

Dipl.-Chem. Sascha Wettmarshausen

**Hoch selektive  
Polyolefin-Oberflächenfunktionalisierung in  
bromenthaltenden Niederdruckplasmen:  
Untersuchungen zur Pfropfung,  
Umfunktionalisierung und Verbesserung der  
Haftigenschaften in Metall-Polymer-Verbunden**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Hoch selektive Polyolefin-Oberflächenfunktionalisierung  
in bromenthaltenden Niederdruckplasmen:  
Untersuchungen zur Pfropfung, Umfunktionalisierung  
und Verbesserung der Hafteigenschaften  
in Metall-Polymer-Verbunden**

2009

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: [info@bam.de](mailto:info@bam.de)

Internet: [www.bam.de](http://www.bam.de)

Copyright © 2009 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812910-4-9

**Hoch selektive Polyolefin-Oberflächenfunktionalisierung in  
bromenthaltenden Niederdruckplasmen:  
Untersuchungen zur Pfropfung, Umfunktionalisierung und  
Verbesserung der Hafteigenschaften in Metall-Polymer-  
Verbunden**

vorgelegt von

**Dipl. Chem. Sascha Wettmarshausen**

aus Bad Oeynhausen

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

der Freien Universität Berlin

- 1. Gutachter:** Prof. Dr. M. Hennecke  
BAM Bundesanstalt für Materialforschung  
und –prüfung, Freie Universität (FU) Berlin
- 2. Gutachter:** Prof. Dr. R. Haag  
Freie Universität (FU) Berlin

**Datum der Disputation: 17.7.2009**



**Gehe nicht, wohin der Weg führen mag, sondern dorthin, wo kein Weg ist, und  
hinterlasse eine Spur.**

Jean Paul

In Gedenken an einen Freund und Kollegen, der viel zu früh von uns gegangen ist und  
mit dem so viele gemeinsame Arbeiten geplant waren.

Carsten Winterboer      \* 6. Februar 1980      † 15. März 2009



# Inhaltsübersicht

Wettmarshausen, Sascha

## **Hoch selektive Polyolefin-Oberflächenfunktionalisierung in bromenthaltenden Niederdruckplasmen: Untersuchungen zur Pfropfung, Umfunktionalisierung und Verbesserung der Hafteigenschaften in Metall-Polymer-Verbunden**

Selektiv funktionalisierte Oberflächen von Polyolefinen sind für verschiedenste Einsatzgebiete wie Adhäsions-, Chemie-, Medizin- und Biotechnik von großem Interesse. Eine Möglichkeit Polymeroberflächen effizient zu funktionalisieren ist, diese durch eine plasmaphysikalisch angeregte Gasphase unter Einsatz geeigneter Präkursoren chemisch zu modifizieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Wirkung bromhaltiger Gasphasenplasmen, die Bromoform, Allylbromid oder *tert*-Butylbromid enthielten, auf Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) untersucht. Überraschenderweise wurde hierbei eine hochselektive und hochdichte monosortige Br-Funktionalisierung beobachtet.

Um die für diese hohe Selektivität verantwortlichen Prozesse zu untersuchen, wurden analoge halogenhaltige Plasmen, die Tetrafluormethan, Fluoroform, Chloroform, Bromoform und Diiodmethan enthielten, auf ihre chemische Selektivität, ihre Funktionalisierungseffizienz und ihr Ionisationspotential und Elektronentemperatur charakterisiert. Es wurde untersucht, ob die Halogenidfunktionalität als CX oder als C-CX<sub>n</sub>-Gruppe an der Oberfläche gebildet wird. Für die Bewertung der Langzeitstabilität der Funktionalisierung wurde die Nachoxidation der plasmamodifizierten Polymeroberflächen kontrolliert.

Im Anschluss wurde die Umsetzbarkeit mit systematisch variierten organischen Verbindungen bestimmt. Ziel hierbei war zu untersuchen, wie gut sich die Bromidfunktionalität als universelle Abgangsgruppe zur Kopplung flexibilisierender Spacer-Moleküle in der Metall-Polymer-Grenzfläche eignet. Es wurden dazu Kopplungsreaktionen mit unterschiedlich langen und steifen endständigen Alkohol-, Amin- und Glykol-Verbindungen durchgeführt.

Darüber hinaus wurden Umfunktionalisierungsreaktionen an bromierten Oberflächen durchgeführt. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die C-Br-Funktionalität gegen eine andere auszutauschen. Spezielles Augenmerk wurde auf die Umfunktionalisierung zu primären Aminogruppen gelegt. Diese wurden über einfache Substitutionsreaktionen mit konzentriertem oder verflüssigtem Ammoniak erzeugt. Auch oberflächengebundene Hydroxylgruppen konnten erzeugt werden. Dazu wurden Bromidfunktionen durch Substitution mit Kalium- und Natriumhydroxid in geeigneten Lösungsmitteln umgesetzt.

Polypropylenoberflächen, die mit verschiedenen Spacern ausgerüstet worden waren, wurden im Vakuum mit dünnen Filmen aus Aluminium und Kupfer bedampft. Die Haftfestigkeit dieser Beschichtung wurde anschließend durch Schälfestigkeitsmessungen untersucht.





## Abstract

Wettmarshausen, Sascha

### **High-selective Polyolefin Surface Functionalizing by Bromine-containing Low-Pressure-Plasmas: Investigations of Grafting, Re-functionalizing and Improving of Adhesive Properties in Polymer-Metal-Compounds**

Selectively functionalized polyolefine surfaces are essential for many applications in adhesion, chemistry, medicine and biotechnology. To provide polymer surfaces with special functionalities it is necessary to treat them with according precursors in plasma.

In this work polypropylene (PP) and polyethylene (PE) were exposed to bromine containing (bromoform, allylbromide, *tert*-butylbromide) plasmas. Surprisingly, the bromination appeared as high selective and formed high dense C-Br groups at the polyolefin surface.

Halogen containing plasmas like tetrafluormethane, fluoroform, chloroform, bromoform and diiodinemethane were compared with regard to their selectivity, yield as well as ionisation potential and electron temperature of the corresponding plasma. It was also analysed if the halogens are bonded as C-X or C-CX<sub>n</sub>-fragments onto the surface. Moreover, the post-plasma oxidation stability was also investigated.

Subsequently the brominated polyolefine surfaces were allowed to react with different organic compounds. The aim was to demonstrate the universality of the C-Br group for attaching of any OH and NH<sub>2</sub> functional group containing molecule. Terminal alcohol, glycols and amines are used. Especially, flexibilizing spacers within the metal-polymer interface of different length, stiffness and functionality were introduced.

Besides grafting of spacers it was also shown that it is possible to change the functionality of the surface. Concentrated or liquid ammonia should produce primary amino groups through a simple substitution. Hydroxyl groups were formed by hydrolysis using potassium hydroxide and sodium hydroxide in different solvents.

The different grafted polypropylene surfaces were brought into vacuum and were metalized with copper or aluminium. The thus produced metal-polymer composite was then tested on the peel strengths of the evaporated metal film.

## Abkürzungen

<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
<b>cps</b>	counts per second
<b>Da</b>	Dalton $1 \text{ Da} = 1 \text{ u} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
<b>eV</b>	Elektronenvolt $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
<b>FTIR</b>	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
<b>HF</b>	Hochfrequenz (hier 13,56 MHz)
<b>Pa</b>	Pascal $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>s</b>	Sekunde
<b>RMS</b>	Effektivwert (quadratischer Mittelwert der Höhenabweichung) root mean square
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>ToF-SIMS</b>	Flugzeit Sekundärionen Massenspektrometrie (engl.: time-of-flight secondary-ion mass spectrometry)
<b>W</b>	Watt $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$
<b>XPS</b>	Röntgen Photoelektronen Spektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy)

