

Oberflächenaktivierung und Funktionalisierung von Polyethylen

Masterarbeit am Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe,
Department Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben

Daniel Angerbauer

Betreuung der Arbeit: Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern

Bearbeitungszeitraum: 01. Aug. 2009 bis 1. Sep. 2010

Leoben, Februar 2011

Kurzfassung

In zahlreichen technischen Anwendungen werden Materialien beschichtet oder verklebt. Viele Kunststoffe weisen eine sehr unpolare Oberfläche auf, und sind ohne geeignete Vorbehandlung kaum verklebbar oder beschichtbar. Insbesondere bei Polyolefinen ist aufgrund der unreaktiven Oberfläche auch eine gezielte Funktionalisierung nur schwierig durchzuführen. Eine Oberflächenaktivierung von Kunststoffen kann mittels physikalischer oder nasschemischer Methoden erfolgen. Hierbei sind physikalische Methoden wie die Plasma- oder Coronabehandlung umweltfreundlicher und einfacher zu handhaben als nasschemische Methoden (z.B. Ätzung mit oxidierenden Medien).

In der vorliegenden Arbeit wurde lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) an der Oberfläche mittels Plasma- und Coronabehandlung unter oxidierender Atmosphäre aktiviert. Die Auswirkungen beider Verfahren auf die Eigenschaften der Polymeroberfläche wurden miteinander verglichen. Weiters wurde die Wirksamkeit einer nachfolgenden chemischen Vereinheitlichung der modifizierten Oberfläche durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid untersucht, wobei unter anderem die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) eingesetzt wurde. Es wurden verschiedene Verfahren erprobt, die Reaktivität der aktivierten LLDPE-Oberflächen zu charakterisieren, beispielsweise durch Reaktion mit perfluorierten Acylchloriden und nachfolgende XPS-Analyse. In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit wurde an der aktivierten und chemisch vereinheitlichten Polymeroberfläche durch Grafting-Reaktion mit ringöffnender Metathesepolymerisation eine Schicht aus Poly(norbornendicarbonsäure dimethylester) immobilisiert, um eine dauerhafte Oberflächenbeschichtung zu erzielen.

Abstract

In many technical applications materials have to be coated or joined by adhesive technology. However, due to their non-polar surface properties common polymers such as polyolefines cause difficulties in coating and bonding processes. Moreover, the non-reactive surface of polyolefines also renders a selective functionalization difficult. Today, several physical and chemical processes are known to activate polymer surfaces prior to use. Plasma and corona modification techniques (i.e. physico-chemical surface treatments) are ecologically more acceptable than chemical etching processes e.g. with oxidizing agents.

In this work, linear low-density polyethylene (LLDPE) was modified with plasma- and corona processes under oxygen atmosphere. The effects of both treatments on the surface properties of LLDPE were studied and compared to each other. The activated surfaces were chemically unified by a reductive treatment with lithium aluminium hydride. To assess the efficacy of the activation and unification process, the reaction with perfluorinated acyl chlorides was used as a probe. In all cases, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed as analytical technique to determine the elemental composition of the modified polymer surface. Moreover, a graft-copolymerization of norbornenedicarboxylic acid, dimethyl ester, onto the activated LLDPE surface was successfully performed and covalently bound surface coatings were obtained.

Danksagung

Während des Studiums wurde ich von vielen Personen unterstützt und vor allem immer wieder aufs Neue motiviert.

Meiner Familie sowie Enisa und meinem Freundeskreis ein ganz besonderes Dankeschön!

Allen Kollegen am Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, insbesondere DI **Matthias Edler** und DI Dr. **Thomas Grießer** vielen Dank für das Heranführen und Begleiten.

Meinem Betreuer Univ.-Prof. Dr. **Wolfgang Kern** für die Ermöglichung und Betreuung der Diplomarbeit ein herzliches Dankeschön.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	2
Abstract	3
Danksagung.....	4
Inhaltsverzeichnis	5
Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis.....	10
1 Einleitung.....	11
1.1 Motivation für die Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen	11
1.2 Ziel der Arbeit.....	11
2 Bekannte Sachverhalte.....	12
2.1 Oberflächenanalytik	12
2.1.1 Oberflächenspannungsmessung	12
2.1.2 ATR-FTIR-Spektroskopie.....	13
2.1.3 Röntgen- Photoelektronen Spektroskopie (XPS)	15
2.2 Oberflächenmodifizierung	20
2.2.1 Coronaentladung	20
2.2.2 Niederdruckplasma	24
2.3 Ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP)	26
3 Experimenteller Teil.....	28
3.1 Herstellung des Substrates	28
3.1.1 Folienpresse	28
3.1.2 Plattenpresse	28
3.2 Probenpräparation	28
3.2.1 Niederdruckplasmabehandlung	29
3.2.2 Coronabehandlung	29
3.3 Nachfolgende chemische Behandlung.....	29
3.3.1 Reduktionschemie	29
3.3.2 Immobilisierung von Carbonsäure-Chloriden	30
3.3.3 Propfpolymerisation an aktivierten Polyethylen-Oberflächen	30
3.4 Anwendung der Oberflächenaktivierung zum Zweck der Haftungsverbesserung von Hydrogelen	32
3.4.1 Probenpräparation	32

3.4.2	Oberflächenaktivierung	33
3.4.3	Funktionalisierung der Oberfläche	33
3.4.4	Haftungstests	33
3.5	Charakterisierung der modifizierten Oberfläche	33
3.5.1	Oberflächenenergie- und Kontaktwinkelmessung	33
3.5.2	ATR-FTIR-Messung	34
3.5.3	XPS-Untersuchungen	34
4	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Ausgangsmaterial	35
4.1.1	Kontaktwinkelmessung	35
4.1.2	XPS-Analyse	36
4.1.3	ATR FT-IR Messung	37
4.2	Oberflächenbehandlung	38
4.2.1	Kontaktwinkelmessung	38
4.2.2	XPS-Analyse	41
4.2.3	ATR FT-IR Messung	43
4.3	Reduktion	43
4.3.1	Kontaktwinkelmessung	44
4.3.2	XPS-Analyse	44
4.4	Reaktion mit Säurechloriden	46
4.4.1	Kontaktwinkelmessung	47
4.4.2	XPS-Analyse	48
4.5	Pfropfpolymerisation	50
4.5.1	Kontaktwinkelmessung	51
4.5.2	ATR FT-IR Messung	51
4.6	Anwendung der Oberflächenaktivierung zum Zweck der Haftungsverbesserung von Hydrogel	53
4.6.1	Corona bzw. Plasmabehandlung	53
4.6.2	Haftungstests von Hydrogel	55
5	Zusammenfassung	58
6	Literaturverzeichnis	60
7	Erklärung	63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Drei-Phasen-Grenze, Young'sche Gleichung.....	12
Abbildung 2: Mögliche Schwingungsformen eines Moleküls ⁽⁴⁾	14
Abbildung 3: Abgeschwächte Totalreflexion: Evaneszente Welle am Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium ⁽⁵⁾	15
Abbildung 4: Anzahl von Publikationen mit XPS-Analysen seit dem Jahr 1992 ⁽⁷⁾	16
Abbildung 5: Typischer Aufbau eines XPS ⁽⁶⁾	16
Abbildung 6: Photoelektrischer Effekt und diskrete Energieniveaus ⁽⁹⁾	17
Abbildung 7: (a) Ein Photoelektron wird durch die eingebrachte Energie aus dem Rumpfniveau emittiert (b) Die freigewordene Lücke wird durch ein Elektron aus einem höheren Niveau aufgefüllt, welches einen Teil seiner Energie an ein anderes Elektron abgibt ⁽¹⁰⁾	18
Abbildung 8: Darstellung eines typischen Übersichtsspektrum ⁽¹¹⁾	18
Abbildung 9: Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen in Festkörpern ⁽¹²⁾	19
Abbildung 10: C1s Peak von Polyvinylalkohol ⁽¹³⁾ . Die verschiedenen Kohlenstoffbindungen laut Strukturformel sind deutlich als zwei überlagerte Peaks erkennbar.	20
Abbildung 11: Schematische Zeichnung einer Corona Anlage ⁽²⁰⁾ mit Generator, Elektrode, Metallrolle und Polymerfolie .	21
Abbildung 12: Einbringung von Sauerstoff durch Coronaentladung an Polymerfilmen ⁽²²⁾	22
Abbildung 13: Oberflächenenergie als Funktion der Lagerzeit bei LLDPE Proben nach Coronabehandlung.....	23
Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer Plasmabehandlungsanlage ⁽²⁷⁾	24
Abbildung 15: Prozessablauf einer Niederdruck Plasmabehandlung ⁽²⁷⁾	25
Abbildung 16: Niederdruck Plasmabehandlung: Effekte in Abhängigkeit von der Probentiefe ⁽²⁸⁾	25
Abbildung 17: Olefin Metathese Reaktion durch Austausch von Carben (Alkyliden) Gruppen ⁽³⁰⁾	26
Abbildung 18: Mechanismus der ROMP nach Herrisson und Chauvin ⁽³¹⁾	26
Abbildung 19: Strukturformel von Heptafluorobutyryl-Chlorid	30
Abbildung 20: Synthese des Grubbs Katalysators der dritten Generation (H2IMes)(py)2(Cl)2Ru=CHPh.....	31
Abbildung 21: Herstellung von (\pm)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2- carbonsäurechlorid	31
Abbildung 22: (\pm)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonensäure- dimethylester	32
Abbildung 23: Auszug aus der Berechnung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen nach der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble.	35
Abbildung 24: XPS-Spektrum; LLDPE Folie (Aluminiumfolie als Trennmittel) bzw. Platte (PTFE-Platten als Trennmittel).....	37

Abbildung 25: ATR FT-IR Spektrum der Ausgangsprobe (foliengepresst). (a) C-H Valenzschwingung; (b) C-H Deformationsschwingung; beides zugehörig zu $-CH_2-$ Einheiten	38
Abbildung 26: Coronabehandlung von LLDPE, Oberflächenenergie aufgetragen über Energiedichte	39
Abbildung 27: AFM Aufnahmen einer unbehandelten (a) und Corona behandelten LLDPE Probe (b). Die Daten wurden aus einer Arbeit von S. Guimond und M. R. Wertheimer ⁽²³⁾ übernommen.	40
Abbildung 28: Corona-behandeltes LLDPE: Verlauf des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie als Funktion der Lagerungszeit an Luft	40
Abbildung 29: XPS-Analyse einer Corona- bzw. Plasma-behandelten LLDPE Probe, C1s mit möglichen Komponenten	41
Abbildung 30: ATR-FT-IR Spektren der unbehandelten und aktivierten Oberfläche. (a) Carbonyl-Gruppe; (b) C-H-Gruppe; (c) C-O-Gruppe.....	43
Abbildung 31: XPS-Analyse von LLDPE, Detailvergleich des C1s Peaks der plasmabehandelten Probe und der reduzierten Probe	45
Abbildung 32: Kontaktwinkel von Wasser für verschiedene Behandlungsstadien der LLDPE Oberfläche, Mittelwerte mit Standardabweichung	47
Abbildung 33: XPS Analyse: Weg der Oberflächenbehandlung mit Plasma und nachfolgender Reduktion sowie Reaktion mit Marker (Heptafluorobutyryl-Säurechlorid) von unten nach oben.	48
Abbildung 34: Quantitative XPS-Analyse; Grad der Umwandlung zu OH- Gruppen.....	49
Abbildung 35: Verfahrensschritte zur Funktionalisierung der Kunststoffoberfläche: (a) Aktivierung mittels Plasma- bzw. Coronabehandlung; (b) Reduktion; (c) Funktionalisierung mittels Säurechlorid	50
Abbildung 36: Ringöffnungspolymerisation von DMC mittels Grubbs-3 Katalysator.....	51
Abbildung 37: ATR FT-IR Untersuchung von aktivierter und abgedeckter LLDPE-Oberfläche nach erfolgter Pfropfpolymerisation	52
Abbildung 38: Plasmabehandlung von Barex, Kontaktwinkel von Wasser über die Behandlungsdauer.....	53
Abbildung 39: Plasmabehandlung von Viton, Kontaktwinkel von Wasser über die Dauer der Aktivierung	54
Abbildung 40: Dauermessung des Kontaktwinkels der Barexproben unbehandelt, aktiviert und mit Hydrogelbeschichtung	55
Abbildung 41: Kontinuierliche Messung des Kontaktwinkels von Wasser auf mit Hydrogel beschichteten Barex Proben nach erfolgtem Kurztest im USB mit Ethanol bzw. Kochsalzlösung (NaCl).....	56
Abbildung 42: Aufnahme zweier Vitonproben nach Kurztests im USB. Links: Ethanol (85 Vol.%), rechts: Kochsalzlösung (0.9 Gew.%)	56

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zeit, Druck und Temperaturkurve der Plattenpresse	28
Tabelle 2: Typenbezeichnung Corona Gerät	29
Tabelle 3: Eingesetzte Messflüssigkeiten der Kontaktwinkelmessung	34
Tabelle 4: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie der Ausgangsproben (LLDPE)	36
Tabelle 5: Corona- bzw. Plasma-behandeltes LLDPE, Aufschlüsselung der Bindungsenergien des C1s Peaks	42
Tabelle 6: XPS-Analyse der LLDPE Spektren von Plasma bzw. Corona behandelter und reduzierter Probe, Atom Verhältnisse mit Aufschlüsselung der Subkomponenten	46
Tabelle 7: Ausgewählte Parameter für die Oberflächenaktivierung von Barex bzw. Viton	54

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Engl. <i>Atomic Force Microscopy</i> (dt. Rasterkraftmikroskopie)
ATR	Engl. <i>Attenuated Total Reflectance</i> (dt. Abgeschwächte Totalreflexion)
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
FT-IR	Fourier Transform Infrarotspektroskopie
HCl	Salzsäure
KSL	Kochsalzlösung
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
LLDPE	Engl. <i>Linear Low Density Polyethylen</i> (dt. Lineares Polyethylen niedriger Dichte)
LMWOM	Engl. <i>Low Molecular Weight Oxidized Material</i> (dt. oxidiertes Material mit niedrigem Molekulargewicht)
OH	Hydroxygruppe
PTFE	Polytetrafluorethylen
ROMP	Engl. <i>Ring-Opening Metathesis Polymerization</i> (dt. ringöffnende Metathese Polymerisation)
THF	Tetrahydrofuran
USB	Ultraschallbad
XPS	Engl. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (dt. Röntgenphotoelektronenspektrometrie)

1 Einleitung

1.1 Motivation für die Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen

Kunststoffe werden heute für unzählige Anwendungen eingesetzt, wobei in vielen Bereichen die Forderungen an das Material divergieren. Um verschiedenste Eigenschaften auf einmal zu erfüllen, ist es nötig, Kunststoffe miteinander und mit anderen Materialien zu verbinden. Bei vielen Polymeren ist Benetzen, Verkleben oder Beschichten aufgrund der unpolaren Oberfläche problematisch. Abhilfe schafft hier die Oberflächenmodifizierung mittels physikalischer oder nasschemischer Methoden. Dabei sind physikalische Methoden wie Plasma- oder Coronabehandlung umweltfreundlicher und einfacher zu handhaben als nasschemische Methoden.

Derart modifizierte Oberflächen stellen die Basis für eine Vielzahl weiterer Verarbeitungsschritte dar. Diese reichen vom einfachen Bedrucken bis zur Kombination mit anderen Materialien und zu Verbundwerkstoffen mit gezielt einstellbaren Eigenschaften. Auch kann eine (chemische) Funktionalisierung der Oberfläche zu neuen Eigenschaftsspektren führen, die für die jeweilige Anwendung von Vorteil sind.

1.2 Ziel der Arbeit

Auf Basis eines einfachen Polymers wie einem linearen Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) soll die Oberflächenaktivierung mittels Plasma- und Coronabehandlung durchgeführt und verglichen werden. Die Wirksamkeit der nachfolgenden chemischen Vereinheitlichung mittels Reduktion durch geeignete Reagenzien soll mit Röntgenelektronenspektroskopie sowie durch eine selektive Funktionalisierung der Oberfläche gezeigt werden.

In einem weiteren Schritt ist die praktische Umsetzung eines oder mehrerer Teilschritte durchzuführen und zu dokumentieren.

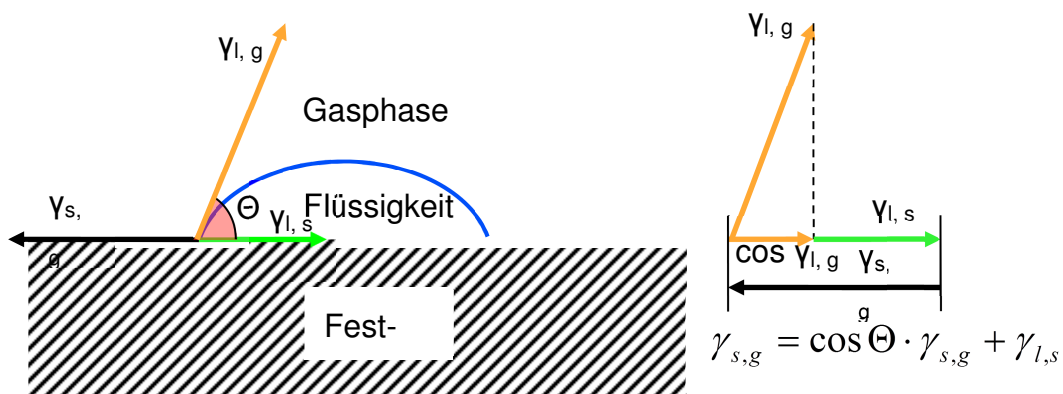
2 Bekannte Sachverhalte

2.1 Oberflächenanalytik

Zur Untersuchung der Veränderungen an der Probenoberfläche durch Plasma- und Corona Modifizierung wurde die Oberflächenspannungsmessung verwendet. Für eine detaillierte Charakterisierung wurden auch die ATR-Spektroskopie sowie die XPS eingesetzt.

2.1.1 Oberflächenspannungsmessung

Die Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung entspricht der Arbeit die benötigt wird, um eine Oberfläche zu vergrößern. Die Oberflächenspannung von Festkörpern wird zumeist mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung bestimmt ⁽¹⁾. Diese basiert auf den Zusammenhängen der Zustände an den Grenzflächen eines ruhenden Flüssigkeitstropfens auf eine Festkörperoberfläche. Es kommt dabei zu einem Gleichgewicht an der Drei-Phasen-Grenze zwischen Feststoff, Flüssigkeit und Gasphase (siehe Abbildung 1).



$\gamma_{s,g}$ Oberflächenenergie des Festkörpers

$\gamma_{l,s}$ Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

$\gamma_{l,g}$ Oberflächenspannung der Flüssigkeit (gegen ihren eigenen Dampf)

Θ Randwinkel

Abbildung 1: Drei-Phasen-Grenze, Young'sche Gleichung

Die nachfolgenden Zusammenhänge sind sinngemäß aus der Literaturquelle ⁽²⁾ übernommen:

Die Oberflächenspannung jeder Phase lässt sich in einen polaren und dispersiven Anteil aufspalten. Dieser Zusammenhang nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble führt zur Berechnung der Oberflächenenergie in nur einem Schritt. Dafür wird die Gleichung der Grenzflächenspannung mit der Young'schen Gleichung kombiniert. Für die Lösung dieses Gleichungssystems werden die Kontaktwinkel zweier Flüssigkeiten mit bekanntem dispersiven und polaren Anteil bestimmt.

Formel 1: Gleichung der Grenzflächenspannung von OWNES und WENDT

$$\gamma_{l,s} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P})$$

Formel 2: YOUNG-Gleichung

$$\sigma_s = \gamma_{l,s} + \sigma_l \cdot \cos \theta$$

Rabel ermöglichte die Berechnung des polaren und dispersiven Anteils der Oberflächenenergie, indem er die Gleichungen in Formel 1 und Formel 2 zu einer Geradengleichung ($y=mx+b$) umformte.

Formel 3: Geradengleichung von RABEL, kombiniert aus Formel 1 und Formel 2

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D}$$

In den Formeln 1 – 3 bedeuten:

$\gamma_{s,g}$Oberflächenenergie des Festkörpers

$\gamma_{l,s}$Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

$\gamma_{l,g}$Oberflächenspannung der Flüssigkeit (gegen ihren eigenen Dampf)

ΘRandwinkel

2.1.2 ATR-FTIR-Spektroskopie

Die abgeschwächte Totalreflexion (engl. *attenuated total reflectance* ATR) Spektroskopie wird eingesetzt bei Proben die eine zu große Dicke aufweisen um ein Transmissionsspektrum aufzunehmen. In der Literatur ⁽³⁾ findet man Beispiele für eine mögliche Charakterisierung ab einer Schichtdicke von ca. 5 nm. Die Infrarotspektroskopie ermöglicht generell eine zerstörungsfreie Analyse na-

hezue jedes Materials in fast jedem Aggregatzustand. Verfügbar seit den 1940er Jahren, kam der größte Fortschritt mit Einführung des Fourier-Transformations-Spektrometers um 1990. Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Messung von Absorptionsspektren basierend auf einer Schwingungsanregung der Moleküle. Strahlung wird absorbiert, wenn die Strahlungsfrequenz einem Schwingungszustand des Moleküls entspricht. Einige der wichtigen Schwingungszustände sind in Abbildung 2 angeführt.

