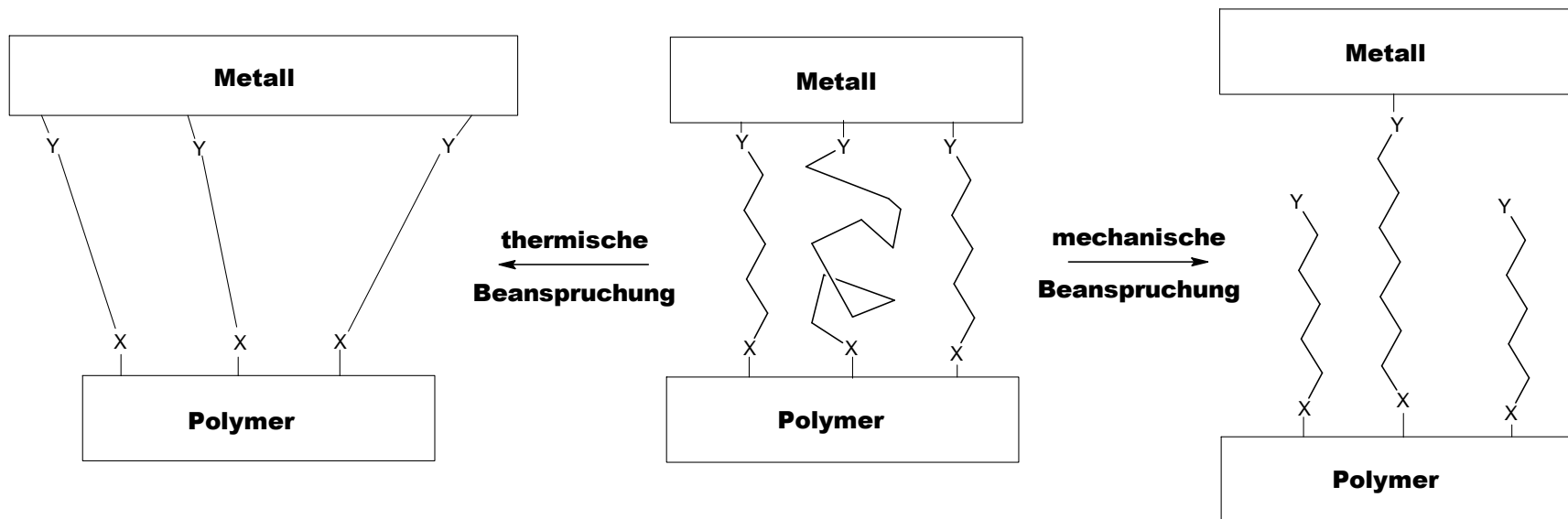
(a) mechanische Verankerung; (b) elektrostatische Theorie; (c) Diffusionstheorie; (d) Adsorptionstheorie

[4]

Warum Spacer? (Verbindungselemente)

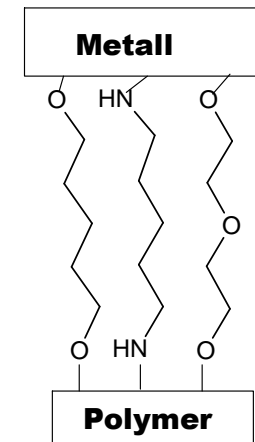
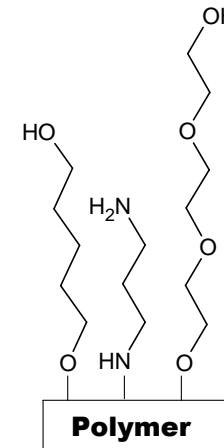
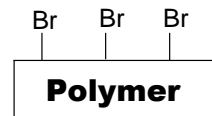
Der Verbund aus Metall und Polymer sollte selbst bei schlagartiger thermischer und mechanischer Beanspruchung stabil sein.

Durch unterschiedliche Spacer besteht die Möglichkeit, thermische und mechanische Spannungen auszugleichen.



Konzept

- **Funktionalisierung von Polymeroberflächen**
- **Anpfropfen von verschiedenen funktionellen Molekülen**
- **Bedampfung des gepfropften Polymers**
- **Haftprüfung**



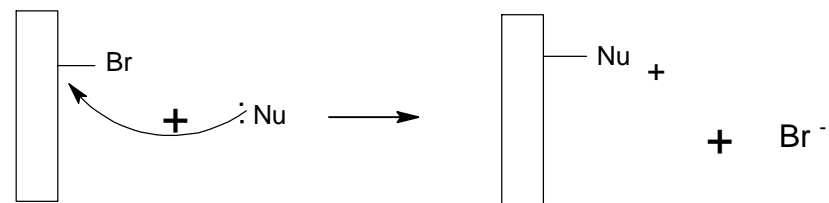
- **Motivation und Ziel**
- **Auswahl der Funktionalisierung**
- **Verschiedene Wege der Funktionalisierung**
- **Pfropfung an der funktionalisierten Polymeroberfläche**
- **Derivatisierung und Nachweis der gepfropften Moleküle**
- **Ausblick**

Auswahl der funktionellen Gruppe zur Pfropfung

- Ankergruppe sollte leicht an die Oberfläche zu binden sein
- Gruppe sollte stabil an der Oberfläche sein
- Gruppe sollte chemisch reaktiv sein
- Gruppe sollte klein sein, um sterische Hinderung zu vermindern (Zugänglichkeit)

COOH; NH₂; OH; Br  **universelle Gruppe; hohe Konzentration; selektiv; ohne Nebenprodukte; leicht abspaltbar**

- Br-C Bindung ist polar und generiert ein partiell positiv geladenes Kohlenstoffatom
- Brom lässt sich leicht durch nucleophile Reagenzien substituieren
- Bromid-Ion ist eine schwache Base

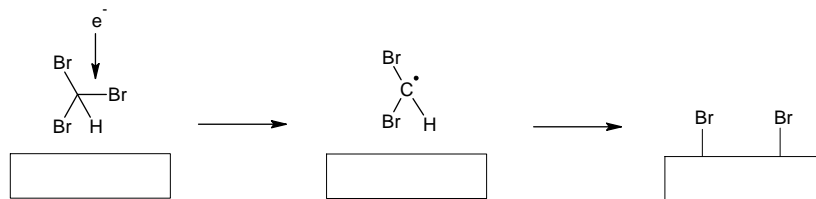


Nu = nucleophiles (elektronenreiches) Reagenz, z.B. |NH₃

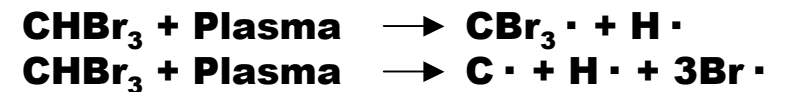
=> Große Anzahl möglicher Pfropfreaktionen

Arten der Bromierung

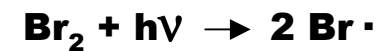
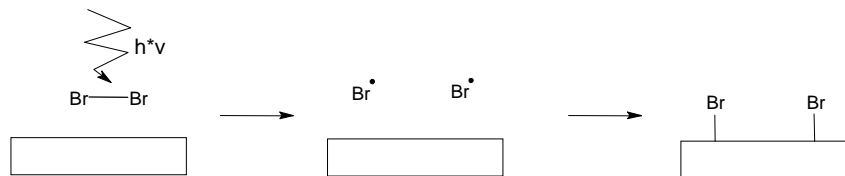
- **Plasmachemische Bromierung**



Reaktionen:



- **Photochemische Bromierung**



Zunächst wird der Weg der plasmachemischen Bromierung gegangen

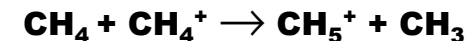
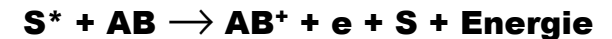
Plasmaprozesse

- **nichtthermisches Plasma (plasmaelektrisch)**
- **hohe Elektronentemperatur**
- **niedrige Neutralgastemperatur**
- **niedriger Druck**

Anregung durch:

- **Stoßionisation (unelastische Teilchenwechselwirkungen)**
- **Elektronenstoß-Anregung**
- **Ladungsträger-Rekombination**
- **Energietransfer-Prozesse**
- **Ion-Molekül-Reaktionen**
- **Elementarprozesse an Oberfläche**

Beispiele:



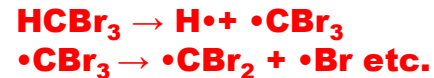
Plasmaelektrische Bedingungen sind ideal für Bromierung:

- **benötigt wird nur Brom als funktionelle Gruppe**
- **keine Zerstörung der funktionelle Gruppe, wie z. B. bei $-NH_2$; $-COOH$; $-OH$, usw.**

Energiezustände im Halogenplasma

Precursor	Ionisationspotential [eV]
CF ₄	17.8
CCl ₄	11.5
HCCl ₃	11.4
HCBBr ₃	10.5
CH ₂ I ₂	9.3
CH ₄	13.0

Dissoziation im Plasma:



Bromatome und die radikalischen Fragmente (z.B.: $\cdot\text{CBr}_3$) können aromatische und aliphatische Ketten angreifen:



Radikalische Stellen an der Oberfläche rekombinieren mit Brom oder Bromradikalen



Ionisationsenergie von Bromoform sehr niedrig!

- wegen relativ geringer Ionisationsenergie SOLLTE durchschnittliche Elektronenenergie RELATIV niedrig sein. Daß die Post-Plasma-Oxidationsprodukte nur in so geringer Konzentration (1-max. 4 % O-Einbau) auftreten, führen wir auf die niedrige Elektronenenergie im Bromoform-Plasma zurück
- vielleicht sogar vorwiegend rein chemische Bromierungsreaktionen

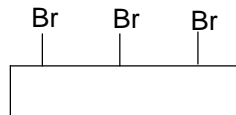
- **Motivation und Ziel**
- **Auswahl der Funktionalisierung**
- **Verschiedene Wege der Funktionalisierung**
- **Pfropfung an der funktionalisierten Polymeroberfläche**
- **Derivatisierung und Nachweis der gepfropften Moleküle**
- **Ausblick**

Mögliche Reagenzien für plasmachemische Bromierung

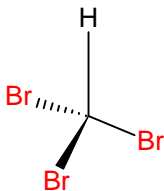
- hoher molekularer Bromanteil im Molekül
- hoher Dampfdruck
- preisgünstig
- chemisch neutral und geringer korrosiv im vgl. zu Brom

eingesetzte Reagenzien

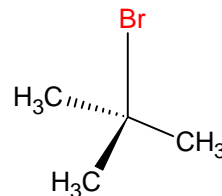
funktionalisierend / beschichtend



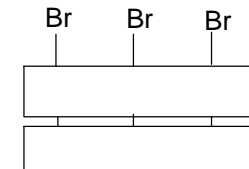
Bromoform



tert-Butylbromid



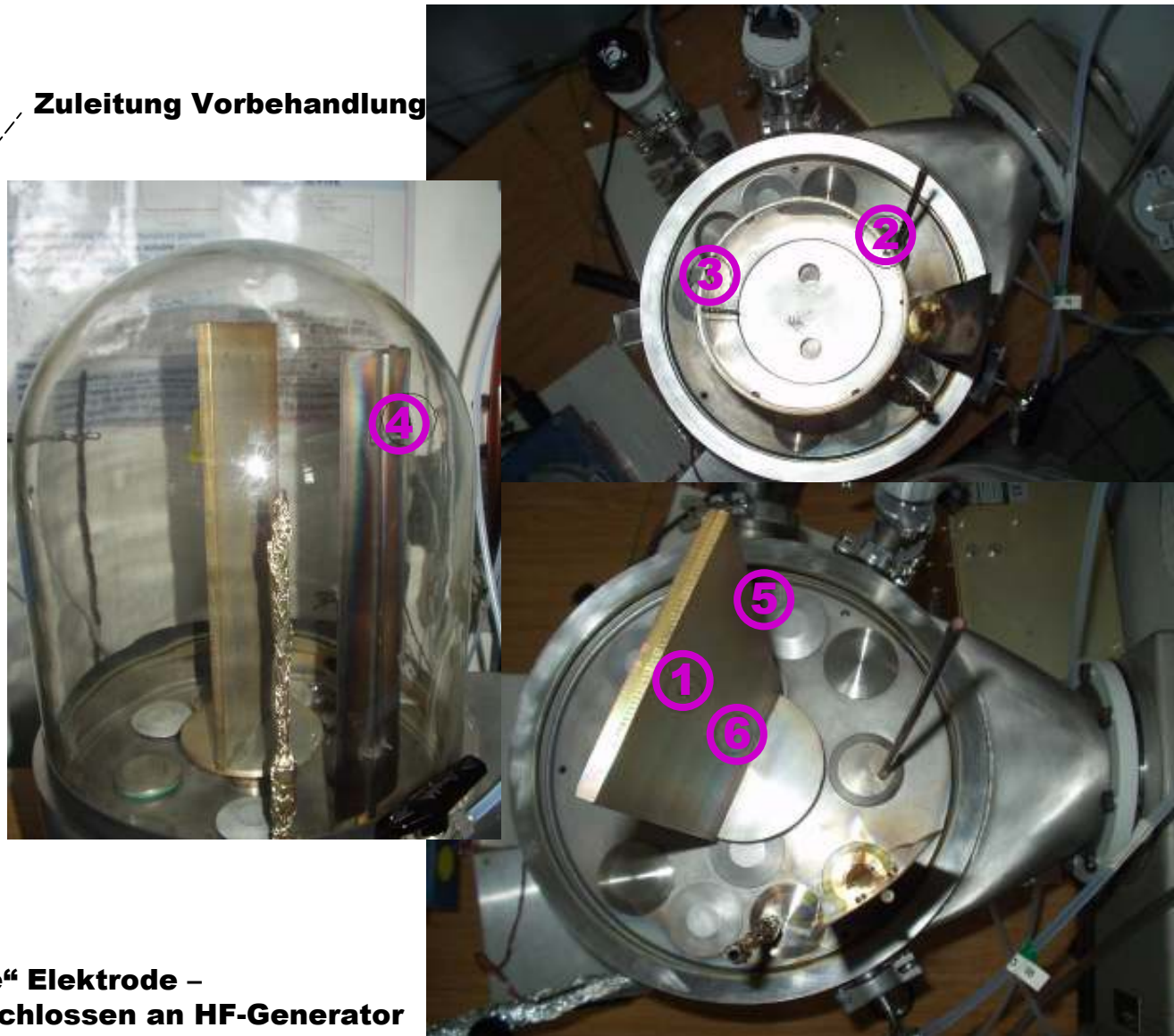
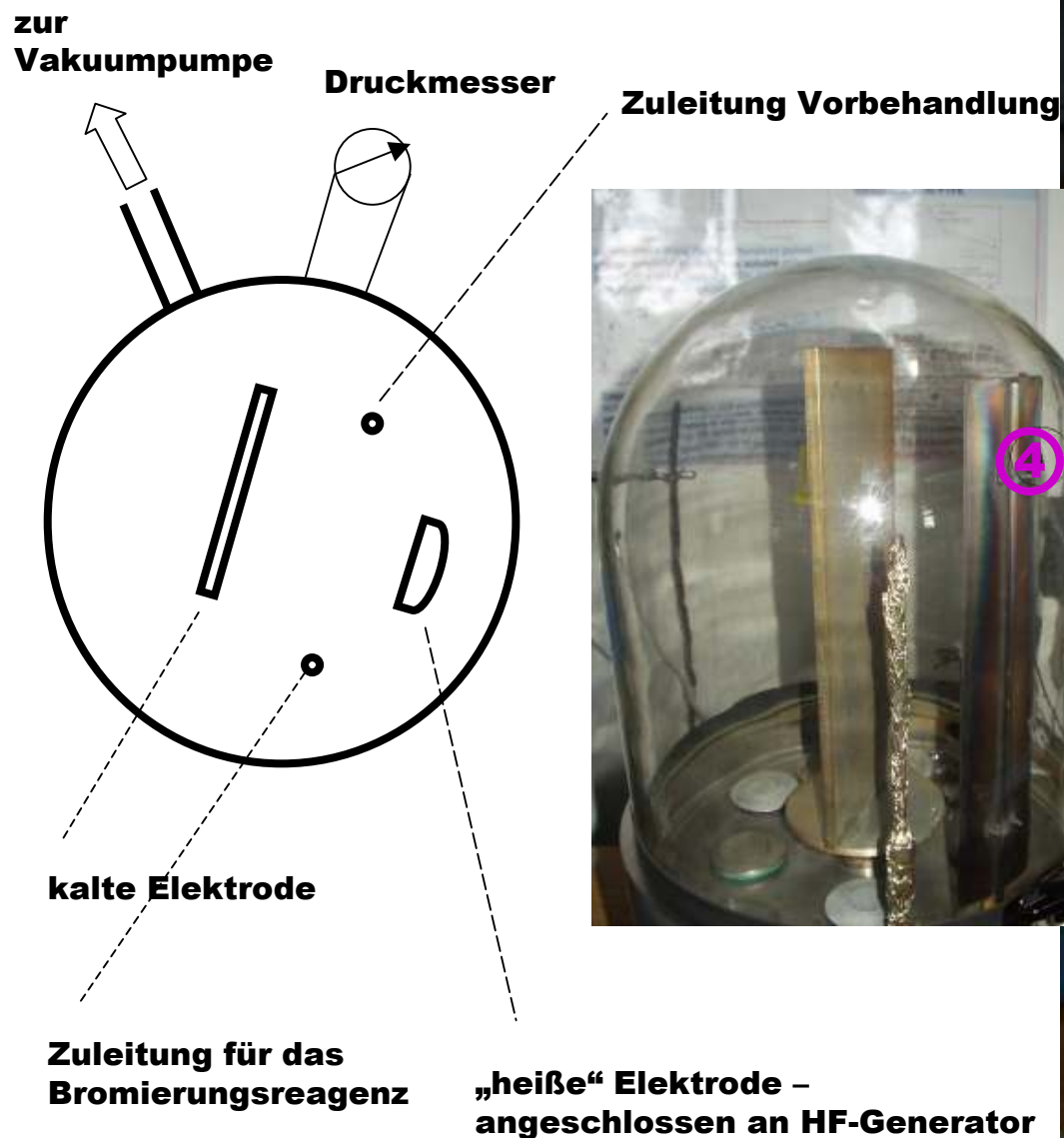
beschichtend