# Inhaltsverzeichnis

<b>0. Einleitung</b>	1
<b>1. Theoretische Grundlagen</b>	5
1.1. Das Plasma	5
1.1.1. Plasmatheorie	5
1.1.2. Plasma-Wand-Interaktion	13
1.1.3. Nebenreaktionen	18
1.2. Polymeroberflächen	18
1.2.1. Chemische Behandlung von Polymeroberflächen	19
1.2.2. Corona Behandlungen	20
1.2.3. Bestrahlung	22
1.2.4. Niederdruckplasma	22
1.2.5. Bromierung im Niederdruckplasma	27
1.2.6. Pfropfung und Umfunktionalisierung bromierter Substrate	29
1.3. Adhäsion	32
1.3.1. Adhäsion zwischen Polymer und Metall	35
<b>2. Experimentelle Arbeiten</b>	36
2.1. Die Plasmareaktoren	36
2.1.1. Der Plasmareaktor zur Funktionalisierung	36
2.1.2. Langmuirsonden-Messungen	37
2.2. Substrate	38
2.3. Plasmachemische Bromfunktionalisierung	38
2.3.1. Allylbromid	39
2.3.2. Bromoform	40
2.3.3. <i>tert</i> -Butylbromid	40
2.4. Pfropfung von Spacern an funktionalisierte Oberflächen	40
2.4.1. Diole, Glykole und Diamine	40
2.4.2. POSS	42
2.4.3. Umfunktionalisierung	42
2.4.4. „Clickreaktionen“	43
2.5. Metallbedampfung der gepfropften Oberflächen	43

2.6. Verklebung des bedampften Polymers mit einer Trägerschicht zur späteren haftfestigkeitsmessung	44
2.7. Haftfestigkeitsmessungen / Schälversuch	45
<b>3. Methoden der Charakterisierung</b>	46
3.1. Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA/XPS)	46
3.2. ATR-FTIR (Abgeschwächte Totalreflektions-Fourier Transformations Infrarotspektroskopie)	48
3.3. ToF-SIMS (Time-of-Flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie)	50
3.4. AFM (Atomic Force Microscopy)	51
3.5. Schälfestigkeitsmessungen	52
<b>4. Bromierende Plasmen</b>	54
4.1. Bromoform Plasma	54
4.1.1. Vorbehandlung des Polymers	54
4.1.2. Plasmafunktionalisierung	54
4.1.3. Entfernen von Niedermolekularen Bestandteilen durch Waschen	58
4.1.4. Untersuchung der Br-Bindung an die Polyolefinoberfläche mittels ToF-SIMS und XPS	59
4.1.5. XPS Datenanalyse mittels CasaXPS	61
4.1.6. AFM	65
4.1.7. Bromoform-Ammoniak Plasma	65
4.2. Allylbromid	66
4.2.1. Vorbehandlung des Polymers	67
4.2.2. Funktionalisierung der Plasmapolymerschicht	68
4.3. <i>tert</i> -Butylbromid	69
4.4. Zumischung von Brom	70
<b>5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren</b>	71
5.1. Tetrafluorkohlenstoff	74
5.2. Fluoroform	75
5.3. Chloroform	77
5.4. Diiodmethan	78
5.5. Bromtrichlormethan	80

5.6. ATR-IR Aufnahmen	81
5.7. Messung der Elektronentemperatur	83
5.8. Vergleich der verschiedenen halogenhaltigen Plasmen	86
<b>6. Reaktionen an der bromierten Oberfläche</b>	<b>89</b>
6.1. Pfropfen von Spacern an die Oberfläche	89
6.1.1. Pfropfen von endständigen difunktionalisierten Spacern	89
6.1.2. Pfropfen von besonders großen Molekülen	93
6.2. Umfunktionalisierung	93
6.2.1. Umfunktionalisierung zu primären Aminogruppen	93
6.2.2. Umfunktionalisierung zu Hydroxylgruppen	95
6.3. „Clickreaktionen“	95
<b>7. Haftfestigkeitsmessungen des Polymer-Metall-Verbundes</b>	<b>96</b>
7.1. Allylbromidplasma behandelte Polypropylenfolien	96
7.2. Bromoformplasma behandelte Polypropylenfolien	98
<b>8. Diskussion</b>	<b>100</b>
8.1. Bindungsenergien – Funktionalisierung von Polyolefinen	100
8.2. Waschen der Polymersubstrate nach der Plasmabehandlung	104
8.3. Pfropfreaktionen und Umfunktionalisierung	105
8.3.1. Pfropfreaktionen	105
8.3.2. Umfunktionalisierung	105
8.4. Haftfestigkeiten	106
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>108</b>
<b>10. Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>11. Publikationen von Teilergebnissen dieser Dissertation</b>	<b>XIV</b>
<b>12. Danksagung</b>	<b>XVIII</b>



## 0. Einleitung

Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen, sind neben Polyvinylchlorid die mengenmäßig am meisten produzierten Kunststoffe weltweit [1], [2]. Diese universell einsetzbaren Polymere sind an ihren Oberflächen chemisch inert, was für viele Anwendungen gewünscht ist (z.B. Lebensmittelindustrie [3]), jedoch bei anderen Anwendungen nicht (z.B. Bedrucken, Verkleben, Kaschieren [4], [5], [6]).

Um die Oberflächen für diese Anwendungsfälle anzupassen, ist es notwendig, entweder funktionelle Gruppen an die Oberfläche einzuführen oder eine Beschichtung mit einer dünnen Funktionsschicht vorzunehmen. Hierzu werden üblicherweise oxidierende Verfahren angewandt, wie zum Beispiel die Corona-Behandlung bei Normaldruck oder die Beflammung (Butan-Sauerstoff), um an die Oberfläche polare O-funktionelle Gruppen anzubinden, die die an sich hydrophobe Polyolefinoberfläche benetzbar machen. Ein besonders variables und schonendes Oberflächenfunktionalisierungsverfahren für Polymere ist die Behandlung im nichtisothermen Plasma elektrischer Niederdruck-Glimmentladungen. Dabei kann die Polyolefinoberfläche sukzessiv oxidiert werden, aber auch funktionelle Gruppen mit anderen Heteroelementen können eingeführt werden. Dabei bestimmt die Zusammensetzung und Struktur des verwendeten Plasmagases (Präkursor) die Art der an der Polyolefinoberfläche gebildeten funktionellen Gruppen. In dieser Arbeit sollten bromenthaltende funktionelle Gruppen (C-Br) an die Polyolefinoberfläche gebracht werden, indem bromenthaltende oder bromfreisetzende Plasmen verwendet wurden. Aus chemischer Sicht vereinigt eine Bromfunktionalisierung im Niederdruckplasma mehrere Vorteile in sich [7]:

- Die Reaktionsrichtung zu C-Br-Gruppen ist bevorzugt (Erreichung des Edelgaszustandes) und verspricht somit hohe Selektivität
- Der eventuell als Nebenprodukt gebildete Bromwasserstoff ist leicht flüchtig und wird im Vakuum der Niederdruckentladung abgesaugt
- Brom (C-Br) kann leicht nukleophil substituiert werden (die C-Br-Bindungsenergie ist relativ niedrig)
- Brom wirkt als effizienter Radikalfänger, ohne dabei eine chemische Bromierungs-Kettenreaktion auszulösen
- Brom wird in vielen Lösungsmitteln leicht solvatisiert
- Brom-Kohlenstoff-Bindungen sind polar

- Wegen der niedrigen Ionisationsenergien der Br-freisetzenden Präkursoren können die Polymerstruktur besonders schonende Plasmabedingungen gewählt werden

Ziel dieser Arbeit ist es gewesen, eine möglichst weitgehende monosortige und hochdichte Bromierung der Polyolefinoberflächen zu erreichen. Dazu sind die Oberflächen verschiedenen Brom-Präkursor-Plasmen ausgesetzt worden. Besonders bewährt haben sich dabei Bromoform und elementares Brom, was bereits früher festgestellt wurde [8].

Eine grundsätzlich andere Lösung der Polymeroberflächen-Bromierung ist durch (haftfeste) Beschichtung des Polyolefinsubstrates mit einer ultradünnen Plasmapolymerschicht (ca. 50 nm) eines Br-enthaltenden Monomers erreicht worden. Neben Vinylbromid hat sich vor allem wegen der einfacheren Handhabbarkeit Allylbromid als Schichtbildner bewährt. Der Bromgehalt derartiger Beschichtungen ist allerdings an die Stöchiometrie des Monomers gebunden, wenn von einer durch das Plasma initiierten radikalischen Gasphasenpolymerisation ausgegangen wird. Aus diesem Grund beträgt der maximale Br-Gehalt 33 Br/100 C, während er bei der Behandlung im Brom- oder Bromoformplasma durchaus Werte von 100 Br/100 C annehmen kann. Plasmapolymerschichten werden im Allgemeinen von massiven Nachoxidationen an Luft begleitet, da viele nicht-abgesättigte Radikalstellen in der Schicht mit Luftsauerstoff Oxidationen im Sinne einer Autoxidation eingehen [9]. Aus diesem Grunde wurden während der Plasmapolymersation von Allylbromid auch Brom oder Bromoform zugegeben. Damit konnte der Br-Gehalt der Schicht variiert werden und durch gleichzeitiges Radikalquenchen die Nachoxidation der Plasmapolymerschicht eingedämmt werden.