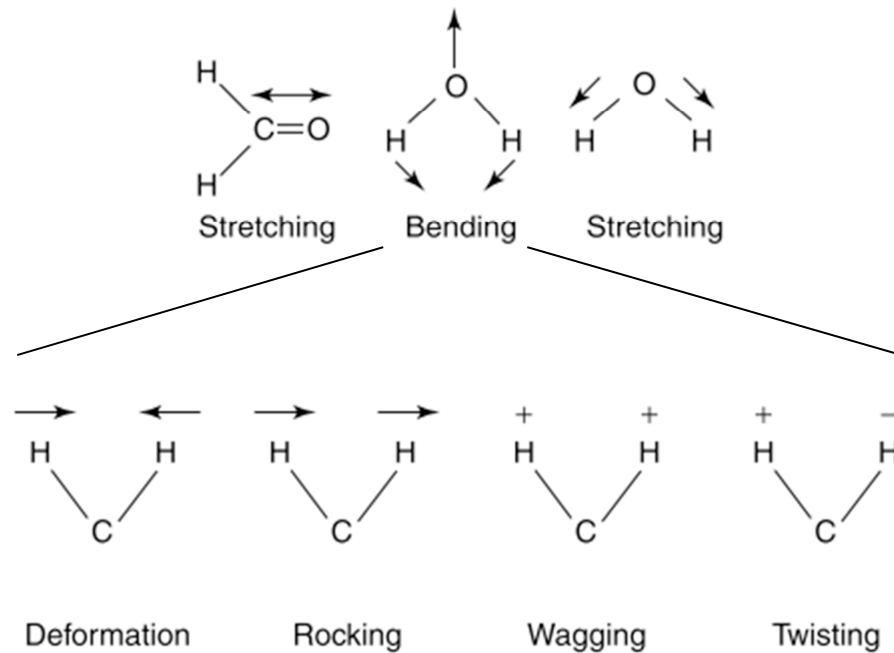


Abbildung 2: Mögliche Schwingungsformen eines Moleküls ⁽⁴⁾

Das Prinzip der ATR-Methode basiert auf der Messung des reflektierten Lichtes an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren (meist einem Kristall) und einem optisch dünneren Medium (Probe). Bei dieser Reflexion dringt der Lichtstrahl zum Teil in die Probe ein und wird dabei im Material selektiv absorbiert. In das Material wird eine evaneszente Welle ausgesandt (siehe Abbildung 3). Die Eindringtiefe dieser Welle ist abhängig von ihrer Wellenlänge, den Brechungsindizes der Medien 1 und 2 sowie vom Einfallswinkel.

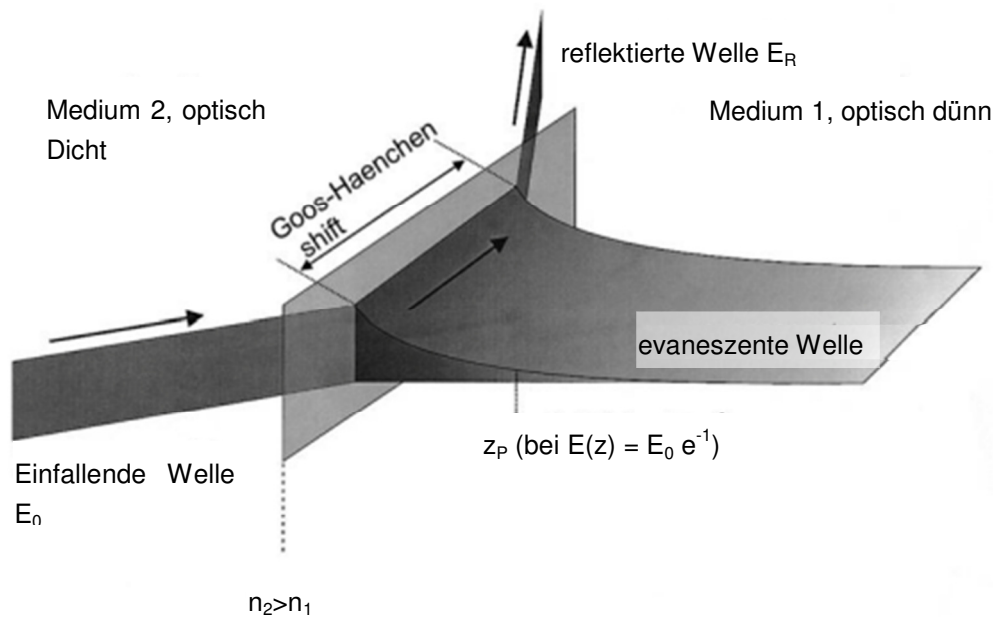


Abbildung 3: Abgeschwächte Totalreflexion: Evaneszente Welle am Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium ⁽⁵⁾

Diese Eindringtiefe lässt sich mit Formel 4 berechnen.

Formel 4: Eindringtiefe z_p als Funktion von Wellenlänge (λ), Einfallswinkel (α) und Brechungsindizes der Medien 1 und 2 (n_1 , n_2).

$$z_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}$$

Die resultierende abgeschwächte Reflexion wird gemessen und ausgewertet. Für die Analyse von aufgenommenen Spektren bedient man sich der charakteristischen Banden von Molekülen, die in zahlreichen Messprogrammen sowie auch in der Fachliteratur verfügbar sind.

2.1.3 Röntgen- Photoelektronen Spektroskopie (XPS)

Die XPS ist eine der verbreitetsten Spektroskopietechniken für Oberflächen von Festkörpern. Ihr Einsatz ist in den letzten Jahren stetig gestiegen. Keine Studie zu Oberflächenthemen kommt derzeit ohne eine XPS-Analyse aus. Die XPS ist damit wahrscheinlich die meist genutzte angewandte analytische Methode auf diesem Gebiet ⁽⁶⁾.

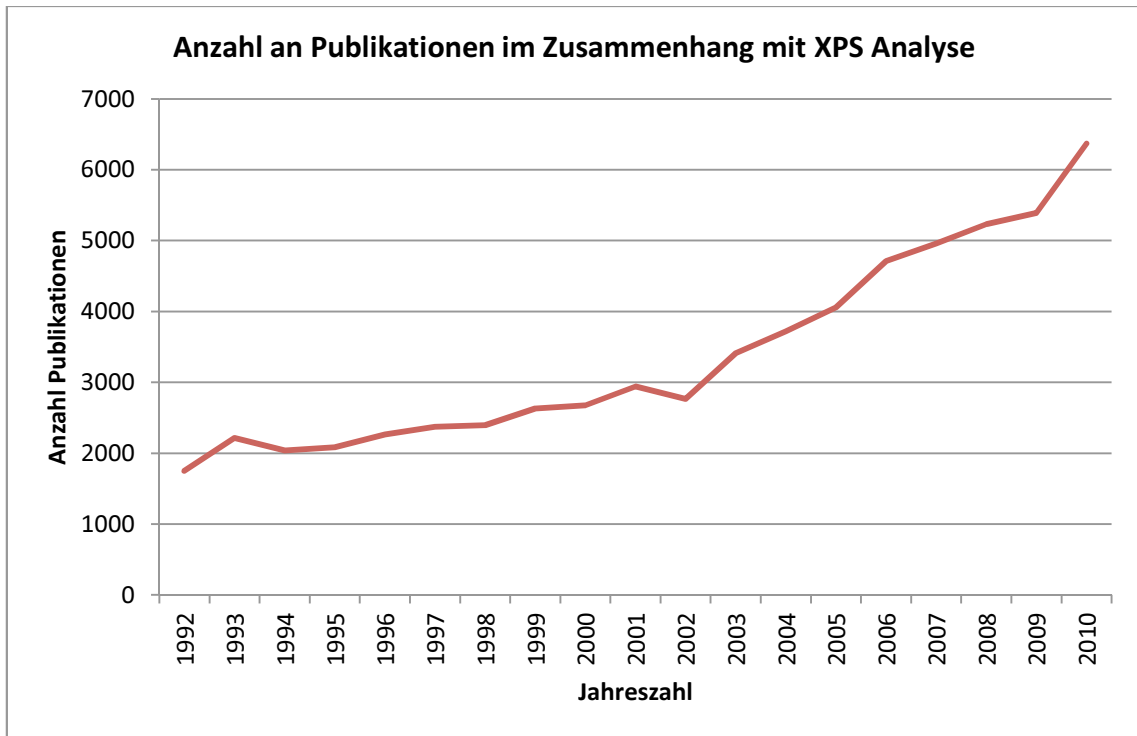


Abbildung 4: Anzahl von Publikationen mit XPS-Analysen seit dem Jahr 1992 ⁽⁷⁾

Die Vorzüge dieser Methode sind die geringe Eindringtiefe von 2 bis 15 Atomlagen sowie die Möglichkeit einer Analyse der chemischen Zusammensetzung. Diese kann auch in relativen Prozentangaben bis zu einer Grenze von 0.1 Atom-% angegeben werden ⁽⁸⁾.

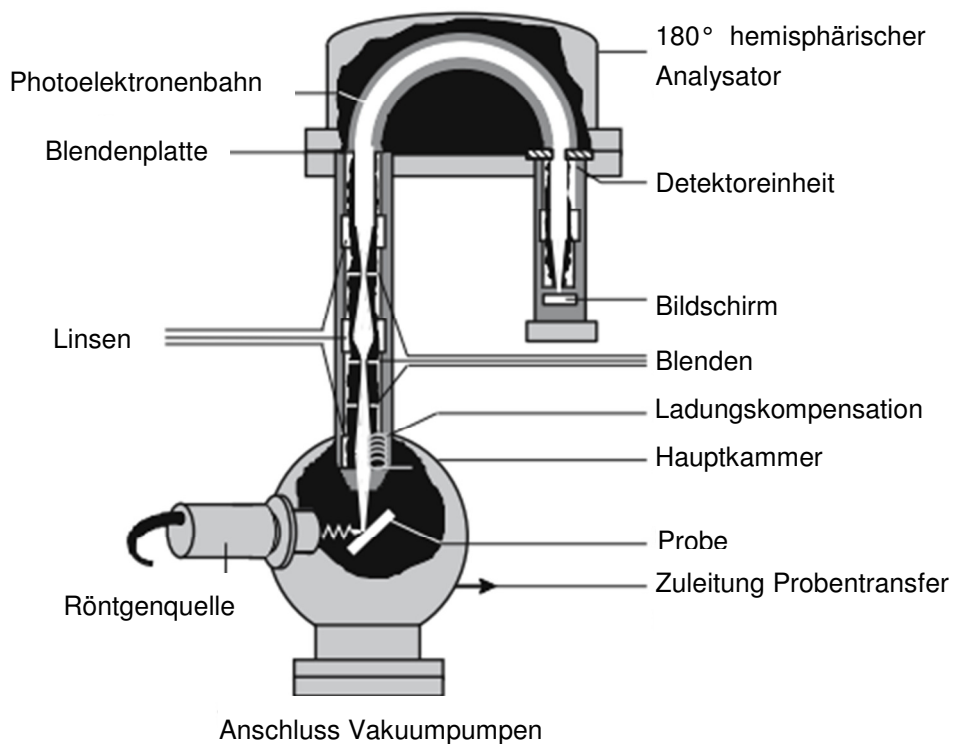


Abbildung 5: Typischer Aufbau eines XPS ⁽⁶⁾

Ein Röntgenphotoelektronenspektrometer besteht aus drei grundlegenden Einheiten (Abbildung 5): Einer Strahlenquelle (Röntgenstrahlung), einem Analysator (üblicherweise hemisphärisch) mit Detektor und der Kammer mit einem System aus Vakuumpumpen.

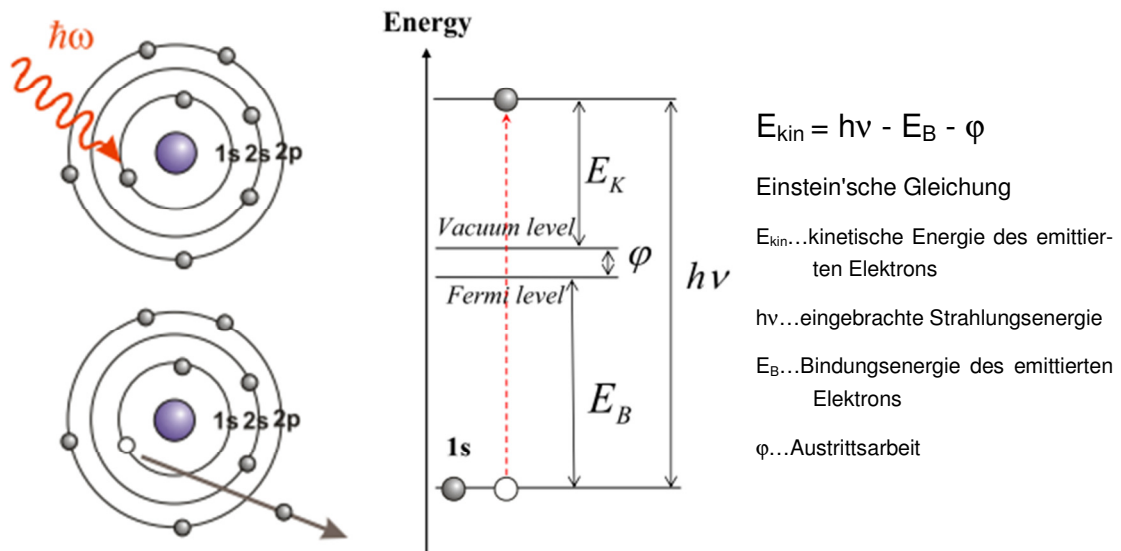


Abbildung 6: Photoelektrischer Effekt und diskrete Energieniveaus ⁽⁹⁾

Physikalisch basiert die XPS auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Die Proben werden mit einer monochromatischen Röntgenphotonenquelle (Al- K_{α} (1486.6 eV) oder auch Mg- K_{α} (1253.6 eV) beschossen (Energieeinbringung $h\nu$). Dabei werden Photoelektronen aus dem Material mit der kinetischen Energie E_k emittiert. Die Energie dieser Elektronen ist abhängig von den diskreten Energieniveaus (Bindungsenergie E_b) die charakteristisch für das angestrahlte Element sind (Elektronenkonfiguration). Zu berücksichtigen ist noch die Austrittsarbeit ϕ aus dem Festkörperverbund.

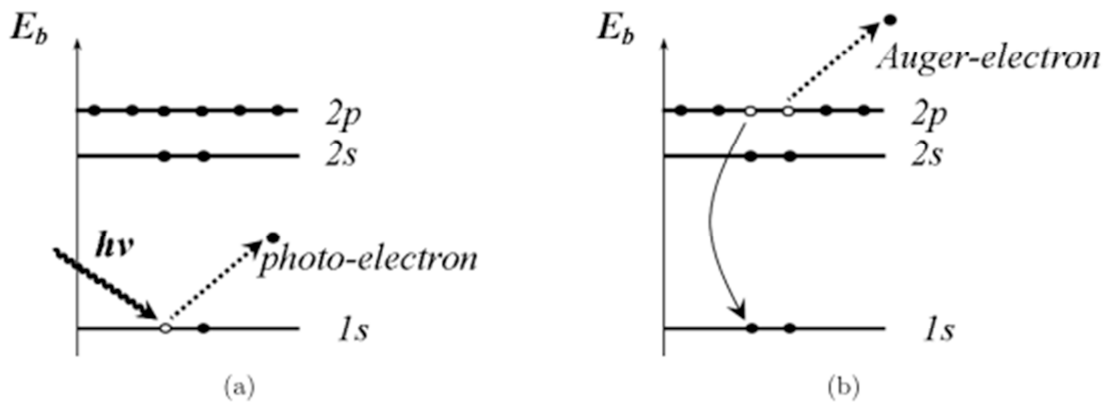


Abbildung 7: (a) Ein Photoelektron wird durch die eingebrachte Energie aus dem Rumpfniveau emittiert (b) Die freigewordene Lücke wird durch ein Elektron aus einem höheren Niveau aufgefüllt, welches einen Teil seiner Energie an ein anderes Elektron abgibt ⁽¹⁰⁾.

Die freigesetzten Elektronen werden durch das Spektrometer gezählt und über die kinetische Energie aufgetragen. Zusätzlich zur primären Photoemission entstehen durch den Folgeprozess auch sogenannte Auger-Elektronen. Dabei wird das fehlende Elektron der Rumpfschale durch ein Elektron eines höher gelegenen Energieniveaus ersetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird auf ein drittes Elektron übertragen, welches den Festkörper verlassen kann.

Zusätzlich zu den Photoelektronen und den Auger Elektronen können noch Satellitenpeaks auftreten. Diese besitzen meist eine um einige Elektronvolt niedrigere kinetische Energie als der Hauptpeak. Satellitenpeaks treten häufig bei ungesättigten Polymeren auf, wo durch die Emission eines Rumpfelektrons noch ein weiteres Elektron angeregt werden kann. Zusammenfassend zeigt Abbildung 8 ein Übersichtsspektrum mit den unterschiedlich auftretenden Peaks.

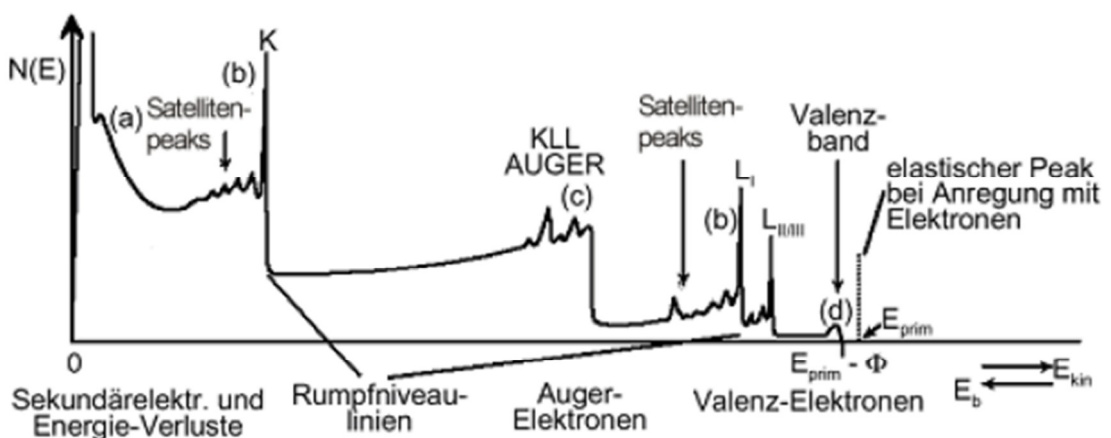


Abbildung 8: Darstellung eines typischen Übersichtsspektrum ⁽¹¹⁾

Entscheidend für die große Bedeutung der XPS-Analyse ist die Oberflächen-sensitivität. Diese hängt von der mittleren freien Weglänge λ der emittierten Elektronen ab. Abbildung 9 vergleicht die experimentell ermittelte Reichweite von Elektronen mit der theoretisch berechneten. Bis 2000 eV erhält man also Einsicht in die obersten Atomlagen des Materials bis 30 Å.

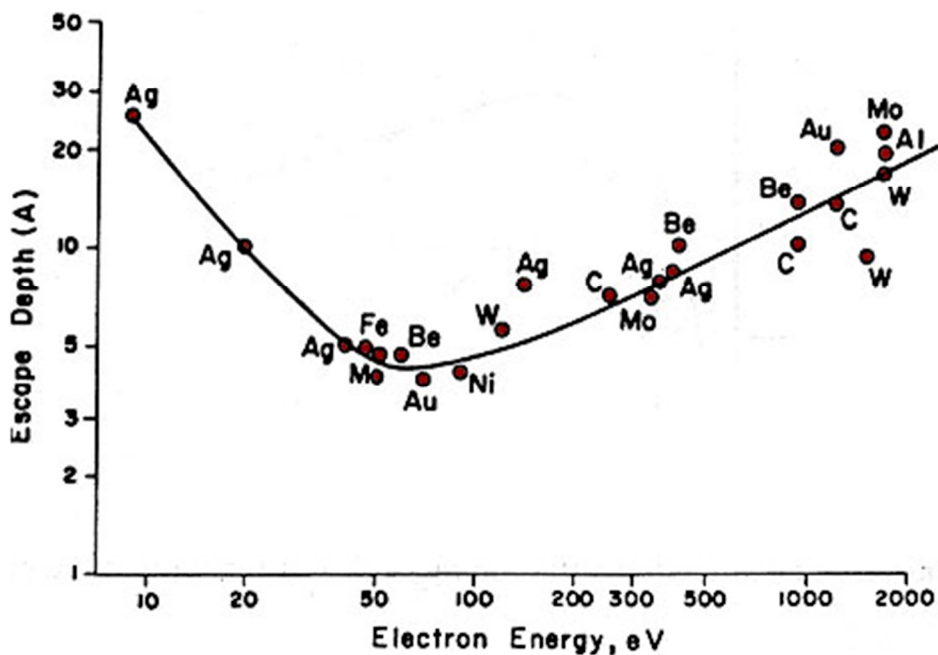


Abbildung 9: Mittlere freie Weglänge λ von Elektronen in Festkörpern ⁽¹²⁾.