Allylbromid



Unterschiedliche Positionierung im Plasmareaktor



Vergleich verschiedener Parameter

Vergleich der Bromausbeute vor und nach dem Waschen mit THF

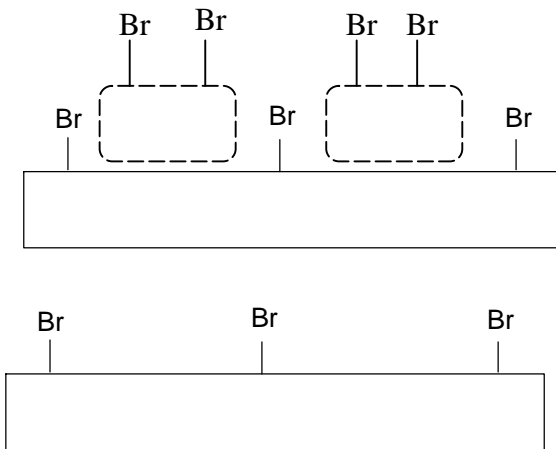
XPS-Analyse

Vor dem Waschen mit THF: Br/C = 100%!!!

Nach Waschen mit THF: Br/C = 4-27%

=> einige bromtragende Fragmente sind nur locker an die Oberfläche gebunden

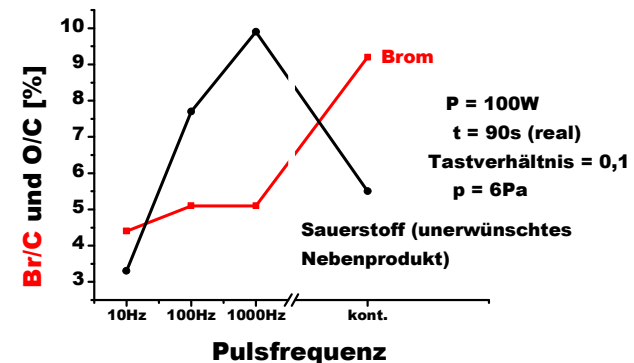
Waschen →



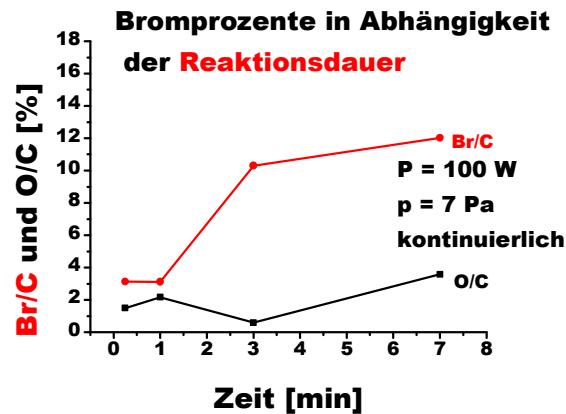
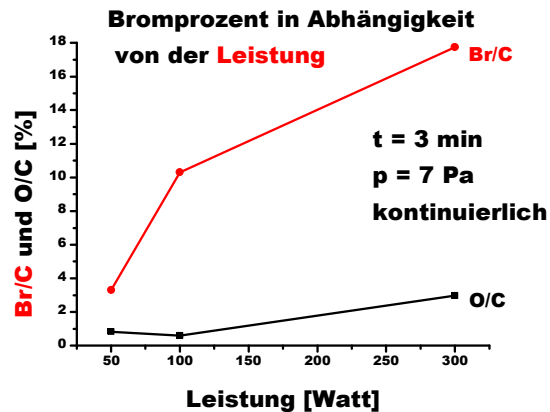
Vergleich: gepulstes/kontinuierliches Plasma (Bromoform):

- bei diesem Versuchsaufbau: kont. Plasma die bessere Variante
- Sauerstoffeinbau geht zurück

Brom- und Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von der Pulsfrequenz



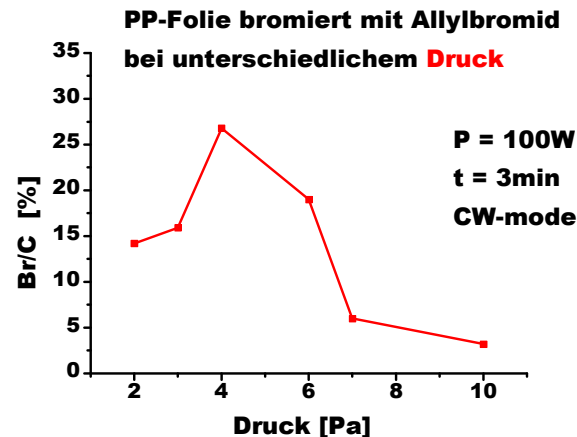
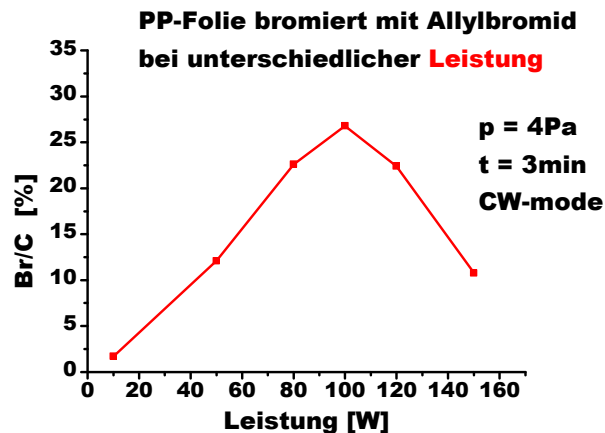
Einfluss verschiedener Parameter