Als analytische Messmethode zur Feststellung der elementaren Zusammensetzung an der Polyolefinoberfläche und des Bindungszustandes (Oxidationsstufe) der Elemente wurde vor allem die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie benutzt. Die Flugzeitmassenspektrometer-Sekundärionenmassenspektrometrie wäre generell ebenfalls für die Oberflächencharakterisierung geeignet, stand aber nur für die Untersuchung eines speziellen Problems zu Verfügung. Da die Bromierung nur die äußersten Atomlagen des Polymersubstrates erreicht, waren selbst oberflächensensitive IR-Verfahren (ATR, IRRAS) nicht geeignet, die Bromierung ( $\nu_{\text{C-Br}} \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ ) nachzuweisen. Hierbei ist anzumerken, dass intensive Bromierungen bewusst vermieden wurden, da sie zu starke Abbaureaktionen an der Polyolefinoberfläche während der Langzeit-Plasmaexposition hervorgerufen hätten.

Um die speziellen Plasmabedingungen und Plasmakennwerte in einem Br-haltigen Plasma mit anderen, beispielsweise Edelgas- oder Sauerstoff-Plasmen vergleichen zu können, wurden



Messungen der Elektronentemperatur mittels einer beheizbaren Langmuirsonde in den Br-haltigen wie auch anderen halogenhaltigen Plasmen untersucht. Hierbei sollte die Vorhersage überprüft werden, dass die mittleren Elektronentemperaturen in Br-haltigen Plasmen wegen der generell deutlich niedrigeren Ionisierungspotentiale der Br-Präkursoren deutlich niedriger sind als in Edelgas- oder Sauerstoffplasmen, womit eine ungefähre Aussage über die „Milde“ oder die „Härte“ des Plasmas in Bezug auf strukturverändernde Auswirkungen auf die Polyolefine möglich sein sollte.

Die Br-funktionalisierten Oberflächen wurden als Ausgangspunkt für unterschiedliche Reaktionen bzw. Pfropfung („grafting onto“) an der Polymeroberfläche verwendet. Als zu pfropfende Moleküle wurden primär solche mit Amino- oder Hydroxylgruppen ausgewählt. Die so mit unterschiedlichen Molekülen bei Variation von Molekülstruktur (aliphatisch, glykologisch), Kettenlänge ( $C_2$ - $C_{12}$  im Einzelfall bis  $C_{100}$ ) und freier Endgruppe ( $NH_2$ ,  $OH$ ) gepfropften Polyolefinoberflächen wurden u.a. in Metall-Polymer-Verbundsystemen eingesetzt. Dem stand das Konzept einer gezielten Neugestaltung der Metall-Polymer-Grenzfläche zur Seite [10]. Dieses Konzept sieht vor:

- Ersatz aller van-der-Waals'schen Bindungen durch kovalente chemische Bindungen
- Einführen flexibilisierender, mechanische Spannungen ausgleichender Elemente (Spacermoleküle), die beispielsweise durch die sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen und Polymeren verursacht werden
- Gestaltung der Spacermoleküle mit hydrophoben (wasserabweisenden) Elementen, die a priori Wasser aus der Metall-Polymer-Grenzfläche fernhalten, um die polaren kovalenten Metall-Polymer-Bindungen vor Hydrolyse zu schützen oder grenzflächenübergreifende Redoxreaktionen zwischen den Metallen und den funktionellen Gruppen des Polymers zu verhindern [11,12]

Vor allem hydrophobe Spacer oder voluminösere Moleküle, wie beispielsweise unterschiedlich substituierte POSS (polyhedral oligomers of polysilsesquioxanes), sollten die Grenzfläche möglichst hydrophob und damit hydrolysestabil gestalten. Die Endgruppen der Spacermoleküle (hier:  $OH$ ,  $NH_2$ ) sollten die Wechselwirkungen (kovalente C-O-Me-Bindungen) mit dem Metall bewirken, wie früher gezeigt wurde [13].

Ein weiterer Gesichtspunkt der hier gemachten Arbeiten bestand darin, die besonders alterungsstabilen hochdicht monosortig bromierten Polyolefinoberflächen als Ausgangspunkt

für die stabile Modifizierung mit anderen funktionellen Gruppen zu nutzen. Insbesondere sauerstoffplasmabehandelte Polyolefinoberflächen weisen eine Vielzahl unterschiedlicher O-funktioneller Gruppen auf, was für chemische Umsetzungen extrem störend ist. Auch die in der Medizintechnik gewünschten primären Aminogruppen an Polyolefinoberflächen sind schwer zu erzeugen und neigen zu nachgelagerter Oxidation [14]. Durch die gezielte Umfunktionalisierung von C-Br zu OH- und NH<sub>2</sub>- (und anderen) Gruppen konnte ein neuer Weg zu langzeitstabilen monosortigen und hochdichten Sekundärfunktionalisierungen aufgetan werden. Generell ist dieser Weg geeignet, auch stabil funktionalisierte Polymer-Standard-Oberflächen zu erzeugen, die als Referenzmaterial in der Oberflächenanalytik oder in der Medizintechnik/Gentechnik/Biochip eingesetzt werden können.

Besonders interessant, weil hierdurch auch das Ankoppeln ungesättigter Moleküle möglich wird, ist die Umfunktionalisierung von C-Br zu C-N<sub>3</sub> (Aziden), welche anschließend mit Hilfe einer Huisgen-Reaktion („Clickreaktion“) weiter umgesetzt werden können.

# 1. Theoretische Grundlagen

## 1.1. Das Plasma



Abbildung 1: Gewitter als eine besonders eindrucksvolle Plasmaerscheinung in der Natur.

### 1.1.1. Plasmatheorie

Bei Plasmen handelt es sich um komplexe Vielteilchensysteme aus neutralen Teilchen, Ionen und Elektronen. Die Plasmen lassen sich anhand ihres Ionisationsgrades und ihrer Teilchendichte klassifizieren. Hochionisierte Plasmen (hoher Ionisationsgrad  $>50\%$  und Mehrfachionisierungen) sind in der Regel thermische Plasmen bei hohen Drücken (z.B. Fusionsplasmen), die sich durch die Eggert-Saha-Gleichung beschreiben lassen [15]. Weniger stark ionisierte heiße Plasmen werden technisch zum Stahlschmelzen, -schneiden, -schweißen oder -beschichten in großem Umfange genutzt. Andere technisch relevante Gasplasmen, die im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzt wurden, arbeiten im Druckbereich von etwa 1 bis 1000 Pa.

In Abhängigkeit von der Teilchendichte und der Stoßeffizienz zwischen den leichten Elektronen untereinander und mit den schweren Ionen oder elektrisch neutralen Gasteilchen sowie der schweren Teilchen untereinander, können Plasmen sogenannten thermischen oder nichtthermischen Charakter annehmen. Bei großer Energiezufuhr und hoher Stoßrate (hoher Druck) können sich thermische Plasmen ausbilden. Mit Hilfe eines angelegten elektrischen Feldes wird der Entladung Energie zugeführt, die dann in Form von kinetischer Energie der geladenen Teilchen umgewandelt wird, verteilt sich nahezu gleichmäßig auf alle Teilchensorten des Plasmas, so dass sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand

## 1. Theoretische Grundlagen

---

einstellt ( $E_{\text{elektron}} = E_{\text{ion}} = E_{\text{neutral}}$ ) [16]. Aus diesem Grunde werden sie auch als isotherme Plasmen bezeichnet. In der Plasmaphysik ist es üblich, die kinetischen Energien in Temperaturen der Subsysteme anzugeben. Die von Maxwell entworfene kinetische Gastheorie gibt dazu mit ihrer Grundgleichung die Handhabe [17]:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT \quad , \text{ wobei } E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2}$$

### Gleichung 1

Der Ionisierungsgrad des Gases in Abhängigkeit von der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht wird dabei von der Eggert-Saha-Gleichung beschrieben, die 1920 aus der Boltzmann-Statistik abgeleitet wurde. Typisch für isotherme Plasmen sind Temperaturen von  $10^4$  bis  $10^8$  K.