Die chemische Verschiebung (engl. *chemical shift*) die bei unterschiedlichen Umgebungen einer Spezies auftritt, führt dazu, dass die experimentellen Kurven in weitere Komponenten aufgeteilt werden können. Damit lassen sich mit entsprechender Software wie in Abbildung 10 gezeigt zum Beispiel die unterschiedlichen Bindungen des C-Atoms anzeigen und es kann der jeweilige Anteil daraus berechnet werden.

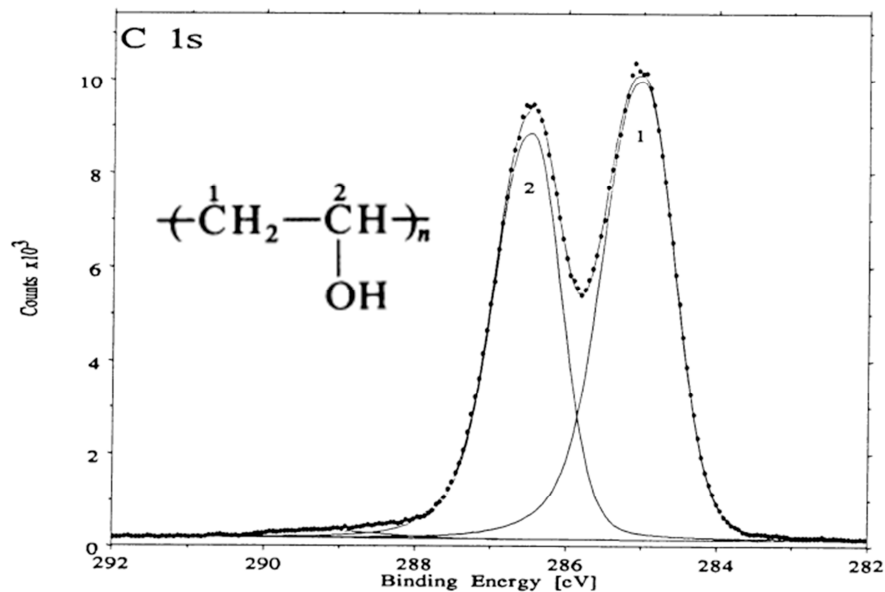


Abbildung 10: C1s Peak von Polyvinylalkohol⁽¹³⁾. Die verschiedenen Kohlenstoffbindungen laut Strukturformel sind deutlich als zwei überlagerte Peaks erkennbar.

2.2 Oberflächenmodifizierung

2.2.1 Coronaentladung

Die Coronabehandlung ist eine von Verner Eisby in den 1950er Jahren entwickelte Methode der Oberflächenbehandlung⁽¹⁴⁾. Erste Publikationen zum Thema Coronabehandlung von Polyethylen Oberflächen scheinen ab dem Jahr 1959 auf. In einer Vielzahl an Publikationen^{(15) (16) (17)} wurde die Funktionsweise der Coronabehandlung erörtert und verschiedene Einsatzmöglichkeiten diskutiert. Typische Anwendungen sind die Oberflächenaktivierung zur besseren Bedruckbarkeit⁽¹⁸⁾ oder die Vorbehandlung vor dem Verbinden mit anderen Kunststoffen⁽¹⁹⁾.

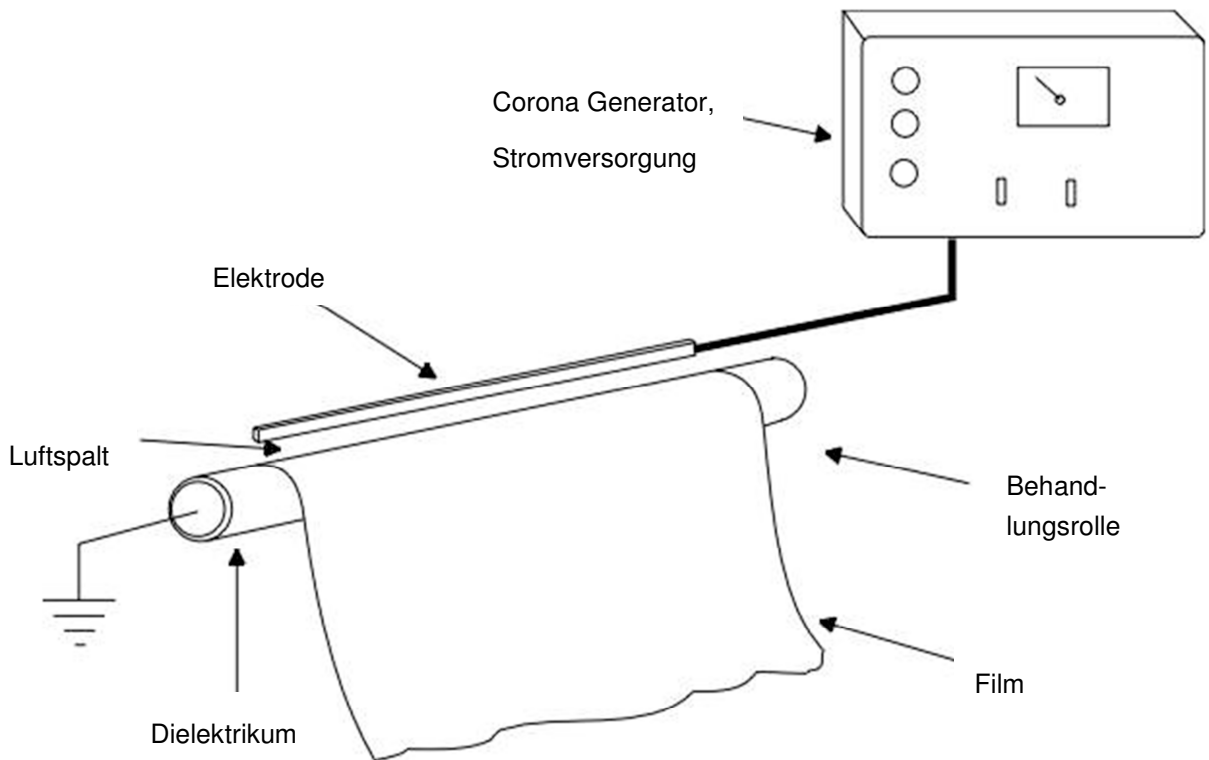


Abbildung 11: Schematische Zeichnung einer Corona Anlage⁽²⁰⁾ mit Generator, Elektrode, Metallrolle und Polymerfolie .

Eine typische Coroneinheit besteht aus einer Auflage (Rolle oder Platte) und einer Elektrode, zwischen denen eine hohe Spannung von mehreren tausend Volt, von einem Generator kommend, angelegt wird. Durch den Spalt wird die Probe bewegt und wird dabei meist einseitig behandelt (siehe Abbildung 11). Dabei wird der Corona Effekt genutzt. Wird an einem elektrischen Leiter eine hohe Spannung angelegt kommt es zu hochenergetischen elektromagnetischen Feldern. Diese beschleunigen Elektronen hin zur positiv geladenen Elektrode. Dabei können im Elektrodenmaterial Elektronen aus ihrem Orbital gelöst werden. Es entstehen Ionen und weitere Elektronen die auch teilweise in ein höheres instabiles Orbital überführt werden. Die angeregten Moleküle sind instabil und zerfallen spontan zu Radikalen, Ionen und Photonen. Wird eine Probe zwischen die Elektroden eingebracht kommt es zu einer unkontrollierten Aktivierung der Oberfläche, typischerweise durch Einbringung von Sauerstoffverbindungen (Oxidation)⁽²¹⁾.

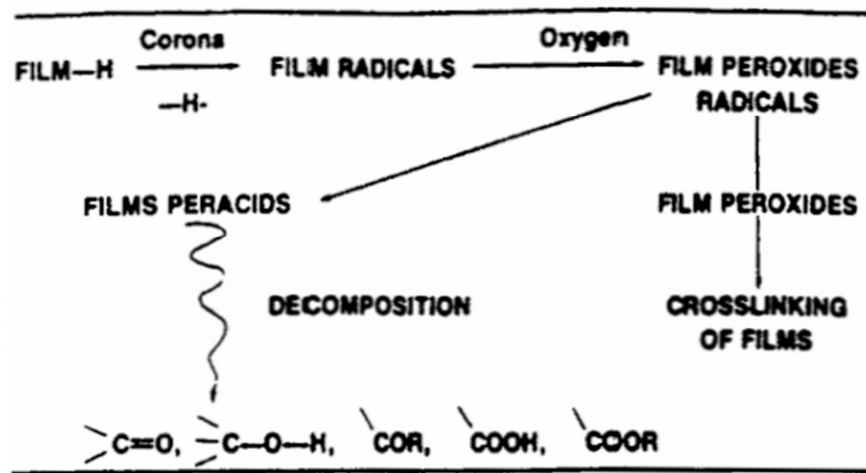


Abbildung 12: Einbringung von Sauerstoff durch Coronaentladung an Polymerfilmen⁽²²⁾

Durch die Entstehung von Radikalen kommt es auch zu einer Vernetzung und / oder einer Kettenspaltung im Polymer. Unabhängig von der Anwesenheit unterschiedlicher Gase (N_2 , Ar, etc.) ist die Folge eine Aktivierung der Oberfläche bei der die Oxidation eine zentrale Rolle spielt⁽²²⁾.

Die Einschränkungen der Coronabehandlung liegen im Materialabbau und in der Tatsache, dass die eingebrachten Veränderungen sich mit der Zeit zurückbilden. Guimond und Wertheimer⁽²³⁾ haben in ihrer Arbeit beide Effekte studiert. In Abhängigkeit von der Energieeinbringung kann es an der Polymeroberfläche zur Bildung einer Schicht aus niedermolekularen Verbindungen (engl. *low molecular weight oxidized material* LMWOM) kommen. Für unterschiedliche Polymere ist der maximale Energieeintrag unterschiedlich hoch. LMWOM kann durch Spülen mit polaren Lösungsmitteln von der Oberfläche entfernt werden. Diese Schicht kann bei verschiedenen Anwendungen zu Haftungsproblemen führen. Auch wird darauf hingewiesen, dass das Vorhandensein von LMWOM zu einer Verfälschung von Kontaktwinkelmessungen bzw. anderen oberflächensensitiven Messungen führen kann.

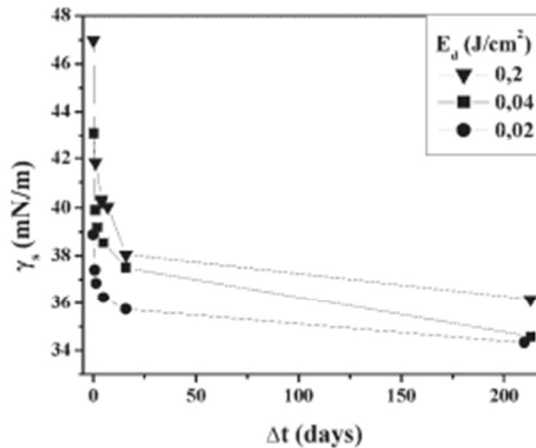


Abbildung 13: Oberflächenenergie als Funktion der Lagerzeit bei LLDPE Proben nach Coronabehandlung

Der mit der Lagerzeit abnehmende Behandlungseffekt (engl. *hydrophobic recovery*) begründet sich laut Arbeiten von Strobel et al. ⁽²⁴⁾ und Occhiello et al. ⁽²⁵⁾ auf eine Restrukturierung der Polymerketten. Dabei tendieren die polaren funktionellen Gruppen dazu, sich von der Oberfläche hin zum Bulk umzustrukturieren.

Der wichtigste Parameter bei der Coronabehandlung von Kunststoffen ist die Energieeinbringung pro Behandlungsfläche, die sogenannte Corona-Dosis D .

$$\text{Corona-Dosis } D = k * \frac{P}{v * b} \left[\frac{W \times \text{min}}{m^2} \right] \text{ mit}$$

P Elektrodenleistung [W]

k Konstante, kunststoffspezifisch

v Bahngeschwindigkeit $\left[\frac{m}{\text{min}} \right]$

b Bahnbreite [m]

Für verschiedene Anwendungen bedarf es meist eines experimentellen Zugangs, um die optimale Corona-Dosis zu bestimmen. Dabei sollte immer darauf geachtet werden, die Umgebungsbedingungen konstant zu halten. Vor allem erhöhte Luftfeuchte kann die Energieeinbringung reduzieren.

2.2.2 Niederdruckplasma

Niederdruckplasma wird in vielen Bereichen der Oberflächenbehandlung eingesetzt. Anwendungen sind das Ätzen, zum Beispiel in der Elektronikindustrie, sowie eine Vielzahl an Beschichtungsaufgaben und das Einbringen von funktionellen Gruppen in die Materialoberfläche.

Plasma wird als der vierte Aggregatzustand angesehen. Gas in diesem angeregten Zustand besteht aus einer Mischung aus geladenen Partikeln, Elektronen und neutralen Atomen⁽²⁶⁾. Um den Plasmazustand zu erreichen muss den Atomen von einer externen Quelle Energie zugeführt werden. Zusätzlich kann Plasma nicht bei Umgebungsdruck, sondern nur bei Drücken unter 10^{-2} mbar bestehen.

Eine Plasmabehandlungsanlage besteht im Wesentlichen aus einer Vakuumkammer mit Elektrode, einer Vakuumpumpe, einem Hochfrequenzgenerator und einer Gaszufuhr (Abbildung 14).

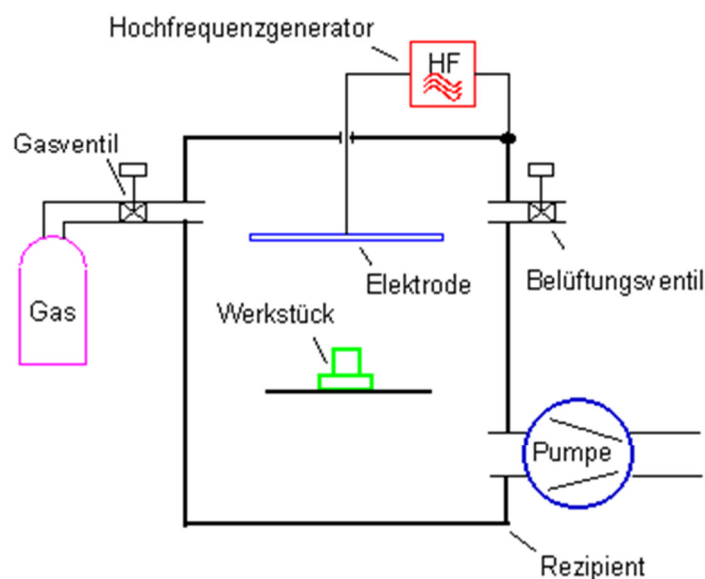
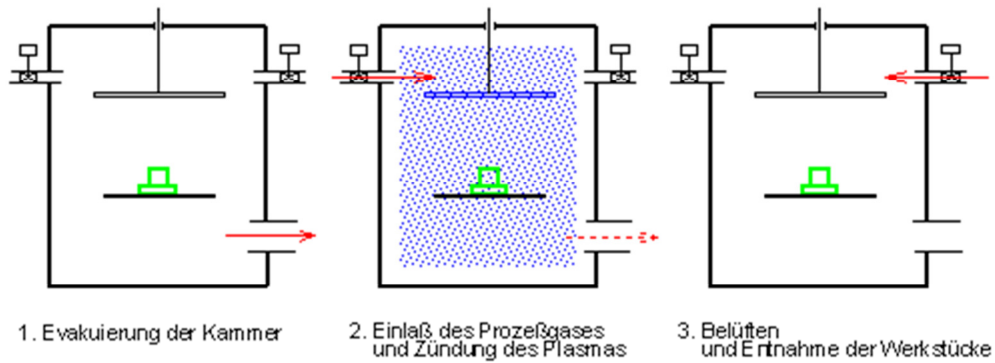
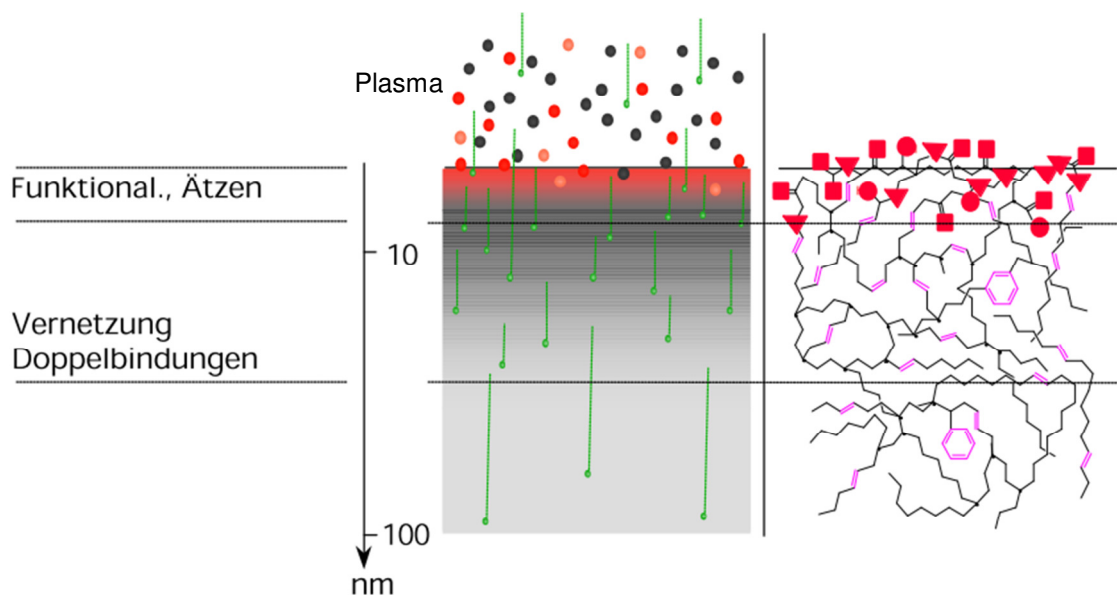


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer Plasmabehandlungsanlage⁽²⁷⁾

Das Prozessgas wird in die Vakuumkammer eingeleitet und durch Energiezufuhr in Form einer Hochfrequenzspannung angeregt (Abbildung 15). Ähnlich der Coronaentladung entstehen energiereiche Ionen und Elektronen, die das Plasma bilden. Die Prozessparameter Druck, Leistung, Prozesszeit, Gasfluss und Gaszusammensetzung können dabei gezielt gesteuert werden und verändern die Wirkungsweise des Plasmas.

Abbildung 15: Prozessablauf einer Niederdruck Plasmabehandlung ⁽²⁷⁾

Bei der Plasmabehandlung von Polyolefinen zum Zweck der Oberflächenaktivierung treten ähnliche Effekte auf wie bei der Coronabehandlung. Durch die entstandenen Ionen und Elektronen bilden sich Radikale, die einerseits an der Oberfläche zu einem Materialabbau, und andererseits zum Einbau von polaren Verbindungen führen. In tiefer gelegenen Schichten kommt es zu einer Vernetzung und zu Doppelbindungen.

Abbildung 16: Niederdruck Plasmabehandlung: Effekte in Abhängigkeit von der Probertiefe ⁽²⁸⁾

Wie auch bei der Coronabehandlung nimmt der Behandlungseffekt kurzfristig durch Reaktionen mit der Umgebungsluft und längerfristig durch das sogenannte *hydrophobic recovery*, die Abkehr der polaren Gruppen hin zur Probenmitte, mit der Zeit ab.

2.3 Ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP)

Der folgende Abschnitt ist sinngemäß aus der Arbeit von T. Grießer⁽²⁹⁾ übernommen.

Die ROMP basiert auf der Olefin Metathese. Diese ist ein Austausch von Alkyli- den Gruppen zwischen zwei Alkenen in Gegenwart von Katalysatoren.

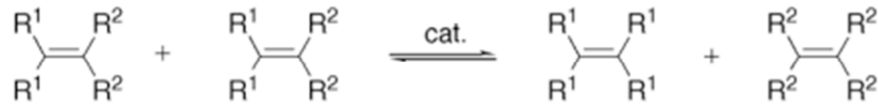


Abbildung 17: Olefin Metathese Reaktion durch Austausch von Carben (Alkyli- den) Gruppen⁽³⁰⁾

In den 50er Jahren durch Ziegler entdeckt, konnte der Mechanismus erst 1971 durch Chauvin und Herrisson⁽³¹⁾ beschrieben werden (Abbildung 18).