Beispiel Bromoform

- ideale Bedingungen: hoher Druck, lange Behandlungszeit
- kaum Sauerstoff

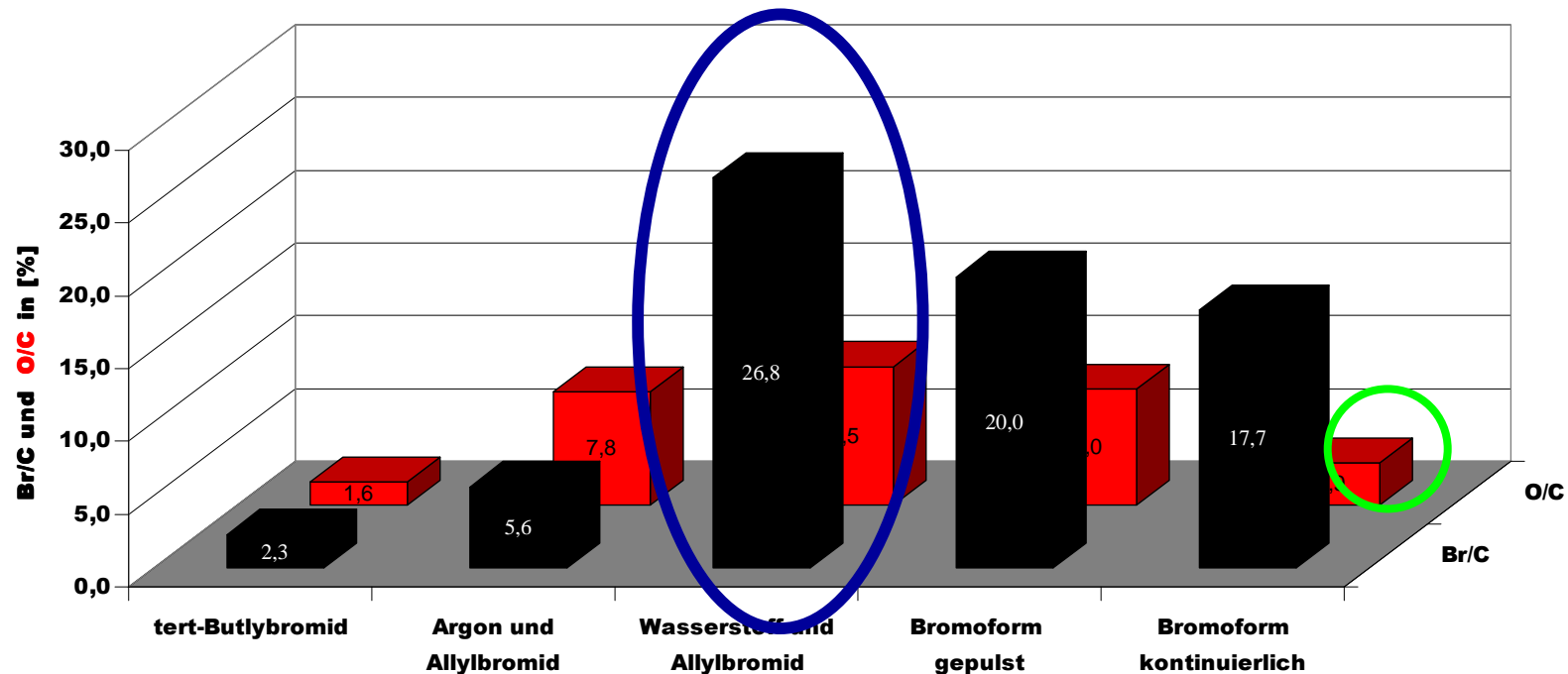
Bromkonzentration einstellbar!



Beispiel Allylbromid

- Idealbedingungen: 4 Pa, 100 W, 3 min Behandlungszeit
- Nebenprodukt: Sauerstoff

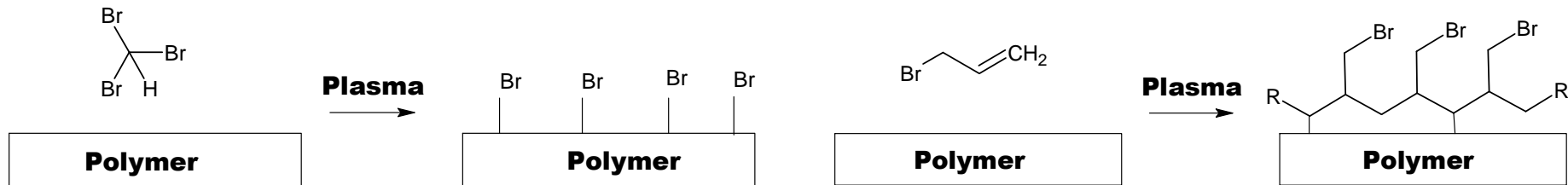
Übersicht der einzelnen Reagenzien



- **Bedingungen: 100 W, 4 Pa und 3 min bei kontinuierlichem Plasma**
- **Bromausbeute beim Allylbromid am höchsten
=> eingesetzt zur Weiterreaktion**
- **Problem: Sauerstoffeinbau**

**Bromoform kontinuierlich:
nur 2,9% Sauerstoff**

Varianten der Oberflächenbromierung



Vorteil der direkten Funktionalisierung

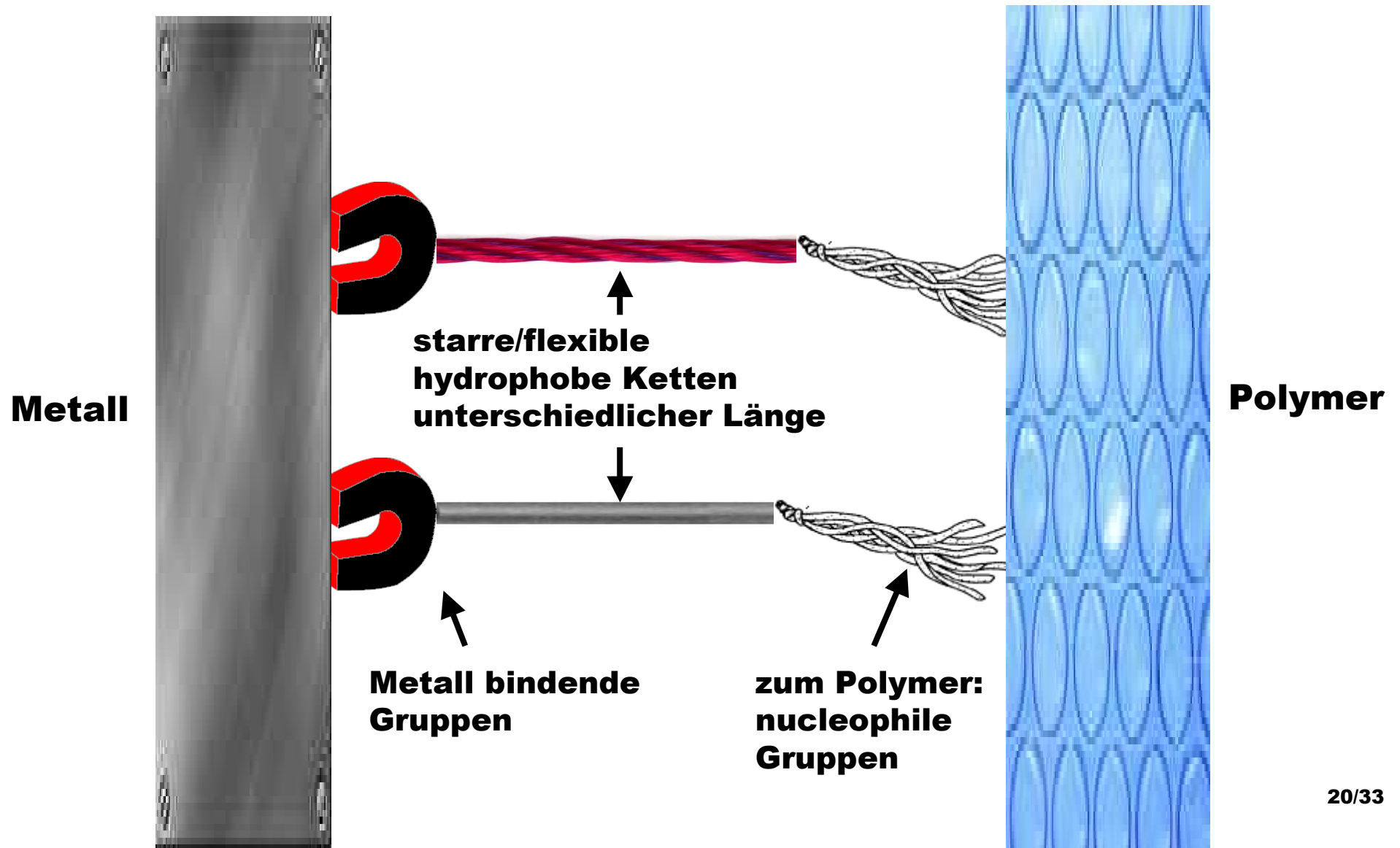
- **chemische Bindung zwischen Polymer und Bromatom**
- **Polymer kann direkt nucleophil angegriffen werden**
- **gepfropfte Moleküle fest an der Polymeroberfläche gebunden**
- **relativ hohe Bromausbeute**