Bei nichtthermischen Plasmen hingegen stellt sich im thermodynamischen Sinne kein Gleichgewichtszustand ein. Während die elastischen Stöße etwa gleich schwerer Teilchen untereinander zu einer Gleichgewichtsverteilung der kinetischen Energie auf alle Spezies eines oder mehrerer Subsysteme führt, kommt es bei großen Massenunterschieden der stoßenden Teilchen zu keiner effektiven Energieübertragung und damit nicht zur Gleichgewichtseinstellung. Ursache dafür sind die Massen- und Impulserhaltungssätze [18]. Danach können die leichten Elektronen keine kinetische Energie via elastischer Stöße an die Ionen, Atome und Moleküle abgeben. Das Subsystem der Elektronen „heizt“ sich demzufolge auf. Je niedriger der Druck ist, je länger ist die Beschleunigungsstrecke bis zum nächsten Stoß mit einem anderen Elektron und umso mehr steigt die kinetische Energie bzw. die Elektronentemperatur  $T_{\text{elektron}}$  an. Erst beim Erreichen der Energie für die Aktivierung der ersten Anregungsstufe oder gar für die Ionisation der umgebenden Atome und Moleküle kommt es zum Energieübertrag auf ein schweres Teilchen durch einen sogenannten unelastischen Stoß [16]. Dieser Energieübertrag äußert sich in Ionisierungen, Anregungen und UV-Emission. Es kommt also zur Ausbildung separater Energieverteilungen für die (leichten) Elektronen auf der einen Seite und den Ionen und neutralen Gasteilchen auf der anderen Seite ( $T_{\text{elektron}} \gg T_{\text{ion}} \approx T_{\text{gas}}$ ). Auf Grund dessen wird auch vom nicht-isothermen, nichtthermischen, kalten oder anisothermen Plasma gesprochen, teilweise auch als Glimmentladungsplasma bezeichnet. Auf diese Weise werden Plasmen hoher innerer Energie aber geringer Gastemperatur möglich, bei denen die Elektronen deutlich energiereicher als die Ionen- und Neutralkomponente sind und sozusagen die „Arbeitspferde“ des Plasmas darstellen. Nichtthermische Plasmen sind für viele technische Anwendungen, speziell aber für

temperaturempfindliche Materialien von hoher Relevanz. Beispiele sind elektrische Glimm-, Corona- und Barriere-Entladungen, sowie Niederdruckplasmen. Diese nichtthermischen oder „kalten“ Plasmen weisen Gastemperaturen leicht oberhalb der Raumtemperatur bis zu einigen 100 K auf und können in einem weiten Druckbereich erzeugt werden. Demgegenüber besitzt das Subsystem der Elektronen Temperaturen von einigen 10 000 K. Dabei ist:

$$T_{\text{elektron}} = E_{\text{elektron}} / k \quad , k: \text{ Boltzmann-Konstante}$$

### Gleichung 2

Bei den Stoßprozessen in Plasmen wird wie schon erwähnt zwischen elastischen Stößen, die eine Verteilung der kinetischen Energie auf alle Teilkomponenten des Plasmas (Elektronen, Ionen, Neutralteilchen) bewirken, und unelastischen Stößen, die zur rotatorischen, vibratorischen oder elektronischen Anregung und Ionisation der Atome führen können, unterschieden. Die unelastischen Stöße wandeln kinetische Energie in andere Formen innerer Energie um. Diese sind für die Reaktivität von Plasmen verantwortlich und führen zu einer Reihe von Elementarreaktionen im Plasma, beispielsweise zur Ionisation oder Anregung, zu Stößen 2. Art (Penning-Ionisation, superelastische Stöße), Ladungsübertragung, Ladungsrekombination, Dissoziation, Umladung, Ionen-Paarbildung (bei hohen kinetischen Energien), Desaktivierung unter Strahlungsemission [19].

Die Anregungsschwellen solcher unelastischen Stöße begrenzen das Anwachsen der kinetischen Energie der Elektronen und bestimmen die Elektronenenergieverteilung maßgeblich. Es bildet sich eine Verteilungsfunktion der Elektronenenergien heraus, die meist eine asymmetrische Energieverteilung mit einem ausgeprägten sogenannten „hochenergetischen Schwanz“ darstellt. Die real gemessenen Verteilungsfunktionen folgen in weiten Bereichen einer Maxwell- oder Druyvesteyn-Verteilung [20].

In Plasmen, die Gase oder Dämpfe von Verbindungen mit Quecksilber und Brom enthalten, liegen die Anregungsschwellen bereits bei wenigen Elektronenvolt (4,9 eV für Hg, 10,3 eV für Br). Bei Edelgasen hingegen liegen die Ionisationsenergien deutlich höher [21]. Dementsprechend sind beispielsweise die sich in einer Heliumentladung einstellenden Elektronenenergien deutlich höher als in einer Quecksilber- oder Bromdampfentladung.

Für die Plasmabehandlung von Polymeren sind die angeregten Zustände der Neutralteilchen und die Ionen des Gases, die auch Einfluss auf die Elektronenenergieverteilung haben, ausschlaggebend für die Wirkung des Plasmas. Plasmaspezies, die durch Elektronenstoß mehrere Atome oder Moleküle in höhere Anregungszustände versetzen können, rufen deutlich unselektivere Reaktionen mit einer Polymeroberfläche hervor als energieärmere

## 1. Theoretische Grundlagen

---

Spezies. Am Beispiel des oftmals verwendeten Argonplasmas (s. z.B. CASING – polymer Crosslinking by Activated Species of Inert Gas plasmas [22] sei dies demonstriert. Die Ionisationsenergie von Ar beträgt 15,5 eV und die für metastabile Ar-Zustände liegt bei 11,5 eV. Diese immer noch im Vergleich zu den Standard-Dissoziationsenergien von C-C-Hauptketten- und C-H-Bindungen von etwa 3 eV sehr hohe Energie ist von erheblicher Bedeutung für die Strukturhaltung von Polymeren unter einer Plasmabehandlung. Hoher Strukturschaden am Polymer ist in der Regel unerwünscht und erhöht die Wahrscheinlichkeit des Auftretens unerwünschter Nebenreaktionen.

Um einen Zustand als Plasma bezeichnen zu können, müssen neben anderem vor allem folgende fünf Merkmale erfüllt sein [16]:

1. Existenz von Ladungsträgern im Gas, welche aus Elektronen und Ionen bestehen. Zusätzlich treten elektrisch neutrale Radikale, Atome, Komplexe oder angeregte Neutralteilchen auf. Die Ladungsträger verleihen dem Plasma die Eigenschaften, den Strom zu leiten, ein Magnetfeld um sich aufzubauen oder durch unelastische Stöße verursacht, elektromagnetische Strahlung zu emittieren. Die Ladungsträgerkonzentration liegt im nichtisothermen Niederdruckplasma typischerweise bei weniger als einem pro einer Millionen Teilchen (< 1 Promille). Die elektrisch neutralen energiereichen Spezies hingegen können in Konzentrationen bis in den Prozentbereich im Plasma anwesend sein.
2. Es herrscht das Prinzip der Quasineutralität der einzelnen Ladungsträger über den gesamten Plasmaraum. Werden allerdings kleinste Volumeneinheiten im Bereich der Debye-Länge betrachtet, so können dort durch Abschirmung und Anziehung Abweichungen der Quasineutralität vorhanden sein. Das betrifft bei der elektrischen Gleichstromentladung das Gebiet der „Positiven Säule“. Ausnahme von der makroskopischen Quasineutralität sind die Plasmarandzone und die Fallräume (der Gleichspannungsentladung).
3. Gemeinsame Diffusion von Ionen und Elektronen in der Positiven Säule, da durch Ladungstrennung sehr starke Rückholfelder induziert werden (ambipolare Diffusion).
4. Erhöhte Energie und Enthalpie im Plasma durch kontinuierliche Nachführung elektrischer Energie. Der Plasmazustand selbst ist wegen der Anwesenheit hochenergetischer Ionen, elektronischer, vibratorischer und rotatorischer Anregungszustände, Radikale, energiereicher Komplexe usw. ebenfalls als hochenergetisches Gebilde zu charakterisieren.

