

# Molekulare Schichten auf Nickel- und Stahloberflächen und deren thermische Stabilität

## Masterarbeit

verfasst von

**Florian Hermann Mostegel, BSc**

erstellt an der

**Polymer Competence Center Leoben GmbH**

eingereicht am

**Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben**



**Betreuung:** Ass. Prof. Dr. Thomas Grießer

**Begutachtung:** Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern

Leoben, 28. November 2011

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer Ass. Prof. Dr. Thomas Grießer, der mich während meiner Diplomarbeit hervorragend unterstützt hat und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Weiters danke ich Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern für die Gelegenheit und Möglichkeit, meine Diplomarbeit am PCCL und dem Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe durchzuführen. Außerdem möchte ich mich bei DI Matthias Edler bedanken, welcher mir bei Fragen immer zu Hilfe war.

Ich möchte mich auch bei Ao. Univ.-Prof. Dr. Nicolai Aust für die Durchführung der Massenspektrometrie(MS)-Messung, bei Ass. Prof. Dr. Gisbert Rieß für die Ausführung zahlreicher Kernresonanzspektroskopie(NMR)-Messungen und bei DI Matthias Edler für die Durchführung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen bedanken.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe für ihre Hilfe bedanken.

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen eines Non-COMET Projektes der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL) erstellt. Bei diesem Projekte (NC-10.023) war die Firma SONY DADC AG der Auftraggeber.

PCCL ist ein K1-Kompetenzzentrum im Rahmen des COMET-Programmes des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie, und wird mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

## Kurzfassung

Die Reduktion der Entformungskraft beim Spritzgussprozess ist ein wesentlicher Teil zur Optimierung der Produktivität und zur Ermöglichung der Abbildung feinsten Strukturen. Durch die Beschichtung des Werkzeuges mit molekularen Schichten wird eine Verringerung der Oberflächenenergie für den Spritzgussprozess ermöglicht. In dieser Arbeit werden mögliche Beschichtungen hinsichtlich der Bindung an der Oberfläche und der thermischen Stabilität getestet um die vielversprechendsten Beschichtungen für nachfolgende Spritzguss- und Heißprägeversuche zu ermitteln. Zwei Moleküle, 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylphosphonsäure und Octadecylhydroxamsäure, wurden zu diesem Zweck synthetisiert und mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Massenspektrometrie (MS) charakterisiert. Die Charakterisierung der gebildeten Schichten auf Stahl- und Nickeloberflächen sowie die Untersuchung der thermischen Stabilität erfolgte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Kontaktwinkelmessungen.

## **Abstract**

The demolding step in injection molding is a significant key to enhance productivity and to enable the production of polymer parts with features in the micrometer range. By coating the tool with molecular layers, the required demolding force can be reduced. In this thesis different molecular coatings, which lead to lower surface energies and therefore lower demolding forces, are examined. Two molecules, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylphosphonic acid and octadecylhydroxamic acid, were synthesized for that purpose. These molecules were characterized by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Mass Spectrometry (MS) measurements. Besides the characterization of the deposited molecular layers on nickel and steel surfaces the thermal stability was investigated by means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and contact angle measurements. The most promising coatings will be subjected to application tests, such as injection moulding and hot embossing.

# Inhaltsverzeichnis

<b>MOLEKULARE SCHICHTEN AUF NICKEL- UND STAHL OBERFLÄCHEN UND DEREN THERMISCHE STABILITÄT</b> .....	<b>I</b>
<b>MASTERARBEIT</b> .....	<b>I</b>
<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>II</b>
<b>KURZFASSUNG</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IV</b>
<b>1. ZIELSETZUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GRUNDLAGEN</b> .....	<b>2</b>
2.1    SPRITZGUSS .....	2
2.2    HEIßPRÄGEN .....	4
2.3    BESCHICHTUNGEN IM SPRITZGUSSVERFAHREN UND BEIM HEIßPRÄGEN .....	5
2.4    MOLEKULARE SCHICHTEN UND SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS .....	6
2.4.1 <i>Das Konzept und das Wachstum der SAMs:</i> .....	8
2.4.2 <i>Chemische Beständigkeit</i> .....	14
2.4.3 <i>Temperaturbeständigkeit</i> .....	14
2.4.4 <i>Anwendungsmöglichkeiten</i> .....	15
2.5    BERECHNUNG DER OBERFLÄCHENENERGIE AUS KONTAKTWINKELMESSUNGEN .....	17
2.6    RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS) .....	20
2.6.1 <i>Messprinzip XPS</i> .....	20
2.6.2 <i>Auswertung der XPS-Messung</i> .....	22
<b>3. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>23</b>
3.1    VERWENDETE CHEMIKALIEN .....	23
3.2    VERWENDETE GERÄTE UND METHODEN .....	24
3.2.1 <i>Dünnschichtchromatographie</i> .....	24
3.2.2 <i>Säulenchromatographie</i> .....	24
3.2.3 <i>Massenspektroskopie</i> .....	24
3.2.4 <sup>1</sup> H-NMR Spektroskopie .....	25
3.2.5 <sup>13</sup> C-NMR Spektroskopie .....	25
3.2.6 <i>Kontaktwinkelmessungen</i> .....	25
3.2.7 <i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)</i> .....	25
3.3    SYNTHESEN .....	26
3.3.1 <i>Octadecylhydroxamsäure (HA) [55]</i> .....	26
3.3.2 <i>1H,1H,2H,2H-Perfluordecylphosphonsäure (fPA)</i> .....	28
3.4    VORBEREITUNG DER NICKEL- UND STAHL SUBSTRATE .....	31
3.5    BESCHICHTUNG VON NICKEL OBERFLÄCHEN .....	32
3.5.1 <i>Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (fOSi)</i> .....	32
3.5.2 <i>Octadecyltrichlorsilan (ODSi)</i> .....	32
3.6    BESCHICHTUNG VON STAHL OBERFLÄCHEN .....	33
3.6.1 <i>Octadecylphosphonsäure (ODP)</i> .....	33
3.6.2 <i>Octadecylhydroxamsäure (HA)</i> .....	33

3.6.3	1H,1H,2H,2H-Perfluordecylphosphonsäure (fPA) .....	34
<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>35</b>
4.1	DISKUSSION DER SYNTHESEN .....	35
4.1.1	Octadecylhydroxamsäure .....	35
4.1.2	1H,1H,2H,2H-Perfluordecylphosphonsäure .....	35
4.1.3	<sup>1</sup> H-NMR-Studie der Synthese des Perfluordecylphosphonsäurediethylesters.....	35
4.2	AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER BESCHICHTUNG VON NICKELOBERFLÄCHEN.....	39
4.2.1	Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorocetyl)silan (fOSi) .....	39
4.2.2	Octadecyltrichlorsilan (ODSi).....	44
4.3	AUSWERTUNG DER BESCHICHTUNGEN DER STAHLÖBERFLÄCHE .....	46
4.3.1	Octadecylphosphonsäure (ODP).....	46
4.3.2	Octadecylhydroxamsäure (HA).....	50
4.3.3	1H,1H,2H,2H-perfluordecylphosphonsäure (fPA) .....	52
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>57</b>
5.1	ZIELSETZUNG .....	57
5.2	SYNTHESEN .....	57
5.3	BESCHICHTUNGEN AUF NICKELOBERFLÄCHEN.....	57
5.4	BESCHICHTUNGEN AUF STAHLÖBERFLÄCHEN.....	58
5.5	AUSBlick.....	58
<b>6.</b>	<b>SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>59</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>60</b>
<b>8.</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>65</b>
<b>9.</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>66</b>

## 1. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es temperaturbeständige molekulare Schichten zu finden, welche die Oberflächenenergie und damit die Adhäsion von Nickel- und Stahloberflächen zu Polymeren herabsetzen. Die praktische Anwendung liegt darin, Spritzgusswerkzeuge zu beschichten um die benötigte Entformungskraft im Spritzgussprozess zu reduzieren. Durch niedrigere auftretende Kräfte beim Formteilausstoß können die Produktivität erhöht und feinere und detailliertere Strukturen dargestellt werden.

In einem ersten Schritt soll eine Literaturrecherche über geeignete molekulare Schichten bzw. Beschichtungstechniken für Nickel- und Stahloberflächen durchgeführt werden. Anschließend sind Beschichtungsversuche mit ausgewählten Verbindungen an Stahl- und Nickelproben durchzuführen und mit geeigneten Methoden zu charakterisieren. Die Oberflächenenergie der beschichteten Metallsubstrate ist mittels der Messung des Kontaktwinkels zweier Testflüssigkeiten (Sessile-Drop Methode) zu bestimmen. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Bestimmung der Temperaturbeständigkeit der getesteten molekularen Schichten. Die thermische Beständigkeit soll mindestens bis 180 °C gegeben sein. Die Beschichtungen sind ausreichend zu charakterisieren.

Die vielversprechendsten Schichten bzw. Verfahren sollen zur Beschichtung von Spritzguss- und Heißprägewerkzeugen verwendet werden, wobei die Stabilität dieser Schichten in einen nachfolgenden Testeinsatz der Fa. Sony DADC Austria AG ermittelt werden soll.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Spritzguss

Das Spritzgussverfahren ist ein Urformverfahren mit dem Formteile aus thermoplastischen Polymeren in großen Mengen reproduzierbar hergestellt werden können. Es wird daher vornehmlich in der Massenproduktion eingesetzt. Die Vorzüge dieser Technik sind die große mögliche Vielfalt der Formteile, von sehr kleinen Teilen mit feinen Strukturen zu sehr voluminösen Formteilen, die Reproduzierbarkeit und der große Durchsatz.

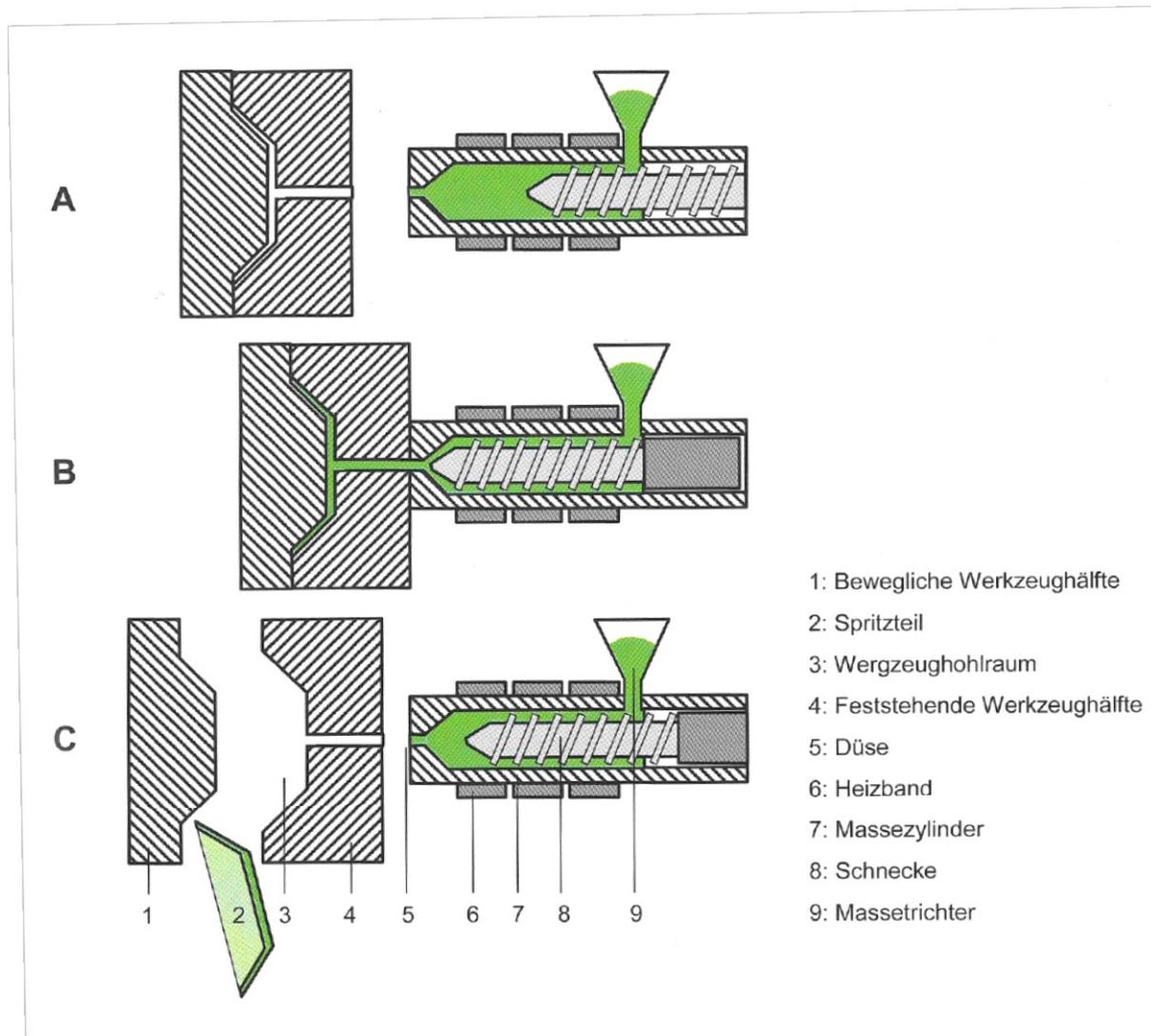


Abbildung 1: Spritzgussprozess [1]

### Spritzgussprozess:

Das Material, meist in Granulatform oder Pulverform, wird über den Trichter in den beheizten Zylinder mit innenliegender Schnecke geleitet. Diese Schnecke transportiert das Granulat Richtung Düse. Durch die Temperatur des Zylinders und die Scherung wird das Polymer aufgeschmolzen und gemischt. Beim Aufdosieren, bringt die Schnecke durch die Eigenrotation immer mehr Schmelze nach vorne, während sie sich selbst immer weiter zurückzieht (**Abbildung 1** Punkt A). Sobald die gewünschte Menge an Schmelze erreicht ist, schiebt sich die Schnecke nach vorne und drückt die Schmelze in den Werkzeughohlraum. Dieser wird gefüllt und mit einem Nachdruck beaufschlagt um den Volumenschwund beim Auskühlen auszugleichen (**Abbildung 1** Punkt B). Das Material in der Kavität kühlt ab. Das Werkzeug öffnet sich nach der benötigten Abkühlzeit und das Formteil wird ausgestoßen (**Abbildung 1** Punkt C). Die Art des Ausstoßes kann sehr unterschiedlich, je nach Anforderungsprofil, gestaltet sein. Die Häufigsten sind mechanische Auswerfer mit Auswerferstiften. Wenn die, durch das Auswerfersystem, aufgebrauchten Kräfte zu groß für das Formteil sind, führt dies zu inneren Spannungen, Verformungen oder zum Bruch des Formteils. Während dieser Wartezeit wird im Zylinder das Polymer für den nächsten Zyklus geschmolzen und aufdosiert und der Prozess beginnt von Neuem [1; 2].

## 2.2 Heißprägen

Das Heißprägen ist ein Umformverfahren. Dabei wird ein Stempel mit einer strukturierten Oberfläche in ein Polymer gedrückt (**Abbildung 2**), dessen Temperatur über dem Glasübergang liegt. Es folgt eine Abkühlphase und die Entformung des Formteils [2]. Der große Unterschied zwischen Spritzguss und Heißprägen liegt darin, dass die Schmelze beim Heißprägen nicht so stark fließen muss um in die Struktur zu gelangen, was zu geringeren inneren Spannungen im Formteil führt. Deshalb wird dieses Verfahren vornehmlich für sehr kleine und feine Strukturen verwendet, da sie durch diesen Prozess präziser abgebildet werden können. Der große Nachteil gegenüber dem Spritzguss ist die größere Zykluszeit. Auf Grund dieser, wird Heißprägen hauptsächlich für Kleinserien und Prototypen verwendet. Die auftretenden Probleme beim Entformen sind jedoch die Gleichen wie beim Spritzguss [3].

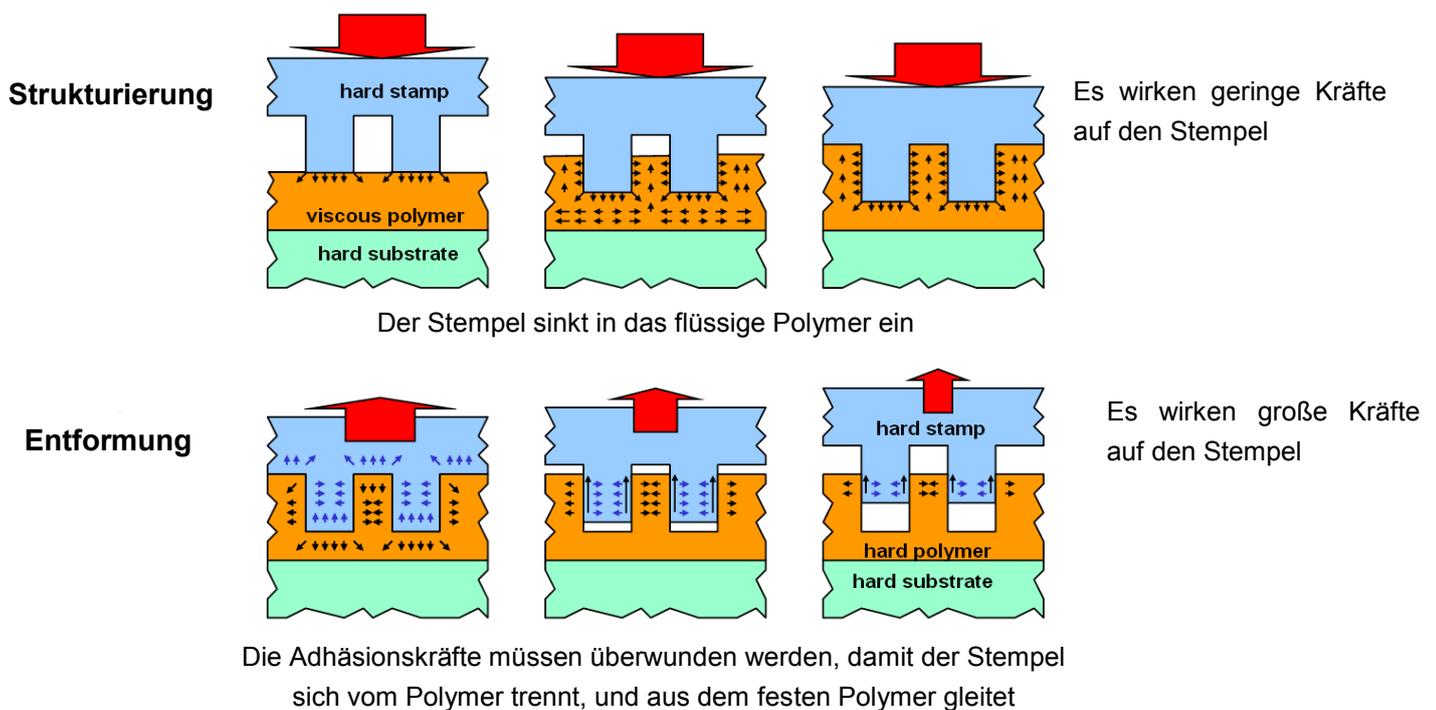


Abbildung 2: Heißprägeverfahren [4]

### **2.3 Beschichtungen im Spritzgussverfahren und beim Heißprägen**

Die aktuelle Forschung im Bereich des Spritzgussverfahrens zielt darauf ab genauere und detailliertere Strukturen zu erhalten. Dies betrifft Verbesserungen im Spritzgussprozess im Allgemeinen und in der Werkzeugpräparation im Speziellen. Der Mikro-Spritzguss ist ein wichtiges Instrument bei der Produktion von größeren Mengen von sehr feinen oder sogar mikroskopischen Strukturen. Durch seine Reproduzierbarkeit, und die Fähigkeit sehr große Mengen zu produzieren, nimmt er eine Sonderstellung ein. Um kleinste Strukturen zuverlässig in größeren Mengen zu produzieren, ist es notwendig die Einflüsse auf das Endprodukt zu untersuchen und zu verstehen. Als wichtiger Einfluss wurde dabei die Entformungskraft ausgemacht. Beim Spritzgussprozess schrumpft das Material im Abkühlprozess auf die Gussform. Die Haftung zwischen Polymer und Werkzeug muss überwunden werden um das Formteil auszustoßen. Einerseits darf die Entformungskraft die Spannung der Dehngrenze nicht überschreiten um ein Verziehen des Formteils zu vermeiden, andererseits können auch schon geringere Kräfte innere Spannungen hervorrufen, die negative Auswirkungen auf das Formteil und dessen spätere Anwendung haben können. Die Adhäsionskraft zwischen Polymer und Gussform ist von mehreren Komponenten abhängig. Es spielen die Geometrie, die Temperatur und der Einspritzdruck eine entscheidende Rolle. Die notwendige Kraft zur Entformung beinhaltet alle Komponenten und beschreibt die gesamte Reibung zwischen Polymer und Werkzeug. Mikrostrukturen verlangen nicht nur eine Reduktion der Entformungskraft, sondern auch eine Minderung des Abriebs bei Werkzeugteilen um die Formteile in entsprechender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit herzustellen [5].