Funktionalisierung durch Beschichtung

- **unbekannte (schwache?) Bindung zwischen Polymer und der neuen Schicht**
- **nucleophiler Angriff geschieht an der Schichtoberfläche und nicht direkt am Polymer**
- **relativ hohe Bromausbeuten**
- **teilweise lösliche Schichten**
- **mehr Sauerstoff**

- **Motivation und Ziel**
- **Auswahl der Funktionalisierung**
- **Verschiedene Wege der Funktionalisierung**
- **Pfropfung an der funktionalisierten Polymeroberfläche**
- **Derivatisierung und Nachweis der gepfropften Moleküle**
- **Ausblick**

Auswahl der Pflöpfungsreagenzien

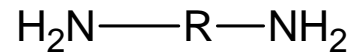


Mögliche Gruppen

- **Alkohole**



- **Amine**



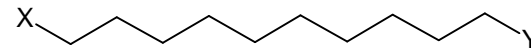
- **Thiole**



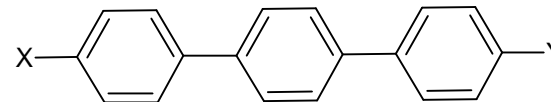
an

Spacergruppe -R-

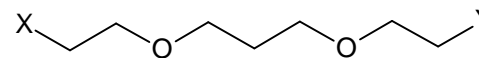
- **Alkylengruppen**



- **starre Phenylengruppen**



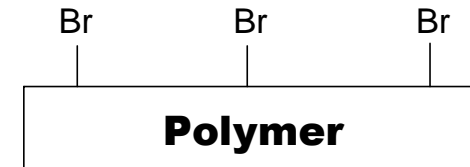
- **bewegliche Ethergruppen**



- **bereits durchgeführte Pfropfungen**
- **schwer, da kommerziell nicht verfügbar**
- **geplant**

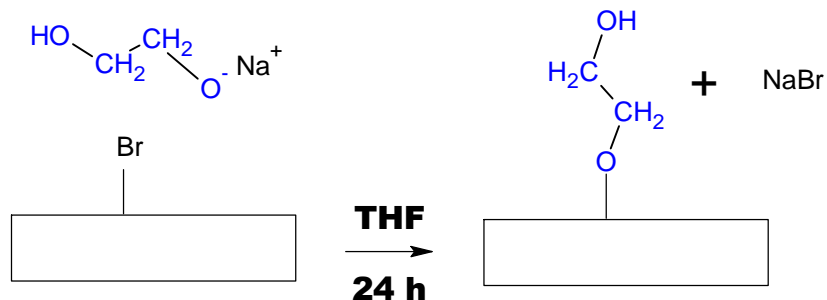
Pfropfen der verschiedene Gruppen

- **Ausgangsoberfläche**



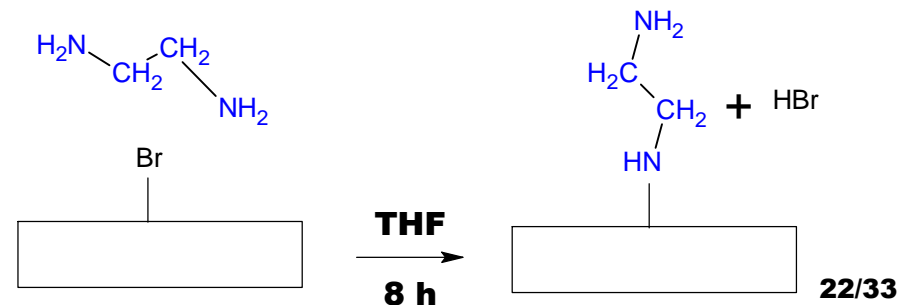
Reaktionen mit **Alkoholaten**
und **Glykolaten**

- **Williamson-Ether-Synthese** -
(Beispiel: Ethylenglykol)



Reaktion mit **Aminen**

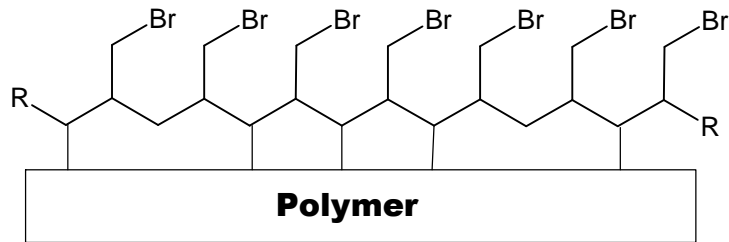
- **analog Gabriel-Synthese** -
(Beispiel: Ethylendiamin)



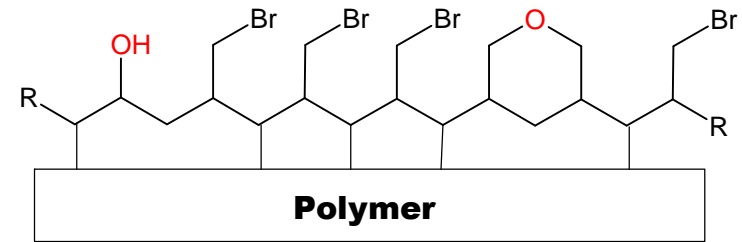
- **Motivation und Ziel**
- **Auswahl der Funktionalisierung**
- **Verschiedene Wege der Funktionalisierung**
- **Pfropfung an der funktionalisierten Polymeroberfläche**
- **Derivatisierung und Nachweis der gepfropften Moleküle**
- **Ausblick**

Derivatisierung - warum?