5. Im Plasma liegt keine definierte Temperatur vor, da diese nur für Maxwell-Boltzmann-Verteilungen definiert sind. Die Verteilungen im Plasma weichen davon jedoch ab.

Da in dieser Arbeit die Einwirkung von gasförmigen Plasmen auf Festkörperoberflächen von Polymeren eine Rolle spielt, sollen im Folgenden grundlegende Effekte der Plasma-Wand-Wechselwirkung beschrieben werden.

Das elektrische Potential eines Ladungsträgers in einem Plasma unterscheidet sich aufgrund seiner Umgebung, die zahlreiche weitere Ladungsträger enthält, von dem elektrischen Potential  $\Phi$  eines freien geladenen Teilchens.

$$\Phi(r) \sim \frac{q}{r} \quad , r: \text{Abstand der Teilchen, } q: \text{Ladung}$$

### Gleichung 3

Durch Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen baut sich um ein Teilchen eine Raumladungszone entgegengesetzt geladener Ladungsträger auf. Diese stabilisiert sich aufgrund wechselseitiger Abstoßung und modifiziert das elektrische Potential  $\Phi$  wie folgt:

$$\Phi \propto \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{D}} \quad , D: \text{Debye-Radius}$$

### Gleichung 4

Darin ist der Debye-Radius  $D$  definiert als

$$D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n^2 e^2}} \quad , T_e: \text{Elektronentemperatur, } n: \text{Elektronendichte}$$

### Gleichung 5

Das modifizierte Potential besitzt eine deutlich geringere Reichweite als das Potential freier geladener Teilchen. Oberhalb der Debye-Länge, d.h.  $D/r \gg 1$ , ist die im Inneren der Ladungsträgerwolke befindliche Ladung vollständig abgeschirmt [16]. Die Plasma-Wand-Wechselwirkungen werden durch eine Randschicht (Debye-Schicht) vermittelt. Normalerweise laden Elektronen die elektrisch isolierende Polymeroberfläche auf. Dadurch werden die Elektronen reflektiert und die Ionen zur Wand hin beschleunigt. So kann nur ein kleiner Bruchteil der Elektronen, die besonders schnellen Elektronen, die Potentialbarriere der

## 1. Theoretische Grundlagen

---

Randschicht durchdringen. Randschichten haben typische Dicken in der Größenordnung einiger Debye-Längen. In (quasi-)stationären Plasmen (z.B. kapazitiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmen) stellt sich der Potentialunterschied über der Randschicht so ein, dass im Mittel gleich viele Elektronen und Ionen die Randschicht durchlaufen. Bei den Br-enthaltenden Plasmen wird dieser Effekt durch die relativ hohe Elektronegativität des Broms und die leichtere Bildung von Br-Anionen im Vergleich zu Br-Kationen überlagert. Dass kaum Br<sup>-</sup> an der Polymeroberfläche analytisch gefunden werden konnte, mag auch in der Abstoßung der Bromanionen durch die negativ aufgeladene Polymeroberfläche mit verursacht sein.

In einer mit hochfrequenten elektrischen Feldern gespeisten Plasmaentladung, einer sogenannten Hochfrequenzentladung, herrschen gegenüber einer klassischen Gleichstromentladung unterschiedliche Verhältnisse. Die schweren Ionen können hier einem hinreichend hochfrequenten elektrischen Feld nicht mehr folgen und entnehmen dem Feld keine Energie. Lediglich die Elektronen werden vom Feld beschleunigt. Typische Elektronenenergien in Hochfrequenzplasmen liegen im Bereich von 1-100 eV, meist wenigen eV. Die Energie sinkt mit steigender Anregungsfrequenz. Für die hier untersuchte Frequenz von 13,56 MHz liegen die mittleren Elektronenenergien im Bereich von 1-10 eV. Treffen die Elektronen auf Neutralteilchen, so kann es zu den oben beschriebenen unelastischen Elektronenstoßprozessen kommen. Ein wichtiger Prozess in Molekülgasplasmen ist die Elektronenstoßdissoziation, durch die hoch reaktive Radikale entstehen können.

Aufgrund der oben beschriebenen unelastischen Reaktionskanäle für hochenergetische Elektronen kommt es im Plasma zu Abweichungen der Elektronenenergieverteilung von einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Darum stellt die Angabe einer Elektronentemperatur nach Gleichung 7 [23] nur eine Näherung dar, die zur Vereinfachung der Beschreibung dient [23]. Streng genommen ist keine Elektronentemperatur für das System definierbar.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT ; m = \text{Masse der Teilchen}, \bar{v} = \text{mittlere Geschwindigkeit},$$

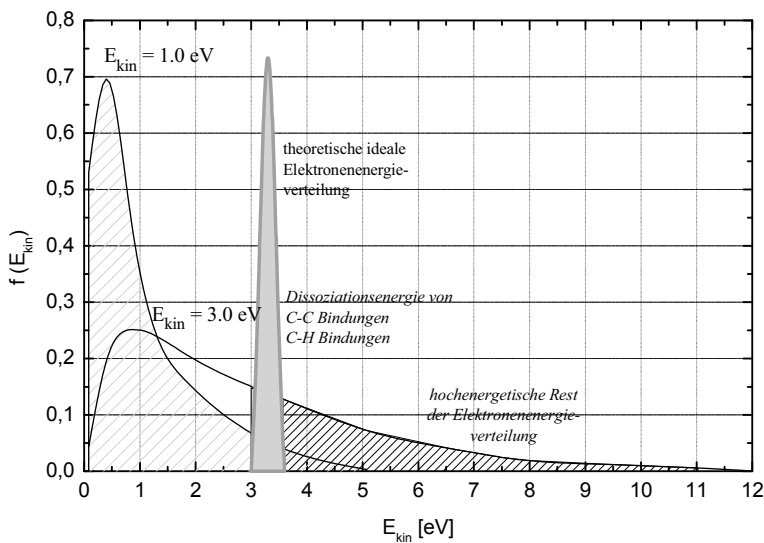
k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur

### Gleichung 6

Im Niederdruckplasma liegen diese Elektronen-„Temperaturen“ größenordnungsmäßig bei einigen 10<sup>4</sup> K, wie zuvor bereits beschrieben [24]. Die Maxwell-Boltzmann- oder die



komplexere van Druyvesteyn-Verteilung zeigen die Hauptpopulation der Elektronen im Bereich der Energie chemischer Bindungen im Polymer (3 eV für C-C- und C-H-Bindungen, s. Abb. 2). Es gibt allerdings eine kleine Fraktion an Elektronen mit deutlich höherer kinetischer Energie, die die oben erwähnten Ionisationen jenseits der 100 000 K-Grenze bewirken müssen und die für viele das Plasma charakterisierende unselektive chemische Reaktionen verantwortlich sind. Diese Hochenergie-Elektronen rufen ungewöhnliche chemische Reaktionen hervor, da ihre Energie die aller möglichen chemischen Bindungen deutlich übertrifft.