Deshalb wird intensiv auf diesem Gebiet geforscht, um die Entformungstechniken zu verbessern. Eine Möglichkeiten, um dies zu verbessern, ist die Veränderung der Oberflächeneigenschaften über unterschiedlichste Arten von molekularen Schichten und Self-Assembled Monolayers (SAMs) [6].

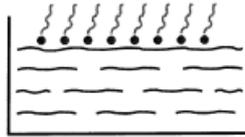
Die Beschichtung von Spritzgusswerkzeugen mit perfluoriertem Alkylsilan hat schon erste erfolgsversprechende Ergebnisse geliefert. Die Entformungskraft konnte über einen Zeitraum von einigen tausend Schuss auf der Spritzgussmaschine deutlich reduziert werden [6]. Teflon-Filme, welche nach der Beschichtung keine chemische Bindung zum Substrat aufweisen; besitzen dagegen nur eine geringe Stabilität gegenüber den hohen mechanischen und thermischen Belastungen, wie sie im Spritzguss zu finden sind [7].

## 2.4 Molekulare Schichten und Self-Assembled Monolayers

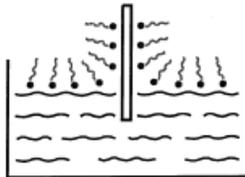
Molekulare Schichten aus organischen Molekülen haben ein sehr breites Anwendungsspektrum. Ihre Vorteile ergeben sich aus der geringen Schichtdicke, die nur einige Nanometer beträgt, und aus der Möglichkeit, dass sich damit die Oberflächeneigenschaften eines Substrates verändern lassen, ohne die weiteren Materialeigenschaften zu beeinträchtigen. Durch Verwendung von molekularen Schichten können die Oberflächeneigenschaften auf spezielle Anforderungen hin angepasst werden. Für die Herstellung von molekularen Schichten wurden unterschiedlichste Verfahren in der Literatur beschrieben. Die wichtigsten Auftragungsarten (**Abbildung 3**) seien hier erwähnt:

1. Langmuir Filme: Moleküle mit einem polaren und einem unpolaren Ende werden auf eine Flüssigkeit verteilt und richten sich je nach Polarität aus. Bei Wasser als Flüssigkeit, zum Beispiel, zeigt die polare Endgruppe eine Anziehung zum Wasser, während sich die unpolare Endgruppe dem Wasser abneigt.
2. Langmuir-Blodgett Filme: Ein Langmuir Film wird auf einen Festkörper übertragen. Durch das einmalige Tauchen eines Festkörpers wird ein Monolayer auf den Festkörper aufgebracht. Bei jedem weiteren Tauchvorgang kommt ein weiterer Monolayer hinzu. Somit können Multilayer-Schichten mit einer genauen Anzahl an Schichten hergestellt werden.
3. Self-Assembled Monolayers (SAMs): SAMs reaktiver Moleküle können aus einer Lösung oder aus der Gasphase aufgetragen werden. Die Herstellung der Schichten aus der Gasphase ist kostenintensiver, aber durch sie ist eine bessere Kontrolle und Regelung des Prozesses möglich. Wegen ihrer Einfachheit ist jedoch die Auftragung aus der Lösung üblicher.
4. Organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE): Durch Verdampfen im Hochvakuum werden durch kristallines Wachstum geordnete organische Schichten auf einem Träger gebildet.

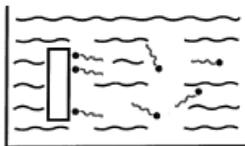
**1. Langmuir Filme**



**2. Langmuir-Blodgett Filme**



**3. Self-Assembled Monolayer  
aus Lösung**



**3. Self-Assembled Monolayer  
aus der Gasphase**



**4. Organische  
Molekularstrahlepitaxie**



Abbildung 3: Herstellung molekularer Schichten [8]

### 2.4.1 Das Konzept und das Wachstum der SAMs:

Self Assembled Monolayers sind geordnete molekulare Schichten, die sich, durch die Adsorption eines grenzflächenaktiven Stoffes mit dessen Kopfgruppe auf das Substrat, spontan ausbildet. Moleküle, welche molekulare Schichten ausbilden, setzen sich generell aus einer Kopfgruppe, einer Alkylkette oder einer Alkylderivat-Kette und einer Endgruppe zusammen (**Abbildung 4**). Durch die Reaktion der Kopfgruppe mit dem Substrat zu kovalenten oder ionischen Bindungen unterscheiden sich SAM zu Langmuir-Blodgett Filmen, welche keine chemische Bindung zum Substrat ausbilden [8].

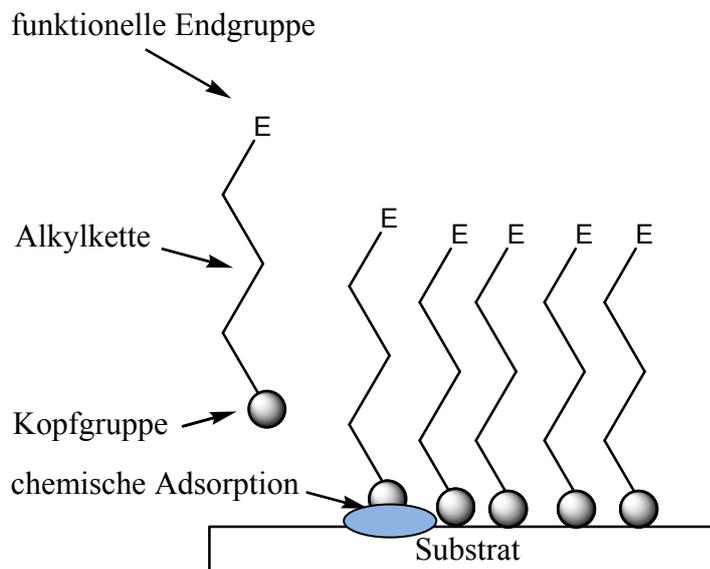


Abbildung 4: Konzept der SAMs

Die am häufigsten verwendeten Substanzklassen sind:

- Alkanthiole
- Alkyltrichlorsilane
- Alkyltrialkoxysilane
- Alkylphosphonsäuren

#### 2.4.1.1 Alkanthiole auf Gold:

Die am häufigsten und am besten untersuchte Bildung von SAMs ist die von Thiolen auf Gold. Da diese Verbindungsklasse den Ausgangspunkt für die Untersuchungen weiterer

SAMs bildet, wird hier kurz auf die wichtigsten Erkenntnisse aus wissenschaftlichen Untersuchungen zu Thiolen eingegangen.

Die Vorteile von Thiolen für wissenschaftliche Untersuchungen liegen in der leichten Herstellung, der leichten Reinigung des Substrates und der definierten Anordnung der Schichten. Wertvolle Erkenntnisse wurden über die Bindungsart, der maximalen Packungsdichte, strukturelle Defekte, den Neigungswinkel (**Abbildung 5**) und die Molekülanordnung bei niedriger Anordnungsichte gefunden. Es wird nun allgemein angenommen, dass sich bei der Bindung von Thiolen zu Gold eine ionische Bindung von einem Thiolat zu Gold ausbildet (**Abbildung 6**) [9]. Es wurde außerdem festgestellt, dass bei einer dichten Anordnung der Thiolmoleküle am Substrat der Neigungswinkel eine Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge zeigt und sein Minimum bei 18 C-Atomen in der Alkylkette einnimmt. Bei einer niedrigen Packungsdichte wurde hingegen herausgefunden, dass die SAM-Moleküle sich nicht aufrichten, sondern flach auf der Oberfläche liegen [8].

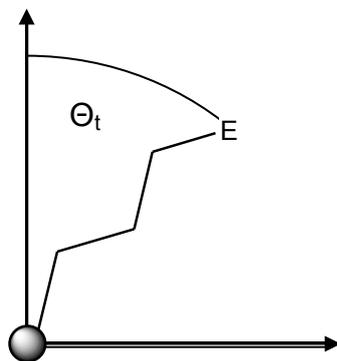


Abbildung 5: Neigungswinkel (Tilt Angle)  $\theta_t$

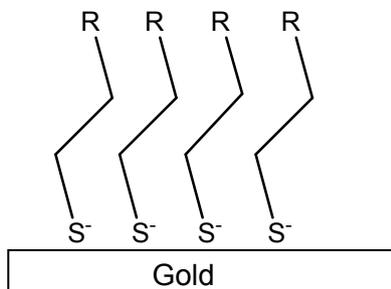


Abbildung 6: Thiolatbindung des auf Alkanthiol basierenden SAMs auf Gold

### *Wachstum von Alkanthiol-basierenden SAMs auf Gold aus Lösung:*

Auch das Wachstum von SAMs wurde vorwiegend bei Thiolen auf Gold untersucht. Es wurde festgestellt, dass nach einigen Minuten schon 80 bis 90 % der Oberfläche von den molekularen Schichten bedeckt sind, danach aber das weitere Wachstum sehr viel langsamer ist. Bei genaueren Untersuchungen wurden drei unterschiedliche Wachstumsstufen entdeckt. Die erste und schnellste Wachstumsstufe beinhaltet die Bindung der Kopfgruppen an das Substrat. Die zweite Stufe betrifft das Aufrichten der Alkylketten und ist 3 bis 4-mal langsamer als die erste Stufe. Die Dritte Wachstumsstufe betrifft die Neuorientierung der Endgruppen. Diese Stufe ist wiederum 35 bis 70-mal langsamer als die Zweite.[10].

Es wurde außerdem festgestellt, dass längere Reaktionszeiten zu einer stärkeren mechanischen Resistenz der Schichten führen [11].

Weitere Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind die Alkylkettenlänge, die Konzentration der Lösung und das verwendete Lösungsmittel. Je länger die Alkylketten, desto langsamer binden sich die Kopfgruppen an das Substrat. Mit einer höheren Konzentration des Lösungsmittels steigt hingegen die Geschwindigkeit der Bindung an [12].

### **2.4.1.2 Alkylsilane auf hydroxylierten Oberflächen:**

Auch auf dem Gebiet der Beschichtung von oxidierten Oberflächen mit Alkylsilanen wurde schon intensiv geforscht. Da diese Gruppe von SAMs für diese Arbeit wesentlich ist, wird hier auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen.

Alkyltrichlorsilane sind die meist studierten Alkylsilane. Bei der, in der Literatur beschriebenen, Modellvorstellung bilden sich Monolayer, einerseits durch die Reaktion der Kopfgruppe des Moleküls mit der hydroxylierten Oberfläche des Substrates und andererseits durch die Reaktion mit einem benachbartem Molekül unter Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung, aus (**Abbildung 7**). Jedoch kann dies bei Monolayern, die die Oberfläche vollständig bedecken, nicht vollständig der Fall sein. Die Bindungslänge der miteinander verbundenen Kopfgruppen zwischen den einzelnen Molekülen untereinander ist zu gering, als dass sich aufrecht stehenden Moleküle auf der Oberfläche anordnen könnten. Bei Untersuchungen des Neigungswinkels wurde dies bestätigt. Es wurden niedrige Neigungswinkel gefunden (bei Octadecyltrichlorsilan von  $< 20^\circ$ ) [8].

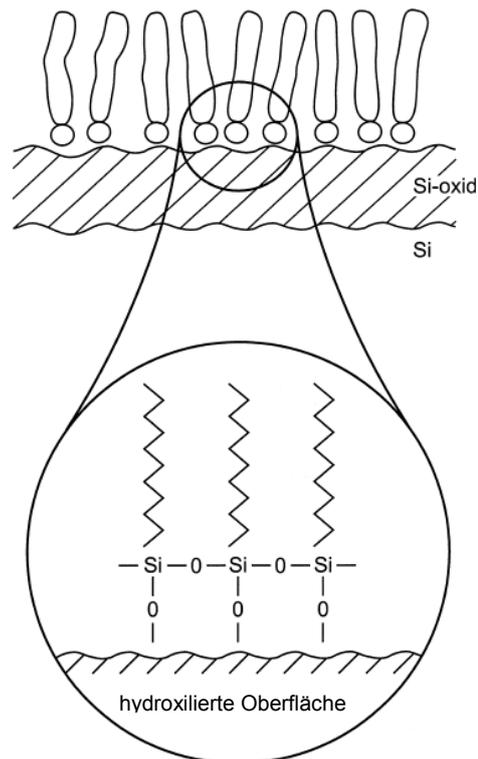


Abbildung 7: Bindung von Alkylsilanen [8]

*Wachstum von Trichlorsilan-basierenden SAMs auf oxidierten Oberflächen aus Lösung:*

Das Wachstum von Octadecyltrichlorsilan auf oxidiertem Silizium wurde bereits von mehreren Gruppen untersucht, welche zu differierenden Ergebnissen kamen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass sich das Wachstum zwischen den Grenzfällen des reinen Inselwachstums und des einheitlichen Wachstums vollzieht und eines der beiden, je nach den vorliegenden Bedingungen, bevorzugt wird [8; 13].

Die Wahl des Moleküls beeinflusst die Wachstumsbedingungen wesentlich. Bei Alkylsilanen können unterschiedliche Kopfgruppen eingesetzt werden, welche unterschiedliche Auswirkungen auf die Bindung zum Substrat haben. Alkyltrichlorsilane werden bevorzugt wegen ihrer hohen Reaktivität eingesetzt. Alkoxysilane sind nicht so reaktiv und werden daher eingesetzt, wenn die Endgruppe noch modifiziert wird [13]. Auch Unterschiede in der Kettellänge haben einen starken Einfluss. Octadecyltrichlorsilan und perfluorierte Trichlorsilane wachsen durch Inselwachstum [14; 15]. Kurzkettige Moleküle zeigen hingegen kein Inselwachstum [14]. Außerdem ändert sich der Wachstumsmodus je nach verwendetem Lösungsmittel [16], Alter des Lösungsgemisches [17; 18], Wassergehalt [17; 18; 19; 20], Reaktionszeit [20; 21] und Temperatur [22; 23; 24; 25].

Das Inselwachstum wird bei einem höheren Wassergehalt und bei einem höheren Alter des Gemisches bevorzugt. Es konnte aber auch bei kompletter Abwesenheit von Wasser Inselwachstum beobachtet werden. Dies geschah aber erst nach einer sehr langen Reaktionszeit [19].

Ein weiterer Einfluss, welcher starke Auswirkungen haben kann, ist die Temperatur. Es wurde festgestellt, dass geringere Temperaturänderungen um die Raumtemperatur gravierende Einflüsse haben können. Für ein Molekül gibt es eine jeweilige kritische Temperatur, an dem sich die Oberflächenspannung stark ändert. Für Octadecyltrichlorsilan ist diese Temperatur zum Beispiel bei 28 °C. Es wurde außerdem festgestellt, dass diese Temperatur sich mit größer werdender Alkylkettenlänge erhöht. Deutlich unter dieser kritischen Temperatur kommt es zu Inselwachstum, deutlich darüber zu einheitlichem Wachstum. Bei Temperaturen um den kritischen Punkt bilden sich gemischte Wachstumsformen aus. Je nach Temperatur bei der Beschichtung wurden unterschiedliche Oberflächenenergien und Kettenanordnungen gemessen [23; 26; 27; 28].

Wie schon bei den Thiolen beschrieben, kommt es auch bei Alkylsilanen zu mehreren Stufen bei der Bildung des SAMs. Zuerst reagieren die Moleküle schnell mit dem Substrat bis zu einer Abdeckung des Substrates von 75 %. Ab dann wächst die molekulare Schicht nur mehr langsam weiter [21].

Die Versuchsbedingungen sind aber nicht nur wichtig dafür, ob es zu Inselwachstum kommt oder nicht, sondern diese haben noch eine Reihe weiterer Einflüsse.

Untersuchungen zeigten, dass bereits kleine Unterschiede im Wassergehalt zu signifikanten Änderungen im Wachstum der Monolayer führen. Eine zu niedrige Wasserkonzentration führt zu unvollständigen Molekülanlagerungen und es kommt daher zu keiner vollständigen Bedeckung der Oberfläche des Substrates. Bei zu viel Wasser hingegen kann es zur Polykondensation kommen [17].

Unterschiede können sich auch durch die unterschiedliche Art der Bereitstellung von Wasser ergeben. Octadecyltrichlorsilan bildet je nach Wassergehalt der Oberfläche unterschiedliche Schichten. Wenn Wasser nur als dünne Schicht an der Oberfläche des Substrates vorhanden ist, wie dies zum Beispiel in hydrophoben Lösungsmitteln der Fall ist, bilden sich nach 2 Tagen Reaktionszeit Monolayer auf der Oberfläche aus. Im Gegensatz dazu, bilden sich in wasserhaltigen Lösungsmitteln flache Aggregate in der Lösung aus, welche sich dann an die Oberfläche binden [19].

Toluol, zum Beispiel, hat die Fähigkeit dem Substrat einen Großteil des Wassers zu entziehen. Die Hydrolyse des Alkyltrichlosilans findet daher Großteils im Lösungsmittel statt. In diesem Fall wurden die dichtesten Schichten beobachtet [29].

Beim Vergleich der Schichtdicken in der Lösung zu den Schichtdicken der herausgenommenen gespülten Proben wurde festgestellt, dass sich die Dicke der Schicht nach dem Herausnehmen durch das Spülen verringert. Es wird allgemein angenommen, dass dies durch das Einnehmen eines sehr hohen Neigungswinkels (an die 90°) der Alkylketten geschieht (**Abbildung 5**). Einige Moleküle werden weggespült und durch die entstandenen leeren Bereiche, können die gebundenen Alkylketten umkippen. Weiters wurde ermittelt, dass sich die Dicke der Schicht sich nicht über die Reaktionszeit ändert, sondern nur die Dichte [30].

### 2.4.1.3 Alkylphosphonsäuren auf metallischen Oberflächen:

Alkylphosphonsäuren wurden noch nicht so intensiv untersucht wie Thiole und Silane. Es wurden jedoch die Bindungsverhältnisse der Phosphonsäure am Substrat untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich je nach Substrat unterschiedliche Verbindungen zum Substrat ausbilden. Bei Titan als Substrat, zum Beispiel, bilden alle drei Sauerstoffatome (P-O) der Phosphonsäure Bindungen zum Substrat aus, während auf Aluminium (**Abbildung 8**) nur die Sauerstoffatome der Hydroxygruppen eine Bindung zum Substrat eingehen. Insbesondere auf Aluminiumoxid-Oberfläche kommen auch ionische Bindungsmechanismen in Frage [31]. Es wurde auch festgestellt, dass bei einer Alkylbisphosphonsäure nur eine Phosphonsäuregruppe mit dem Substrat bindet [32].