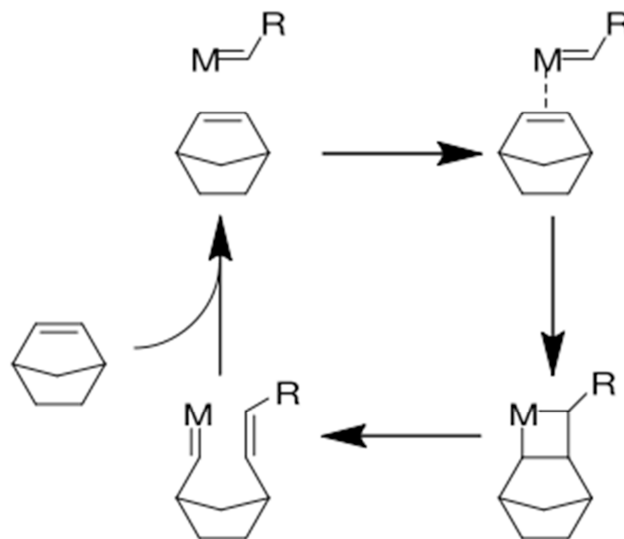


Abbildung 18: Mechanismus der ROMP nach Herrisson und Chauvin⁽³¹⁾

Die Initiierung der Reaktion geschieht durch die Anlagerung eines Olefins an das Metallcarben des Katalysators. Infolgedessen kommt es über eine [2+2]-Cycloaddition zur Bildung eines Metallcyclobutanringes, der sich unter der Formung zweier Doppelbindungen öffnet. Da dies eine Gleichgewichtsreaktion ist, können die ursprünglichen Doppelbindungen oder ein neues Metallcarben entstehen, wodurch die Polymerkette aufgebaut wird. Aufgrund der hohen Ringspannung in bicyclischen Norbornenen verlagert sich das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte.

Aufgrund einiger Vorteile wie zum Beispiel der Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen und der Erzeugung von Polymeren mit engen Molmassenver-

teilungen wird die ROMP in einigen industriellen Prozessen großtechnisch eingesetzt. Beispielsweise wird Cyclopenten als kostengünstiges Monomer aus der Erdölaufbereitung zu trans-Poly(pentenamer) umgesetzt und als Allzweckkautschuk verwendet ⁽³²⁾. In den letzten Jahren wird die ROMP vermehrt in der Oberflächenchemie eingesetzt. Wurden in der Vergangenheit rigorose Reaktionsbedingungen benötigt, bietet die ROMP gute Kontrollmöglichkeiten für die Durchführung einer oberflächeninitiierten Pfropfpolymerisation ⁽³³⁾.

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung des Substrates

Als Substratmaterial wurde lineares Polyethylen niederer Dichte (FB4230) der Firma Borealis gewählt. Es weist eine Dichte von 923 kg/m^3 auf und hat eine Schmelztemperatur von 124°C . Das Material wurde in Form von Pellets geliefert. Laut Herstellerangaben enthält es Antioxidantien.

3.1.1 Folienpresse

Zur Herstellung der Folienproben wurde eine Folienpresse von Perkin-Elmer mit einem Heizelement der Firma SPECAC eingesetzt. Die dabei verwendete Temperatur lag bei 150°C . Das Material wurde ca. 1 Minute in der Presse bei Umgebungsdruck aufgeschmolzen und anschließend 2 Minuten bei einem Druck von ca. 2 Bar gepresst. Die erzielten Schichtdicken lagen bei durchschnittlich $230 \mu\text{m}$. Trennmaterial war handelsübliche Alufolie. Für die weitere Behandlung erfolgte ein Randbeschnitt des überschüssigen Materials.

3.1.2 Plattenpresse

Probekörper mit einer durchschnittlichen Dicke von $500 \mu\text{m}$ wurden mit der Vakuumpresse (Nr. 6207-36-98) der Firma Dr. Collin GmbH hergestellt. Das eingestellte Temperatur / Druck Profil ist in Tabelle 1 ersichtlich. Als Trennmaterial wurden handelsübliche PTFE-Platten eingesetzt.

Tabelle 1: Zeit, Druck und Temperaturkurve der Plattenpresse

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	150	150	150	30
Druck [bar]	1	20	60	58
Dauer [min]	3	5	5	3

3.2 Probenpräparation

Alle Probekörper wurden zunächst im Ultraschallbad für 10 min in Aceton gereinigt und anschließend im Trockenschrank bei 50°C vier Stunden lang ge-

trocknet. Im Anschluss an das Trocknen erfolgte die Behandlung im Niederdruckplasma oder unter Coronaentladung. Für Vergleichsmessungen wurden die Proben teilweise auch direkt der chemischen Nachbehandlung ausgesetzt.

3.2.1 Niederdruckplasmabehandlung

Die Behandlung erfolgte am System Plasmalab 80 Plus der Firma Oxford Instruments im RIE-Modus. Als Prozessgas wurde Sauerstoff gewählt, da es bei gewählter Methode neben Argon eine hohe Ausbeute an OH-Gruppen ermöglicht⁽³⁴⁾. Um einen übermäßigen Materialabbau zu verhindern wurde die Behandlungsdauer mit 10 s festgelegt⁽³⁾.

3.2.2 Coronabehandlung

Der zur Verfügung stehende Leistungsbereich des eingesetzten Corona Gerätes der Firma Ahlbrandt Systems GmbH (siehe Tabelle 2) liegt zwischen 200 W und 800 W. Die Verfahrgeschwindigkeit wurde mittels Längenskala und Stoppuhr gemessen und kontrolliert.

Tabelle 2: Typenbezeichnung Corona Gerät

Generator:	Typ:	TG 3001
	Komm.-Nr.:	512928
	Zeichn.-Nr.:	3539.2.7.4.001
Entladestation:	Typ:	ASL
	Komm.-Nr.:	512928
	Zeichn.-Nr.:	419.052.051
Baujahr:		2009

3.3 Nachfolgende chemische Behandlung

3.3.1 Reduktionschemie

Die durch die Corona- bzw. Plasmabehandlung erzeugte unspezifische Funktionalisierung der Probenoberfläche erzeugt eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, wie in mehreren Untersuchungen bereits festgestellt wurde⁽²⁶⁾. Um eine Vereinheitlichung dieser Gruppen zu Hydroxy Gruppen zu erreichen und die Ausbeute zu maximieren wurde die chemische Reduktion mit LiAlH₄ gewählt, da es die meisten Carbonyl Verbindungen zu Hydroxy-Gruppen reduziert⁽³⁵⁾.

Aufgrund der raschen Abnahme des Behandlungseffektes wurden sämtliche Proben innerhalb der ersten 15 min nach erfolgter Plasma- bzw. Coronabehandlung einer reduzierenden Behandlung unterzogen. Die Proben wurden dabei in eine 2.4 M Lösung von LiAlH_4 in trockenem THF über einen Zeitraum von 5 min getaucht. Anschließend erfolgte eine Spülung mit 10% HCl Lösung und destilliertem Wasser. Danach erfolgte die Trocknung bei 50°C über 4 h im Trockenschrank.

3.3.2 Immobilisierung von Carbonsäure-Chloriden

Für den Nachweis der erfolgreichen Funktionalisierung der Probenoberfläche mittels XPS wurden die Proben mit perfluoriertem Säurechlorid bedampft (Heptafluorobutyryl-Chlorid, CAS 375-16-6, Sigma-Aldrich).

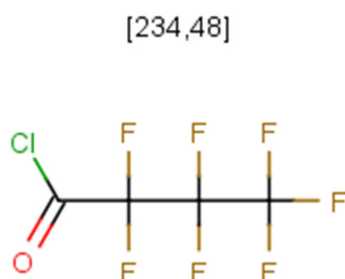


Abbildung 19: Strukturformel von Heptafluorobutyryl-Chlorid

Die Bedampfung erfolgte im Exsikkator bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 2 h. Um überschüssiges Säurechlorid zu entfernen wurden die Proben anschließend 2 min in THF gespült und bei 50°C 2 h im Vakuumschrank getrocknet.

3.3.3 Propfpolymerisation an aktivierten Polyethylen-Oberflächen

Basierend auf den Arbeiten von Grießer⁽²⁹⁾ wurden Norbornene auf der Oberfläche immobilisiert. Durch eine Graft Reaktion mittels Ringöffnungspolymerisation (ROMP) wurde ein Polynorbornen auf die aktivierte Polyethylen-Oberfläche „gepfropft“.

3.3.3.1 Synthese des G-3 Katalysators

Zu einer Lösung von $(\text{H}_2\text{IMes})\text{-(PCy)}_3\text{(Cl)}_2\text{Ru=CHPh}$ (Grubbs Katalysator der zweiten Generation; 250 mg; 0,295 mmol) in 10 ml Toluol wurde unter Rühren Pyridin (1.736 g; 14,981 mmol) langsam zugetropft, worauf sich die Lösung von violett in grün verfärbte. Nach 3 h wurde der Katalysator in 40 mL kaltem, entgastem n-Heptan unter Rühren gefällt. Anschließend wurde dieser abfiltriert, mit n-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

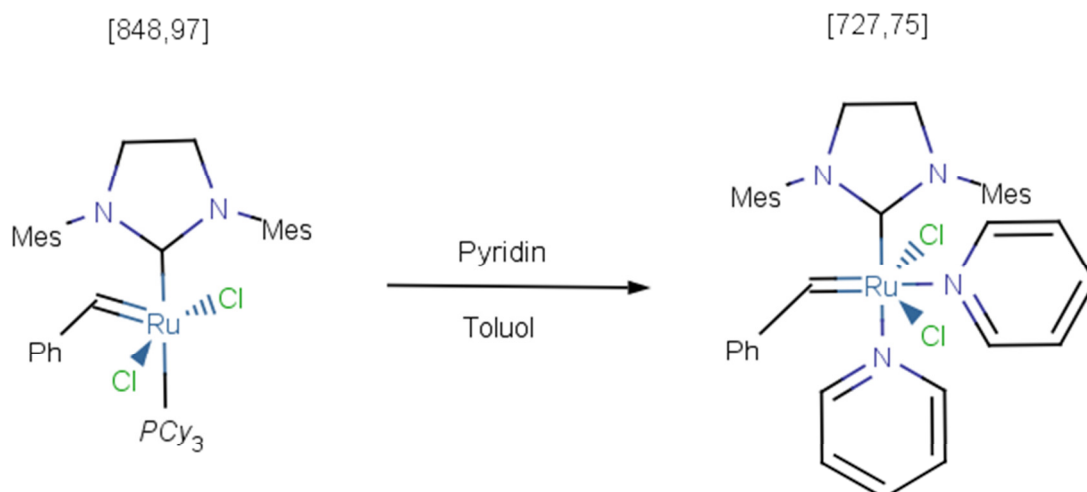


Abbildung 20: Synthese des Grubbs Katalysators der dritten Generation
(H₂IMes)(py)₂(Cl)₂Ru=CHPh

3.3.3.2 Immobilisierung von (±)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäurechlorid

(±)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäurechlorid wurde durch eine Diels-Alder-Reaktion aus Cyclopentadien und Acryloylchlorid synthetisiert.

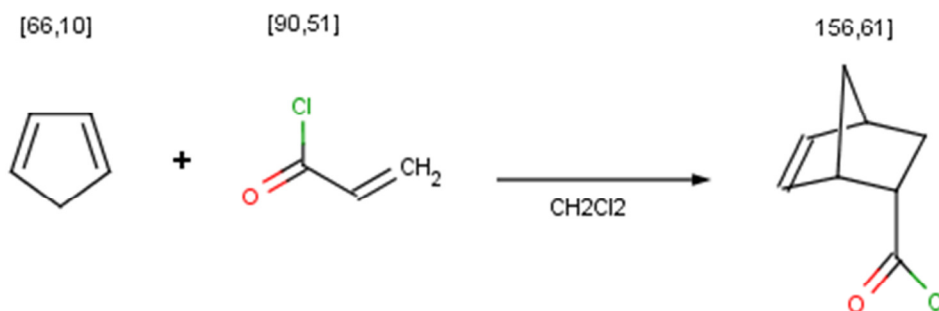


Abbildung 21: Herstellung von (±)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäurechlorid

Hierfür wurde eine Lösung von frisch destilliertem Cyclopentadien (144,6 mg; 2,19 mmol; wurde durch Cracken von Dicyclopentadien bei 180 °C erhalten) und Acryloylchlorid (90,0 mg; 1,1 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und für 4 h gerührt. Anschließend wurde der belichtete Polymerfilm in die Reaktionslösung gegeben und nach 2 h mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.3.3.3 Pfropfpolymerisation

Die mit (\pm)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäurechlorid modifizierte LLDPE-Oberfläche wurde in eine 25 mM Lösung des Katalysators G-3 in CH_2Cl_2 getaucht. Nach 30 min wurde die LLDPE-Probe gründlich mit CH_2Cl_2 gewaschen und in eine 3 M Lösung von (\pm)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (DCM) gelegt. Nach 60 min wurde die LLDPE-Probe mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

[210,22]

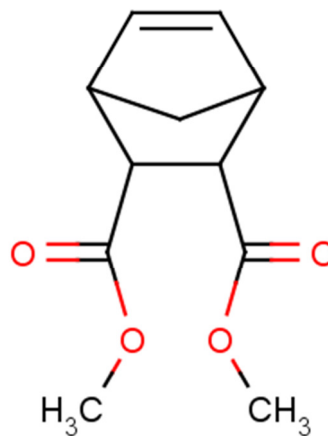


Abbildung 22: (\pm)endo,exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester

3.4 Anwendung der Oberflächenaktivierung zum Zweck der Haftungsverbesserung von Hydrogelen

Während der Durchführung der theoretischen Arbeiten wurde von einer Firma eine Oberflächenaktivierung zum Zweck der Haftungsverbesserung von aufgetragenen Hydrogelschichten in Auftrag gegeben. Die in dieser Arbeit dargestellten Abläufe und Analysen sind anonymisiert. Materialdaten wurden vereinfacht, um Datenschutz zu gewährleisten.

3.4.1 Probenpräparation

Aus dem Barrierekunststoff Barex¹ wurden für mechanische Untersuchungen Zugstäbe spritzgegossen. Die Enden dieser Zugstäbe wurden nach Reinigung mittels Waschbenzin für diese Arbeit als Probekörper eingesetzt. Das Fluor-

¹ Acrylnitril-Methyl-Acrylat-Copolymerisat der Fa. Ineos Barex

elastomer Viton² wurde vom Hersteller in 1mm dicken Platten geliefert. Diese wurden ebenso gereinigt und für die weitere Verwendung in Proben von ca. 1 x 3 cm aufgeteilt.

3.4.2 Oberflächenaktivierung

Die Proben wurden einer Aktivierung mittels Corona bzw. Plasmabehandlung unterzogen. Die Parameter wurden variiert um die optimalen Bedingungen für eine maximal hydrophile Oberfläche zu erzeugen. Bei der Aktivierung wurde die Umgebungsluft als Prozessgas eingesetzt.

3.4.3 Funktionalisierung der Oberfläche

Sowohl auf die Proben aus Barex, als auch aus Viton wurde ein Hydrogel in Lösung aufgetropft und im Klimaschrank bei 50°C 4 h getrocknet. Dies erfolgte unabhängig von einer zuvor durchgeführten Aktivierung.

3.4.4 Haftungstests

Die aktivierten und mit Hydrogel benetzten Proben wurden Haftungstests unterzogen. Ein Kurztest wurde im Ultraschallbad (USB) bei 50°C für 2 h in Ethanol (15% H₂O / 85% Ethanol) bzw. Kochsalzlösung (KSL 0.9 Gew.%) durchgeführt. Parallel dazu kamen die Proben in Langzeittests in einer KSL (0.9 Gew.%) bei 37°C in einen Wärmeschrank.

3.5 Charakterisierung der modifizierten Oberfläche

3.5.1 Oberflächenenergie- und Kontaktwinkelmessung

Das eingesetzte Kontaktwinkelmessgerät DAS D100 der Firma Krüss GmbH wurde im Sessile-Drop Modus betrieben. Verwendete Messflüssigkeiten sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

² Fluorelastomer der Fa. DuPont

Tabelle 3: Eingesetzte Messflüssigkeiten der Kontaktwinkelmessung

Bezeichnung	Disperser Anteil γ^D [mJ/m ²]	Polarer Anteil γ^P [mJ/m ²]	Quelle
Wasser	21,80	51,00	Ström
Diiodomethan	50,80	00,00	Ström
Ethylenglykol	30,90	16,80	Ström

Für Wasser und Diiodmethan stand eine automatische Dispensiereinrichtung zur Verfügung, Ethylenglykol wurde mittels einer Spritze und Dosiernadel manuell aufgetragen. Pro Flüssigkeit wurden zumindest drei Tropfen dispensiert und die Messwerte gemittelt. Dabei wurde vor allem Augenmerk auf den Zeitpunkt der Messung gelegt. Dieser entsprach bei allen Messungen ca. drei Sekunden, dies ist der Zeitraum nach dem die Auswertesoftware eine automatische Messung durchführt. Für die manuellen Messungen wurde der Zeitpunkt mittels Stoppuhr überprüft.

3.5.2 ATR-FTIR-Messung

Das eingesetzte Gerät war das AutoIMAGE FT-IR Microscope System der Firma PerkinElmer. Aufgrund der Probendicke von ca. 300 μm für die eine FT-IR Messung im Durchlichtverfahren nicht möglich ist wurden sämtliche Messungen im ATR-Modus durchgeführt. Das Spektrum wurde im Bereich 600 – 4000 cm^{-1} mit 100 Wiederholungen aufgenommen.

3.5.3 XPS-Untersuchungen

Sämtliche Messungen wurden am Institut für Experimentalphysik an der technischen Universität Graz von Frau DI. Dr. Anna Track durchgeführt. Das verwendete Gerät der Firma Specs besitzt eine Mg-K α Strahlenquelle mit einer maximalen Leistung von 300 W wobei für die organischen Proben die Leistung auf 200 W beschränkt wurde. Weiters befindet sich ein hemisphärischer PHOIBOS 100 MCD Analysator in der Analysekammer. Der Arbeitsdruck lag bei ca. 3×10^{-10} bar. Nach einer vollständigen Messung von 0 bis 1200 eV erfolgten von 0 bis 720 eV zwei Wiederholungsmessungen um die Genauigkeit zu erhöhen.

Die Spektren wurden allesamt mit dem Programm CASA XPS aufbereitet. Diese wurden auf den C1s Peak bei 285,4 eV normiert um eine direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die im Folgenden ausgeführten Ergebnisse der Arbeit gliedern sich thematisch entsprechend den einzelnen Bearbeitungsschritten Oberflächenbehandlung, Reduktion, Reaktion mit Säurechloriden und Grafting. Die Darstellung erfolgt dabei jeweils unter Zuhilfenahme der eingesetzten Analysemethoden wie Kontaktwinkelmessung oder XPS-Messung.

4.1 Ausgangsmaterial

Das zu Folien und Platten gepresste LLDPE zeigt die erwarteten Eigenschaften bei der Kontaktwinkelmessung. Nach erfolgter Reinigung im USB für 10 min in Aceton und anschließender Trocknung für 4 h im Klimaschrank bei 50 °C ergeben sich die folgenden Daten.

4.1.1 Kontaktwinkelmessung

Die Messungen des Kontaktwinkels sind über die Oberfläche annähernd gleich verteilt. In Abbildung 23 ist ein Auszug aus der Analysesoftware abgebildet. Die Kontaktwinkel der drei Testflüssigkeiten ergeben eine lineare Beziehung für die Berechnung der Oberflächenenergie.

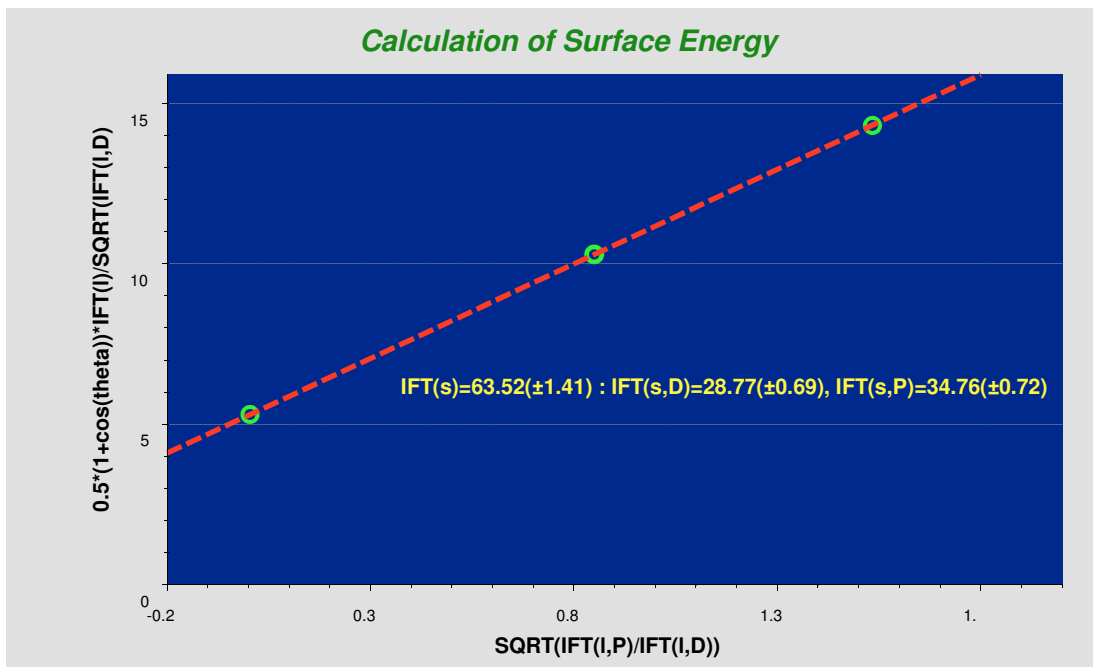


Abbildung 23: Auszug aus der Berechnung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessungen nach der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble.