**Abbildung 2: Statistische Energieverteilung der Elektronen im Plasma bei unterschiedlicher kinetischer Energie.**

In der Tabelle 1 sind noch einmal die wichtigsten Elementarprozesse durch Stöße zwischen Molekülen, Atomen, Radikalen, Ionen und Elektronen verursacht sowie Photonen-Absorptionen und -Emissionen dargestellt [16], [25]:

## 1. Theoretische Grundlagen

Art des Stoßes	Beispiel	Art / Auswirkung
elastischer Stoß	$A + B \rightarrow A + B$	Summe der $E_{\text{kin}}$ bleibt erhalten Impulsänderung der einzelnen Teilchen maßgebend für Diffusion
Stoßionisation	$E + A \rightarrow A^+ + e_1 + e_2$ $e + AB \rightarrow AB^+ + e_1 + e_2$ $\rightarrow A + B^+ + 2e$	Ionisation der Atome oder Moleküle Dissoziative Ionisation
Elektronenstoßanregung	$e + A \rightarrow A^* + e'$ $e + AB \rightarrow e + (AB)^*$ $\rightarrow e + A + B$	Anregung der Atome oder Moleküle Dissoziation kann stattfinden
Ladungsträgerrekombination	$e + AB^+ \rightarrow (AB)^* \rightarrow A^* + B$	Rekombination der Ionen und Elektronen Dissoziation kann stattfinden
Strahlungsrekombination	$A^+ + e \rightarrow A + h\nu$	Rekombination der Ionen und Elektronen Strahlung wird frei (Rekombinationsstrahlung)
Penning-Prozess	$S^* + AB \rightarrow AB^+ + e + S + \Delta E$	Ionisation mit Stoßpartner, dessen Anregungsenergie > Ionisationsenergie des Moleküls AB ist
Hornbeck-Molnar-Prozess	$A^* + B \rightarrow AB^+ + e$	Ionisierung eines neuen Moleküls durch Ausbildung einer chemischen Bindung Anregungsenergie > Ionisationsenergie
Charge-Transfer-Prozess	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$	Umladung zwischen Ion und Neutralteilchen
Bildung negativer Ionen	$AB + e \rightarrow AB^-$	Einfangen eines Elektrons (z.B. Aromaten, Halogene)
Ion-Molekül-Prozess	$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$	Bildung eines negativ geladenen Ions Stoß zwischen Ion und Neutralteilchen Veränderung des chemischen Zustandes, Energie und Ladung möglich

Wandrekombination	$A^+ + e + M \rightarrow A + hv$	Rekombination an der Wand
Strahlungs- Desaktivierung	$A^* \rightarrow A + hv$	Hauptquelle der Plasmastrahlung (Linien-, Resonanzstrahlung)
Strahlungslose Desaktivierung	$A^* + M \rightarrow A + M^*$	Verantwortlich für Wärmeerzeugung

Tabelle 1: Stoßprozesse in Plasmen.

Ein wichtiger, für diese Arbeit entscheidender Prozess wurde oben in der Tabelle nicht angeführt. Dies ist die Reaktion des Präkursors und dessen Fragmenten mit den Wänden bzw. dem zu behandelnden (Polymer-) Substrat.

### 1.1.2. Plasma-Wand-Interaktionen

Die Interaktion zwischen dem Plasma und der Wand, bzw. dem Polymersubstrat in dieser Arbeit, wird für viele industrielle Prozesse eingesetzt.

Neben den großindustriell eingesetzten plasmathermischen Verfahren zur Acetylsynthese (Hüls-, Hoechst-, und DuPont-Prozess, Birkeland-Eyde-Verfahren zur Salpetersäureherstellung, u.a.), sowie den nichtthermischen Prozessen zur Ozongewinnung durch den Siemens-Ozonisator und der Coronaentladung zur unselektiven Hydrophilierung von Oberflächen, die diese benetz- und bedruckbarer machen kann, sollen einige weitere Verfahren der Niederdruckplasmatechnologie angeführt werden.

Gebiet	Verfahren	Anwendung
Elektrotechnik / Elektronik	Polymerschichtabscheidung	Dielektrika für Dünnschichtkondensatoren
		Isolationsschichten
	Plasmaätzen	Lichtleiter
		Kohlenstoffschichten [26]
		Elektrodenbelag
		Photolacke
	Aufbringen anorganischer Schichten	Halbleitermaterialien (SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , usw.)

## 1. Theoretische Grundlagen

Chemie	Polymerschichtabscheidung	Membranen Ausnutzen von Sorptionseigenschaften der Polymerschichtabscheidung Schichten zur Gewinnung von Abdrücken für die Elektronenspektroskopie
	Veraschen	Spurenanalyse
	Plasmaätzen	zum schichtweise Abtragen in Verbindung mit spektroskopischen Messverfahren [27]
	Anorganische Verbindungen	Erzeugung von Edelgasverbindungen Reduktion von Metalloxiden und anderen Verbindungen O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCN, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , usw.
	Organische Verbindungen	Reduktion zu Acetylen, Benzen, usw. [28] Substitutionen [29] Isomerisierungen [29], Polymerisationen
	Polymer- industrie	Polymerschichtabscheidung
Plasmaätzen und – modifizieren		Steigerung der Verklebbarkeit [30] Steigerung der Metallisierbarkeit [31] Faserhaftung in Polymerverbunden
Textilindustrie		Polymerschichtabscheidung
	Plasmaätzen	Faserfestigkeit Haftfestigkeit und Verklebbarkeit Bedruckbarkeit

**Tabelle 2: Anwendungen des Niederdruckplasmas.**

Bei den aufgeführten Anwendungen kommen unterschiedliche Verfahren der Oberflächenmodifizierung zum Einsatz. Polymere werden z.B. in nichtisothermen Niederdruckplasmen einem Schauer von plasmaangeregten Spezies und kurzweiliger UV- und Vakuum-UV-Strahlung ausgesetzt. Zwischen der Oberfläche des in der Regel gut isolierenden Polymers und dem Plasma bildet sich die schon erwähnte Plasma-Randschicht aus. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen diffundieren diese zur Polymeroberfläche, wodurch sich diese negativ bis zu einigen 10 Volt auflädt. Dadurch

werden wiederum Kationen aus dem Plasma in Richtung Polymeroberfläche beschleunigt und begrenzen das Anwachsen der Oberflächenaufladung bis zu einem stationären Zustand (Self-Bias).

Wird eine zusätzliche Gleichspannung zwischen Plasma und der Wand, bzw. Substrathalter angelegt, so findet zum überwiegenden Teil ein Abstäuben des Probenmaterials (Sputtern) statt. Die sich im Plasma befindlichen Ionen werden durch diese Zugspannung (Bias) in Richtung Elektrode beschleunigt, d.h. die Oberfläche wird also durch einen hohen Fluss mit energiereichen Ionen beschossen.

Die im Plasma von Edelgasen erzeugten Ionen, elektronisch angeregten Zustände, die daraus resultierenden metastabilen Zustände, können mit der Polymeroberfläche zwar keine unmittelbaren chemischen Reaktionen eingehen, können aber die in diesen Spezies deponierte Energie dennoch an die Oberfläche abgeben und dadurch deren chemische Struktur und die oberflächennahen Polymerschichten verändern. Diese Veränderungen können bis in Tiefen von einigen Mikrometern reichen. Die vom Plasma emittierte Vakuum-UV-Strahlung spielt ebenfalls eine gewichtige Rolle bei diesen Strukturveränderungen [32]. Diese Veränderungen werden durch die Freisetzung von Spalt- und Abbauprodukten wie CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> aus bereits im Polymer vorgeformten Abgangsgruppen, wie -CO<sub>3</sub>, -COOH usw. verursacht. Hinzu kommen ungeordnet verteilte Bindungsbrüche am Polymerrückgrat. Es kommt weiterhin zu physikalischen Ätzprozessen, bei denen Polymersegmente und niedermolekulare Abbauprodukte in die Gasphase übertreten. Solche Prozesse, aber auch die im Plasma erzeugte hochenergetische UV-Strahlung, führen zur Erzeugung von Radikalstellen in oberflächennahen Polymerbereichen und zur Vernetzung oberflächennaher Regionen des Polymers.

Sind andererseits reaktive Gase im Plasma vorhanden, so können plasmaangeregte Spezies wie Radikale oder reaktive Ionen die zahlreiche chemische Prozesse initiieren. Hierbei kann es sich um Plasmaätzprozesse [33], [34], [35], das Reaktiv-Ionenätzen [36], [37], plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) [38], [39], Plasmapolymerisationsprozesse [40], [24], sowie Plasmafunktionalisierungsprozesse handeln, wobei die letzten beiden Prozesse Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Solche chemischen Reaktionen ionisierter Plasmaspezies und neutraler Radikale oder roivibronisch (rotatorisch-vibratorisch-elektronisch) angeregter Neutralgasteilchen mit der Polymeroberfläche können zu stabilen Produkten auf der Polymeroberfläche führen. Als ein Beispiel sei hier das Sauerstoffplasma aufgeführt, das bei Wechselwirkungen mit Polymeroberflächen neben kovalent gebundenen funktionellen Gruppen zu flüchtigen

## 1. Theoretische Grundlagen

Abbauprodukten wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  führt. Diese Abbauprodukte verändern wiederum die Zusammensetzung der Plasmagasphase und können auf das Spektrum der auf der Polymeroberfläche gebildeten funktionellen Gruppen Einfluss nehmen. Dies ist ein zentrales Prinzip in der Plasmachemie: Durch die Wahl geeigneter Plasmagase, Präkursoren und damit durch die Zusammensetzung der Plasmagasphase können die Art der intermediär und langfristig gebildeten funktionellen Gruppen an der Polymeroberfläche in gewissem Umfang vorausbestimmt werden.