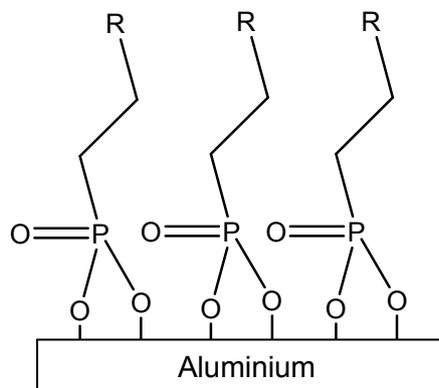


Abbildung 8: Bindungsverhältnisse der Phosphonsäure auf Aluminium

### 2.4.2 Chemische Beständigkeit

Die gängigsten SAMs sind gegen die meisten organische Lösungsmittel beständig. Alkylsilanbeschichtete Substrate können jedoch durch starke Säuren und bereits durch schwache Basen beschädigt werden [33; 34]. SAMs von Alkanthiolen auf Gold und Silber sind unter UV-Licht in Gegenwart von Sauerstoff instabil. Während es auf Silbersubstraten zu einer Spaltung der S-C-Bindung kommt, kommt es auf Gold zu einer Photo-Oxidation und der Bildung von Alkansulfonaten [35].

### 2.4.3 Temperaturbeständigkeit

Je nach Molekül und Höhe der Temperatur kann es bei den Schichten unterschiedliche Prozesse stattfinden. Mit ansteigender Temperatur kommt es zu:

- Fest-fest- Phasenübergang
- Fest-flüssig Phasenübergang (Schmelzen)
- Desorption
- Dissoziation

Welcher Prozess oder welche Mischform der Prozesse nun bei einer gegebenen Temperatur ausschlaggebend ist, ist vom verwendeten Molekül abhängig. Untersuchungen an Alkanthiolschichten haben ergeben, dass die Abdeckungsrate der Beschichtung und die Länge der Alkylkette eine Rolle spielt. Logischerweise beeinflussen die unterschiedlichen Kopfgruppen das Verhalten bei höheren Temperaturen maßgeblich.

Bei Thiolen, zum Beispiel, kommt es um die 100 °C zum Schmelzen [8]. Perfluorierte Alkylsilane weisen Beständigkeiten bis zu 400 °C auf, während bei Octadecyltrichlorsilan schon erste Schäden ab 150 °C detektiert werden können [36]. Bei Alkanphosphonsäuren wurden thermische Stabilitäten bis 250 °C beobachtet [32].

Durch eine unterschiedliche Definition der thermischen Stabilität können jedoch für dieselbe Schicht deutlich unterschiedliche Werte in der Literatur gefunden werden. Zum Beispiel wurde von Britt [37] für Alkylsilane schon erste Eigenschaftsveränderungen zwischen 125 °C und 155 °C (je nach Anzahl der C-Atome in der Kette) mittels Kontaktwinkelmessungen und Rasterkraftmikroskop (AFM) nachgewiesen. Bei Untersuchungen von Kluth [38; 39] unter Hochvakuum wurde die thermische Stabilität der Alkylsilane mit bis zu 467 °C angegeben. Ab dieser Temperatur zersetzt sich die C-C Bindung und es bleiben nur die Siloxangruppen auf dem Substrat zurück. Diese bleiben bis zu einer Temperatur von 827 °C stabil.

Auch bei Alkanthiolen gibt es bei Untersuchungen der Temperaturbeständigkeit differierende Ergebnisse. Einerseits wurde, wie schon oben erwähnt, festgestellt, dass Alkanlthiole ab 100 °C zu schmelzen beginnen, andererseits wurde bei einer Untersuchung der Schichten auf Nickelstamper zur Reduktion der Reibung eine thermische Stabilität bis 200 °C gemessen [40].

### 2.4.4 Anwendungsmöglichkeiten

Es gibt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für SAMs. Die Vorteile dieser Art der Beschichtung liegen in:

1. Der leichten Präparation
2. Der Veränderung der Oberflächeneigenschaften
3. Der Möglichkeit der Anlagerung weiterer Schichten an SAMs
4. Der lateralen Strukturveränderung im Nanometerbereich

Einige Anwendungen von SAMs sollen hier beispielhaft erwähnt sein:

- Beschichtungen zum Schutz des Substrats gegen Korrosion und mechanischen Abrieb:  
Durch eine zweistufige Beschichtung von Eisen mit Hydroxyalkylthiol und Alkyltrichlorsilan konnte ein sehr guter Schutz vor Korrosion geschaffen werden [41]. In einer weiteren Arbeit konnte durch eine Beschichtung von Stahl mit Octadecylhydroxamsäure die Korrosion um 99 % reduziert werden [42]
- Beschichtung zur Reduktion der Reibung:  
Die Reibung von Cr, Al und Silizium konnte durch die Beschichtung mit perfluoriertem Octadecyltrichlorsilan deutlich herabgesetzt werden [43].
- Antibakterielle Beschichtung:  
Durch Phosphonsäuren mit Silber-Thiolendgruppen konnten bei einer Untersuchung im Blutähnlichem Medium eine Reduktion der Bakterien von über 99.9 % bewiesen werden [44].
- Als chemische Anker und Grundsteine für den Aufbau mit weiteren Schichten:  
Dies ist ein weitgefasser Anwendungsbereich. Dabei werden SAMs benutzt um weitere Lagen aus Materialien an das Substrat zu binden, die ansonsten nicht stabil genug an das Substrat gebunden werden können [8]. Eine Anwendungsmöglichkeit dieses Bereiches ist, zum Beispiel, die SAMs als Startmoleküle für die Polymerisation

zu nutzen und so Polymerfilme zu erhalten, welche mit einem Ende das Substrat gebunden sind [45; 46].

- Immobilisierung von Bio-Molekülen:  
SAMs dienen in dieser Anwendung zur Fixierung von Biomolekülen um Untersuchungstechniken zu erlauben, die ansonsten nicht möglich wären [13].
- Laterale Strukturierung [8]
- Nicht lineare optische Anwendungen [47]
- Elektrische Anwendungen [8]

Weiters ermöglichen die Monolayer:

- Veränderung des Adhäsionsverhaltens
- Änderung der Benetzbarkeit mit Wasser [48; 49]

Wie man sieht können SAMs sehr vielseitig eingesetzt werden und können je nach Anwendungsgebiet für die Aufgabe speziell modifiziert werden.

## 2.5 Berechnung der Oberflächenenergie aus Kontaktwinkelmessungen

Die Young Gleichung (Gleichung 1) beschreibt die Grenzflächenspannung zwischen den drei Phasen (**Abbildung 9**): gasförmig, flüssig und fest.

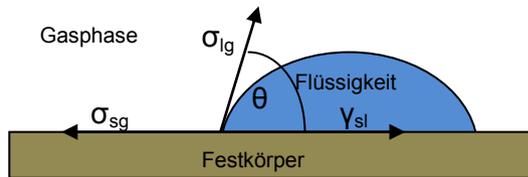


Abbildung 9: 3-Phasenkontaktlinie

$$\sigma_{lg} \cdot \cos \theta = \sigma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

Die Symbol  $\sigma_{lg}$  bzw.  $\sigma_{sg}$  steht für die Oberflächenspannung zwischen der Flüssigkeit („liquid“) und der Gasphase bzw. zwischen dem Festkörper („solid“) und der Gasphase. Die Grenzflächenspannung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit wird mit  $\gamma_{sl}$  beschrieben. Das Symbol  $\theta$  steht für den Kontaktwinkel zwischen den Vektoren  $\sigma_{lg}$  und  $\gamma_{sl}$ .

Fowkes schlug vor, dass sich die gesamte freie Oberflächenenergie aus unterschiedlichen intermolekularen Kräften zusammensetzt. Durch die Aufteilung der Oberflächenenergie in einen polaren und einen dispersen Anteil ermöglichte Fowkes die Berechnung von Grenzflächenspannungen aus Oberflächenspannungsdaten. Der disperse Anteil setzt sich aus den Van der Waals-Wechselwirkungen zusammen und kommt somit in jedem Atom und Molekül vor. Der polare Anteil hingegen setzt sich aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Lewis Säure-Base-Wechselwirkungen zusammen und kommt daher nur in bestimmten Molekülen vor.

Owens und Wendt untersuchten die Kontaktwinkel zweier Flüssigkeiten auf unterschiedlichsten Kunststoffen und konnten so ein Verfahren entwickeln um die Oberflächenenergie von Festkörpern aus Kontaktwinkeldaten zu berechnen.

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg}^p + \sigma_{lg}^d \quad (2)$$

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sg}^p + \sigma_{sg}^d \quad (3)$$

Dabei setzt sich, wie in Gleichung 2 und Gleichung 3 zu sehen, die Gesamtoberflächenspannung immer aus einem dispersen und einem polaren Anteil zusammen [50].

Rabel kombinierte die Gleichung der Grenzflächenspannung von Owens und Wendt (Gleichung 4) mit der Young-Gleichung (Gleichung 1) und gelangte so zur Gleichung 5.

$$\gamma_{sl} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - 2(\sqrt{\sigma_{sg}^d \cdot \sigma_{lg}^d} + \sqrt{\sigma_{sg}^p \cdot \sigma_{lg}^p}) \quad (4)$$

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_{lg}}{2\sqrt{\sigma_{lg}^d}} = \sqrt{\sigma_{sg}^p} \cdot 2\sqrt{\frac{\sigma_{lg}^p}{\sigma_{lg}^d}} + \sqrt{\sigma_{sg}^d} \quad (5)$$

Durch die Gleichung 5 ist es nun möglich den polaren und den dispersen Anteil der Oberflächenenergie aus einer einfachen Geradengleichung (Gleichung 6) zu berechnen, welche durch die Kontaktwinkelmessungen zweier Flüssigkeiten unterschiedlicher und bekannter Polaritäten erstellt wird (**Abbildung 10**).

$$y = m \cdot x + b \quad (6)$$

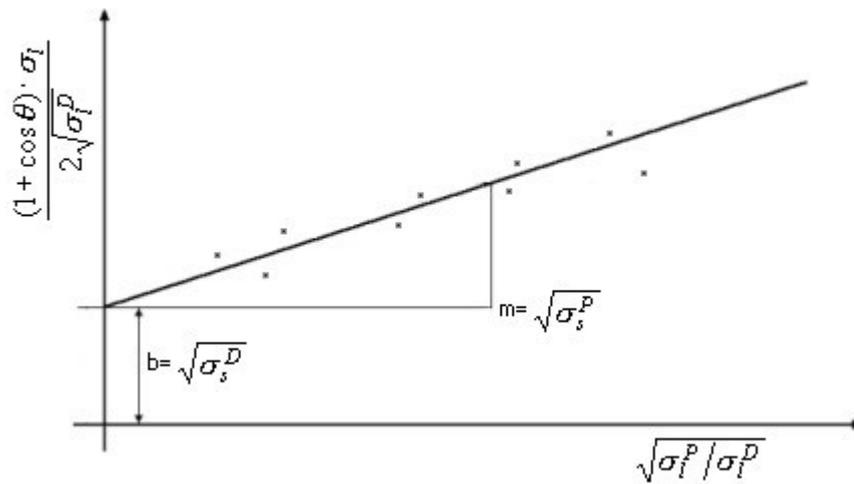


Abbildung 10: Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Oberflächenspannung nach Rabel [51]

Das in dieser Arbeit verwendete Softwareprogramm greift zur Berechnung der Oberflächenenergie auf das Verfahren von Owens, Wendt, Kaelble und Rabel zurück [51; 52].

## 2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist ein Verfahren zur Oberflächenanalyse. Sie ermöglicht die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung aller Elemente außer Wasserstoff und Helium einer Oberfläche. Außerdem ist es damit möglich Informationen über Bindungszustände der Atome zu erhalten und daraus auf Bindungen zu schließen [53].

### 2.6.1 Messprinzip XPS

Das Prinzip der XPS-Messung beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Durch die Bestrahlung einer Probe mit elektromagnetischer Strahlung deren Energie größer ist als die Austrittsarbeit, werden Elektronen aus bestimmten Anfangszuständen in unbesetzte und ungebundene Endzustände angeregt. Bei entsprechender Oberflächennähe werden diese Photoelektronen emittiert und können detektiert werden.

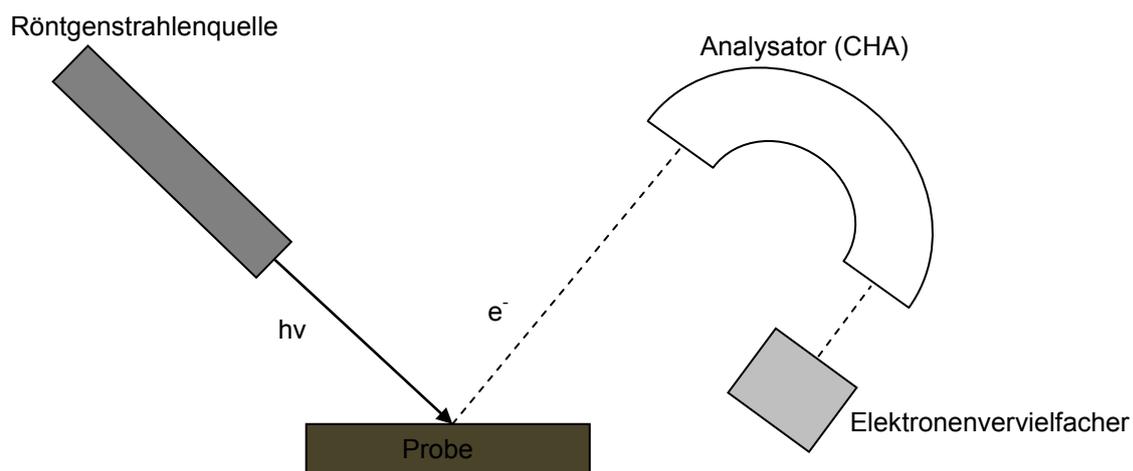


Abbildung 11: XPS-Messprinzip

Beim XPS kommen als Strahlungsquelle Aluminium- und Magnesiumröntgenquellen zum Einsatz. Dadurch können mit Ausnahme von den innersten Elektronen von Elementen höherer Ordnungszahl alle Energieniveaus untersucht werden.

Die emittierten Photoelektronen werden in einen konzentrischen hemisphärischen Analysator (CHA) gelenkt (**Abbildung 11**). Mit diesem lässt sich über die angelegte Spannung das Energieniveau der Elektronen regulieren, welche den CHA passieren können und dann auf den Elektronenvervielfacher treffen und gemessen werden können.

Der limitierende Faktor für die Austrittstiefe des Elektrons und damit der Informationstiefe der Messung, liegt in der Wahrscheinlichkeit der Interaktion des Elektrons mit Atomen des

Festkörpers. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron durch Stöße mit anderen Atomen Energie verliert und absorbiert wird, steigt mit der Zunahme der Tiefe der Schicht aus dem das Elektron herausgeschlagen wurde. Dadurch ist die Informationstiefe auf maximal 3 nm begrenzt. Deshalb ist eine verunreinigungsfreie Probenoberfläche notwendig, welche nur durch Messungen im Ultrahochvakuum möglich ist.

Über die Gleichung 4 können die elementspezifischen Bindungsenergien bestimmt werden (**Abbildung 12**). Durch die chemische Verschiebung der Bindungsenergien kann außerdem auf die chemische Umgebung geschlossen werden (**Abbildung 13**).

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \phi_{sp} \quad (4)$$

$E_{kin}$  ist die kinetische Energie des Photoelektrons,  $h\nu$  die Energie der Strahlung,  $E_{bin}$  die Bindungsenergie des Elektrons und  $\Phi_{sp}$  die Austrittsarbeit des Spektrometers [53].

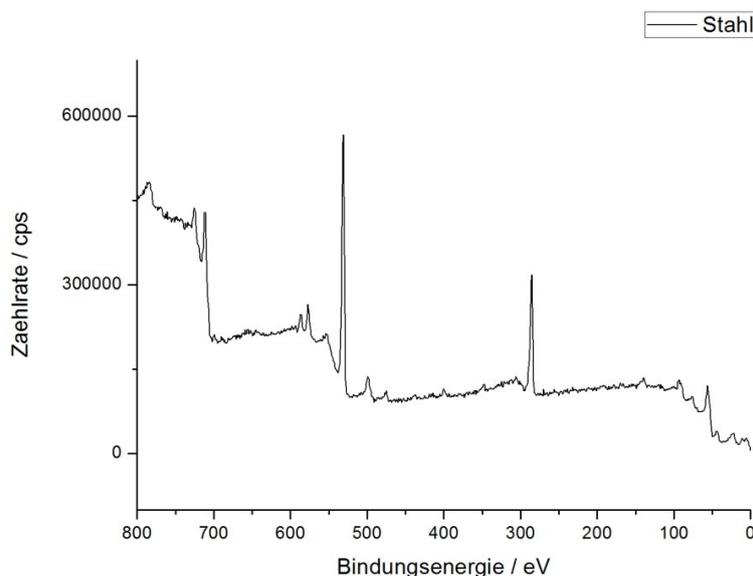


Abbildung 12: Beispiel eines XPS-Spektrums von Stahl

### 2.6.2 Auswertung der XPS-Messung

Die Anzahl der Elektronen (Zählrate oder Intensität) in Abhängigkeit von der zugehörigen Bindung aus einem festen Energieintervall wird im XPS-Spektrum dargestellt (**Abbildung 12** und **Abbildung 13**). Elektronen, welche ohne Energieverlust die Oberfläche verlassen, tragen zu einem scharfen Peak bei einer für das Element spezifischen Bindungsenergie bei.

Die relative Konzentration eines Elementes wird durch das Verhältnis der einzelnen Peak-Flächen zur Summe aller gemessenen Peak-Flächen bestimmt [54].

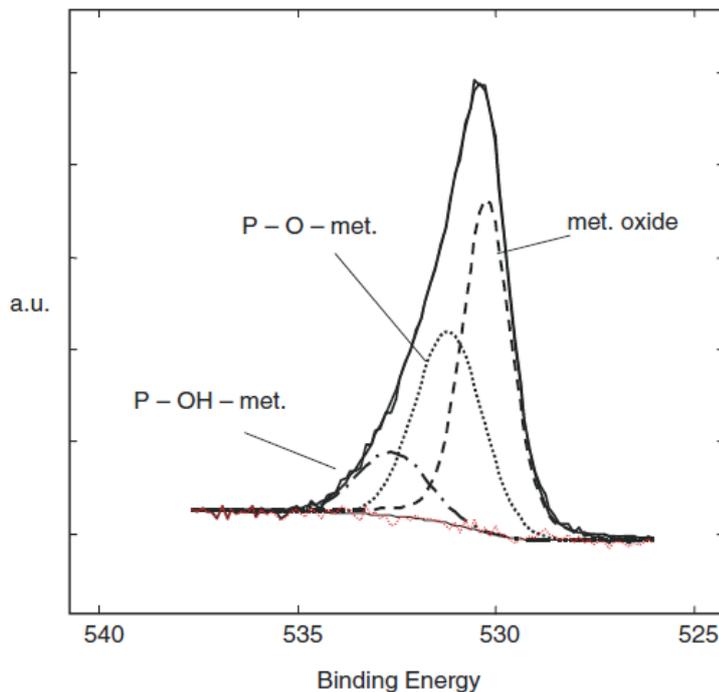


Abbildung 13: O1s-Peak-Fitting eines auf Phosphonsäurebasierenden SAMs zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse [31]

### 3. Experimentelle Durchführung

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die vom Hersteller angegebenen Reinheiten wurden nicht überprüft.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Aceton	Roth	zur Synthese $\geq 99,5$ %
Bromtrimethylsilan	Sigma Aldrich	97 %
Dichlormethan	Roth	zur Synthese $\geq 99,5$ %
Diethylether	Roth	p.a. $\geq 99,5$ %
Ethanol	Sigma Aldrich	absolut, für HPLC $\geq 99,8$ %
Ethylchlorformiat	Sigma Aldrich	97 %
1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-10-ioddecan	Fluka	purum $\geq 95$ %
(Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)dimethylchlorsilan	ABCR	95 %
Hexan	Sigma Aldrich	95 %
Hydroxylaminhydrochlorid	ReagentPlus	99 %
Kaliumhydroxid	Sigma Aldrich	85 %
Methanol	Sigma Aldrich	wasserfrei 99,8 %
4-Methylmorpholin	ReagentPlus	99 %
Octadecylphosphonsäure	Sigma Aldrich	97 %
Octadecylsäure	Sigma Aldrich	95 %
Octadecyltrichlorsilan	Sigma Aldrich	$\geq 90$ %
Tetrahydrofuran	Sigma Aldrich	wasserfrei, ohne Stabilisator $\geq 99,9$ %
Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan	Sigma Aldrich	97 %
Triethylphosphit	Sigma Aldrich	purum $\geq 95$ %
Toluol	Roth	zur Synthese $\geq 99,5$ %

## 3.2 Verwendete Geräte und Methoden

### 3.2.1 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie wurde zur Verfolgung des Reaktionsfortschrittes bei der Synthese der Hydroxamsäure verwendet. Als stationäre Phase wurden Kieselgelaluminiumplatten Alugram Sil G/UV (0,2 mm) der Fa. Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels Ammoniummolybdat/Cersulfat-Lösung und wässriger Kaliumpermanganat-Lösung.