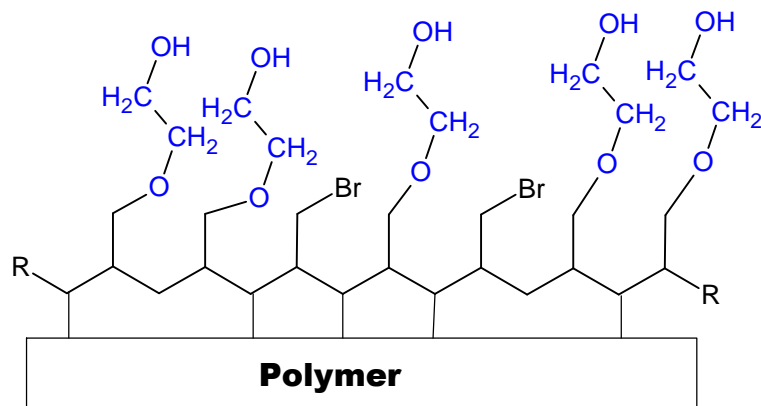
idealisierte Oberfläche



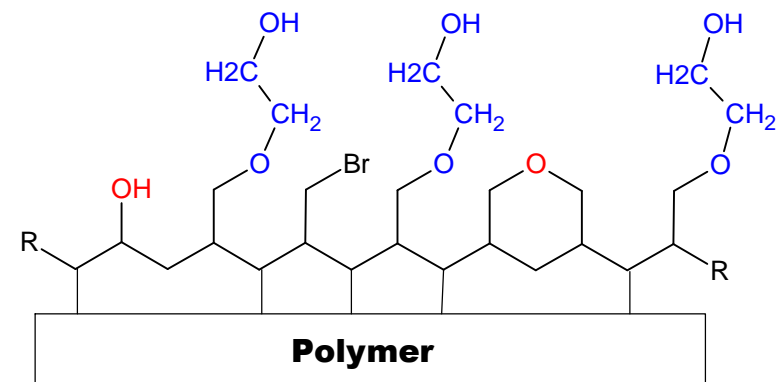
„reale“ Oberfläche



idealisierte Oberfläche gepfropft



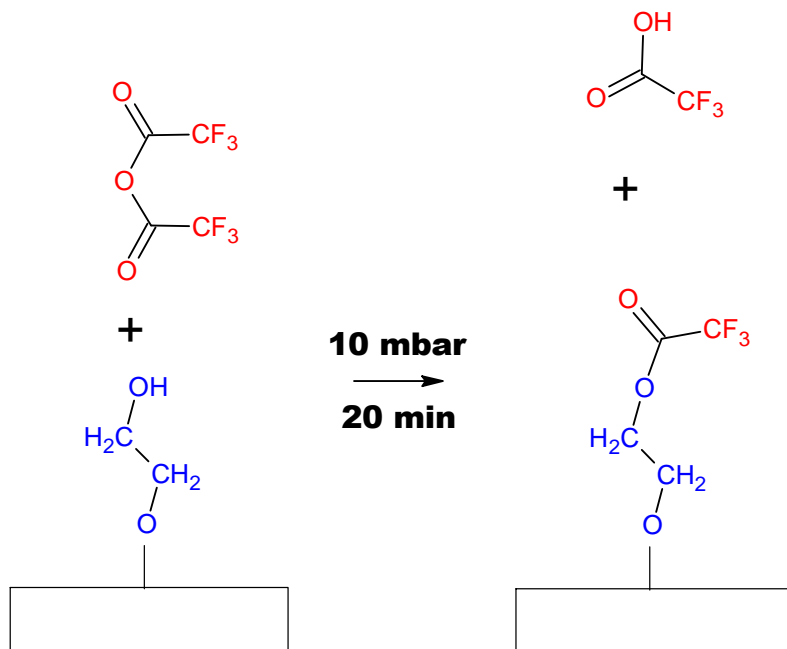
„reale“ Oberfläche gepfropft



Derivatisierungsreagenzien

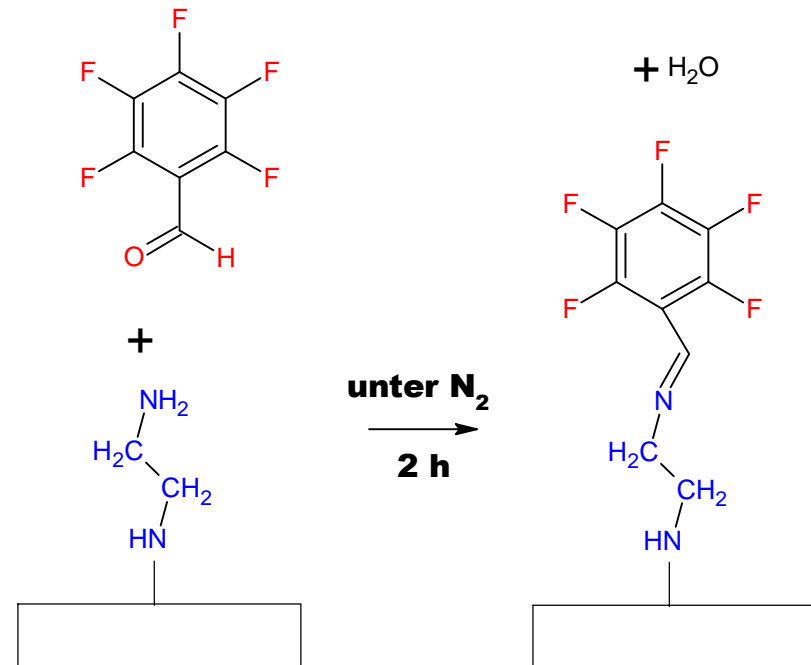
Für alkoholische und glykolische Hydroxygruppen spezifisches Reagenz

Trifluoressigsäureanhydrid



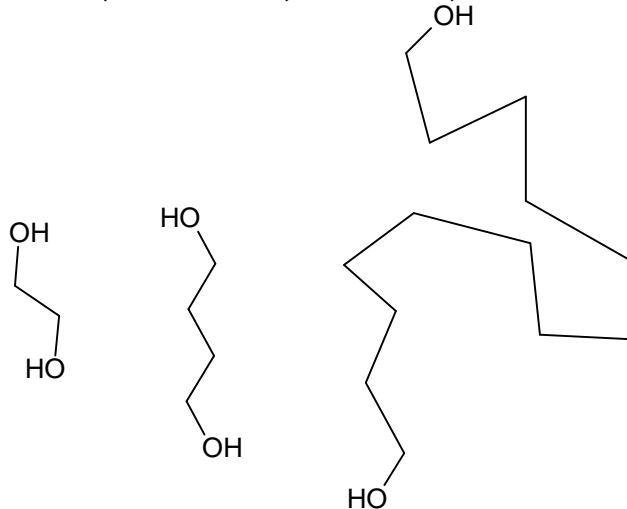
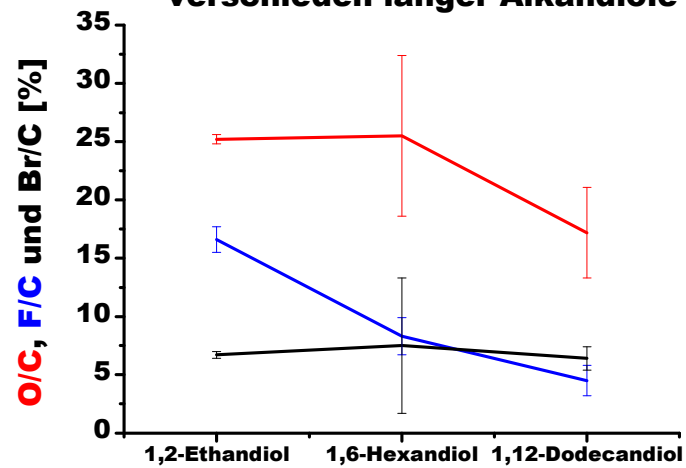
Für primäre Aminogruppen spezifisches Reagenz:

Pentafluorbenzaldehyd

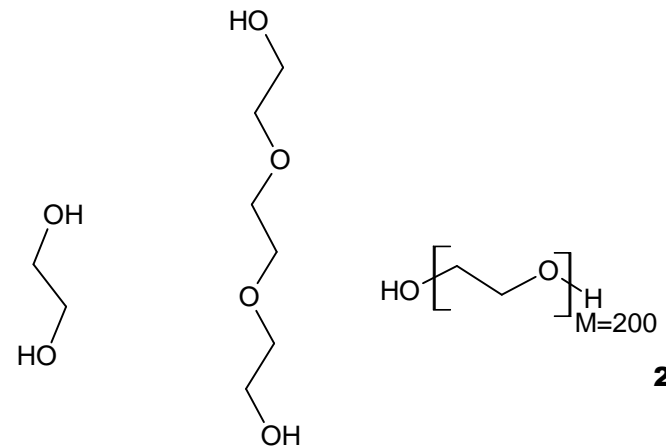
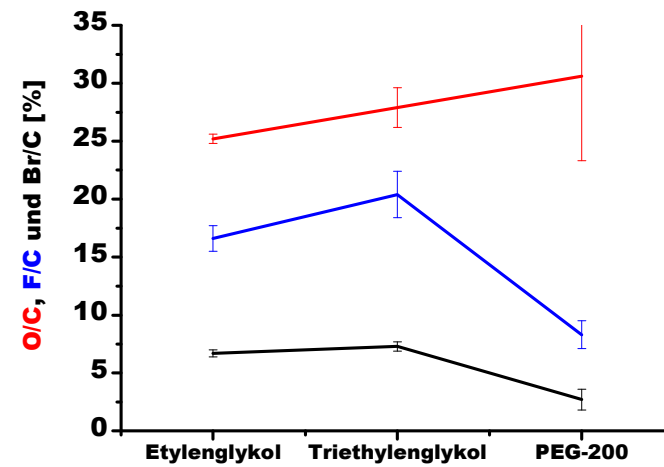