Die plasmaaktivierten Spezies, die auf der Oberfläche auftreffen, rufen zunächst einmal verschiedene elementare Wechselwirkungen hervor. Zum Beispiel können sie einfach reflektiert oder lediglich physisch absorbiert werden, sich über die Oberfläche bewegen oder in den Festkörper hineindiffundieren oder, wie gewünscht, chemische Bindungen eingehen [41].

Die chemische Reaktion an der Oberfläche unterliegt im generellen zwei verschiedenen Mechanismen: Eley-Rideal und Langmuir-Hinshelwood. [42]

Beim Eley-Rideal Mechanismus absorbiert zunächst eine Komponente A an der Oberfläche (s. Abb. 3). Trifft eine zweite Komponente B auf den Reaktanden A, so kann es durch eine chemische Reaktion zwischen A und B zur Umwandlung in Verbindung C kommen. Dieses Produkt kann wieder von der Oberfläche desorbieren, oder auch chemisch gebunden bleiben.

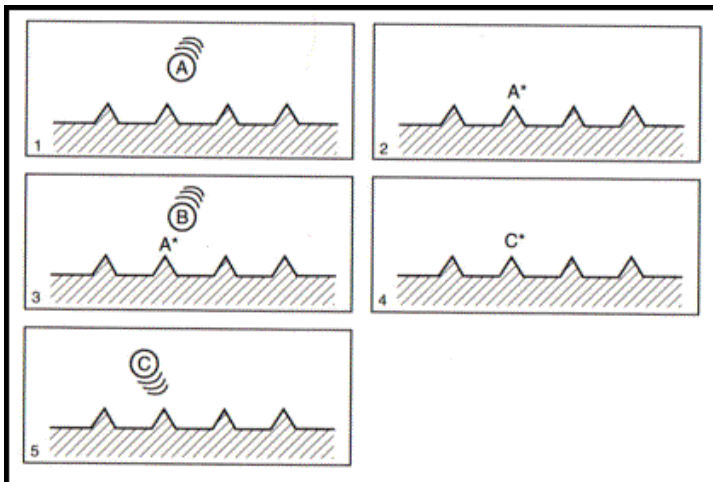


Abbildung 3: Eley-Rideal Mechanismus [43].

Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus laufen durch gleichzeitige Adsorption von Reaktant A und B auf der Oberfläche ab (s. Abb. 4). Durch Wandern der

Reaktanden auf der Oberfläche zueinander und anschließende Reaktion untereinander wird das Produkt C dargestellt. Auch dieses kann wieder desorbieren, oder chemisch an der Oberfläche gebunden bleiben.

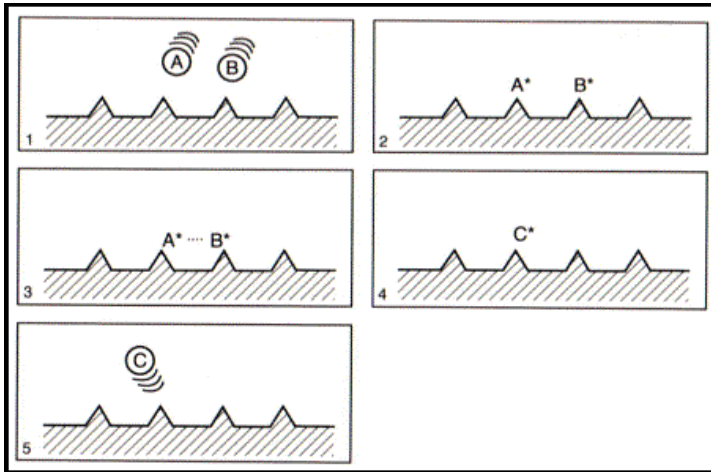
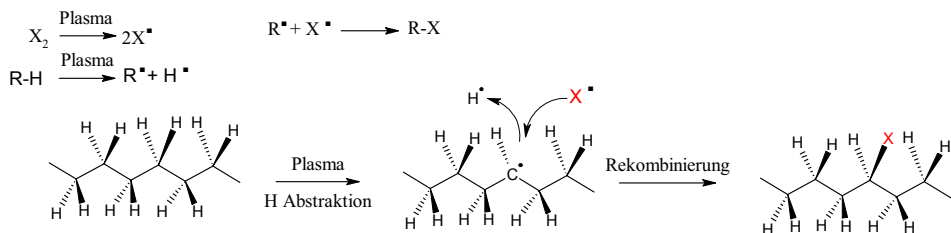


Abbildung 4: Langmuir-Hinshelwood Mechanismus [43].

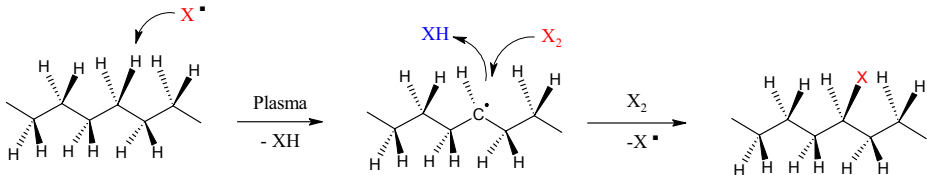
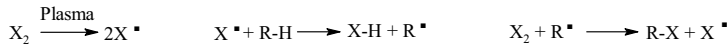
Allerdings gibt es nicht immer eine klare Trennung zwischen den beiden Reaktionsmechanismen im Plasma.

Um eine Bromierung einer Polyethylenoberfläche zu erreichen, ist eine Substitution des Wasserstoffs durch Brom unter gleichzeitiger C-Br- und H-Br-Bildung notwendig, was sterisch schwierig sein sollte. Eine andere Variante, die mehr die speziellen Plasmabedingungen berücksichtigt, besteht in einer separaten H-Abstraktion von der Polymerkette durch Plasmaeinwirkung, sowie der Rekombination dieser Radikalstelle mit atomarem Brom.



Reaktion 1: Plasma induzierte Wasserstoffabstraktion mit radikalischer Rekombination.

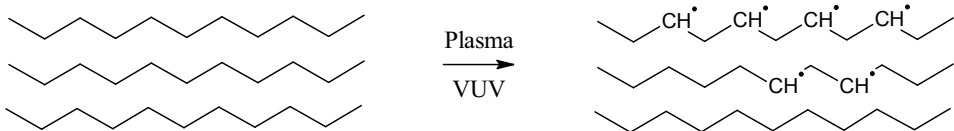
## 1. Theoretische Grundlagen



**Reaktion 2: Plasma induzierte Moleküldissoziation mit anschließender chemischer Reaktion an der Polymerkette.**

### 1.1.3. Nebenreaktionen

Neben den gewünschten Reaktionen finden in der Regel auch unerwünschte Nebenreaktionen statt. Die in Kontakt mit einem Plasma stehende Oberfläche sieht sich einem ständigen Bombardement verschiedener angeregter Spezies ausgesetzt. Besonders die Vakuum-UV (VUV) und damit sehr harte UV-Strahlung des Plasma kann Polymerbindungen brechen ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge) und damit Polymeralterungsreaktionen initiieren. C-H und C-C  $\sigma$ -Bindungen organischer Polymeren können, abhängig von ihrer chemischen Struktur, VUV-Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von 20-200 nm absorbieren (Absorptionskante von Polyethylen bei 160 nm), was Photonenenergien von 12-67 eV entspricht. Dies kann nicht nur an der Oberfläche, sondern auch bei entsprechender Strahlungstransparenz in größerer Tiefe, Abstraktions-, Ionisations- und Dissoziationsprozesse zu Folge haben, durch welche das Polymer degradiert und Kettenbrüche auftreten [44]. Insbesondere jene Radikale, die nicht direkt abgesättigt werden konnten, sind für die langsame Post-Plasma-Oxidation durch Reaktion mit Luftsauerstoff verantwortlich (s. Reaktion 3).