### 3.2.2 Säulenchromatographie

Die Säulenchromatographie wurde zur Reinigung der Hydroxamsäure nach der Synthese verwendet. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 der Fa. Roth. Als Lösungsmittel wurde zuerst eine Mischung aus Cyclohexan und Essigsäureethylester im Verhältnis 7:1 zur Abtrennung der Nebenprodukte und anschließend reiner Essigsäureethylester zur Elution des Produktes verwendet.

### 3.2.3 Massenspektroskopie

Die Messung erfolgte auf dem Gerät LCQ Advantage MAX LC-MS/MS (Ionenfallenmassenspektrometer) der Fa. Thermo Electron Corporation (Waltham, MA, USA). Die Ionisierung erfolgte durch ESI (Elektronen Spray Ionisation). Die Einstellungen sind der **Tabelle 2** zu entnehmen.

Tabelle 2: Einstellparameter der Massenspektroskopie

Parameter		Anmerkungen
Lösungsmittel	Methanol	
Konzentration [mg/mL]	0,5	Split Mode: 0,2 mL/min MeOH
Sprayspannung [kV]	4,5	
Kapillartemperatur [°C]	200	
Kapillarspannung [V]	-12	

### **3.2.4 $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie**

Für die  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie wurden 10 mg bis 20 mg Probe in einem deuterierten Lösungsmittel gelöst. Die Messungen erfolgten mit dem NMR-Spektrometer 400 MR der Fa. Varian bei 399, 840 MHz.

### **3.2.5 $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie**

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Messungen wurden am selben Gerät, bei gleicher Konzentration und im gleichen Lösungsmittel wie die  $^1\text{H}$ -Messungen durchgeführt. Die  $^{13}\text{C}$ -Messungen erfolgten jedoch bei 100,550 MHz.

### **3.2.6 Kontaktwinkelmessungen**

Die Kontaktwinkelmessungen wurden am Gerät DSA100 der Fa. Krüss GmbH (Hamburg, Deutschland) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Software DSA1 1.92.0.1 der Fa. Krüss. Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgte nach dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kälble [50].

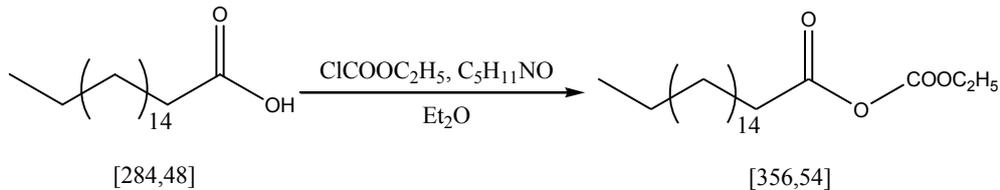
### **3.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)**

Die XPS-Messungen wurden an einem Thermo Scientific K $\alpha$  Photoelektronenspektrometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Aluminium K $\alpha$  Anode (1486,6 eV). Für die Überblicksmessung betrug die Spotgröße 400  $\mu\text{m}$ , die Austrittsarbeit 200 eV und die Energiestufen 1 eV. Für die hochauflösenden Messungen wurden eine Spotgröße von 400  $\mu\text{m}$ , eine Austrittsarbeit von 50 eV und Energiestufen von 0,1 eV verwendet.

### 3.3 Synthesen

#### 3.3.1 Octadecylhydroxamsäure (HA) [55]

##### Schritt 1.1:



##### Durchführung:

Octadecylsäure (2 g; 7,03 mmol) wurde in 60 mL Diethylether gelöst. Anschließend wurde 4-Methylmorpholin (0,924 g; 9,14 mmol; 1,004 mL) und Ethylchlorformiat (0,916 g; 8,436 mmol; 0,807 mL) bei 0 °C unter Inertgasatmosphäre zugegeben und für 10 min gerührt. Danach wurde das Produkt abgefiltert und im Schritt 1.3 direkt weiterverwendet.

##### Schritt 1.2:

##### Durchführung:

KOH (0,592 g, 8,96 mmol) wurde in 4 mL Methanol gelöst. Im Anschluss wurde Hydroxylaminhydrochlorid (0,733 g; 10,55 mmol) bei 0 °C zugefügt und für 15 min gerührt. Nachfolgend wurde das Produkt abgefiltert und direkt im Schritt 1.3 weiterverwendet.







### 3. Experimentelles

---

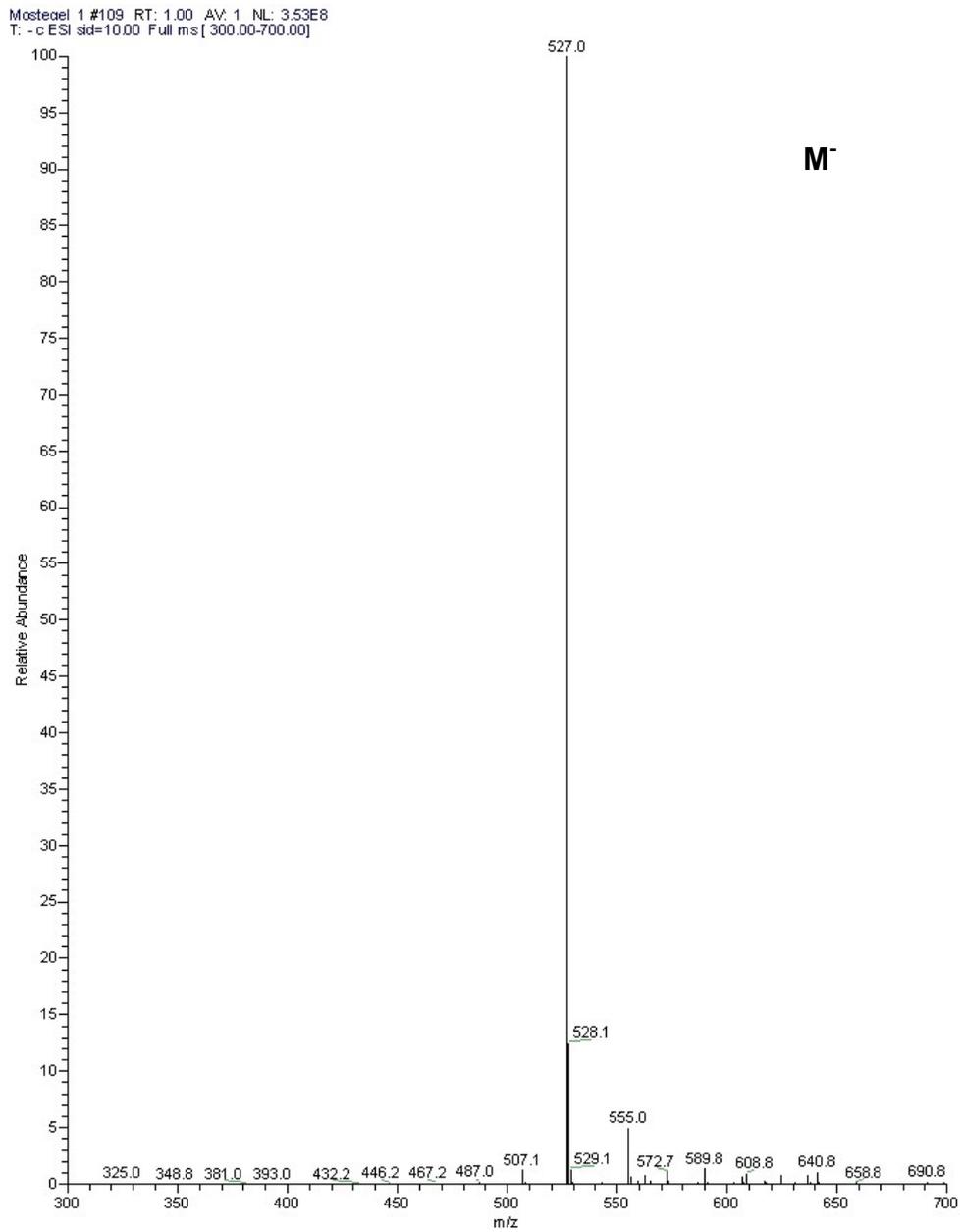


Abbildung 14: Massenspektrum der fPA

### **3.4 Vorbereitung der Nickel- und Stahlsubstrate**

Die Nickel- und Stahlproben wurden von der Firma SONY DADC AG zur Verfügung gestellt. Die Stahlproben waren aus rostfreiem Stahl und hatten die Abmessungen von 20 mm x 20 mm x 5 mm. Die Nickelproben bestanden aus reinem Nickel und hatten die Abmessungen von 20 mm x 20 mm x 1 mm.

Die Nickel- und Stahlproben wurden im Ultraschallbad jeweils drei Mal für 15 min in reinem Methanol gereinigt und für 15 min in siedendem Methanol gelagert. Die gereinigten Proben wurden dann im Trockenschrank bei 100 °C bis zur Beschichtung gelagert [58].

## 3.5 Beschichtung von Nickeloberflächen

### 3.5.1 Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (fOSi)

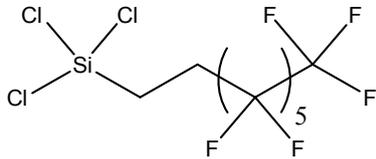


Abbildung 15: Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (fOSi)

Es wurde eine 0.1 mM Lösung von fOSi in Toluol hergestellt und die Nickelproben darin für 48 h bei RT eingelegt. Die Proben wurden nach dem Herausnehmen mit reinem Toluol gespült. Dies alles erfolgte unter Inertgasatmosphäre. Die Probenplättchen wurden sofort anschließend für eine Stunde bei 100 °C in den Trockenschrank gelegt und für 48 h bei Raumtemperatur gelagert.

### 3.5.2 Octadecyltrichlorsilan (ODSi)

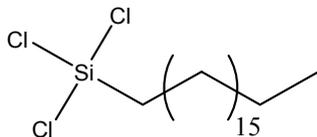


Abbildung 16: Octadecyltrichlorsilan (ODSi)

Es wurde eine 1 mM Lösung von ODSi in Toluol hergestellt und die Nickelproben darin für 48 h bei RT eingelegt. Die Proben wurden anschließend mit reinem Toluol gespült. Dies alles erfolgte unter Inertgasatmosphäre. Die Probenplättchen wurden dann direkt für eine Stunde bei 100 °C in den Trockenschrank gelegt. Darauffolgend wurden sie für 48 h bei Raumtemperatur gelagert.

## 3.6 Beschichtung von Stahloberflächen

### 3.6.1 Octadecylphosphonsäure (ODP)

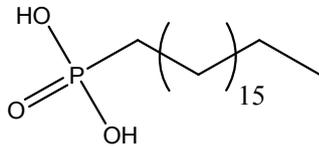


Abbildung 17: Octadecylphosphonsäure (ODP)

Es wurde eine 1 mM Lösung von ODP in Ethanol hergestellt und die Stahlproben darin für 48 h bei RT eingelegt. Die Proben wurden anschließend mit reinem Ethanol für 15 min im Ultraschallbad gereinigt um nicht gebundene Phosphonsäurereste zu entfernen.

### 3.6.2 Octadecylhydroxamsäure (HA)

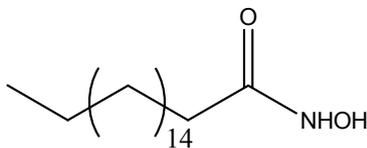


Abbildung 18: Octadecylhydroxamsäure (HA)

Es wurde eine 1 mM Lösung von HA in THF hergestellt und die Stahlproben darin für 45 h bei RT eingelegt. Die Proben wurden nach dem Herausnehmen für 1 h bei 100 °C in den Trockenschrank gelegt. Danach wurden sie mit THF gespült.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Diskussion der Synthesen

#### 4.1.1 Octadecylhydroxamsäure

Bei der Synthese der Octadecylhydroxamsäure ist die niedrige Ausbeute hervorzuheben. Es wurden nur 4,2 % der theoretischen Ausbeute erreicht. Dies ist deutlich weniger als die ca. 80 % Umsatz, welche in der Literatur [55] für kürzere Alkylketten erreicht wurden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Synthese hinsichtlich ihres Umsatzes nicht optimiert wurde, da die Ausbeute für die anschließenden Beschichtungen und Untersuchungen ausreichend war.

#### 4.1.2 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylphosphonsäure

Die Synthese der Perfluordecylphosphonsäure gestaltete sich als sehr schwierig. Durch die perfluorierte Alkylkette war es nicht möglich den Reaktionsfortschritt bei der Bildung des Esters (Schritt 2.1) mittels Dünnschichtchromatographie zu verfolgen, da auf Grund des Fluors keine Detektion des Moleküls mittels herkömmlicher Detektionslösungen, wie Kaliumpermanganat-Lösung oder Ammoniummolybdat/Cersulfat-Lösung, möglich war. Wie sich dann bei einer <sup>1</sup>H-NMR-Studie herausstellte (4.1.3) waren längere Reaktionszeiten vonnöten, als in der Literatur beschrieben, um ein reines Produkt zu erlangen [56]. Auf Grund der nicht gegebenen Nachweisbarkeit durch die Dünnschichtchromatographie wurde die (Schritt 2.2) säulenchromatographische Reinigung erschwert. Deshalb wurde das Produkt durch mehrmaligem Waschen mit Aceton, Hexan und Methanol gereinigt [57].

#### 4.1.3 <sup>1</sup>H-NMR-Studie der Synthese des Perfluordecylphosphonsäurediethylesters

Während der Reaktion von 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-10-ioddecan zu Perfluordecylphosphonsäurediethylester (siehe 3.3.2) wurden in festgelegten zeitlichen Abständen Proben entnommen und mittels <sup>1</sup>H-NMR untersucht um den Zeitpunkt des vollständigen Umsatzes zu ermitteln. Von den Edukten wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen um die Ermittlung und Zuordnung der neugebildeten Signale zu ermöglichen.

**1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-10-ioddecan:**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): 3,25 (t, 2H, I- $\text{CH}_2$ -); 2,72 (m, 2H, I- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -) ppm

**Triethylphosphit:**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): 3,87 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -); 1,27 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ -) ppm

Das Abdestillieren des Triethylphosphits war sehr zeitintensiv. Nach 18 h Vakuumdestillation mittels Ölpumpenvakuums bei Raumtemperatur waren noch immer deutliche Mengen Triethylphosphits vorhanden. Aus diesem Grund, und weil es für die Ermittlung des vollständigen Umsatzes nicht erforderlich war, wurde die Vakuumdestillation für diese Studie nicht bis zur vollständigen Entfernung des Triethylphosphits betrieben. Nach den ersten 60 min konnten das Signal **2** [2,37 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ -) ppm] und das Signal **1** [1,98 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -) ppm] dem neugebildeten Ester zugeordnet werden (**Abbildung 20**).

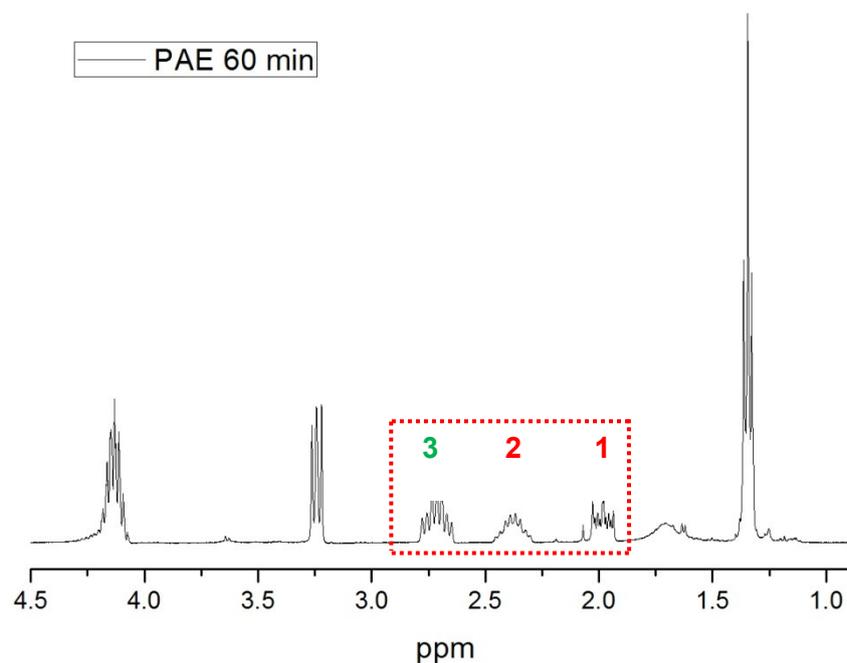


Abbildung 20:  $^1\text{H-NMR}$  des Reaktionsgemisches nach 60 min

Über das Verhältnis der Integrale des Signals **1** bzw. **2** (Ester) und des Signals **3** [2,72 (m, 2H, I-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) ppm] (Ioddecan) wurde der Reaktionsfortschritt ermittelt (**Tabelle 3**). Zur Veranschaulichung wurde nur der für den Reaktionsfortschritt wichtige Bereich dargestellt (**Abbildung 21**).