Obwohl großer Bedacht darauf gelegt wurde, immer dieselben Tropfenvolumina und Zeitabstände für die Messung einzuhalten, konnte eine durchschnittliche Standardabweichung der Kontaktwinkel von $\pm 1.0^\circ$ nicht unterschritten werden. Die Bestimmung der Oberflächenenergie weist deshalb auch eine Unsicherheit von $\pm 5 \text{ mJ/m}^2$ auf. Für die Folien- und Plattenproben ergeben sich geringfügig andere Werte für den jeweiligen Kontaktwinkel (siehe Tabelle 4), jedoch hat die resultierende Oberflächenenergie denselben Wert.

Tabelle 4: Kontaktwinkel und Oberflächenenergie der Ausgangsproben (LLD-PE)

Probenform	Kontaktwinkel [°]			Oberflächenenergie [mJ/m ²]
	Wasser	Diiodmethan	Ethylenglykol	
Folie	100	60	77	27
Platte	98	68	76	27

4.1.2 XPS-Analyse

In der XPS-Analyse zeigt sich die Folienprobe unauffällig. Ersichtlich ist zusätzlich zum C1s Peak ein schwach ausgeprägter O1s Peak, der sich laut Literatur ⁽¹³⁾ durch den Vorgang des Pressens und die Temperatureinwirkung ergeben kann (Abbildung 24).

Die Plattenprobe zeigte im Gegensatz zur Folie in der Analyse zusätzlich zum C1s Peak einen deutlichen Fluor Peak und keinen Sauerstoff. Da dasselbe Material zum Einsatz kam, und der Unterschied zwischen den Herstellverfahren lediglich in den unterschiedlichen Trennmaterialien bestand, dürfte der Grund der Fluor-Verunreinigung der Einsatz von PTFE als Trennmaterial sein.

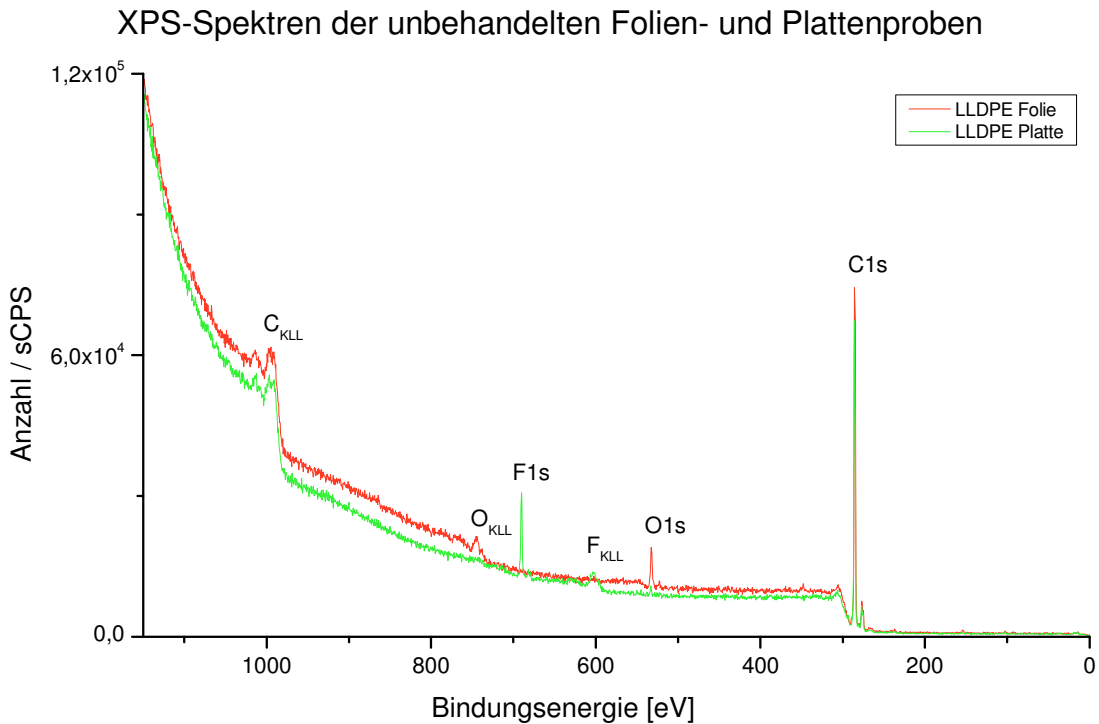


Abbildung 24: XPS-Spektrum; LLDPE Folie (Aluminiumfolie als Trennmittel) bzw. Platte (PTFE-Platten als Trennmittel)

Im Verlauf der weiteren Versuche wurde auf den Einsatz von PTFE als Trennmaterial bei der Probenherstellung verzichtet, um Fluorverunreinigungen an der Oberfläche zu vermeiden.

4.1.3 ATR FT-IR Messung

Die ATR Analyse zeigt die für LLDPE typischen Komponenten (Abbildung 25). Diese sind die zur Alkyl-Gruppe gehörenden Bereiche von $3030\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ (C-Valenzschwingungen) bzw. $1485\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ (C-H Deformationsschwingungen).

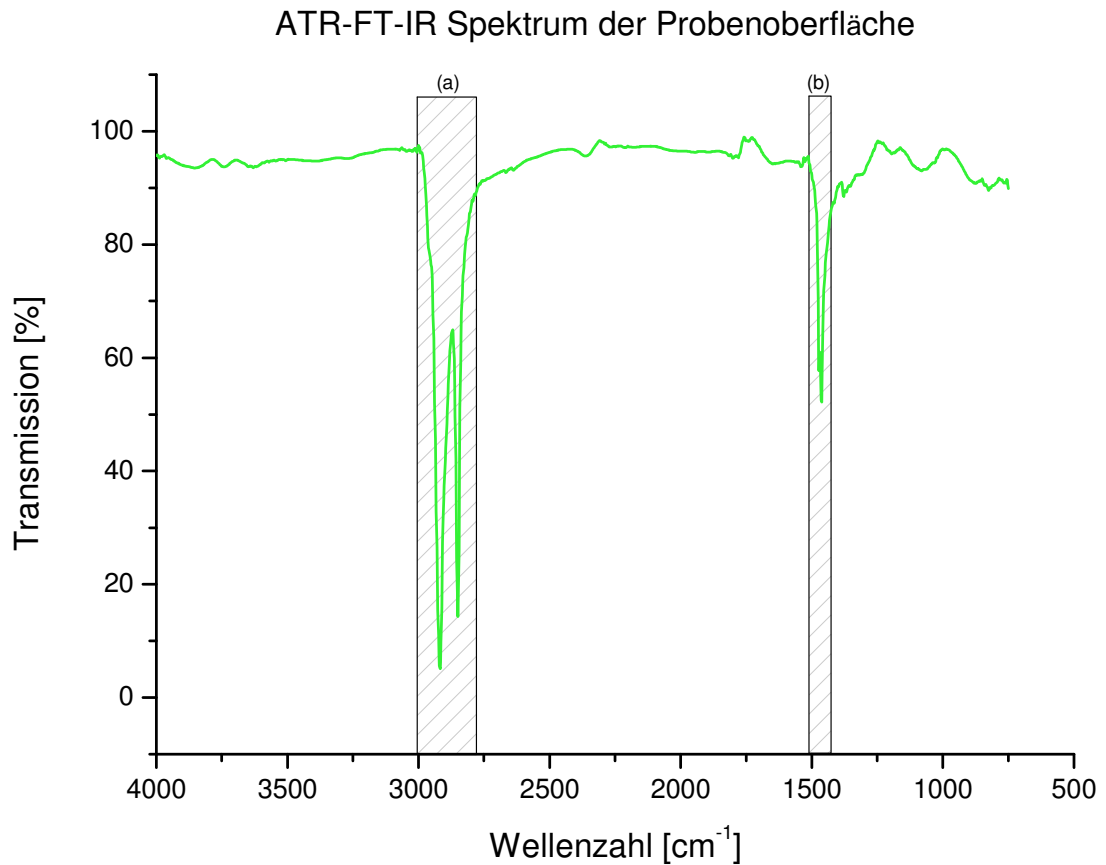


Abbildung 25: ATR FT-IR Spektrum der Ausgangsprobe (foliengepresst). (a) C-H Valenzschwingung; (b) C-H Deformationsschwingung; beides zugehörig zu $-\text{CH}_2-$ Einheiten

4.2 Oberflächenbehandlung

4.2.1 Kontaktwinkelmessung

Zu Beginn der Coronabehandlung galt es mit der Inbetriebnahme des Corona Gerätes der Fa. Ahlbrandt die optimale Corona-Dosis zu bestimmen. Dafür wurden die Proben mit unterschiedlichen Energien behandelt und die Oberflächenenergie mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung bestimmt.

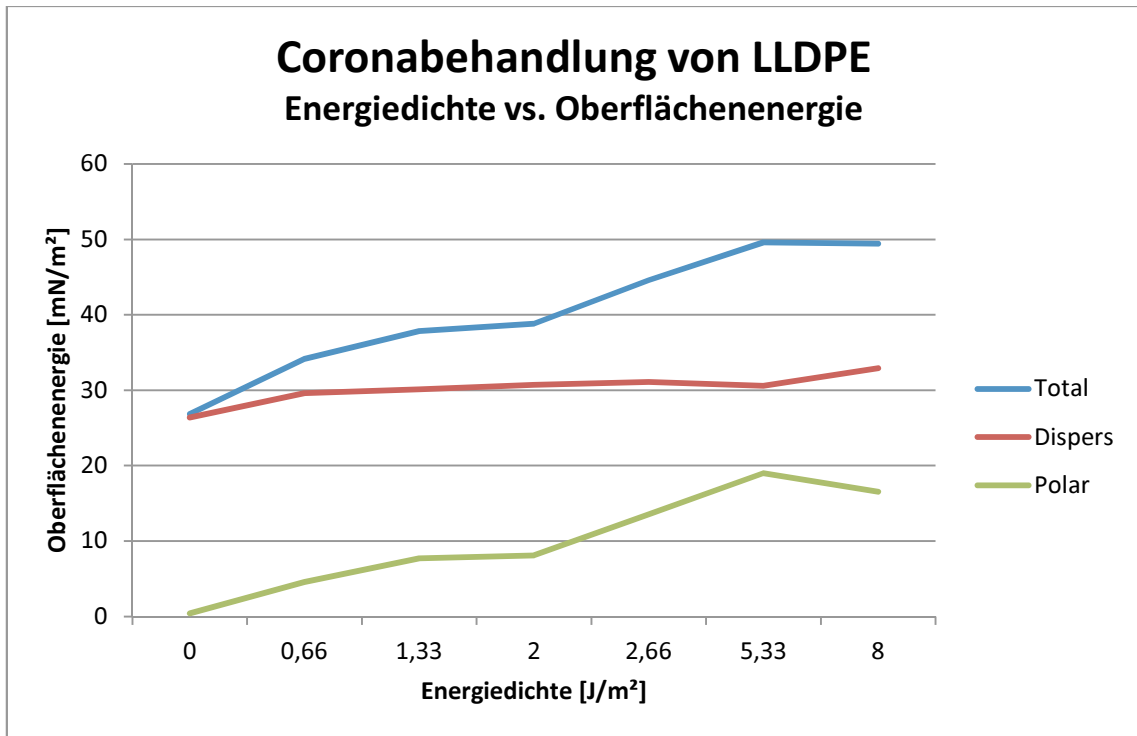


Abbildung 26: Coronabehandlung von LLDPE, Oberflächenenergie aufgetragen über Energiedichte

Da das Gerät nur über eine Leistung von maximal 800 W verfügt, wurde zur Steigerung der Corona-Dosis die Probe mehrmals überfahren. Wie in Abbildung 26 zu sehen, tritt ein Maximum der Oberflächenenergie bei 5,33 J/cm^2 auf. Analysiert man weiters den dispersiven Anteil, so erkennt man einen Anstieg hin zu 8 J/cm^2 . Dies deutet auf physikalische Veränderungen an der Probenoberfläche hin. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben kommt es ab einer bestimmten Corona Dosis zu einem Materialabbau. Dieser äußert sich durch eine zunehmende Schicht von niedermolekularen Produkten, welche die Oberflächenstruktur physikalisch verändern. Dies wurde bereits in der Literatur ⁽²³⁾ durch Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie bestätigt.

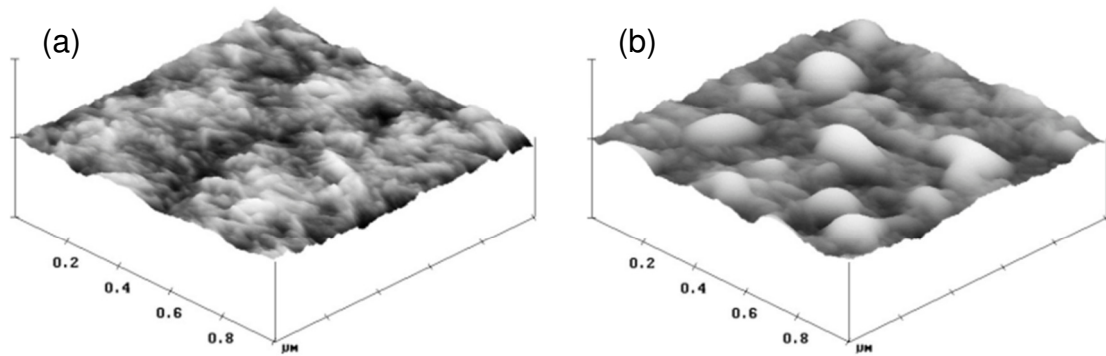


Abbildung 27: AFM Aufnahmen einer unbehandelten (a) und Corona behandelten LLDPE Probe (b). Die Daten wurden aus einer Arbeit von S. Guimond und M. R. Wertheimer⁽²³⁾ übernommen.

Aufgrund des (vermutlich) stattfindenden Materialabbau ab einer Energiedichte über $5,33 \text{ J/cm}^2$ wurde dies als maximale Corona Dosis für weitere Versuche verwendet. Für die Nachbehandlung (Reduktionschemie) wurde untersucht, in welchem Zeitraum die Aktivierung der LLDPE Oberfläche nachlässt (*hydrophobic recovery*).

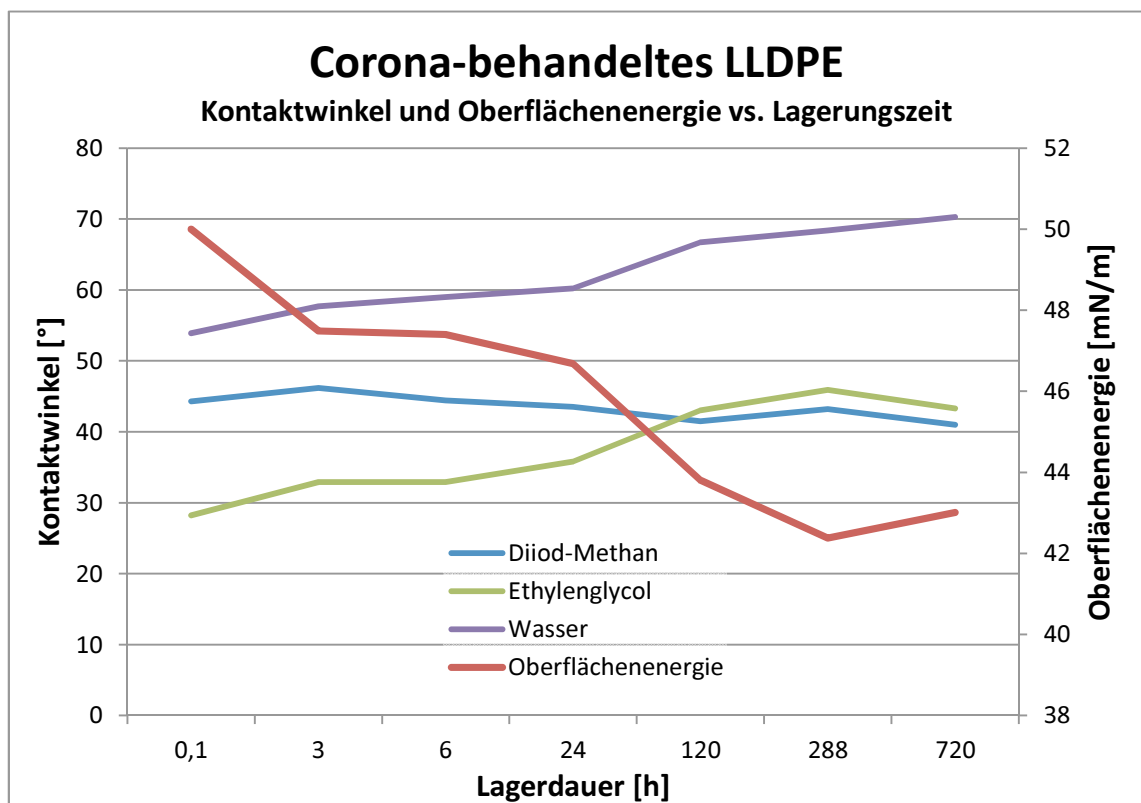


Abbildung 28: Corona-behandeltes LLDPE: Verlauf des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie als Funktion der Lagerungszeit an Luft

Der Verlauf von Oberflächenenergie bzw. der Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten zeigt den stärksten Abfall innerhalb der ersten 3 h (siehe Abbildung 28). Im weiteren Verlauf über die Zeit sinkt die Oberflächenenergie langsamer ab. In den ersten Stunden nach der Behandlung überwiegen dabei vermutlich Reaktionen der polaren Moleküle an der Oberfläche mit dem Luftsauerstoff. Der Abfall der Oberflächenenergie über längere Zeiträume (Tage bis Wochen) ist die Folge des als „*Hydrophobic recovery*“ bezeichneten Effektes der in mehreren Arbeiten untersucht wurde ⁽²⁴⁾. Um der Abnahme vorzubeugen ⁽¹⁶⁾ wurden sämtliche Folgebehandlungen direkt nach der Aktivierung durchgeführt.

4.2.2 XPS-Analyse

Die Corona als auch die Plasmabehandlung sollte laut Theorie eine breite Anzahl an polaren Gruppen in die Oberfläche einbringen. Dies kann durch die XPS Messung (siehe Abbildung 29) auch nachgewiesen werden.

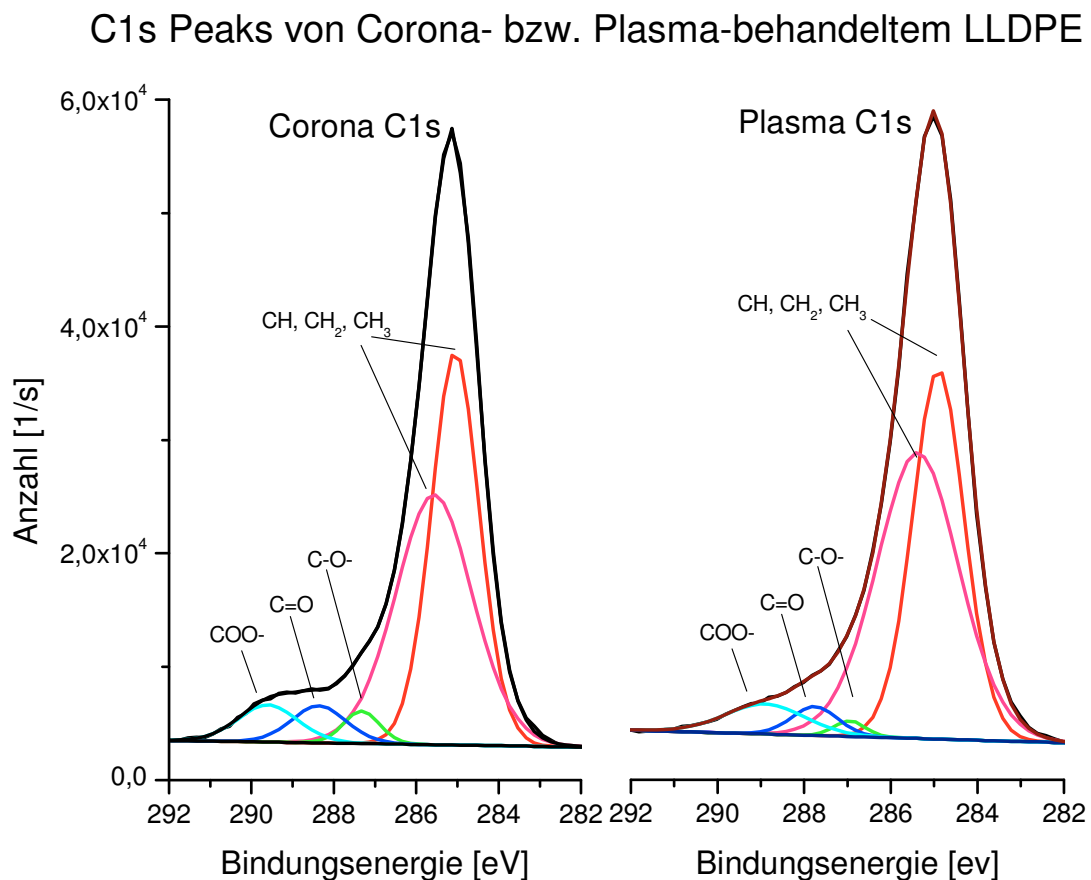


Abbildung 29: XPS-Analyse einer Corona- bzw. Plasma-behandeltem LLDPE Probe, C1s mit möglichen Komponenten

Die Schulter des C1s Peaks hin zu höheren Bindungsenergien weist auf das Vorhandensein von Carbonyl und anderen polaren Verbindungen hin. Aufgrund der Auflösung des XPS Gerätes (FWHM ~ 1.5 eV) gibt es bezüglich der Positionen und einzelnen Massenverhältnisse eine Unschärfe. Hier liegt auch ein großer Schwachpunkt der XPS Analyse. In vielen Arbeiten werden Hauptkomponenten in ihre Anteile aufgeteilt und die Verhältnisse rechnerisch ermittelt. Es fehlt allerdings oft der Hinweis, dass dies rein auf Algorithmen der jeweiligen Software basiert und nicht den tatsächlich gemessenen Daten entspricht. Es wird nur angenähert dargestellt. Bei entsprechender Angabe der Positionen der Bindungsenergien des C1s Peaks⁽¹³⁾ (3) und der Subkomponenten ist es somit zwar möglich die einzelnen Verhältnisse (wie in Tabelle 5) anzugeben, jedoch sind die Daten nicht als Fakten zu übernehmen. Für eine genauere Analyse der Subkomponenten bedarf es weiterer Versuche.