Ergebnisse Alkohole und Glykole

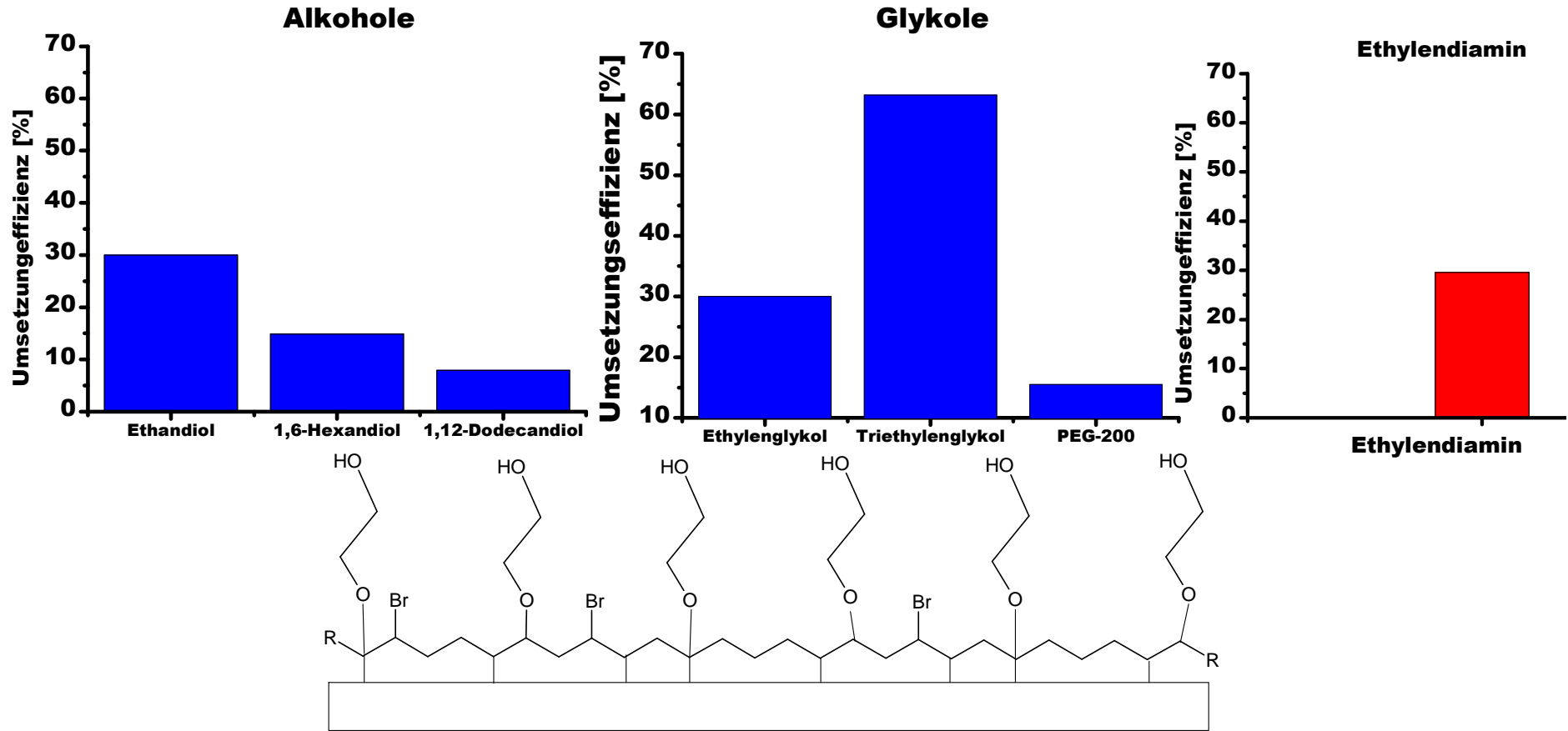
Vergleich der Umsetzung
verschieden langer Alkandiole



Vergleich der Umsetzung
verschieden langer Glykole



Umsetzungseffizienz



Spacerdichte (Spacer pro 100 Kohlenstoffatome):

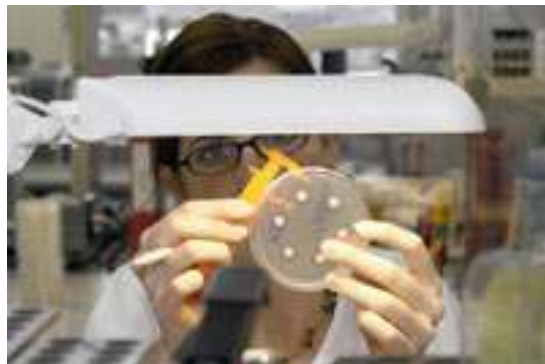
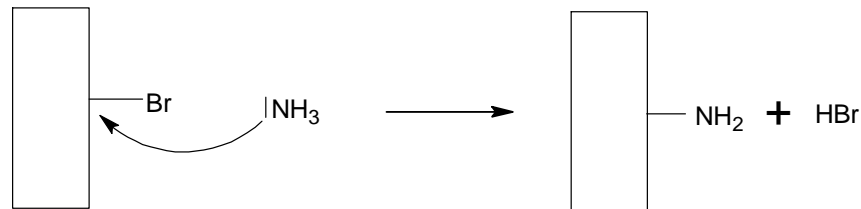
EG = 20
1,6-Hexandiol = 10
1,12-Dodecandiol = 6

EG = 20
Tri-EG = 44
PEG-200 = 11

Ethylendiamin = 21

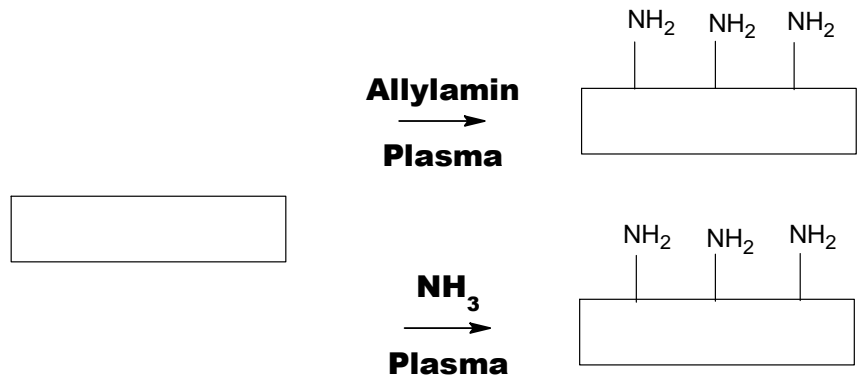
Umfunktionalisierung von bromierten Oberflächen

- **Bis jetzt gibt es keine monofunktionalen Oberflächen von Amine, Halogenide und vielen anderen Funktionalitäten**
- **Von bromierten Oberflächen auszugehen ist ein vielversprechender Weg**
- **Primäre Aminogruppen an der Oberfläche sind industriell sehr interessant, z.B. Proteinanbindung, „Filter“, schnelles Testen von funktionellen Gruppen**

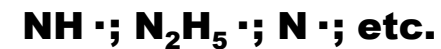


Primäre Aminogruppen an der Oberfläche

„normaler“ Weg:

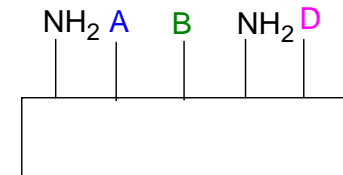


Nachteil: Fragmentierung,
Dimerisierung, Zerstörung der Moleküle:

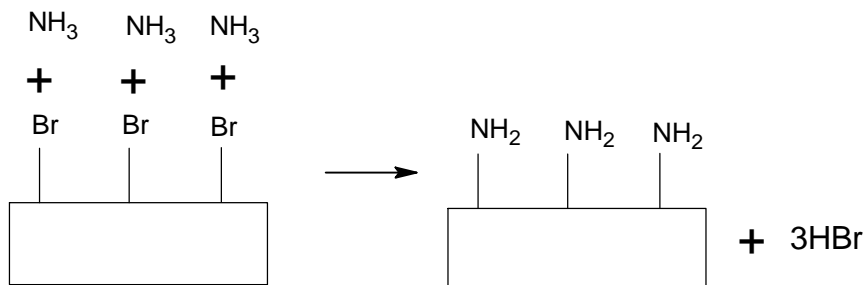


=> keine einheitliche Aminooberfläche

reale
Oberfläche:



„neuer“ Weg:

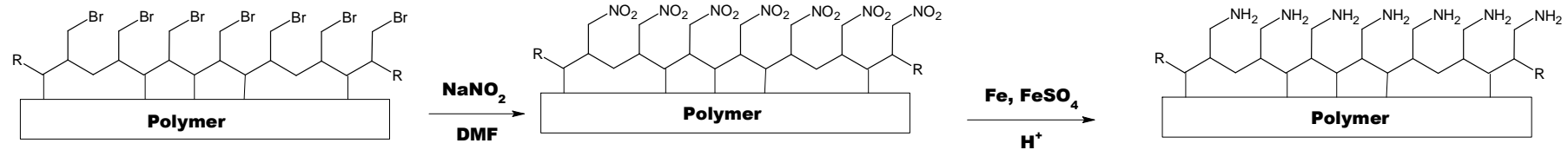


Umfunktionalisierung (keine
Plasmafunktionalisierung):

- eingesetzte Gruppen sind stabil
- werden nicht fragmentiert

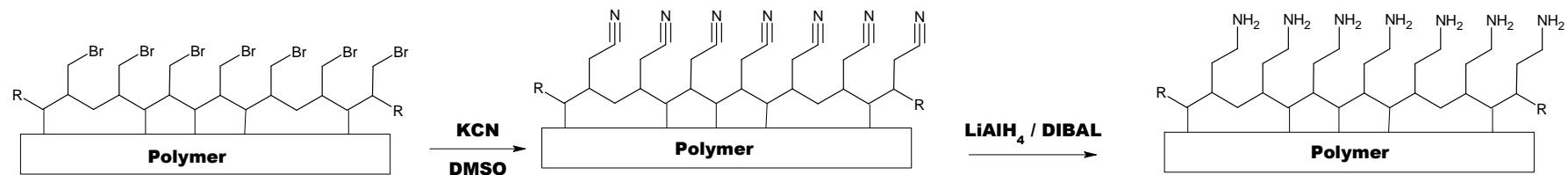
Beispiel: Substitution mit wässrigem
Ammoniak. Bis zu **12 langzeitstabile**
(3 Monate) Aminogruppen an der
Oberfläche

Weitere Reaktionen



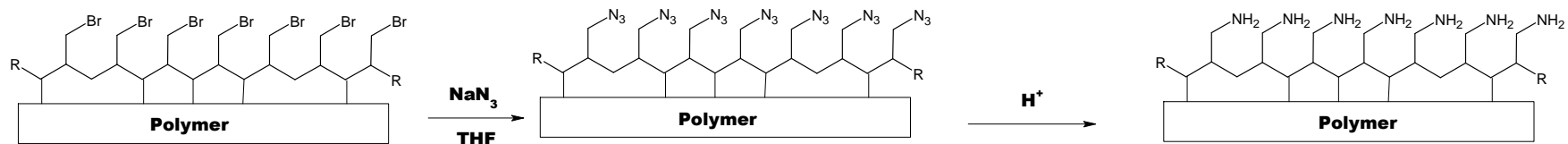
Substitution des Broms mit **Natriumnitrit** zu Nitrogruppen, anschließende Reduktion

=> N/C = 8%; ca. 4% Aminogruppen an der Oberfläche



Substitution mit **Kaliumcyanid** zu Nitrilgruppen, anschließende Reduktion

=> N/C unter 3%

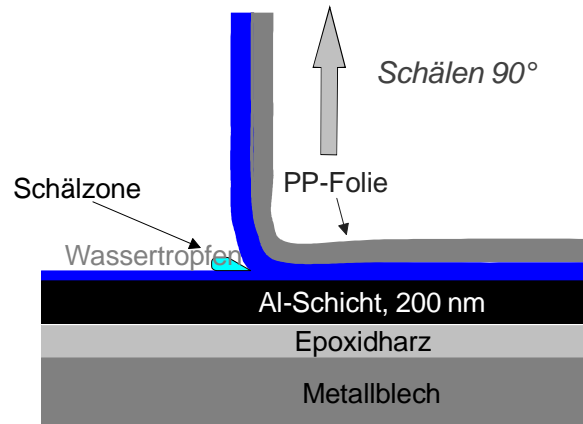


Substitution mit **Natriumazid**, anschließende Stickstoffabspaltung unter Säureeinfluß

=> N/C unter 3%

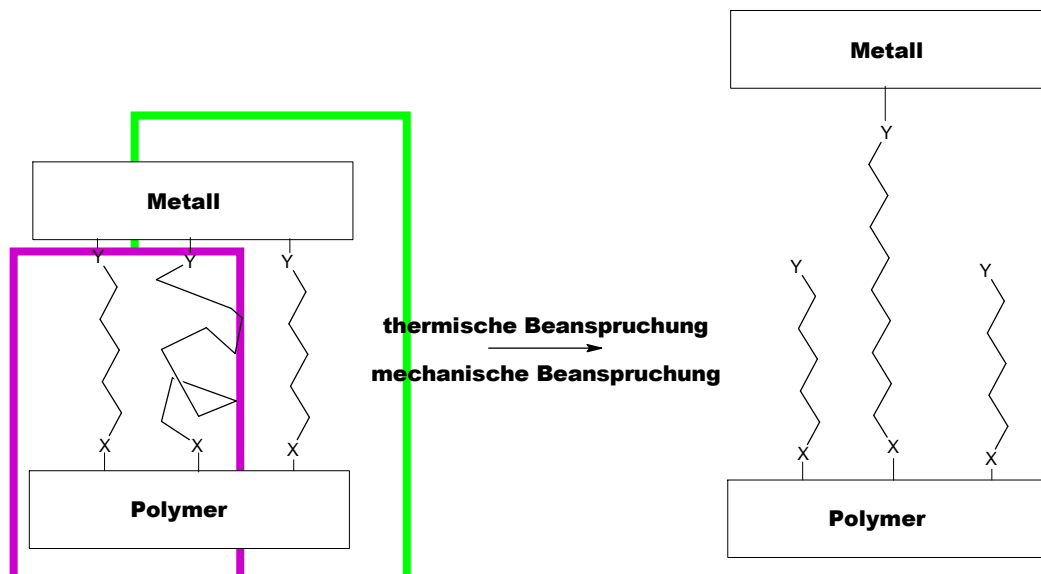
- **Motivation und Ziel**
- **Auswahl der Funktionalisierung**
- **Verschiedene Wege der Funktionalisierung**
- **Pfropfung an der funktionalisierten Polymeroberfläche**
- **Derivatisierung und Nachweis der gepfropften Moleküle**
- **Ausblick**

Aussicht



Testen der Haftbeständigkeit zwischen Metall und Polymer:

- unterschiedliche Spacer
- unterschiedliche Metalle
- unterschiedliche Bromierungsarten



Bisheriger Stand der Arbeit

- unterschiedliche Wege zur Oberflächenbromierung
- unterschiedliche Spacer aufgebracht

Pläne:

- verschiedene Spacer gleichzeitig aufbringen
- Metallbedampfung

**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**

Dank an: J.-F. Friedrich; R. Mix; A. Meyer-Plath; G. Hidde