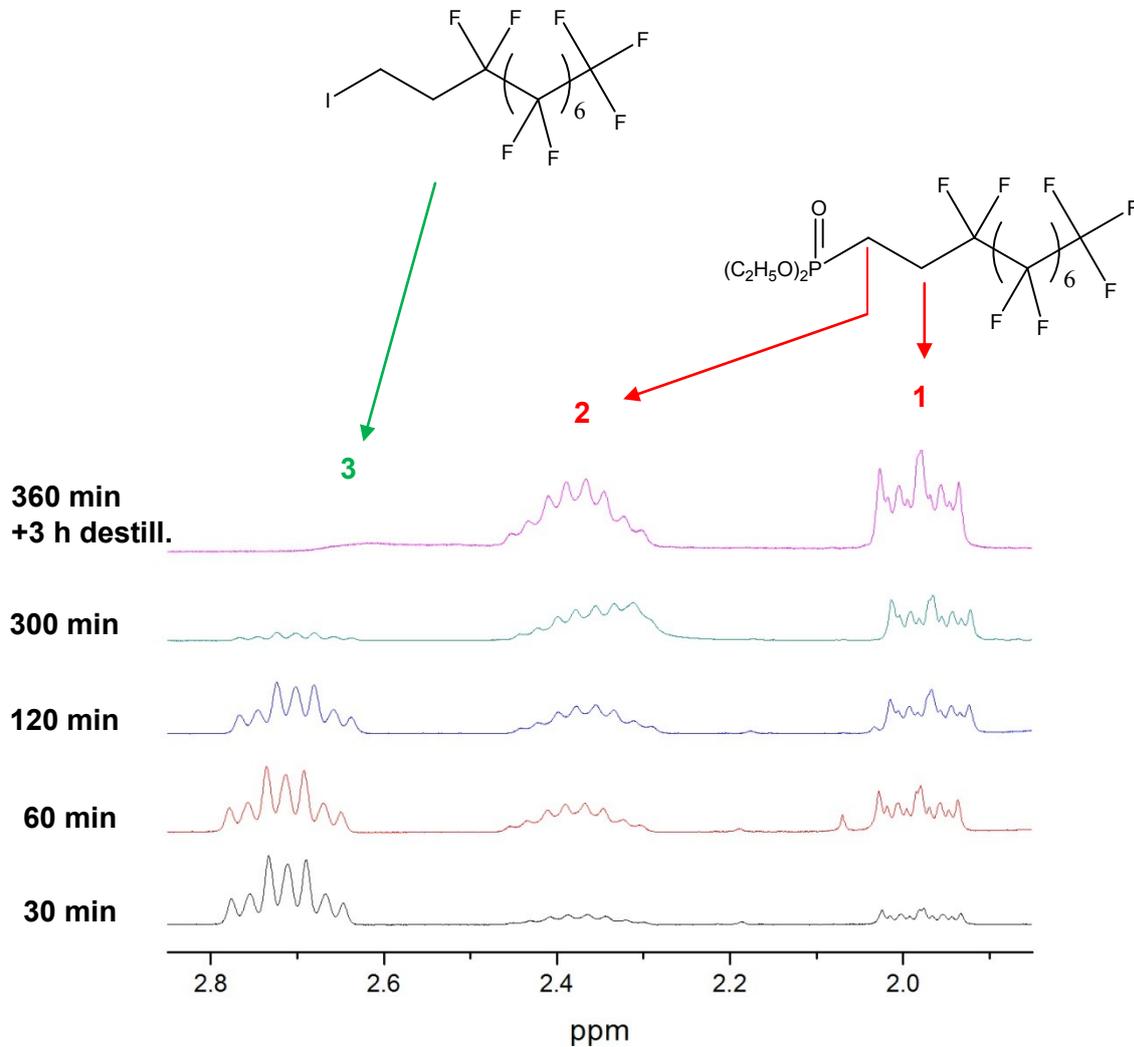


Abbildung 21: <sup>1</sup>H-NMR-Studie

Tabelle 3: Verhältnis Ioddecan zu Phosphonsäureester und der daraus bestimmte Umsatz

Reaktionszeit [min]	Verhältnis Ioddecan zu Phosphonsäureester	Umsatz [%]
30	1 zu 0,34	25
60	1 zu 0,69	41
120	1 zu 0,86	46
300	1 zu 1,98	66
360 + 180 min Destillation bei 110 °C	Ioddecan wurde vollständig umgesetzt	100

In **Abbildung 22** sind die Messergebnisse und die gefittete Kinetik erster Ordnung dargestellt. Es handelt sich um eine Kinetik pseudoerster Ordnung, da eines der Edukte (Triethylphosphit) auch als Lösungsmittel fungiert, somit im starken Überschuss vorhanden ist und sich dessen Konzentration über die Fortdauer der Reaktion nur minimal ändert.

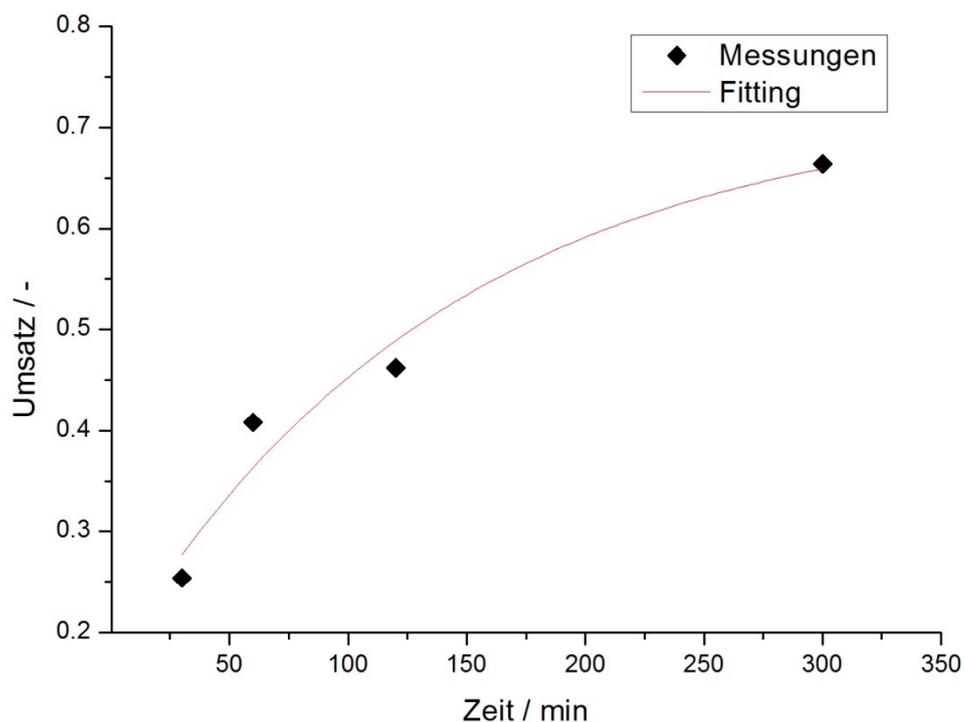


Abbildung 22: Reaktion von 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-10-ioddecan zu Perfluordecylphosphonsäurediethylester als Funktion der Zeit; die rote Linie ist das Fitting einer Kinetik erster Ordnung

## 4.2 Auswertung und Diskussion der Beschichtung von Nickeloberflächen

### 4.2.1 Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (fOSi)

Durch die Beschichtung mit fOSi konnte eine deutliche Erhöhung der Kontaktwinkel beider Testflüssigkeiten erreicht werden. Es konnte eine Zunahme des Kontaktwinkels von Wasser von  $79^\circ$  (unbeschichtet) auf  $115^\circ$  (beschichtet) und des Kontaktwinkels von Diiodmethan von  $52^\circ$  (unbeschichtet) auf  $99^\circ$  (beschichtet) erreicht werden. Diese entspricht einer Reduktion der Oberflächenenergie von  $38,69 \text{ mN/m}$  (unbeschichtete Probe) auf  $9,91 \text{ mN/m}$  (Tabelle 4). In **Abbildung 23** und **Abbildung 24** sind exemplarisch Kontaktwinkelmessungen mit und ohne Beschichtung dargestellt.

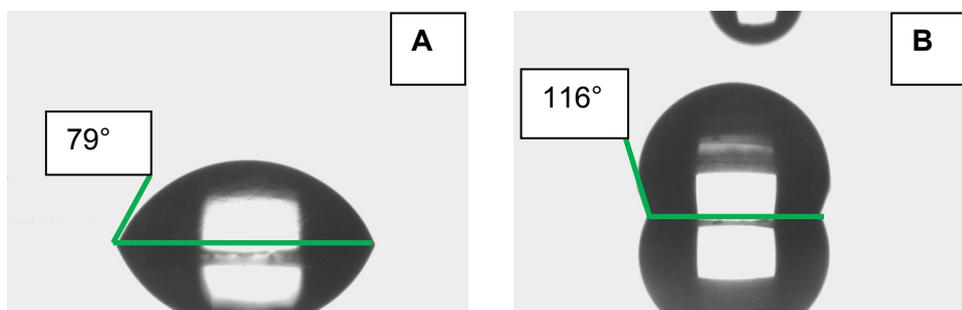


Abbildung 23: Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser der unbeschichteten Nickeloberfläche (A) und der mit fOSi beschichteten Oberfläche (B)

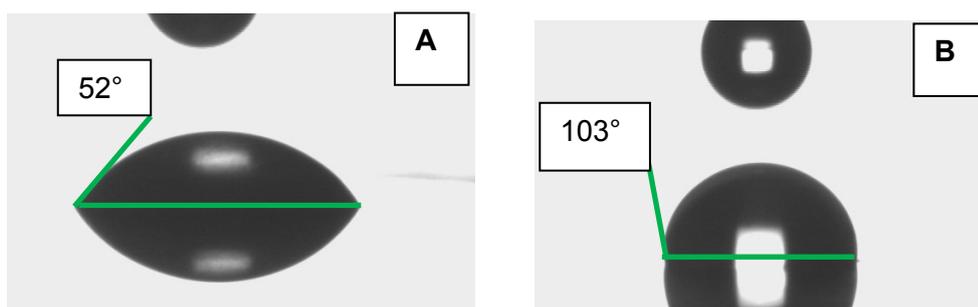


Abbildung 24: Vergleich der Kontaktwinkel von Diiodmethan der unbeschichteten Nickeloberfläche (A) und der mit fOSi beschichteten Oberfläche (B)

Wie in **Abbildung 25** zu sehen ist, nahm der Kontaktwinkel beider Flüssigkeiten nach einer konstanten Temperaturbeanspruchung von 180 °C alle 300 h jeweils um 5 ° ab. Die Oberflächenenergie, wie in **Abbildung 26** zu sehen, stieg daher kontinuierlich mit der Zeit an.

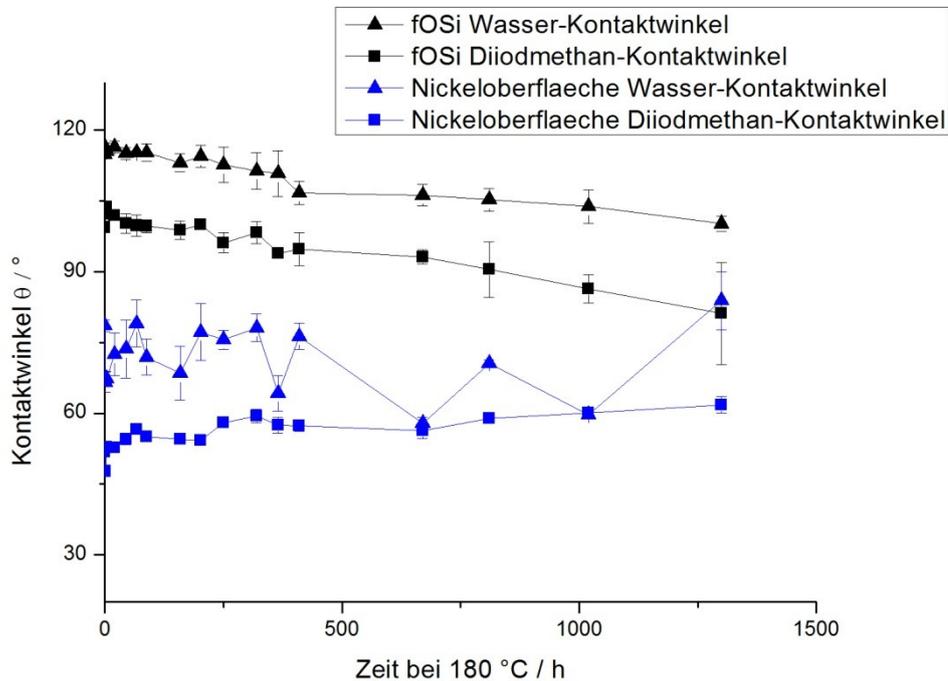


Abbildung 25: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer mit fOSi beschichteten Nickeloberfläche und einer unbeschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

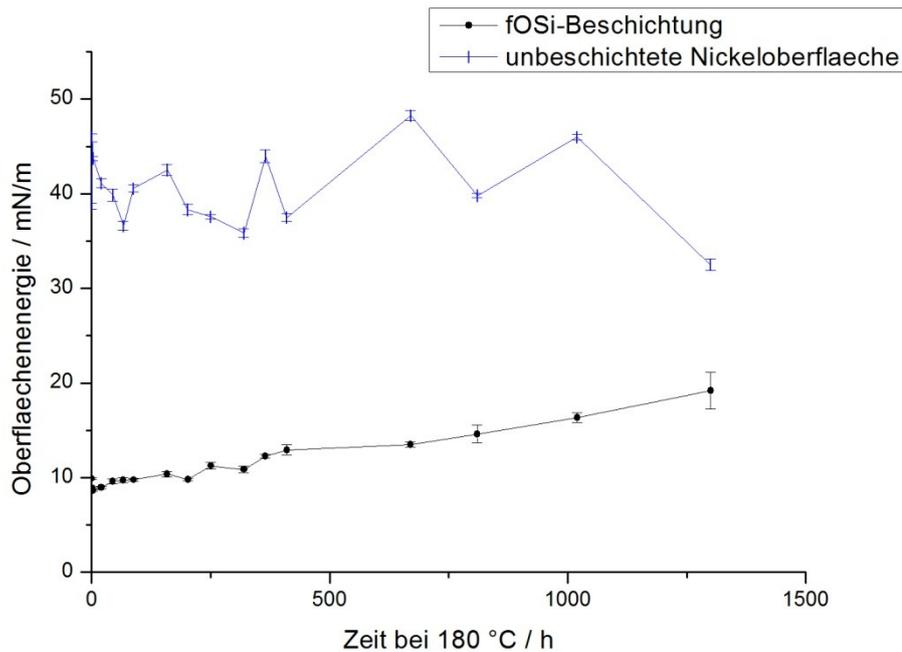


Abbildung 26: Oberflächenenergie  $\gamma$  einer mit fOSi beschichteten Nickeloberfläche und einer unbeschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

Tabelle 4: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der fOSi-Beschichtung

	Oberflächenenergie		
	Dispers ( $\gamma^D$ )	Polar ( $\gamma^P$ )	Gesamt ( $\gamma$ )
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Reine Nickeloberfläche	33,22	5,47	38,69
Nach Beschichtung	8,90	1,01	9,91
Nach 320 h bei 180 °C	9,31	1,55	10,86

In **Abbildung 27** sind die XPS-Messungen der mit fOSi beschichteten Probe und der unbeschichteten Nickeloberfläche dargestellt. Der rot umrahmte Bereich ist in **Abbildung 28** vergrößert dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass vor der Beschichtung kein Fluor nachgewiesen werden konnte, nach der Beschichtung und auch nach 3 h bei 180 °C jedoch ein sehr deutliches Signal detektiert wurde. Dies beweist eindeutig das Vorhandensein des perfluorierten Alkylsilans auf der Probe. Die Unterschiede der Intensität der F1s-Signale der beschichteten Proben in **Abbildung 28** ist auf Abweichungen zwischen den einzelnen

Messungen zurückzuführen. In **Tabelle 5** ist eindeutig zu sehen, dass es zu keiner signifikanten Änderung der relativen Häufigkeit des Elementes Fluor kommt. Außerdem zeigen die XPS-Messungen, dass zwischen der beschichteten Probe ohne Lagerung bei erhöhter Temperatur und derselben Probe, nachdem sie 3 h bei 180 °C gelagert wurde, generell keine signifikanten Unterschiede feststellbar sind (**Tabelle 5**).

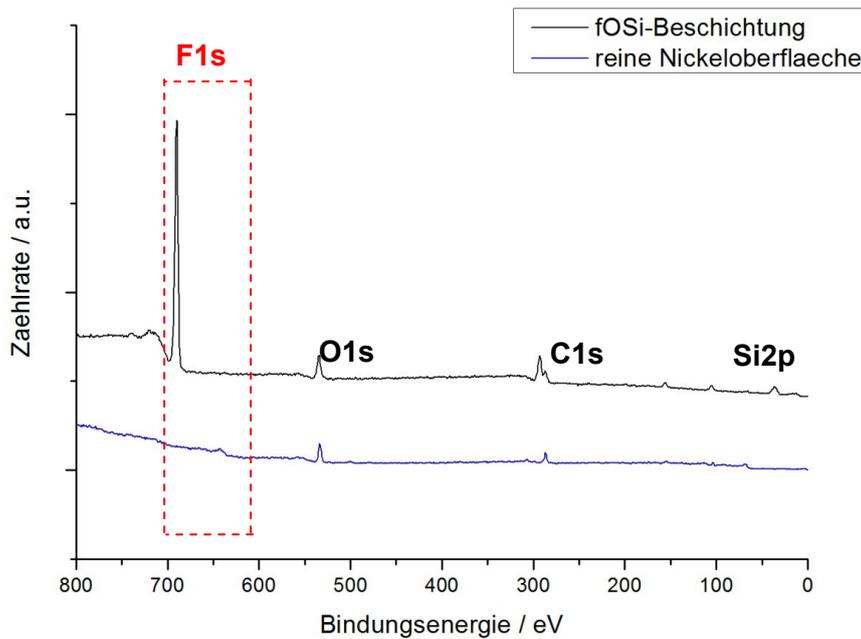


Abbildung 27: XPS-Messung der fOSi Beschichtung und des reinen Nickels

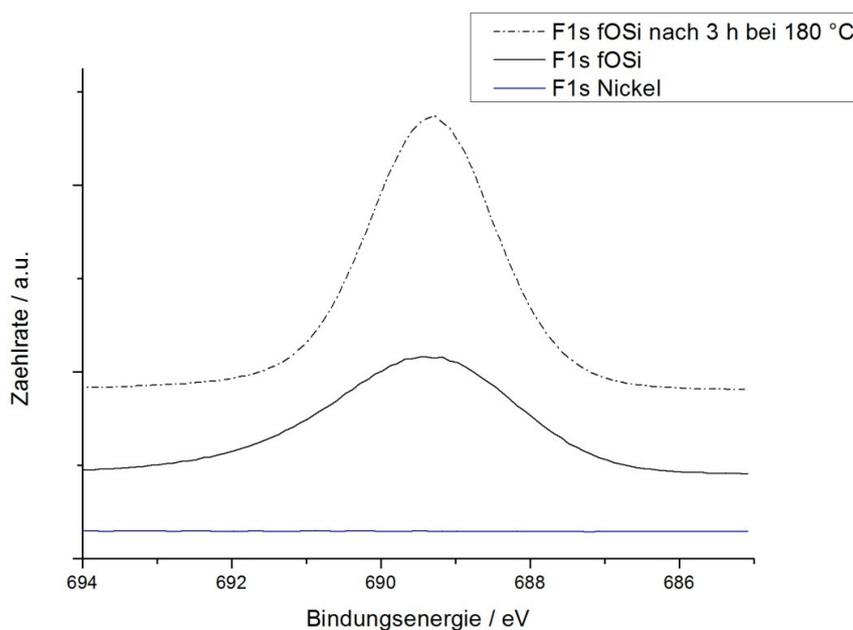


Abbildung 28: F1s-Peak der XPS-Messung der fOSi-Beschichtung

Tabelle 5: Atomare Zusammensetzung der Oberfläche der fOSi-Beschichtung aus XPS-Messungen

Element	Nickel [% <sub>rel</sub> ]	fOSi [% <sub>rel</sub> ]	fOSi nach 3 h bei 180 °C [% <sub>rel</sub> ]
F1s	0	53,65	51,75
O1s	38,39	8,91	8,85
C1s	48,55	32,84	34,17
Si2p	13,06	4,60	5,23

Für die Untersuchung der maximalen Temperaturbeständigkeit wurden die Proben für 30 min bei der entsprechenden Temperatur gelagert. Sobald die Proben wieder auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden die Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Wie in **Abbildung 29** ersichtlich, ist die Beschichtung bis 340 °C temperaturbeständig. Ab 350 ° bilden sich auf den Nickeloberfläche Bereiche mit hoher Oberflächenenergie aus. Auf Grund der beobachteten Eigenschaften scheint die fOSi-Beschichtung ein geeigneter Kandidat für weitere Versuche an Spritzgußmaschinen zu sein um deren mechanische Resistenz und Gesamtwirkung in der Praxis zu testen.