Tabelle 5: Corona- bzw. Plasma-behandeltes LLDPE, Aufschlüsselung der Bindungsenergien des C1s Peaks

Bindungen	Position ± 0.7 [eV]	Plasma	Corona
C1s	285,0	76.5	77.1%
O1s	532,0	23.5	22.9%
Subkomponenten			
CH, CH ₂ , CH ₃	285.0	91.0%	87.5%
C-O-	287.1	1.0%	2.7%
C=O	288.0	2.9%	4.7%
COO-	290.2	5.1%	5.1%

Neben den Ethergruppen finden sich in der Untergruppe um 287.1 eV auch die OH-Gruppen an denen in weiterer Folge eine Folgechemie stattfinden soll. Auffallend ist der (rechnerisch) erhöhte Anteil an polaren Subgruppen des C1s-Peaks als Folge der Coronabehandlung im Vergleich zur Plasmabehandlung. Basierend auf dem Verhältnis von C1s zu O1s würde man annehmen, dass beide Verfahren dasselbe Ergebnis liefern. Die stärker ausgeprägte Schulter des Corona C1s Peaks unterstreicht hier jedoch die angenäherten Verhältnisse der Subkomponenten.

Eine Analyse der O1s Peaks ist zwar grundsätzlich möglich, die verschiedenen Bindungsenergien liegen jedoch nahe der der maximalen Auflösung des eingesetzten XPS.

4.2.3 ATR FT-IR Messung

Die Spektren der aktivierten Proben zeigen dieselben Peaks wie die unbehandelten Proben. Im Bereich der Carbonylgruppe gibt es Hinweise auf Veränderungen, die jedoch aufgrund der Einschränkungen des Tiefenbereichs der ATR Spektroskopie nur schwer quantitativ zu analysieren sind.

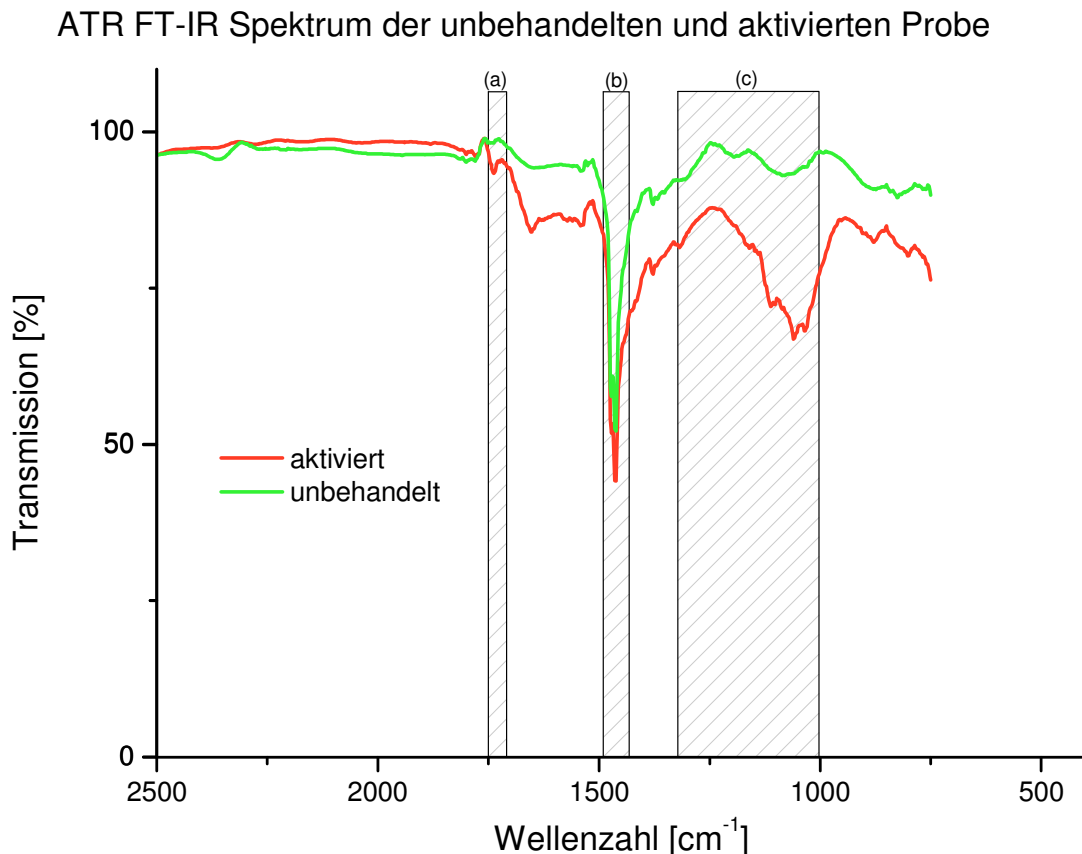


Abbildung 30: ATR-FT-IR Spektren der unbehandelten und aktivierten Oberfläche. (a) Carbonyl-Gruppe; (b) C-H-Gruppe; (c) C-O-Gruppe

Die Identifikation und somit die quantitative Analyse bzw. Vergleich der polaren Gruppen ist aufgrund der in Abbildung 30 abgebildeten normalisierten Spektren nicht möglich. Qualitativ ersichtlich ist eine erhöhte Absorption im Bereich von 1300 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹. Dieser Bereich entspricht den C-O Einfachbindungen in Estern sowie Alkoholen. Die Ergebnisse stimmen überein mit den bisherigen Analysen aus Kontaktwinkelmessung und XPS-Analyse.

4.3 Reduktion

Die Vereinheitlichung O-funktionaler Gruppen dient dazu, die Ausbeute an OH-Gruppen zu erhöhen. Diese agieren in weiterer Folge als reaktive Zentren an

denen Folgechemie stattfinden kann. In dieser Arbeit wurde Lithium Aluminium Hydrid (LiAlH_4) als Reagenz eingesetzt, da es zusätzlich zu Aldehyden und Ketonen auch Ester zu primären Alkoholen reduziert.

4.3.1 Kontaktwinkelmessung

In der Kontaktwinkelmessung sowie in der daraus resultierenden Oberflächenenergie ergibt sich durch die Reduktion ein diffuses Bild. Die Probekörper mit einer Fläche von ca. 2 cm^2 zeigen inhomogenes Verhalten. Zum Teil beträgt der Unterschied in den Kontaktwinkeln von Wasser bis zu 10° auf derselben Probe. Aufgrund der Ergebnisse lässt sich qualitativ ableiten, dass der Kontaktwinkel aufgrund der Reduktion nur geringfügig erhöht ist. Das lässt darauf schließen, dass der Anteil der polaren Gruppen in etwa gleich geblieben ist, die Zusammensetzung sich jedoch im Vergleich zur Plasmabehandlung geringfügig geändert hat.

4.3.2 XPS-Analyse

Die XPS-Analyse der reduzierten Proben zeigt eine deutliche Abnahme der Schulter des $\text{C}1\text{s}$ -Peaks sowie eine leichte Verlagerung der Anteile der Subkomponenten (Abbildung 31).

C1s Peak von plasmabehandeltem LLDPE aktivierte vs. reduzierte Oberfläche

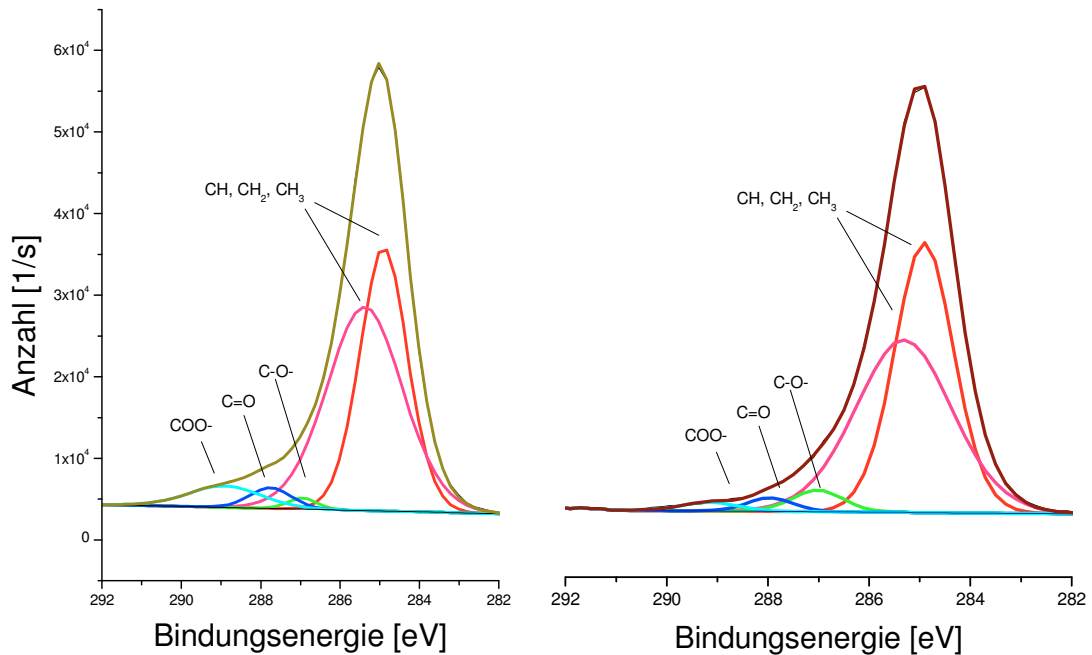


Abbildung 31: XPS-Analyse von LLDPE, Detailvergleich des C1s Peaks der plasmabehandelten Probe und der reduzierten Probe

Der Vergleich von Corona bzw. Plasma Probe zeigt eine ähnliche Verteilung betreffend der C/O Verhältnisse, als auch der Subkomponenten. Die Daten stimmen auch mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessung überein. Der Anteil an polaren Verbindungen wird vermindert. Der relative Anteil der OH-Gruppen kann durch die Reduktion gesteigert werden. Dabei wird laut Subkomponentenanalyse vor allem der Anteil an Carbonsäureestern gesenkt.

Tabelle 6: XPS-Analyse der LLDPE Spektren von Plasma bzw. Corona behandelte und reduzierte Probe, Atom Verhältnisse mit Aufschlüsselung der Subkomponenten

Bindungen	Position ± 0.7 [eV]	Plasma		Corona	
		Aktiviert	Reduziert	Aktiviert	Reduziert
C1s	285,0	74,8%	80,2%	77,1%	82,9%
O1s	532,0	25,2%	19,8%	22,9%	17,1%
Subkomponenten					
CH, CH ₂ , CH ₃	285,0	91,0%	93,4%	88,0%	93,6%
C-O-	287,1	1,0%	3,2%	2,5%	3,6%
C=O	288,0	2,8%	1,8%	4,4%	2,6%
COO-	290,2	5,1%	1,4%	5,2%	0,2%

Dieser Umstand muss umso mehr beachtet werden, sollte man weniger reaktive Reduktionsmittel wie zum Beispiel Natriumborhydrid (NaBH_4) einsetzen wollen. Während Aldehyde und Ketone, wenn auch langsamer, auch mit NaBH_4 zu Alkoholen reduziert werden können, so ist es nicht möglich Ester zu reduzieren. Die Ausbeute von Hydroxy-Gruppen würde also bei Einsatz von NaBH_4 beträchtlich sinken.

Die Verringerung des Sauerstoff-Gehaltes durch den Reduktionsschritt hat vermutlich mehrere Gründe. Bei der Reduktion von Estern mit LiAlH_4 bilden sich im letzten Schritt der mehrstufigen Reaktion aus dem ursprünglichen Ester zumindest zwei Alkohole. Hier kann sich ein Alkohol aus dem Verbund lösen und vermindert damit den Anteil an Sauerstoff-Gruppen. Durch das generelle Spülen mit Lösungsmittel wie zum Beispiel THF können niedermolekulare Bestandteile (die auch Sauerstoff enthalten) von der Oberfläche gespült werden.

Der Nachweis der Wirksamkeit der chemischen Vereinheitlichung mittels Reduktionschemie ist mittels XPS-Analyse qualitativ möglich. Jedoch verbleibt durch die Auflösung des Messverfahrens, die in etwa den Peak-Abständen der Subkomponenten entspricht, und die rechnerische Aufteilung dieser eine Restunsicherheit bezüglich der genauen Zusammensetzung der Bindungsverhältnisse.

4.4 Reaktion mit Säurechloriden

Für eine Absicherung der Ergebnisse aus der XPS-Analyse der Subkomponenten kann man die erzeugte aktivierte und reduzierte Oberfläche einer spezifischen Funktionalisierung unterziehen. Dafür benötigt man Verbindungen die selektiv an die Hydroxy-Gruppen binden. Mittels XPS kann anschließend der

Anteil an diesen Verbindungen in Relation zu den übrigen auf der Oberfläche vorhandenen Verbindungen gesetzt werden. Dabei ist eine rechnerische Analyse der der Subkomponenten nicht mehr nötig. Man bezieht sich auf direkt gemessene Daten. Da die XPS gut auf Fluor anspricht ist eine fluorierte Verbindung zu bevorzugen.

In dieser Arbeit wurde ein perfluoriertes Säurechlorid (Heptafluorobutyrylchlorid) als Marker eingesetzt. Um den Erfolg der einzelnen Teilschritte (Oberflächenaktivierung und Reduktion) zu bestätigen wurden zusätzlich zu aktivierten und reduzierten auch unbehandelte Proben mit dem Marker behandelt.

4.4.1 Kontaktwinkelmessung

Die relativ breite Verteilung der Kontaktwinkel bei der Reduktion der Oberfläche setzt sich auch nach erfolgter Reaktion mit Säurechloriden fort. Die Ergebnisse sind über die Probenoberfläche inhomogen verteilt und schwanken um ca. $\pm 10^\circ$.

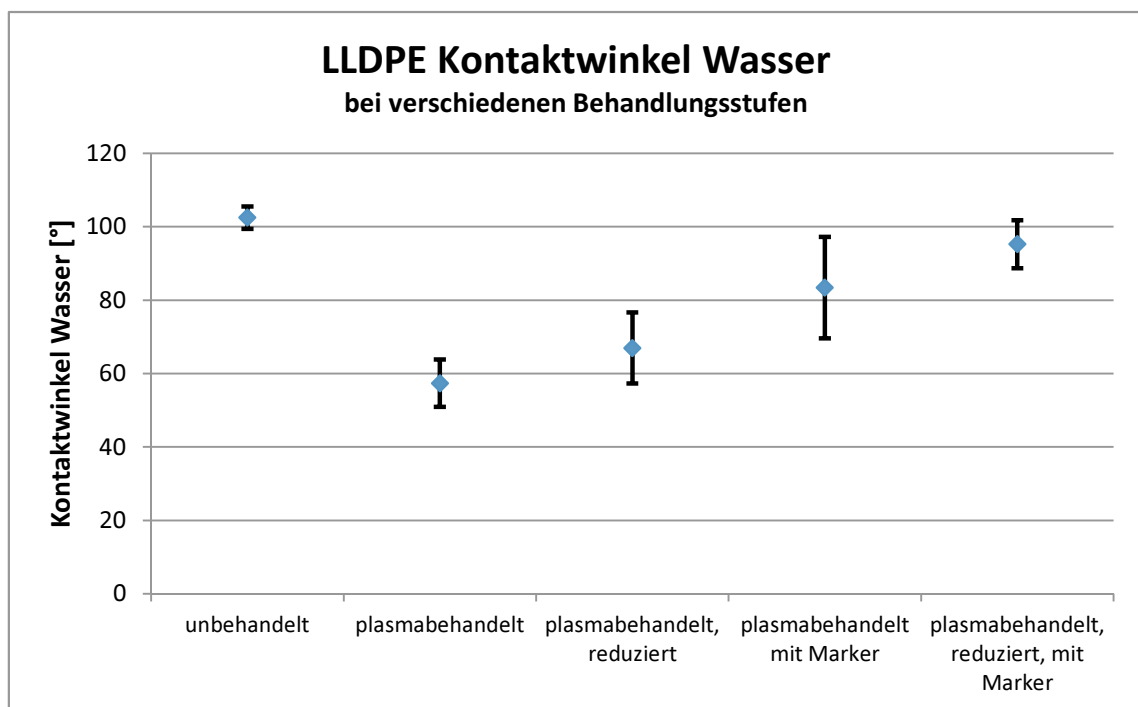


Abbildung 32: Kontaktwinkel von Wasser für verschiedene Behandlungsstadien der LLDPE Oberfläche, Mittelwerte mit Standardabweichung

Qualitativ betrachtet erhöht sich der Kontaktwinkel nach erfolgter Reaktion dem Marker. Dies gilt für aktivierte als auch für reduzierte Proben. Der Anstieg ist ein Indiz für die erfolgreiche Immobilisierung des perfluorierten Säurechlorids. Eine quantitative Analyse ist jedoch aufgrund der relativ großen Streuung der Daten

nicht sinnvoll. Bei einer homogenen Schicht aus fluorierten Gruppen sollte der Kontaktwinkel in etwa dem von Polytetrafluorethylen (PTFE, 126°) entsprechen. Die Methode der Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung scheint jedoch zur Beurteilung der Vorgänge auf der Oberfläche in diesem Fall nicht ausreichend genau.

4.4.2 XPS-Analyse

Die Reaktion mit fluoriertem Säurechlorid ist abhängig von der Anzahl an verfügbaren Hydroxy Gruppen. Aufgrund der auf Fluor sehr empfindlichen XPS-Analyse kann direkt auf die atomare Zusammensetzung geschlossen werden und es gelingt auch der Nachweis, ob die Aktivierung bzw. Reduktion der Oberfläche erfolgreich war.

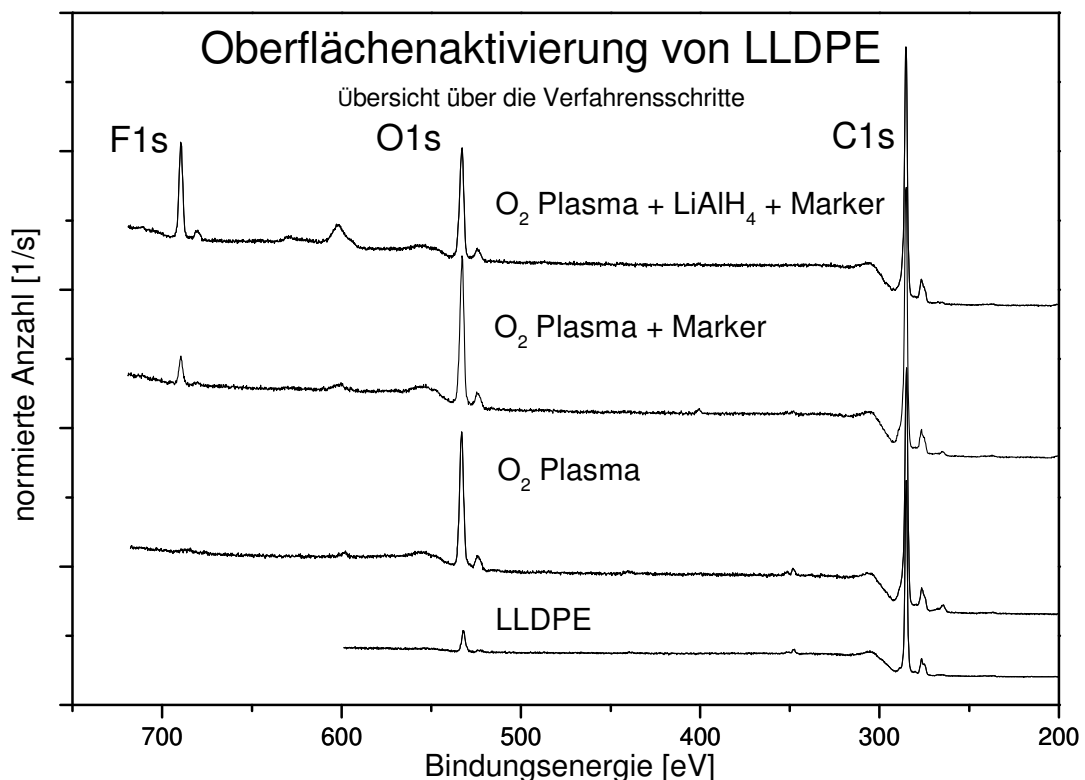


Abbildung 33: XPS Analyse: Weg der Oberflächenbehandlung mit Plasma und nachfolgender Reduktion sowie Reaktion mit Marker (Heptafluorobutyryl-Säurechlorid) von unten nach oben.