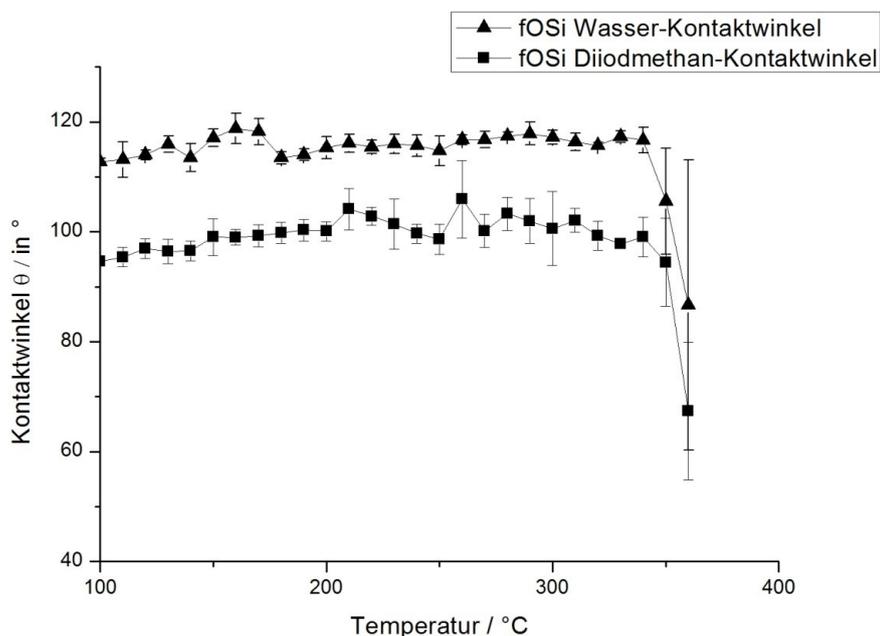


Abbildung 29: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer mit fOSi beschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungstemperatur

### 4.2.2 Octadecyltrichlorsilan (ODSi)

Wie in **Abbildung 30** zu sehen, kam es durch die Beschichtung mit ODSi zu einer signifikanten Zunahme des Kontaktwinkels beider Testflüssigkeiten. Es kam zu einer Änderung des Kontaktwinkels von 79 ° (unbeschichteten) auf 107 ° (beschichtet) bzw. des Kontaktwinkels von Diiodmethan von 52 ° (unbeschichtete) auf 72 ° (beschichtet). Dies entspricht einer Abnahme der Oberflächenenergie von 38,69 mN/m (unbeschichtet) auf 22,15 mN/m (Tabelle 2). Wie in **Abbildung 30**, **Abbildung 31** und **Tabelle 6** zu sehen erreicht der Kontaktwinkel beider Flüssigkeiten und die Oberflächenenergie bereits nach 1 h bei 180 °C wieder den Wert der unbeschichteten Probe. Auf Grund der nichtgegebenen Temperaturbeständigkeit wurden keine weiteren Versuche mit ODSi durchgeführt. Die Beschichtung ist wegen der schlechten Temperaturbeständigkeit für den Spritzguss nicht geeignet.

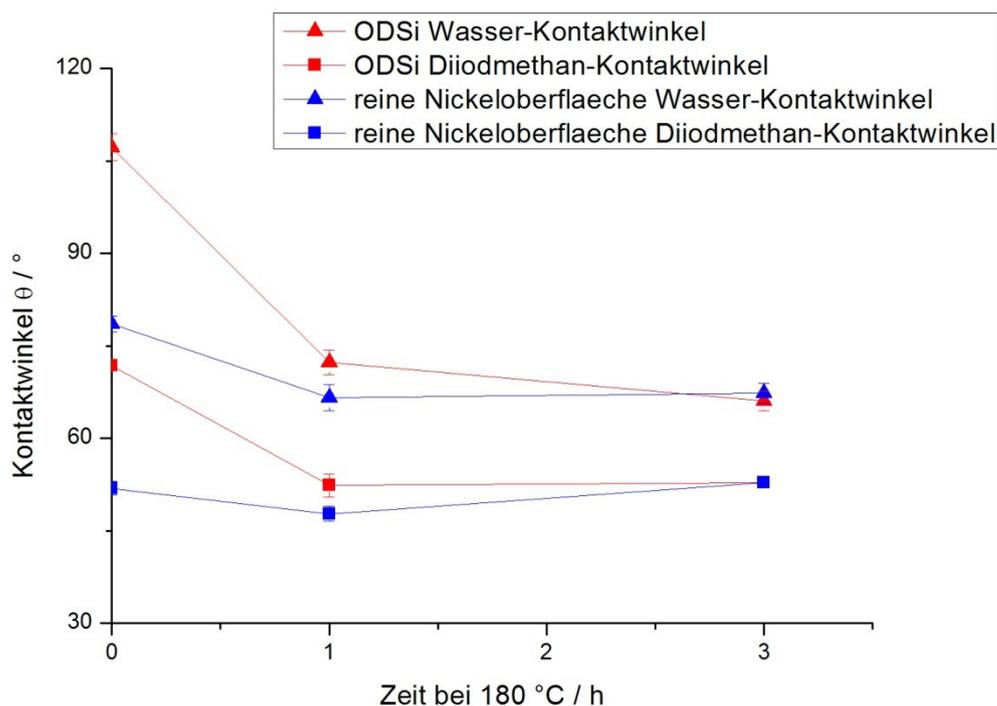


Abbildung 30: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Nickeloberfläche und einer mit ODSi beschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

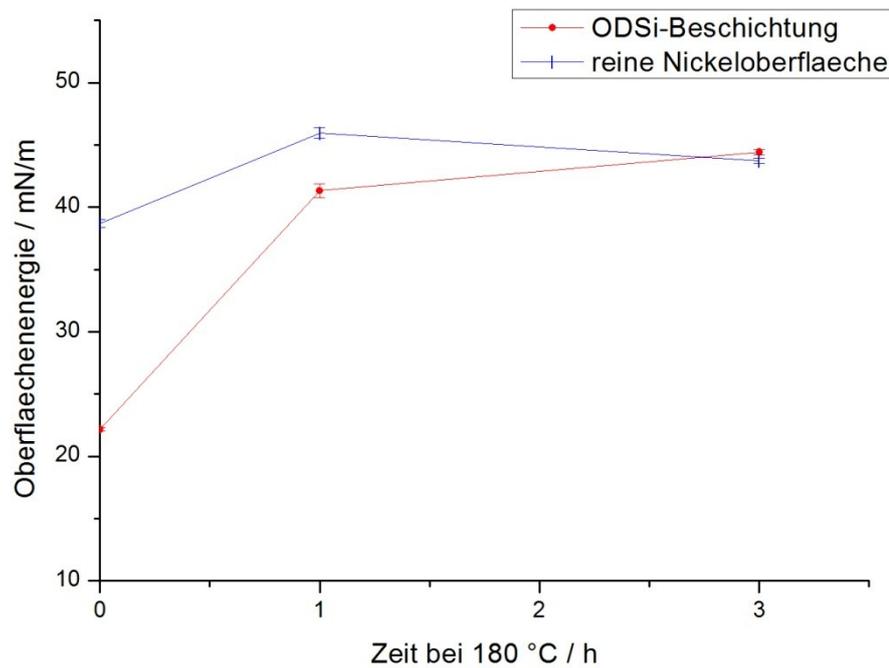


Abbildung 31: Oberflächenenergie  $\gamma$  einer unbeschichteten Nickeloberfläche und einer mit ODSi beschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

Tabelle 6: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der ODSi-Beschichtung

	Oberflächenenergie		
	Dispers	Polar	Gesamt
	( $\gamma^D$ )	( $\gamma^P$ )	( $\gamma$ )
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Reine Nickeloberfläche	33,22	5,47	38,69
Nach Beschichtung	21,87	0,28	22,15
Nach 1 h bei 180 °C	32,94	8,38	41,32

### 4.3 Auswertung der Beschichtungen der Stahloberfläche

#### 4.3.1 Octadecylphosphonsäure (ODP)

Durch diese Beschichtung konnte eine Zunahme des Kontaktwinkels von Wasser von  $73^\circ$  (unbeschichteten Probe) auf  $106^\circ$  bzw. des Kontaktwinkels von Diiodmethan von  $47^\circ$  (unbeschichtete Probe) auf  $71^\circ$  erreicht werden. Dies entspricht einer Reduktion der Oberflächenenergie von  $43,34 \text{ mN/m}$  (unbeschichtete Probe) auf  $22,64 \text{ mN/m}$  (**Tabelle 7**). Es ist anzumerken, dass die Kontaktwinkel der unbeschichteten Probe sehr starke Abweichungen aufwiesen.

Wie in **Abbildung 32** zu sehen ist, fiel der Kontaktwinkel von Diiodmethan nach 3 h bei  $180^\circ\text{C}$  auf einen Wert, der dem der unbeschichteten Probe gleicht, und der Kontaktwinkel von Wasser sogar unter den Wert der unbeschichteten Probe ab. Die Oberflächenenergieverläufe sind in **Abbildung 33** dargestellt.

Tabelle 7: Oberflächenenergie der unbeschichteten Stahlprobe und der ODP-Beschichtung

	Oberflächenenergie		
	Dispers ( $\gamma^D$ )	Polar ( $\gamma^P$ )	Gesamt ( $\gamma$ )
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Reine Stahloberfläche	35,93	7,41	43,34
Nach Beschichtung	22,32	0,32	22,64
Nach 3 h bei $180^\circ\text{C}$	35,80	11,34	47,14

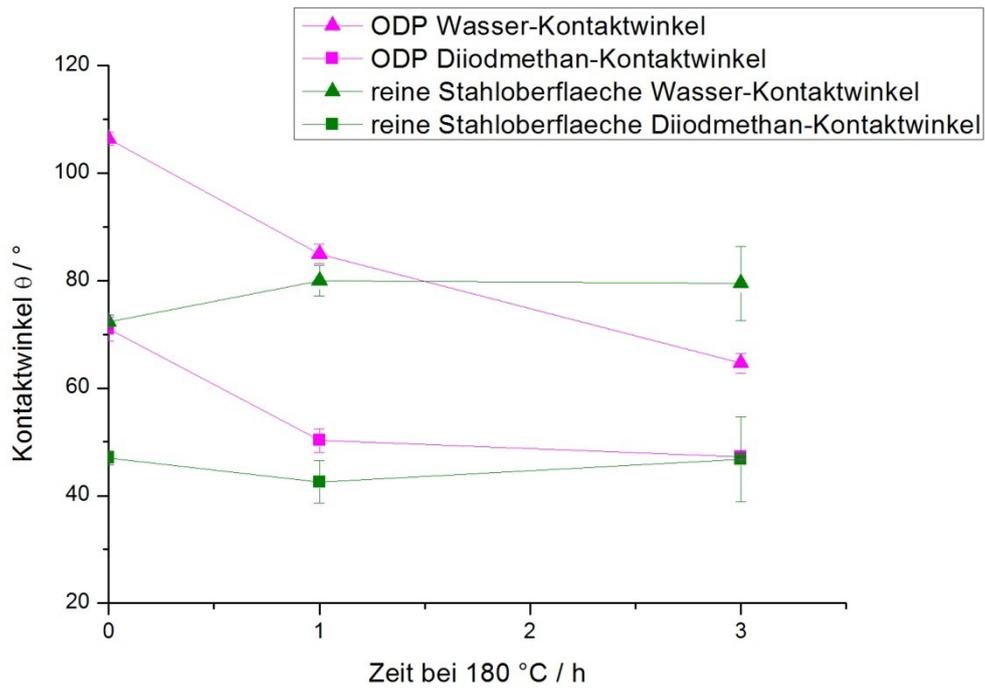


Abbildung 32: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit ODP beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

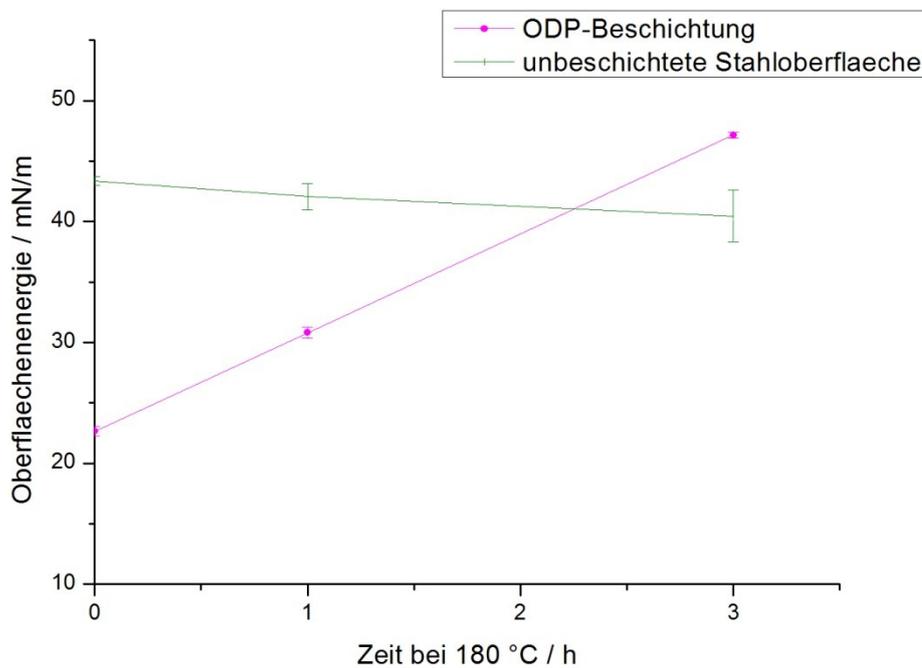


Abbildung 33: Oberflächenenergie  $\gamma$  einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit ODP beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

Der Abfall der Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiewerte unter das Niveau der unbeschichteten Probe kann mittels der XPS-Messungen bestätigt und erklärt werden (**Abbildung 34, Tabelle 8**). Nach der Beschichtung ist Phosphor auf der Oberfläche nachweisbar. Dies beweist die Anlagerung der Phosphonsäure auf der Probenoberfläche. Der Anteil der C-Atome steigt, während die Sauerstoff- und Eisenatome auf der Oberfläche abnehmen. Nach der thermischen Belastung gehen die Werte auf das Niveau der unbeschichteten Probe zurück, mit Ausnahme des Phosphors, welcher sogar leicht ansteigt. Dies lässt darauf schließen, dass die Kohlenstoffketten der thermischen Belastung nicht standhalten und polare phosphorhaltige Gruppen auf der Oberfläche zurückbleiben. Dies erklärt den Anstieg der polaren Oberflächenenergie der beschichteten Probe nach der Lagerung bei 180 °C über den Wert der reinen Nickeloberfläche. Wegen der schlechten Temperaturbeständigkeit wurden keine weiteren Versuche mit ODP durchgeführt. Die Temperaturbeständigkeitseigenschaften machen ODP auch zu einem ungeeigneten Kandidaten für den Spritzguss.

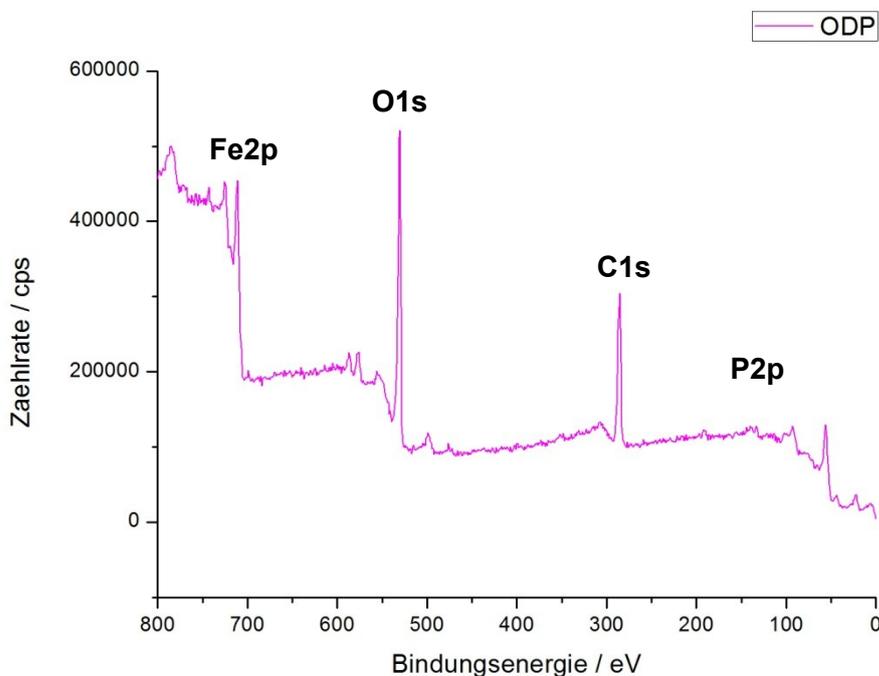


Abbildung 34: XPS-Messung der mit ODP beschichteten Stahloberfläche

Tabelle 8: Atomare Zusammensetzung der Oberfläche der ODP-Beschichtung aus XPS-Messungen

Element	Stahl [% <sub>rel</sub> ]	ODP [% <sub>rel</sub> ]	ODP nach 3 h bei 180 °C [% <sub>rel</sub> ]
O1s	48,49	36,42	44,46
Fe2p	14,18	8,80	15,02
C1s	37,33	51,73	36,19
P2p	0	3,05	4,33

### 4.3.2 Octadecylhydroxamsäure (HA)

Durch die HA-Beschichtung konnte eine Änderung des Kontaktwinkels von Wasser von 73 ° (unbeschichteten) auf 97 ° (beschichtet) bzw. des Kontaktwinkels von Diiodmethan von 47 ° (unbeschichtet) auf 60 ° (beschichtet) erreicht werden. Dies entspricht einer Verringerung der Oberflächenenergie von 43,34 mN/m (unbeschichtete Probe) auf 29,25 mN/m.

Es ist anzumerken, dass die Kontaktwinkel der unbeschichteten Probe sehr starke Abweichungen aufwiesen.

Wie in **Abbildung 35** und **Tabelle 9** erkennbar ist, fielen der Kontaktwinkel von Diiodmethan nach 1 h bei 180 °C auf einen Wert, der keinen signifikanten Unterschied zu dem der unbeschichteten Probe aufweist, und der Kontaktwinkel von Wasser auf einen Wert unter dem der unbeschichteten Probe. Es ist anzunehmen, dass dies wegen des Abbaus der Alkylketten, analog der ODP-Beschichtung wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben, geschieht. Polare Gruppen bleiben nach der Lagerung bei 180 °C auf der Oberfläche zurück, und die polare Oberflächenenergie steigt auf einen signifikant über dem Wert der unbeschichteten Probe liegenden Wert an. Wie in **Abbildung 36** zu sehen, stieg die Oberflächenenergie nach 1 h bei 180 °C über den Wert der unbeschichteten Probe an. Da die Temperaturbeständigkeit der HA-Beschichtung nicht gegeben war, wurden keine weiteren Versuche mit HA unternommen. Die thermische Empfindlichkeit der HA-Beschichtung schloss die Hydroxamsäure jedenfalls für den Gebrauch in Spritzgussmaschinen aus.