In Abbildung 33 ist der Weg der Oberflächenbehandlung mittels XPS-Analyse übereinander dargestellt. Wie bereits erläutert rührt der O1s Peak der unbehandelten Probe vom Pressen her. Deutlich ist der Anstieg des Anteils an Sau-

erstoff Verbindungen mit der Plasmabehandlung erkennbar. Die Einführung von fluorierten Säurechloriden lässt sich sowohl bei der aktivierten, als auch bei der reduzierten Oberfläche erkennen. Der F1s Peak nach Reduktion der aktivierten LLDPE Oberfläche mit LiAlH_4 ist jedoch um ein Vielfaches stärker.

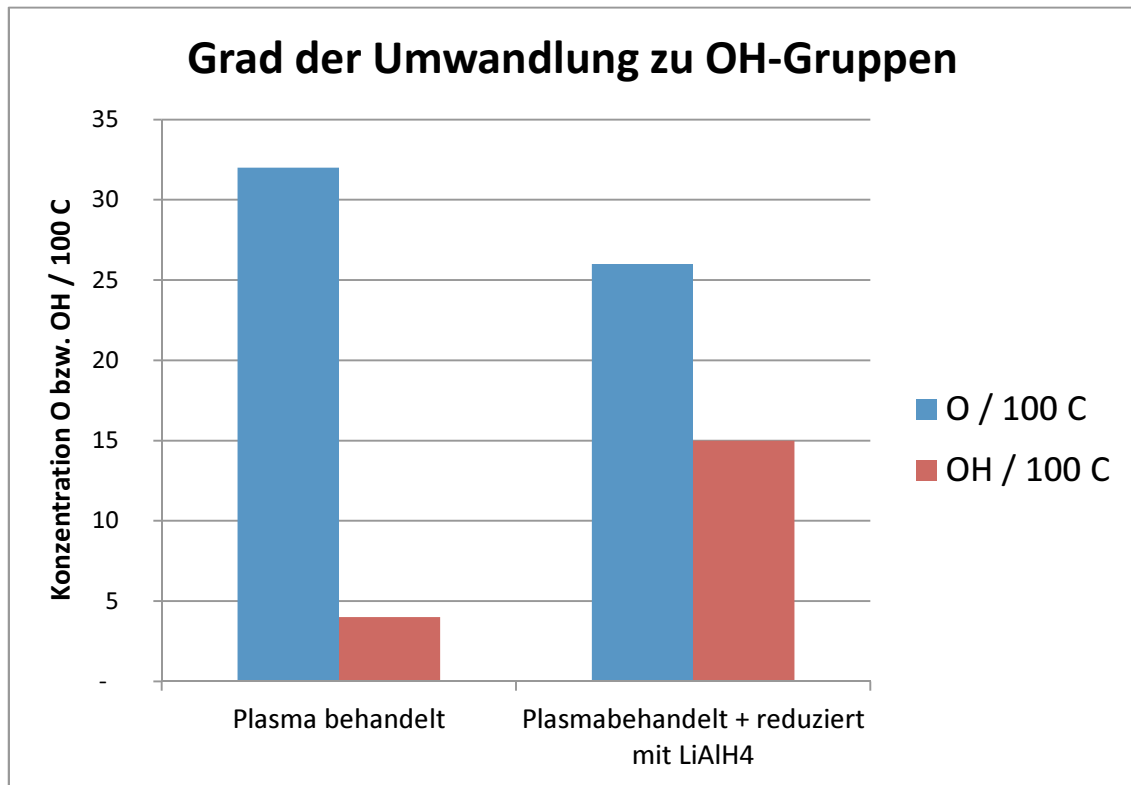


Abbildung 34: Quantitative XPS-Analyse; Grad der Umwandlung zu OH-Gruppen

Auf Basis der XPS-Analyse des F1s Peaks kann die Anzahl der OH-Gruppen nun genauer bestimmt werden wenn man davon ausgeht, dass der Marker an alle verfügbaren Hydroxy-Gruppen gebunden ist. In Abbildung 34 sind die jeweiligen Konzentrationen von O- bzw. OH-Gruppen pro 100 C-Atome angegeben. Im Ausgangszustand, nach erfolgter Aktivierung, ist nur ein geringer Anteil an OH-Gruppen vorhanden. Durch die Reduktion mit LiAlH_4 sinkt der O-Anteil um 20%, der OH-Anteil steigt auf mehr als das Dreifache im Vergleich zur aktivierten Oberfläche. Gegenübergestellt zu den Ergebnissen der Subkomponentenanalyse (Tabelle 6 in Kapitel 4.3.2) stimmen sowohl die Abnahme an O-Gruppen als auch die Zunahme an OH-Gruppen anteilmäßig überein.

J. Friedrich et al. ⁽³⁾ beschreiben in ihrer Arbeit denselben Weg. Als Probenmaterial kam Polypropylen (PP) zum Einsatz und als Marker für die XPS Messungen Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) und als Reduktionsmittel Diboran (B_2H_6) sowie LiAlH_4 . Die erzielten Ausbeuten an O- bzw. OH-Gruppen stimmen im

Wesentlichen überein mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, dass es bei Verwendung von LiAlH_4 als Reduktionsmittel zu einer partiellen Reduktion zu Kohlenwasserstoffen kommt.

4.5 Pfropfpolymerisation

Der Sinn einer möglichst hohen Ausbeute an Hydroxy Gruppen ist die weitere Funktionalisierung zum Beispiel durch eine Einführung kovalenter Bindungen in Metall-Kunststoff Verbunden oder eine (dauerhafte) hydrophobe Ausrüstung der Grenzflächen. In dieser Arbeit wurde als Beispiel einer möglichen Einführung funktioneller Gruppen mittels Ringöffnungspolymerisation ein Norbornen-Dicarbonsäure-Dimethylester propfpolymerisiert. Zur Veranschaulichung wird der Weg der Funktionalisierung in nachfolgender Abbildung nochmals skizziert.

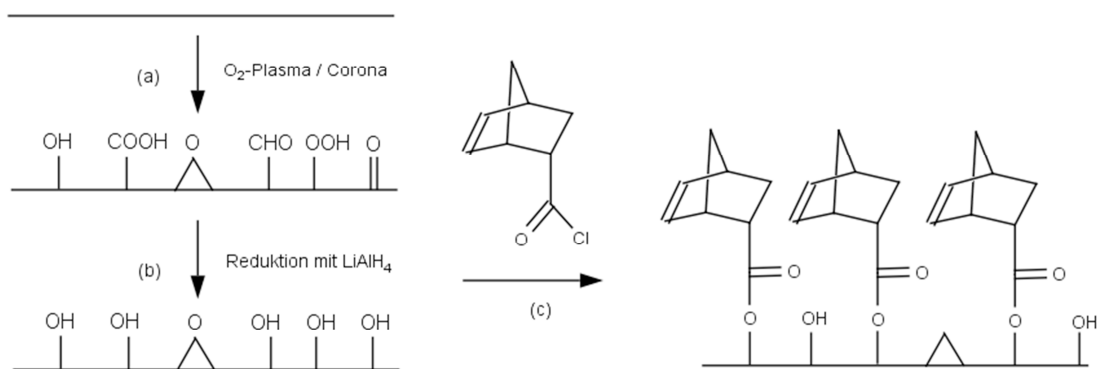


Abbildung 35: Verfahrensschritte zur Funktionalisierung der Kunststoffoberfläche: (a) Aktivierung mittels Plasma- bzw. Coronabehandlung; (b) Reduktion; (c) Funktionalisierung mittels Säurechlorid

Die resultierende Oberfläche gemäß Abbildung 35 bildet die Basis für die Bindung des Katalysators. Dieser führt in weiterer Folge zu einer Ringöffnungspolymerisation von DCM in der Monomerlösung (Abbildung 36).

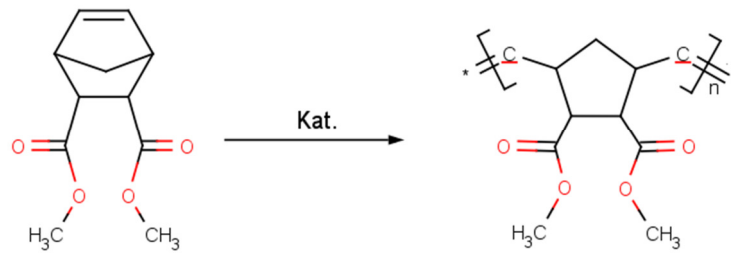


Abbildung 36: Ringöffnungspolymerisation von DMC mittels Grubbs-3 Katalysator

4.5.1 Kontaktwinkelmessung

Das propfpolymerisierte Monomer enthält zwei Estergruppen pro Einheit und ist dadurch sehr polar. Dies schlägt sich im Kontaktwinkel nieder. Die Messung ergibt einen Winkel von 68° (Wasser) bzw. eine Oberflächenenergie von 41 mJ/m^2 . Diese Werte entsprechen dem Niveau der plasmabehandelten und reduzierten Oberfläche. Im Gegensatz dazu bleibt die Funktionalisierung mittels Pfropfpolymerisation bestehen und unterliegt aufgrund der höheren Schichtdicke keiner *hydrophobic recovery*.

4.5.2 ATR FT-IR Messung

Aufgrund der Eindringtiefe von 0.5 bis $1 \mu\text{m}$ und mehr konnten die bisherigen Modifizierungen (Plasmabehandlung und Reduktion bzw. Reaktion mit fluoriertem Säurechlorid) nicht mittels ATR FT-IR Messungen nachgewiesen werden. Die Pfropfpolymerisation von Dimethylestern kann laut Literatur⁽²⁹⁾ zu einer Schichtstärke von 300 nm und mehr führen. Diese Schichtstärke sollte für eine genauere Analyse ausreichen.

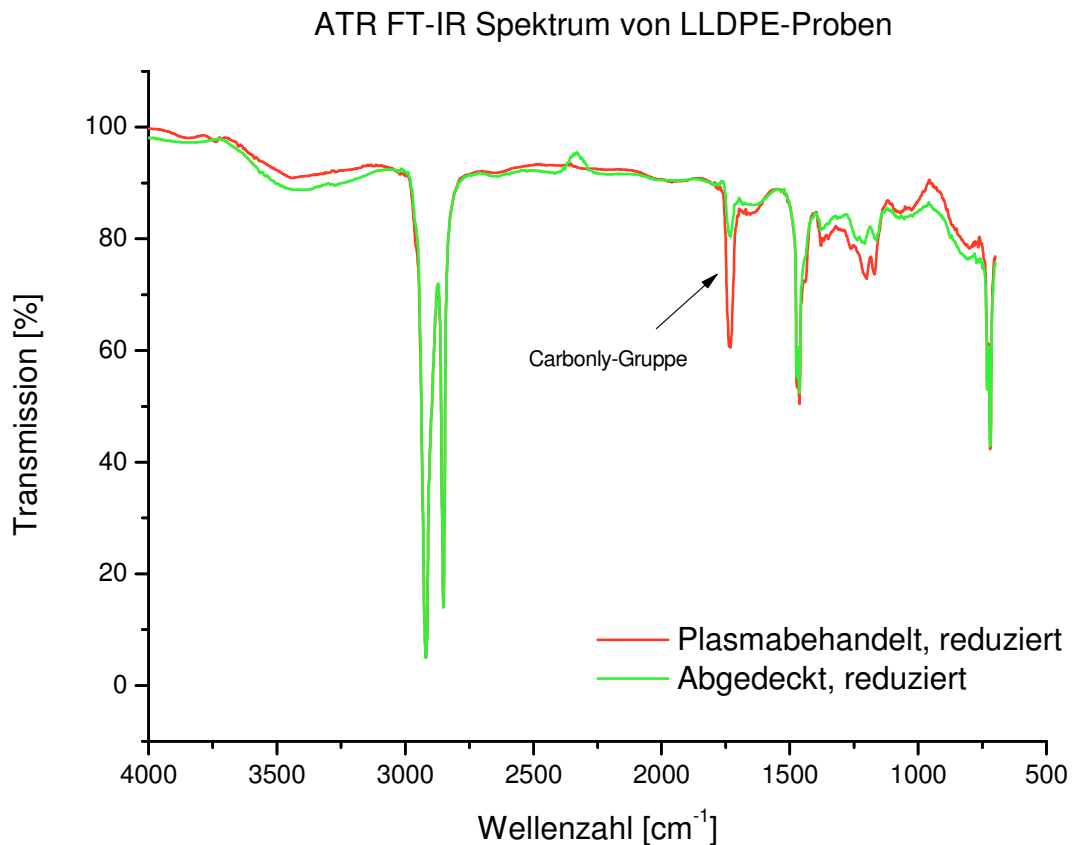


Abbildung 37: ATR FT-IR Untersuchung von aktivierter und abgedeckter LLDPE-Oberfläche nach erfolgter Pfropfpolymerisation

Der Vergleich der Spektren vor allem im für Carbonyl Gruppen charakteristischen Bereich von 1680 bis 1780 cm^{-1} ermöglicht die Unterscheidung einer erfolgreichen Pfropfpolymerisation aufgrund einer Oberflächenaktivierung. Zunächst erkennt man in Abbildung 37, dass alle Proben unabhängig von Aktivierung einen Carbonyl-Peak zeigen. Bei den Proben ohne Aktivierung diffundierte dabei der G-3 Katalysator durch das Lösungsmittel in die Probe ein und konnte mit der anschließenden Reinigung nicht vollständig entfernt werden. Die aktivierten Proben zeigen jedoch einen vierfach höheren Peak an Carbonyl Verbindungen, welcher durch die doppelte Estergruppe hervorgerufen wird. Die selektive Funktionalisierung der aktivierten Oberfläche wurde somit erfolgreich durchgeführt und kann durch relativ einfache Methoden nachgewiesen werden.

4.6 Anwendung der Oberflächenaktivierung zum Zweck der Haftungsverbesserung von Hydrogel

Die Methoden der Aktivierung durch Corona und Plasmabehandlung zum Zweck der Haftungsverbesserung wurden in einem Praxisbeispiel angewandt und analysiert. Die Prozessparameter wurden für eine maximal hydrophile Oberfläche optimiert um in weiterer Folge eine Schicht aus Hydrogel dauerhaft aufzubringen.

4.6.1 Corona bzw. Plasmabehandlung

Wie schon in vorherigen Kapiteln ausgeführt wird ein Maximum an Oberflächenenergie bzw. eine Minimum an Kontaktwinkel bereits nach recht kurzer Aktivierungszeit erreicht. Auch im Fall der Barex Probe stellt sich dieses Minimum nach etwa 10 s Behandlungsdauer ein. Der Einsatz reinen Sauerstoffs als Prozessgas führt zu geringfügig höheren Kontaktwinkeln (siehe Abbildung 38), somit wurde normale Umgebungsluft als Gemisch aus N_2/O_2 ausgewählt.

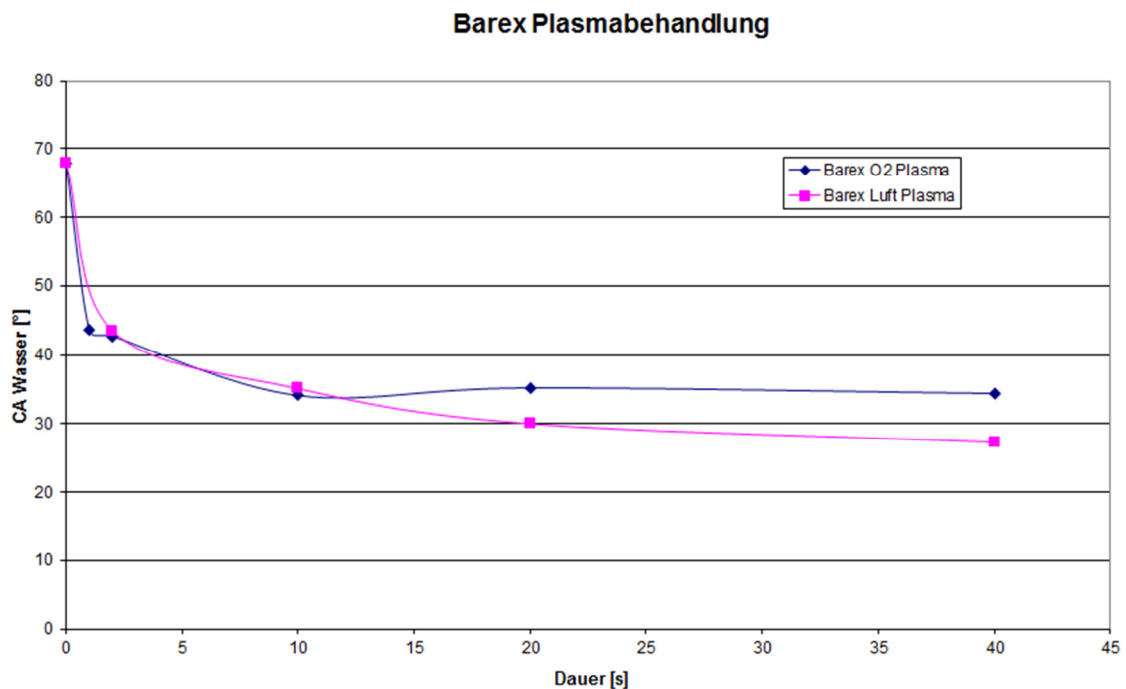


Abbildung 38: Plasmabehandlung von Barex, Kontaktwinkel von Wasser über die Behandlungsdauer

Im Unterschied zur Plasmabehandlung, die bei konstanten Prozessparametern in Abhängigkeit der Behandlungsdauer eine unterschiedliche Energieeinbringung aufweist, gilt für die Coronabehandlung eine Abhängigkeit der Energieein-

bringung von der Corona-Dosis. Bei Barex gilt eine Corona-Dosis von ca. 1.5 J/cm^2 als ausreichend. Ab ca. 2.5 J/cm^2 ist das Plateau erreicht.

Bei den Viton Proben zeigte die Plasmabehandlung im Kontaktwinkel ein Minimum nach einer Dauer von 2 s und bei anhaltender Aktivierung wieder einen Anstieg.

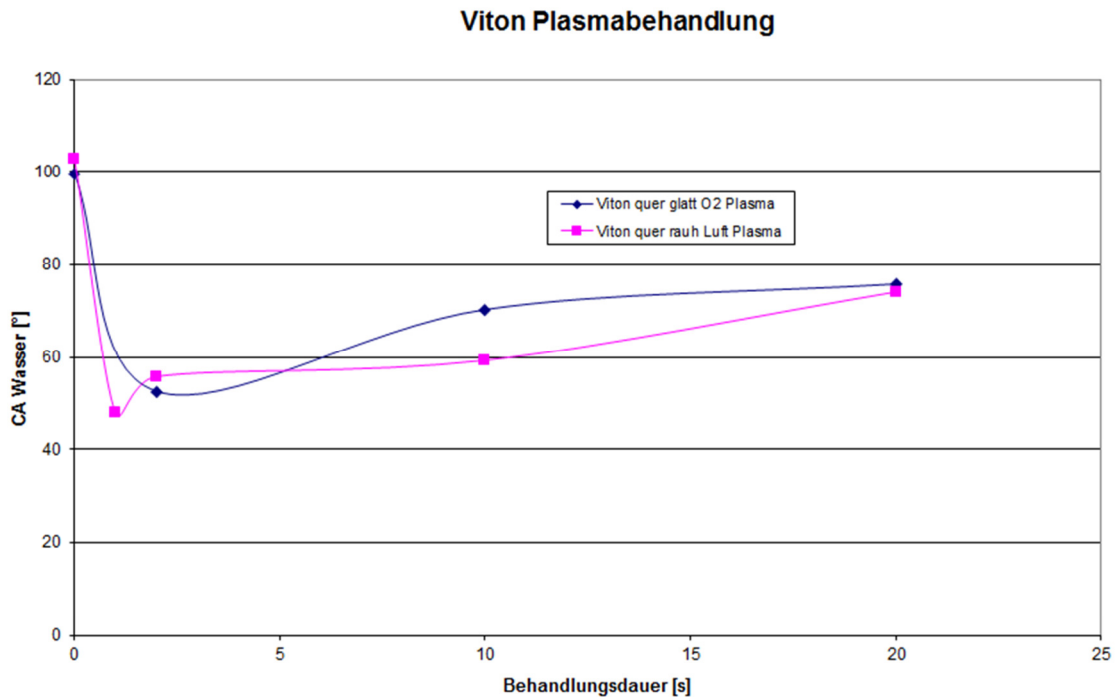


Abbildung 39: Plasmabehandlung von Viton, Kontaktwinkel von Wasser über die Dauer der Aktivierung

Dieser Umstand wiederholte sich bei der Coronabehandlung mit dem Minimum bei einer Corona-Dosis von 2 J/cm^2 . Die Abnahme der Aktivierung wurde bei beiden Proben mittels Lagertests überprüft. Beide Materialien zeigten einen Anstieg des Kontaktwinkels von 15% innerhalb der ersten 24 h. Im weiteren Verlauf stieg der Kontaktwinkel von Wasser um ca. 15% pro Woche an. Für die weiteren Versuche mit Auftrag von Hydrogel wurden die folgenden Parameter ausgewählt:

Tabelle 7: Ausgewählte Parameter für die Oberflächenaktivierung von Barex bzw. Viton

	Barex	Viton
Aktivierung	Plasma	Corona
Parameter	N_2/O_2 , 10s	2 J/cm^2

4.6.2 Haftungstests von Hydrogel

Auf jede der Kunststoffproben wurden etwa 0.5 ml Hydrogel aufgebracht und anschließend im Klimaschrank getrocknet. Die Schichtdicke lag dabei bei ca. 3 μm . Nach der Trocknung erfolgten die Kurztests im Ultraschallbad und parallel dazu der Langzeittest. Die Haftung der Hydrogelschicht wurde makroskopisch und mittels Kontaktwinkelmessung untersucht.

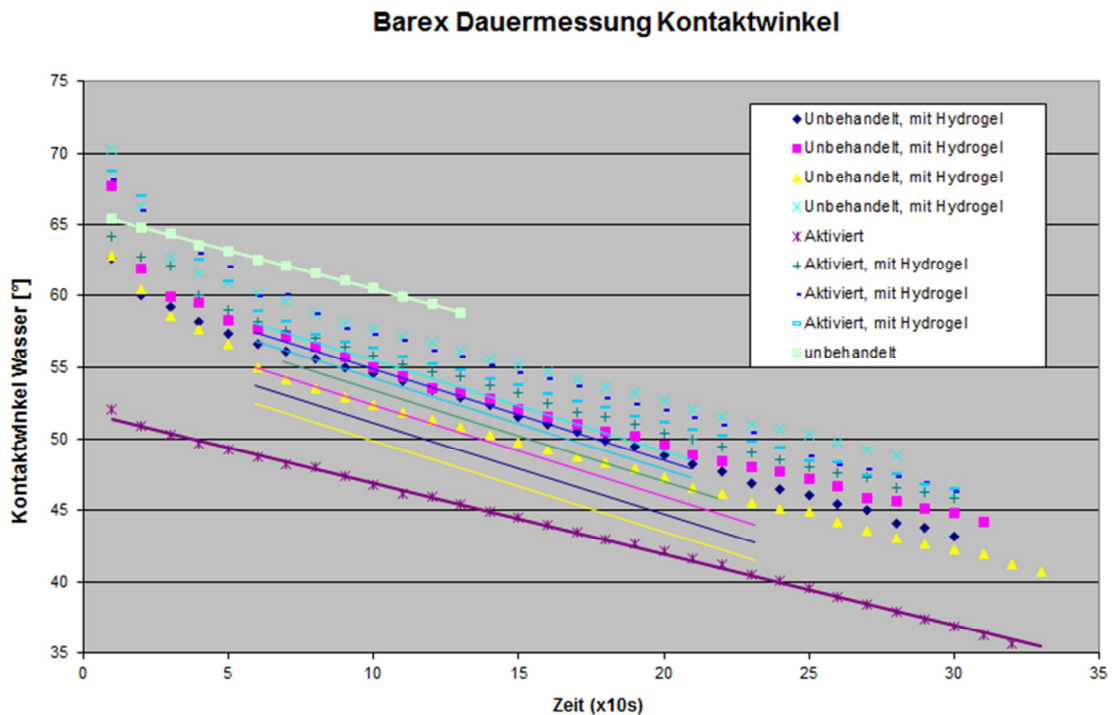


Abbildung 40: Dauermessung des Kontaktwinkels der Barexproben unbehandelt, aktiviert und mit Hydrogelbeschichtung

Da die trockene Hydrogelschicht bei der Kontaktwinkelmessung mit Wasser quillt ist eine einmalige statische Messung nicht zielführend. Darum wurde einmalig ein Tropfen aufgebracht und über einen längeren Zeitraum der Kontaktwinkel gemessen. In Abbildung 40 erkennt man innerhalb der ersten 50 s unterschiedliche Steigungen bei beschichteten und unbeschichteten Proben. Dieser Umstand erlaubt eine Differenzierung nach den Haftungstests durchzuführen. Die Messdauer wurde dabei auf eine Minute beschränkt, da ab diesem Zeitpunkt das Abdampfen von Wasser überwiegt.

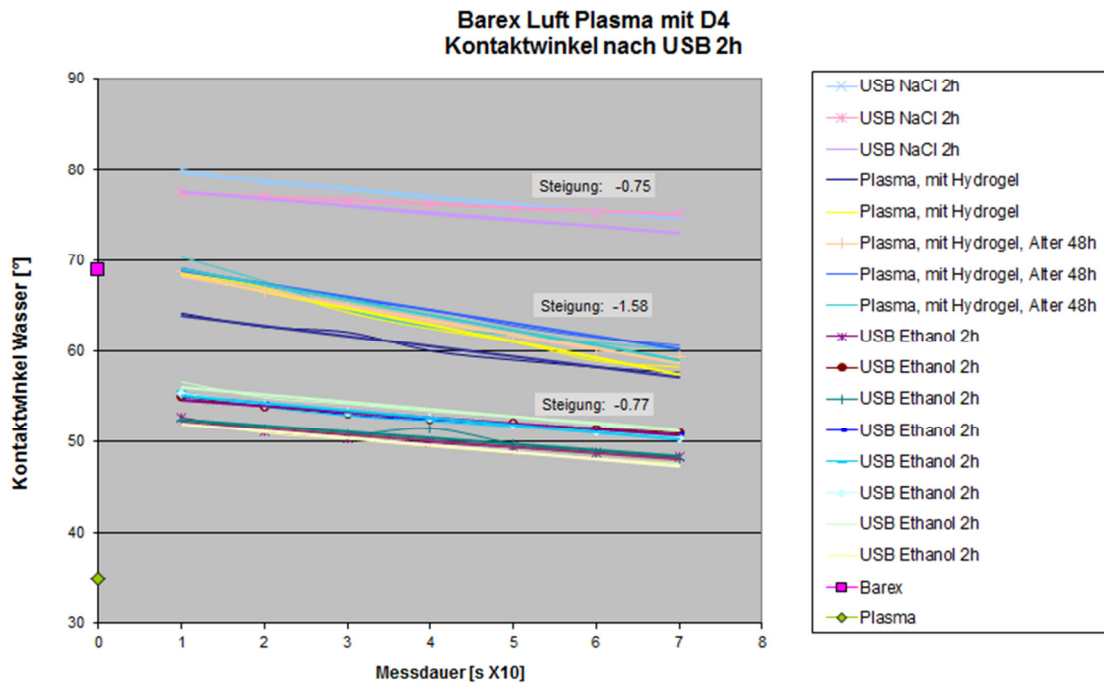


Abbildung 41: Kontinuierliche Messung des Kontaktwinkels von Wasser auf mit Hydrogel beschichteten Barex Proben nach erfolgtem Kurztest im USB mit Ethanol bzw. Kochsalzlösung (NaCl)

Die Kurztests im USB zeigen bei Barex, dass die Hydrogelschicht weder in Ethanol noch in NaCl Lösung haftet. Erkennbar ist dies in Abbildung 41, wo die beiden Gruppen (USB NaCl 2 h und USB Ethanol 2 h) eine geringere Steigung der Kontaktwinkel Abnahme aufweisen als die ungetesteten aktivierten und beschichteten Proben.

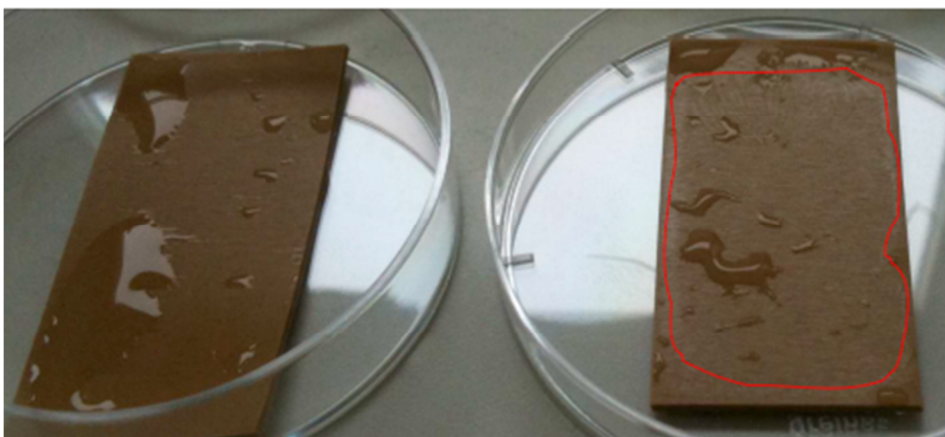


Abbildung 42: Aufnahme zweier Vitonproben nach Kurztests im USB. Links: Ethanol (85 Vol.%), rechts: Kochsalzlösung (0.9 Gew.%)

Die Hydrogelschicht löst sich auch bei Viton im USB mit Ethanol von der Oberfläche. Nach dem Kurztest in Kochsalzlösung ist die Beschichtung jedoch noch

intakt (siehe Abbildung 42, rot umrandet die Hydrogelschicht) und lässt sich mechanisch auch nicht lösen. Die Kontaktwinkelmessungen bestätigen das Vorhandensein der makroskopisch intakten Hydrogelschicht. Nach eingehender Betrachtung der Oberflächenstruktur der Vitonproben unter dem Mikroskop wurde beobachtet, dass sich der Feinschliff des Spritzgusswerkzeugs an der Oberfläche widerspiegelte. Dieser Umstand schränkt eine Haftung durch die Oberflächenaktivierung etwas ein. Es ist möglich, dass ausschließlich durch die die Rillen des Schliffes das Hydrogel an der Oberfläche mechanisch haftet. Durch die Lagerung in Kochsalzlösung bei 37°C im Wärmeschrank über einen Zeitraum von 14 Tagen wurde auf keiner der Proben die Hydrogelbeschichtung abgelöst.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Corona- bzw. Plasmabehandlung Proben aus linearem Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) an der Oberfläche aktiviert. Die zu Folien gepressten Proben wurden anschließend für eine chemische Vereinheitlichung einer Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) unterzogen. Dadurch sollte die Ausbeute an Hydroxy(OH)-Gruppen maximiert werden. Der Nachweis der Vereinheitlichung wurde durch die Reaktion mit perfluorierten Säurechloriden und nachfolgender Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erbracht. Um eine erfolgreiche Funktionalisierung der behandelten Oberfläche zu belegen, erfolgte eine Pfropfpolymerisation mittels ringöffnender Metathesepolymerisation. Die aufgebrauchte Schicht wurde mittels *Attenuated Total Reflectance* (FT-IR) Analyse untersucht. Mit Kontaktwinkelmessungen wurde die Oberflächenenergie in den einzelnen Prozessschritten bestimmt.

Das mittels Vakuumpresse hergestellten Proben weisen in der XPS Analyse einen Fluor F1s Peak auf, welcher im Gegensatz zu den mittels Folienpresse hergestellten Proben nicht auftritt. Die Ursache dafür sind Trennplatten aus Teflon, die Fluor an die Oberfläche abgeben.

Die Aktivierung der Oberfläche führt zu einer Vielzahl an polaren Gruppen wie sich aus den Carbon (C1s)-Peaks der XPS-Messung ableiten lässt. Sowohl die Corona- als auch die Plasmabehandlung führt zu einem Sauerstoffanteil von etwa 23%. Die Schulter hin zu höheren Bindungsenergien des C1s-Peaks ist bei der Coronabehandlung stärker ausgeprägt. Die ATR FT-IR Messung zeigt Unterschiede in den für Carbonyl- und Esterverbindungen charakteristischen Banden. Aufgrund der Eindringtiefe der Messung und der sehr geringen Behandlungstiefe sind die Unterschiede jedoch nur qualitativ auswertbar.

Bei beiden Methoden zeigt sich ein Rückgang des Behandlungseffektes von etwa 30% innerhalb der ersten 12 h. In den ersten Stunden überwiegen vermutlich chemische Reaktionen mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Nach ca. 24 h flacht der Abfall der Oberflächenenergie auf einen konstanten Wert von ca. 10% pro Woche ab. Der flache Abfall ist bedingt durch die Abkehr der polaren Verbindungen weg von der Oberfläche und hin zum Probenvolumen. Dieser Vorgang wird auch als *hydrophobic recovery* bezeichnet. Die Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit den von Guimond und Wertheimer⁽²³⁾ erhobenen Daten überein.

Die Vereinheitlichung der chemischen Gruppen an der Oberfläche durch die Reduktion mit LiAlH_4 erfolgt hauptsächlich durch eine Verminderung des Anteiles an Estergruppen und Carbonylverbindungen. Eine Steigerung des Anteils der OH-Gruppen ist die Folge. Die Ausbeute nach Aktivierung beträgt etwa 4 OH-Gruppen / 100 C-Atomen, nach Reduktion verdreifacht sich der Anteil auf etwa 15 OH-Gruppen. Diese Steigerung geht einher mit einer Verminderung des O-Anteiles um ca. 20%. Aufgrund der Tatsache, dass weniger aggressive und somit auch weniger reaktive Reduktionsmittel keine Estergruppen reduzieren können, resultiert auch ein geringerer Anteil an OH-Gruppen bei Verwendung von z.B. Natriumborhydrid (NaBH_4), welches nicht imstande ist, Estergruppen zu reduzieren.

Zum Zweck der verbesserten Haftung von Hydrogel auf einem Barex bzw. Vitonsubstrat wurden Proben mittels Corona und vergleichsweise mit Plasma behandelt. Nach Aufbringen einer Hydrogelschicht wurden die Proben einem Kurzzeitstresstest im Ultraschallbad bei erhöhter Temperatur, sowie einem Langzeittest unterzogen. Die Haftung der Hydrogelschicht wurde makroskopisch sowie mittels Kontaktwinkelmessung untersucht.

Die Oberflächenaktivierung der Barexproben hat keine Auswirkung auf die Haftung von Hydrogel im Kurzzeittest. Sowohl in Ethanol als auch in Kochsalzlösung löst sich die Hydrogelschicht von der Probenoberfläche. Im Langzeittest bei 37°C in Kochsalzlösung bleibt die Beschichtung bestehen.

Im Kurzzeittest der Vitonproben haftet die Hydrogelschicht lediglich in Kochsalzlösung, in Ethanol wird sie abgelöst bzw. bildet sich ein Film zwischen Probenoberfläche und der Hydrogelschicht. Im Langzeittest zeigt sich die Beschichtung intakt. Einschränkend ist allerdings zu bemerken, dass auf der Oberfläche der Vitonproben das Schliffbild des Spritzgusswerkzeugs ersichtlich ist. Hier liegt also eine Oberflächenrauigkeit vor die eine Haftung der Beschichtung unabhängig von einer Oberflächenaktivierung begünstigen kann.

6 Literaturverzeichnis

1. **Garbassi, F.** *Polymer Surfaces, From Physics to Technology*. 1998.
2. **Krüß.** Handbuch Kontaktwinkelmessgerät DSA 100, Theoretische Grundlagen. 2009.
3. *Plasmachemische Polymer-Oberflächenmodifizierung für haftfeste Metall-Polymer-Verbunde*. **Friedrich, J. et al.** 2006.
4. **Stuart, B.** *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004.
5. **Gauglitz, G. und Vo-Dinh, T.** Handbook of Spectroscopy. 2003, S. 76.
6. **Stamm, M.** *Polymer Surfaces and Interfaces*. 2008.
7. ScienceDirect.com, Suche nach Stichwort "XPS" in allen Feldern. [Online] [Zitat vom: 30. 11 2010.]
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1564510317&_sort=r&_st=13&view=c&_acct=C000022058&_version=1&_urlVersion=0&_userid=9949107&md5=d9393c655ecf664083b6ba8957766456&searchtype=a.
8. **Nikolova, D.** *Dissertation "Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund"*. 2005.
9. **Zemlyanov, D.** Introduction to X-ray Photoelectron Spectroscopy and to XPS Applications. [Online] 2007. [Zitat vom: 30. 11 2010.]
<http://nanohub.org/resources/2668>.
10. **Track, A.** *Dissertation "Modifying Surfaces Relevant for Organic Devices: An Experimental and Theoretical Investigation"*. 2010.
11. **Institut für reine und angewandte Chemie, Fakultät V, Universität Oldenburg.** Versuchsanleitung XPS. 2008.
12. **Hudson, J. B.** *Surface Science*. 1992.
13. **Beamson, G. und Briggs, D.** *The XPS of Polymers Database*. 1998.
14. **Vetaphone A/S.** Die Geschichte von Vetaphone. [Online] [Zitat vom: 1. 12 2010.] <http://www-vetaphone.com/?page=History&id=7>.
15. **Park, S.-J. und Jin, J.-S.** Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1. 4 2001, Bd. 236, Issue 1, S. 155-160.

16. **Lee, J. H. et al.** Characterization of wettability gradient surfaces prepared by corona discharge treatment. *Journal of Colloids and Interface Science*. 7 1992, Bd. 151, Issue 2, S. 563-570.
17. **Strobel, M. et al.** A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films. *Plasmas and Polymers*. Bd. 8, 1, S. 61-95.
18. **Pandiyaraj, K. N. et al.** Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma. *Applied Surface Science*. 2009, Bd. 255, 7, S. 3965-3971.
19. *Characterisation & Comparison of Surface Modification on Homopolymer Polypropylene*. **Green, M. D., Guild, F. J. und Adams, R. D.** Myrtle Beach (SC), USA : Annual Meeting of the Adhesion Society, 2000. S. 541-543.
20. **Prentice, Peter.** Corona Discharge. [Online] [Zitat vom: 1. 12 2010.] <http://www.pcn.org/Technical%20Notes%20-%20Corona.html>.
21. **Sun, C., Zhang, D. und Wadsworth, L. C.** Corona Treatment of Polyolefin Films - A Review. *Advances in Polymer Technology*. 1999, Bd. 18, 2, S. 171-180.
22. **Zhang, D. et al.** Mechanism of Corona Treatment on Polyolefin Films. *Polymer Engineering & Science*. 1998, Bd. 38, 6, S. 965-970.
23. **Guimond, S. und Wertheimer, M. R.** Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, Bd. 94, 3, S. 1294-1303.
24. **Strobel, J. M. et al.** Aging of Air-Corona-Treated Polypropylene Film. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1991, Bd. 5, 2, S. 119-130.
25. **Occhiello, E. et al.** Oxygen-plasma-treated polypropylene interfaces with air, water, and epoxy resins: Part I. Air and water. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991, Bd. 42, 2, S. 551-559.
26. **Inagaki, N.** *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. 1996.
27. **Diener Elektronik GmbH.** Plasma Plasmaanlagen Aufbauprinzip. [Online] 2009. [Zitat vom: 2011. 01 10.] <http://www.plasma.de/de/plasmaanlagen/aufbauprinzip.html>.
28. **Holländer, A. und Kröpke, S.** *Bildung und Reaktion von Radikalen bei der Plasmabehandlung von Polymeren*. s.l. : Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung, 2010.

29. **Grießer, T.** *Anwendung der Photo-Fries-Reaktion zur Oberflächenmodifizierung.* 2006.
30. **Ahlberg, P.** *Development of the metathesis method in organic synthesis.* Advanced Information on the Nobel Prize in Chemistry. 2005.
31. **Hérisson, P. J.-L. und Chauvin, Y.** Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Die Makromolekulare Chemie.* 1971, Bd. 141, 1, S. 161-176.
32. **Beierlein, C.** *Dissertation "Herstellung von funktionalisierten Polyolefinen und Dispersionen durch Tandem-Katalyse (ROMP / Hydrierung) und katalytische Olefincopolymerisation".* Freiburg i. Br. : s.n., 2009.
33. **Kim, N. Y. et al.** Surface-Initiated Ring-Opening Metathesis Polymerization on Si/SiO₂. *Macromolecules.* 2000, Bd. 33, 8, S. 2793-2795.
34. **Rieß, K.** *Dissertation "Plasmodifizierung von Polyethylen.* 2001.
35. **Clayden, J. et al.** *Organic Chemistry.* 2001.

7 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum Unterschrift