Tabelle 9: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der HA-Beschichtung

	Oberflächenenergie		
	Dispers ( $\gamma^D$ )	Polar ( $\gamma^P$ )	Gesamt ( $\gamma$ )
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Reine Nickeloberfläche	35,93	7,41	43,34
Nach Beschichtung	28,39	0,86	29,25
Nach 1 h bei 180 °C	37,14	18,21	55,35

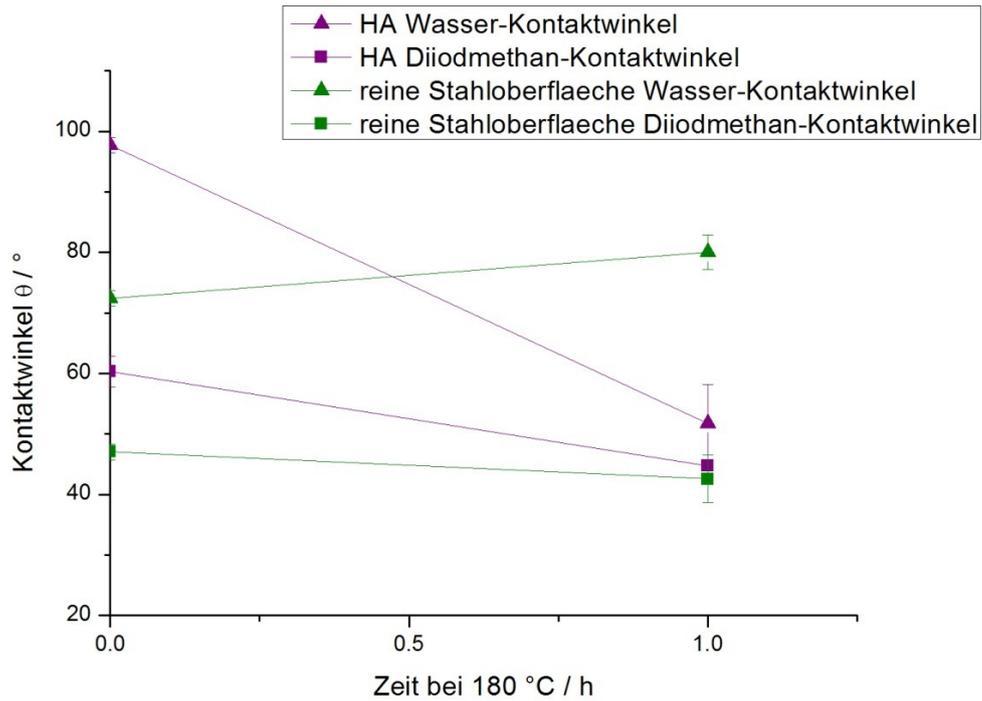


Abbildung 35: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit HA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

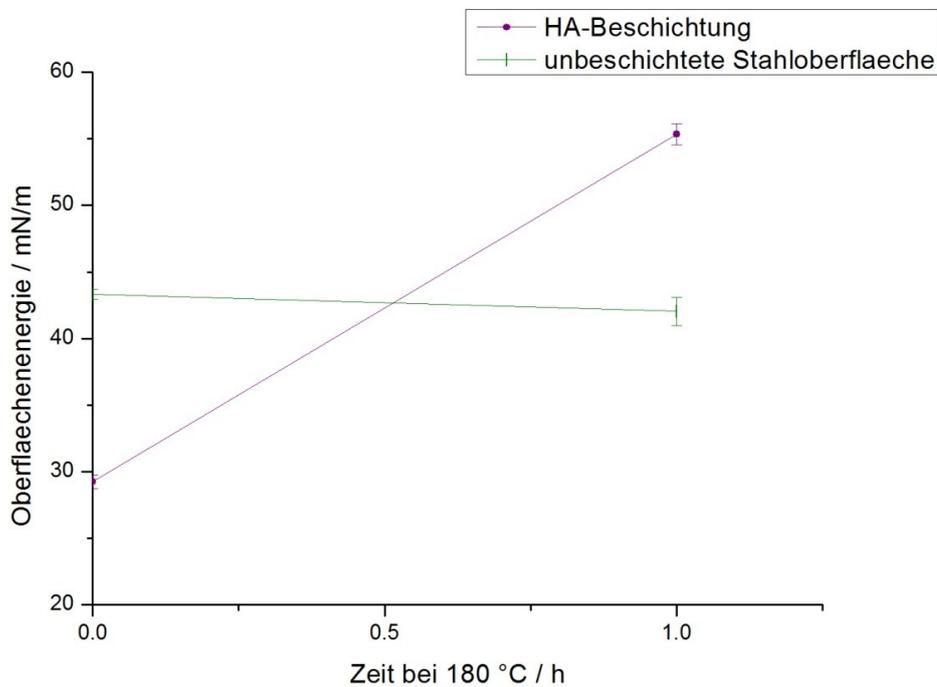


Abbildung 36: Oberflächenenergie  $\gamma$  einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit HA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

### 4.3.3 1H,1H,2H,2H-perfluordecylphosphonsäure (fPA)

Durch die Beschichtung mit fPA konnte eine deutliche Steigerung der Kontaktwinkel beider Testflüssigkeiten erreicht werden. Der Kontaktwinkel von Wasser konnte von  $73^\circ$  (unbeschichtet) auf  $102^\circ$  (beschichtet) bzw. der Kontaktwinkels von Diiodmethan von  $47^\circ$  (unbeschichtet) auf  $79^\circ$  (beschichtet) erhöht werden. Dies entspricht einer Reduktion der Oberflächenenergie von  $43,34 \text{ mN/m}$  (unbeschichtet) auf  $19,6 \text{ mN/m}$  (**Tabelle 10**). In **Abbildung 37** und **Abbildung 38** sind exemplarisch Bilder der Kontaktwinkelmessungen dargestellt. Es ist anzumerken, dass die Kontaktwinkel der unbeschichteten Probe sehr starke Streuungen aufwiesen.

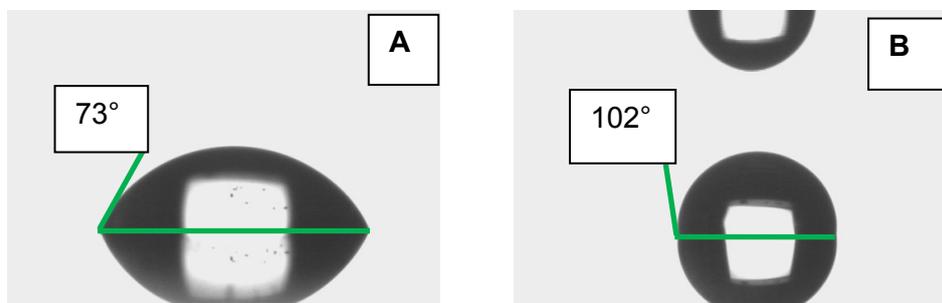


Abbildung 37: Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser der reinen Stahloberfläche (A) und der mit fPA beschichteten Oberfläche (B)

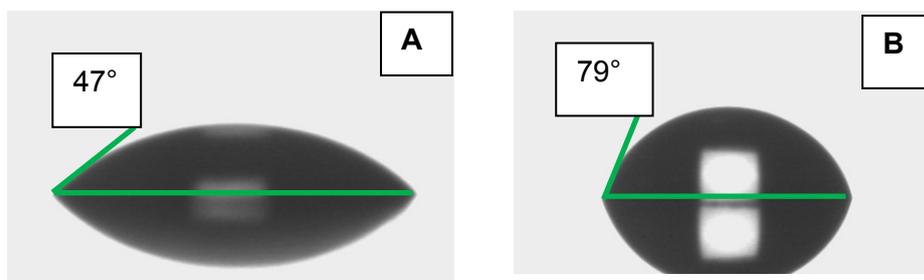


Abbildung 38: Vergleich der Kontaktwinkel von Diiodmethan der reinen Stahloberfläche (A) und der mit fPA beschichteten Oberfläche (B)

Wie in **Abbildung 39** zu sehen ist kommt es nach 3 h bei  $180^\circ\text{C}$  zu einem Abfall von  $7^\circ$  beim Kontaktwinkel von Wasser und zu einer Reduktion des Kontaktwinkels von Diiodmethan um  $6^\circ$ . Dementsprechend steigt, wie in **Abbildung 40** zu sehen, die Oberflächenenergie mit der Zeit bei  $180^\circ\text{C}$  an.

Tabelle 10: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der fPA-Beschichtung

	Oberflächenenergie		
	Dispers ( $\gamma^D$ )	Polar ( $\gamma^P$ )	Gesamt ( $\gamma^D$ )
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Reine Nickeloberfläche	35,93	7,41	43,34
Nach Beschichtung	18,01	1,59	19,60
Nach 3 h bei 180 °C	21,19	2,69	23,88

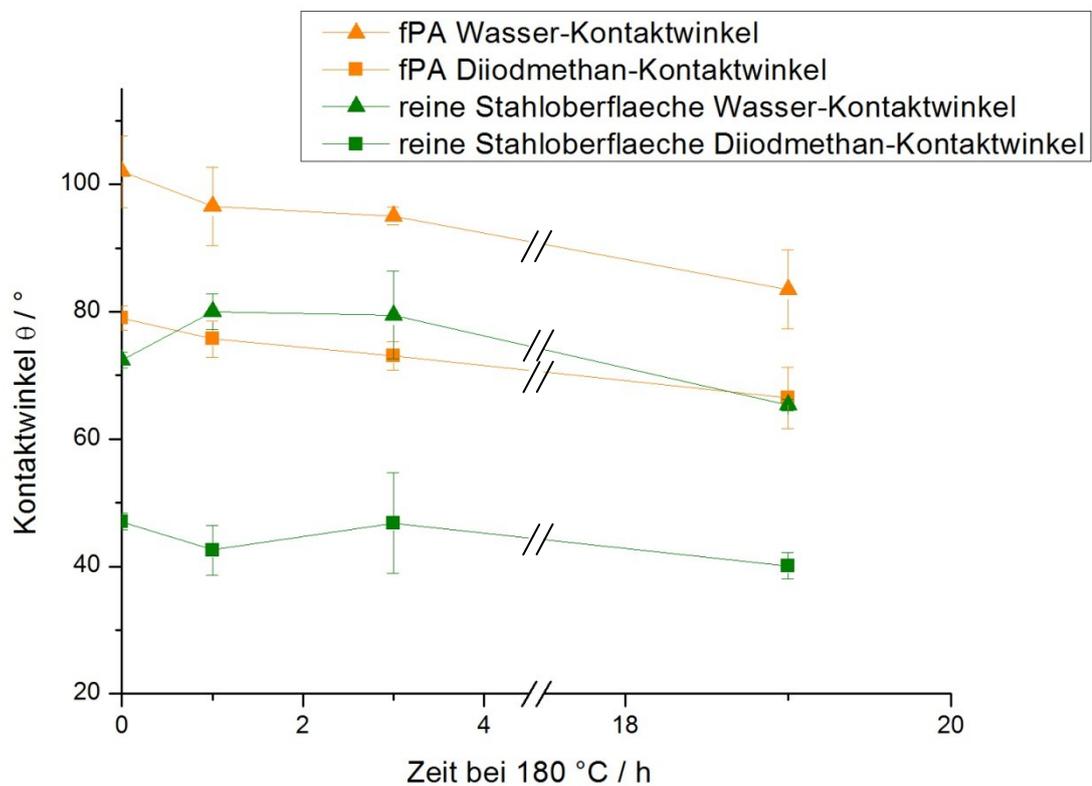


Abbildung 39: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit fPA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C

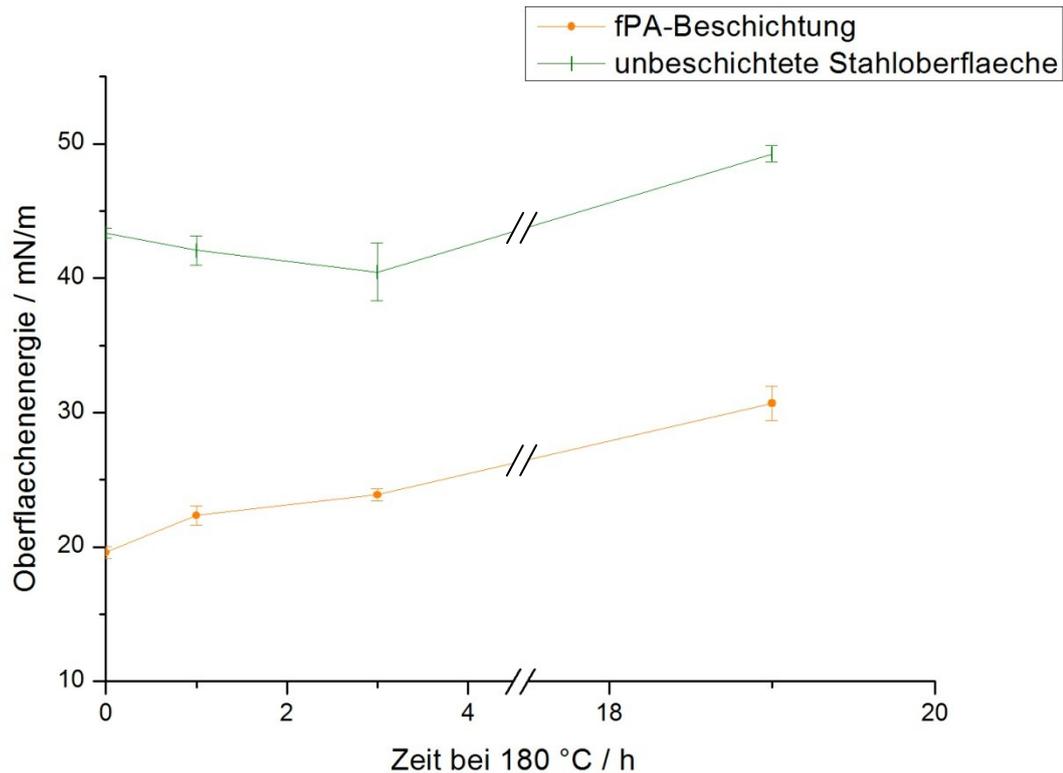


Abbildung 40: Oberflächenenergie  $\gamma$  der unbeschichteten und der mit fPA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerzeit bei 180 °C

In **Abbildung 41** ist die XPS-Messung der fPA-Beschichtung dargestellt. Der rot umrahmte Bereich wird in **Abbildung 42** vergrößert dargestellt. Hier ist zu sehen, dass vor der Beschichtung kein Fluor nachgewiesen werden konnte, nach der Beschichtung aber ein markanter Peak vorhanden ist, welcher auch nach der thermischen Belastung nicht verschwindet. Das beweist, dass die Phosphonsäure an die Oberfläche gebunden hat. Dies ist in Werten in **Tabelle 11** dargestellt. Nach der Beschichtung mit fPA ist auch Phosphor auf der Probenoberfläche zu messen, während der Kohlenstoff- und der Sauerstoffanteil zurückgehen. Auch die thermische Belastung ändert die Zusammensetzung nicht signifikant.

Die thermische Stabilität ist damit gut genug, um die perfluorierte Alkylphosphonsäure zu einem geeigneten Kandidaten für weitere Praxisversuche im Spritzguss zu machen.

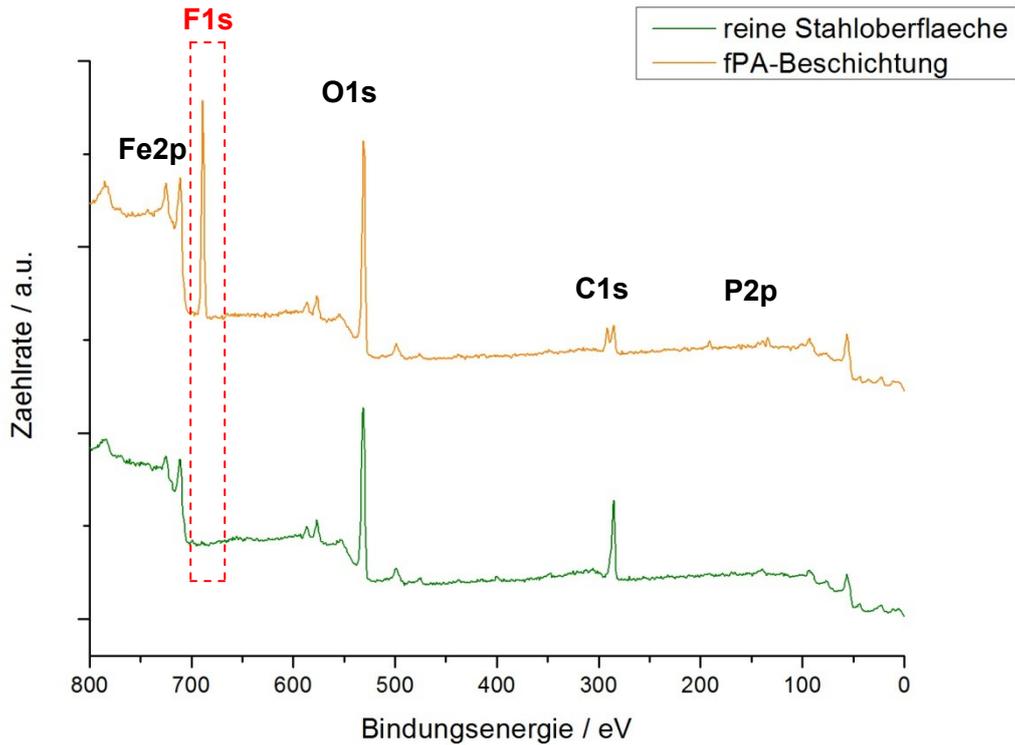


Abbildung 41: XPS-Spektrum der fPA-Beschichtung und des reinen Stahls

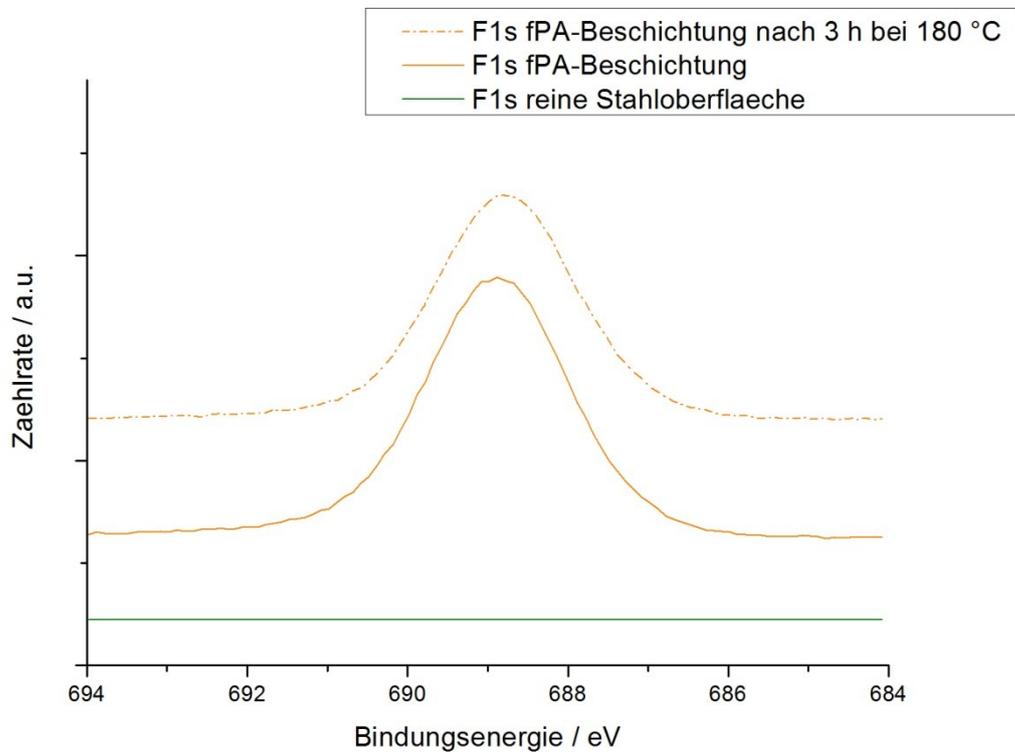


Abbildung 42: F1s-Peak des XPS-Spektrums der fPA-Beschichtung

Tabelle 11: Atomare Zusammensetzung der Oberfläche der fPA-Beschichtung aus XPS-Messungen

Element	Stahl [% <sub>rel</sub> ]	fPA [% <sub>rel</sub> ]	fPA nach 3 h bei 180 °C [% <sub>rel</sub> ]
O1s	48,49	36,23	38,27
F1s	0	23,50	22,07
Fe2p	14,18	11,22	14,24
C1s	37,33	25,07	21,63
P2p	0	3,98	3,79

## 5. Zusammenfassung

### 5.1 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es temperaturbeständige molekulare Schichten auf Nickel- und Stahloberflächen zu finden, welche die Oberflächenenergie herabsetzen und damit die Adhäsion des Substrates zu Polymeren reduzieren. Die praktische Anwendung liegt darin Spritzgusswerkzeuge zu beschichten um die benötigte Entformungskraft im Spritzgussprozess zu reduzieren.

Zu diesem Zweck wurden Beschichtungsversuche mit ausgewählten Molekülen, darunter auch zwei selbst synthetisierte Moleküle, durchgeführt. Die Beschichtungen wurden mit geeigneten Methoden charakterisiert. Die thermische Stabilität, welche die Beschichtung beim Spritzguss aufzuweisen hat, wurde mit 180 °C festgelegt.

### 5.2 Synthesen

Es konnten zwei Moleküle, Octadecylhydroxamsäure (HA) und Perfluordecylphosphonsäure (fPA), für Beschichtungsversuche synthetisiert werden. Die Daten der NMR-Messungen sind in Übereinstimmung mit der jeweiligen chemischen Struktur. Darüberhinaus wurde die Alkylphosphonsäure zusätzlich mittels Massenspektrometrie verifiziert. Über die Herstellung des Perfluorphosphonsäureesters (Schritt 1 zur Herstellung der Perfluorphosphonsäure) wurde eine <sup>1</sup>H-NMR Studie erstellt um die Reaktionsdauer zu ermitteln.

### 5.3 Beschichtungen auf Nickeloberflächen

Es wurden Beschichtungsversuche von Nickelsubstraten mit einem Alkylsilan (ODSi) und einem perfluorierten Alkylsilan (fOSi) durchgeführt.

Durch die Beschichtung mit dem Alkylsilan konnte die Oberflächenenergie signifikant verringert werden. Jedoch weist diese Beschichtung keine Temperaturbeständigkeit auf. Dadurch ist die Beschichtung nicht für weitere Versuche im Spritzguss geeignet.

Für Nickeloberflächen sind perfluorierte Alkyltrichlorsilane von den hier untersuchten Molekülen am besten geeignet, um die Oberflächenenergie zu verringern. Durch diese Beschichtung konnte eine deutliche Erhöhung des Kontaktwinkels beider Testflüssigkeiten erreicht werden. Diese Änderung entspricht einer Reduktion der Oberflächenenergie von

38,69 mN/m (unbeschichtete Probe) auf 9,91 mN/m. Darüber hinaus weist diese Beschichtungen eine außerordentliche Temperaturbeständigkeit auf. Eine konstante Temperaturbeanspruchung von 180 °C führte zu einer Abnahme der Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan von jeweils nur 5° nach 300 h. Bei den durchgeführten XPS-Messungen konnten keine signifikanten Veränderungen an der Oberflächenzusammensetzung nach einer thermischen Belastung von 3 h bei 180 °C gemessen werden. Die Beschichtung hält außerdem über einen Zeitraum von 30 min Temperaturen bis 340 °C aus. Diese Beschichtung bietet sich für einen weiteren Testeinsatz im Spritzguss und Heißprägen an.

### 5.4 Beschichtungen auf Stahloberflächen

Stahloberflächen wurden mit einer Alkylphosphonsäure (ODP), einer Alkylhydroxamsäure (HA) und einer perfluorierten Alkylphosphonsäure (fPA) beschichtet.

Die Beschichtungen mit der Alkylphosphonsäure und der Alkylhydroxamsäure weisen nur geringe Temperaturbeständigkeiten auf. Dies wurde durch die durchgeführten XPS-Messungen untermauert. Sie sind deshalb für den Einsatz bei weiteren Spritzgussversuchen nicht geeignet.

Durch die Beschichtung mit der, durch Synthese hergestellten, perfluorierten Alkylphosphonsäure konnte eine deutliche Steigerung des Kontaktwinkels beider Testflüssigkeiten erreicht werden. Dies entspricht einem Rückgang der Oberflächenenergie von 43,34 mN/m (unbeschichtete Probe) auf 19,6 mN/m. Diese Beschichtung weist außerdem eine gute thermische Beständigkeit auf. Bei einer konstanten Temperaturbeanspruchung von 180 °C über 3 h nimmt die Oberflächenenergie um 4,28 mN/m zu. Sie liegt damit aber noch immer deutlich unter der Oberflächenenergie des reinen Stahls. Diese Beschichtung bietet sich daher für einen weiteren Testeinsatz im Spritzguss und Heißprägen an.

### 5.5 Ausblick

Die vielversprechendsten molekularen Schichten werden in nachfolgenden Testeinsätzen der Fa. SONY DADC AG geprüft. Diese Tests sollen Aufschluss über die Lebensdauer und die tatsächliche Eignung für den Spritzguss und das Heißprägen in der Praxis geben.

## 6. Symbole und Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
a.u.	Willkürliche Einheit	
HA	Octadecylhydroxamsäure	
$E_{\text{bin}}$	Bindungsenergie	J
$E_{\text{kin}}$	Kinetische Energie	J
fOSi	Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan	
fPA	1H,1H,2H,2H-Perfluordecylphosphonsäure	
h $\nu$	Strahlungsenergie	J
KOH	Kaliumhydroxid	
MeOH	Methanol	
MS	Massenspektrometrie	
NMR	Kernresonanzspektroskopie	
OMBE	Organische Molekularstrahlepitaxie	
ODP	Octadecylphosphonsäure	
ODSi	Octadecyltrichlorsilan	
RT	Raumtemperatur	
THF	Tetrahydrofuran	
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	
$\gamma$	Grenzflächenspannung	N/m
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m
$\Phi_{\text{sp}}$	Austrittsarbeit des Spektrometers	J
$\theta$	Kontaktwinkel	°
$\theta_t$	Neigungswinkel	°

## 7. Literaturverzeichnis

- [1]. **Bonnet, M.** *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung, Vieweg+Teubner, 2009.*
- [2]. **Menges, G.** *Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Hanser, 1979.*
- [3]. **Struklec, T.** *On the Demolding of Micro-Structured Surfaces for Medical Applications, MU-Leoben, 2011.*
- [4]. **Schift, H.** *Oral contribution, Paul Scherrer Institut, Villigen, 2010.*
- [5]. **Griffiths, C. A., et al.** Investigation of Surface Treatment Effects in Micro-Injection-Moulding. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 47 (2010) 99.
- [6]. **Yamamoto, H., et al.** Application of Chemically Adsorbed Fluorocarbon Film to Improve Demolding. *Precision Engineering* 33 (2009) 229.
- [7]. **Jaszewski, R. W., et al.** The Deposition of Anti-Adhesive Ultra-Thin Teflon-Like Films and Their Interaction with Polymers During Hot Embossing. *Applied Surface Science* 143 (1999) 301.
- [8]. **Schreiber, F.** Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Progress in Surface Science* 65 (2000) 151.
- [9]. **Ulman, A.** Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533.
- [10]. **Himmelhaus, M., et al.** Self-Assembly of n-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR-Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG). *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 576.
- [11]. **Barrena, E., Ocal, C., Salmeron, M.** Evolution of the Structure and Mechanical Stability of Self-Assembled Alkanethiol Islands on Au(111) Due to Diffusion and Ripening. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9797.
- [12]. **Dannenberger, O., Buck, M., Grunze, M.** Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2202.
- [13]. **Onclin, S., Ravoo, B. J., Reinhoudt, D. N.** Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6282.
- [14]. **Bierbaum, K., et al.** Growth of Self-Assembled n-Alkyltrichlorosilane Films on Si(100) Investigated by Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 11 (1995) 2143.
- [15]. **Banga, R., et al.** FTIR and AFM Studies of the Kinetics and Self-Assembly of Alkyltrichlorosilanes and (Perfluoroalkyl)trichlorosilanes onto Glass and Silicon. *Langmuir* 11 (1995) 4393.

- [16]. **Rozlosnik, N., Gerstenberg, M. C., Larsen, N. B.** Effect of Solvents and Concentration on the Formation of a Self-Assembled Monolayer of Octadecylsiloxane on Silicon (001). *Langmuir* 19 (1995) 1182.
- [17]. **Vallant, T., et al.** Formation of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers on Mica and Silicon Surfaces Studied by Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7190.
- [18]. **Leitner, T., et al.** Investigations of the Growth of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers with Atomic Force Microscopy. *Mikrochim. Acta* 133 (2000) 331.
- [19]. **Wang, Y. L., Lieberman, M.** Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO<sub>2</sub>. *Langmuir* 19 (2003) 1159.
- [20]. **Liu, Y., Wolf, L. K., Messmer, M. C.** A Study of Alkyl Chain Conformational Changes in Self-Assembled n-Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Fused Silica Surfaces. *Langmuir* 17 (2001) 4329.
- [21]. **Balgar, T., et al.** An AFM study of the Growth Kinetics of the Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayer on Oxidized Silicon. *Surface Science* 532 (2003) 963.
- [22]. **Davidovits, J. V., et al.** Temperature Influence on the Formation of Silanized Monolayers on Silica: an Atomic Force Microscopy Study. *Surface Science* 352 (1996) 369.
- [23]. **Carraro, C., et al.** Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4441.
- [24]. **Sung, M. M., et al.** Reversible Liquid–Liquid Transitions in the Early Stages of Monolayer Self-Assembly. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1556.
- [25]. **Glaser, A., et al.** Low-Temperature Investigation of the Growth Mechanism of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers. *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004) 653.
- [26]. **Brzoska, J. B., Shahidzadeh, N., Rondelez, F.** Evidence of a transition temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings. *Nature* 360 (1992) 719.
- [27]. **Parikh, A. N., et al.** An Intrinsic Relationship between Molecular Structure in Self-Assembled n-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7577.
- [28]. **Rye, R. R.** Transition Temperatures for n-Alkyltrichlorosilane Monolayers. *Langmuir* 13 (1997) 2588.

- [29]. **McGovern, M. E., Kallury, K. M. R., Thompson, M.** Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane. *Langmuir* 10 (1994) 3607.
- [30]. **Richter, A. G., et al.** In Situ Time-Resolved X-ray Reflectivity Study of Self-Assembly from Solution. *Langmuir* 14 (1998) 5980.
- [31]. **Adolphi, B., et al.** Characterization of the Adsorption of w-8(thiophene-3-yl alkyl)phosphonic Acid on Metal Oxides with AR-XPS. *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004) 646.
- [32]. **Van Alsten, J. G.,** Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization, and Utility. *Langmuir* 15 (1999) 7605.
- [33]. **Linford, M. R., et al.** Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon. *Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3145.
- [34]. **Wasserman, S. R., Tao, Y. T., Whitesides, G. M.** Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates. *Langmuir* 5 (1989) 1074.
- [35]. **Cooper, E., Leggett, G. J.** Static Secondary Ion Mass Spectrometry Studies of Self-Assembled Monolayers: Influence of Adsorbate Chain Length and Terminal Functional Group on Rates of Photooxidation of Alkanethiols on Gold. *Langmuir* 14 (1998) 4795.
- [36]. **Srinivasan, U., et al.** Alkyltrichlorosilane-Based Self-Assembled Monolayer Films for Stiction Reduction in Silicon Micromachines. *J. Microelectromech. Syst.* 7 (1998) 252.
- [37]. **Britt, D. W., Hlady, V.** An AFM Study of the Effects of Silanization Temperature, Hydration, and Annealing on the Nucleation and Aggregation of Condensed OTS Domains on Mica. *J. Colloid Interface Sci.* 178 (1996) 775.
- [38]. **Kluth, G. J., Sung, M. M., Maboudian, R.** Thermal Behavior of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers on the Oxidized Si(100) Surface. *Langmuir* 13 (1997) 3775.
- [39]. **Kluth, G. J., et al.** Study of the Desorption Mechanism of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers Through Isotopic Labeling and High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy Experiments. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 932.
- [40]. **Choi, S., et al.** Properties of Self-Assembled Monolayer as Anti-adhesion Layer on Metallic Nano Stamper. *NSTI-Nanotech 2004 3* (2004) 350.
- [41]. **Nozawa, K., Nishihara, H., Aramaki, K.** Chemical Modification of Alkanethiol Monolayers for Protecting Iron against Corrosion. *Corrosion Science* 39 (1997) 1625.

- [42]. **Alagata, A., et al.** Corrosion Protection Properties of Hydroxamic Acids Self-Assembled Monolayer on Carbon Steel. *Corrosion Science* 50 (2008) 1644.
- [43]. **Zhuang, Y. X., Hansen, O., He, J. C.** Growth and Properties of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Journal of Physics: Conference Series* 152 (2009) 012029.
- [44]. **Amalric, J., et al.** Phosphonate Monolayers Functionalized by Silver Thiolate Species as Antibacterial Nanocoatings on Titanium and Stainless Steel. *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 141.
- [45]. **Jordan, M., Ulman, A.** Surface Initiated Living Cationic Polymerization of 2-Oxazolines. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 243.
- [46]. **Luzinov, I., et al.** Epoxy-Terminated Self-Assembled Monolayers: Molecular Glues for Polymer Layers. *Langmuir* 16 (2000) 504.
- [47]. **Ulman, A.** *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, 1991.
- [48]. **Byeon, K.-J., Yang, K.-Y., Lee, H.** Thermal Imprint Lithography Using Sub-Micron Sized Nickel Template Coated with Thin SiO<sub>2</sub> Layer. *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1003.
- [49]. **Galleani, S., et al.** Functionalization of Nickel and Nickel alloys with self assembled monolayers. *AIFM-Galvanotecnica* 3 (2004) 146.
- [50]. **Owens, D. K., Wendt, R. C.** Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Applied Polymer Sci.* 13 (1969) 1741.
- [51]. **Krüss.** <http://www.kruss.de/>. [Online] 11. 17 2011.
- [52]. **Kaelble, D. H.** Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J. Adhes.* 2 (1970) 66.
- [53]. **Carlson, T. A.** *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1955.
- [54]. **Moulder, J. F., et al.** *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation-Physical Electronics Division (USA), 1992.
- [55]. **Reddy, A. S., Kumar, M. S., Reddy, G., R.** A Convenient Method for the Preparation of Hydroxamic Acids. *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 6285.
- [56]. **Ianni, A., Waldvogel, S. R.** *Synthesis* (2006) 2103.
- [57]. **Tully, S. E., Cravatt, B. F.** Activity-Based Probes that Target Functional Subclasses of Phospholipases in Proteomes. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 3264.

[58]. **Raman, A., et al.** Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on the Native Oxide Surface of SS316L. *Langmuir* 22 (2006) 6469.

## 8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste der verwendeten Chemikalien .....	23
Tabelle 2: Einstellparameter der Massenspektroskopie .....	24
Tabelle 3: Verhältnis Ioddecan zu Phosphonsäureester und der daraus bestimmte Umsatz .....	38
Tabelle 4: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der fOSi-Beschichtung .....	41
Tabelle 5: Atomare Zusammensetzung der Oberfläche der fOSi-Beschichtung aus XPS-Messungen.....	43
Tabelle 6: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der ODSi-Beschichtung .....	45
Tabelle 7: Oberflächenenergie der unbeschichteten Stahlprobe und der ODP-Beschichtung .....	46
Tabelle 8: Atomare Zusammensetzung der Oberfläche der ODP-Beschichtung aus XPS-Messungen.....	49
Tabelle 9: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der HA-Beschichtung .....	50
Tabelle 10: Oberflächenenergie der unbeschichteten Probe und der fPA-Beschichtung .....	53
Tabelle 11: Atomare Zusammensetzung der Oberfläche der fPA-Beschichtung aus XPS-Messungen.....	56

## 9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Spritzgussprozess [1]	2
Abbildung 2: Heißprägeverfahren [4]	4
Abbildung 3: Herstellung molekularer Schichten [8]	7
Abbildung 4: Konzept der SAMs	8
Abbildung 5: Neigungswinkel (Tilt Angle) $\theta_t$	9
Abbildung 6: Thiolatbindung des auf Alkanthiol basierenden SAMs auf Gold	9
Abbildung 7: Bindung von Alkylsilanen [8]	11
Abbildung 8: Bindungsverhältnisse der Phosphonsäure auf Aluminium	13
Abbildung 9: 3-Phasenkontaktlinie	17
Abbildung 10: Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Oberflächenspannung nach Rabel [51]	19
Abbildung 11: XPS-Messprinzip	20
Abbildung 12: Beispiel eines XPS-Spektrums von Stahl	21
Abbildung 13: O1s-Peak-Fitting eines auf Phosphonsäurebasierenden SAMs zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse [31]	22
Abbildung 14: Massenspektrum der fPA	30
Abbildung 15: Trichlor(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (fOSi)	32
Abbildung 16: Octadecyltrichlorsilan (ODSi)	32
Abbildung 17: Octadecylphosphonsäure (ODP)	33
Abbildung 18: Octadecylhydroxamsäure (HA)	33
Abbildung 19: Perfluorodecylphosphonsäure (fPA)	34
Abbildung 20: $^1\text{H-NMR}$ des Reaktionsgemisches nach 60 min	36
Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Studie	37
Abbildung 22: Reaktion von 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-10-ioddecan zu Perfluorodecylphosphonsäurediethylester als Funktion der Zeit; die rote Linie ist das Fitting einer Kinetik erster Ordnung	38
Abbildung 23: Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser der unbeschichteten Nickeloberfläche (A) und der mit fOSi beschichteten Oberfläche (B)	39
Abbildung 24: Vergleich der Kontaktwinkel von Diiodmethan der unbeschichteten Nickeloberfläche (A) und der mit fOSi beschichteten Oberfläche (B)	39
Abbildung 25: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer mit fOSi beschichteten Nickeloberfläche und einer unbeschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	40
Abbildung 26: Oberflächenenergie $\gamma$ einer mit fOSi beschichteten Nickeloberfläche und einer unbeschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	41

Abbildung 27: XPS-Messung der fOSi Beschichtung und des reinen Nickels	42
Abbildung 28: F1s-Peak der XPS-Messung der fOSi-Beschichtung	42
Abbildung 29: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer mit fOSi beschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungstemperatur	43
Abbildung 30: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Nickeloberfläche und einer mit ODSi beschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	44
Abbildung 31: Oberflächenenergie $\gamma$ einer unbeschichteten Nickeloberfläche und einer mit ODSi beschichteten Nickeloberfläche als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	45
Abbildung 32: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit ODP beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	47
Abbildung 33: Oberflächenenergie $\gamma$ einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit ODP beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	47
Abbildung 34: XPS-Messung der mit ODP beschichteten Stahloberfläche	48
Abbildung 35: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit HA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	51
Abbildung 36: Oberflächenenergie $\gamma$ einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit HA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	51
Abbildung 37: Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser der reinen Stahloberfläche (A) und der mit fPA beschichteten Oberfläche (B)	52
Abbildung 38: Vergleich der Kontaktwinkel von Diiodmethan der reinen Stahloberfläche (A) und der mit fPA beschichteten Oberfläche (B)	52
Abbildung 39: Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf einer unbeschichteten Stahlprobe und einer mit fPA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerungszeit bei 180 °C	53
Abbildung 40: Oberflächenenergie $\gamma$ der unbeschichteten und der mit fPA beschichteten Stahlprobe als Funktion der Lagerzeit bei 180 °C	54
Abbildung 41: XPS-Spektrum der fPA-Beschichtung und des reinen Stahls	55
Abbildung 42: F1s-Peak des XPS-Spektrums der fPA-Beschichtung	55