**Reaktion 3: Ionisierung und Radikalstellen durch VUV-Strahlung.**

## 1.2. Polymeroberflächen

Polymere sind in mannigfaltigen Einsatzgebieten zu finden. Sie werden als Bauteile, Verpackungen Komposite, Möbel und Armaturenräger, als schützende Beschichtungen und dünne Schichten, in Biomaterialien, zur Verbesserung der Adhäsions-, Reibungs- und Abnutzungseigenschaften und in vielen anderen Gebieten eingesetzt [45], [46]. Polymere sind



im Allgemeinen preislich günstig und dabei vor allem sehr leicht im Vergleich zu metallischen Werkstoffen. Technologisch sind sie sehr einfach, mit hoher Produktivität bei großer Formenvariabilität zu verarbeiten.

Eigenschaften, die für Polymere als Festkörper wünschenswert sind, sind an den Festkörperoberflächen oft nicht ideal. So sind die meisten Polymere und ihre Oberflächen chemisch inert und reaktionsträge, wie beispielsweise die Polyolefine, und gehen sehr schlecht (haftfeste) Verbindungen zu anderen Werkstoffen ein. Bei einer weltweiten Jahresproduktion von mehr als 100 Mio t treten deshalb häufig Nachfragen nach verbesserten Oberflächeneigenschaften auf [47], [48]. Ziel vieler Untersuchungen ist es deshalb, die Oberflächen zu modifizieren und für weitere Reaktionen zugänglich zu machen, wodurch völlig neue Anwendungsmöglichkeiten möglich und neue Einsatzgebiete eröffnet werden.

Der wichtigste Nachteil der Polyolefine ist dabei ihre schlechte Benetzbarkeit, was durch Behandlung mit relativ technisch simplen und standardisierten Plasmaverfahren bei Atmosphärendruck oder durch einfache chemische Oxidation (Beflammung, Kreidl-Verfahren) bereits gelöst werden konnte [49]. Allerdings sind diese Verfahren nur für Prozesse anwendbar, die chemisch gesehen keine hohen Anforderungen an die Einheitlichkeit der chemischen Struktur und vor allem der dabei erzeugten funktionellen Gruppen an der Oberfläche stellen. Gleichzeitig vorkommende Polymerabbauprozesse und die große Vielfalt der erzeugten funktionellen Gruppen sind dabei die größten Nachteile. Deutlich komplizierter ist hingegen eine gezielte spezifische, d.h. monosortige Funktionalisierung der Oberfläche. Diese sollte im Idealfall durch eine hoch selektive Reaktion erfolgen und eine definierte bzw. variable Dichte funktioneller Gruppen einer einzigen Sorte hervorbringen. Alle nachfolgenden chemische Prozesse bzw. Pfropfreaktionen benötigen diese einheitlich funktionalisierte Polyolefinoberfläche.

### 1.2.1. Chemische Behandlung von Polymeroberflächen

Rein chemischen Behandlungen von Polymeroberflächen sind einfachste Methoden, um Oberflächen zu funktionalisieren. Hierbei greifen stark oxidierende Säuren wie zum Beispiel Chlorsulfonsäure oder Chromsäure die Oberfläche an. Die C-H- und C-C-Bindungen werden dabei gespalten und die daran beteiligten C-Atome zu C-O<sub>x</sub>-Gruppen oxidiert. Dadurch kommt es zu einer Umwandlung von hydrophoben und glatten Oberflächen zu hydrophilen und aufgerauten [50], [51]. Allerdings wird das Polymer hierdurch nicht nur chemisch

## 1. Theoretische Grundlagen

---

modifiziert, sondern auch in seiner Struktur erheblich durch zahllose Abbaureaktionen verändert. Zudem gibt es nur stark eingeschränkte Möglichkeiten, die Art und Dichte an funktionellen Gruppen über die Prozessbedingungen dabei zu steuern. Ähnlich verhält es sich bei den chemischen Gasphasenoxidationen von Polyolefinen. Dabei wird die Polymeroberfläche der oxidierenden Wirkung einer Butan- oder Propanflamme ausgesetzt („Kreidl-Verfahren“, 3M company) [52] (s. Abb. 5). Für eine selektive Funktionalisierung von Polymeroberfläche scheiden rein chemische Verfahren daher aus.

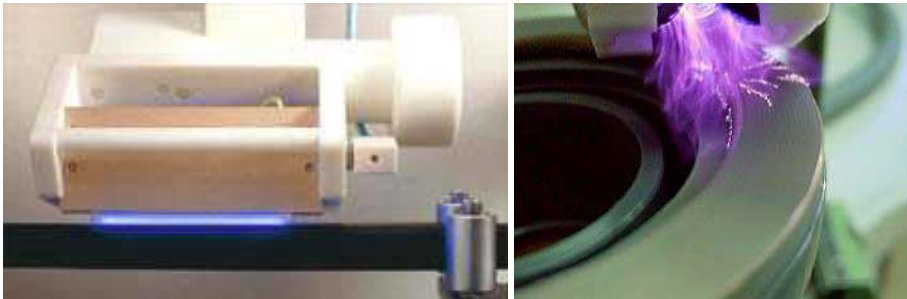


Abbildung 5: Kreidl-Verfahren.

### 1.2.2. Corona Behandlungen

Zur Modifizierung von Polymeroberflächen mit polaren sauerstoffhaltigen Gruppen werden in der industriellen Prozesstechnik sehr oft sogenannte Coronaentladungen eingesetzt. Dabei handelt es sich heutzutage allerdings in der Regel, anders als der Name nahelegt, nicht mehr um klassische Entladungen bei Atmosphärendruck an Spitzen, Kanten oder dünnen Drähten, sondern um dielektrisch behinderte Entladungen (Barriereentladungen, DBD). Bei der klassischen Coronaentladung wird die Entladung nur durch die (unelastischen) Stoßprozesse der Elektronen unterhalten und ist sehr inhomogen. Darum wird sie in dieser Form nicht mehr zur Polymerfolienmodifizierung verwendet. Bei den stattdessen eingesetzten Plasmen handelt es sich um dielektrisch behinderte Entladungen (DBD) bei denen elektrisch isolierende Dielektrika auf den beiden platten- oder zylinderförmigen Elektroden den Stromfluss zwischen den Elektroden auf nur sehr kurze Entladungen in Form von vielen kleinen

Entladungen (sogenannten Streamern) begrenzen. Diese als Streamer bezeichneten Entladungskanäle sind filamentiert, d.h. sie sind räumlich stark begrenzt und zünden aufgrund von Oberflächenaufladungseffekten stochastisch über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt. Die sehr kurze Entladungsdauer der Streamer von weniger als 100 ns und der ständig wechselnde Fußpunkt der Entladung führen zu stark anisothermen Entladungsbedingungen, in denen eine hochenergetische Ionisierungskaskade Anregungsprozesse durchführt, bevor sich das den Streamer umgebende Gasvolumen signifikant aufheizen kann. Die DBD hat zum Vorteil, dass die Prozesskosten gering sind, da bei Atmosphärendruck kontinuierlich unter nichtthermischen Bedingungen gearbeitet werden kann, wobei einige 100 m Bahnware pro Minute behandelt werden können [53].



**Abbildung 6: Typische DBD-Entladungen.**

Eingesetzt wird diese Behandlung meist zur Verbesserung der Bedruckbarkeit [54] und der Adhäsion der Folien [55]. Wird der Prozess in Umgebungsluft betrieben, erzeugt die Entladung reaktive Stickstoff- und Sauerstoffradikale sowie Polymerradikale an der Oberfläche, die mit dem Luftsauerstoff reagieren können. Dabei entsteht ein breites Spektrum an funktionellen Gruppen, darunter Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuregruppen. Als kritisch ist die große Zahl an Polymerkettenbrüchen zu bewerten, die zu oxidierten Produkten mit niedrigerem Molekulargewicht führt [56].

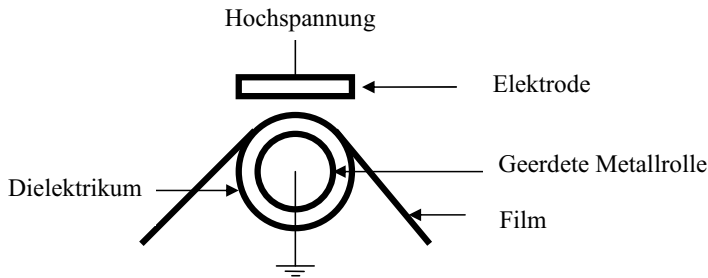


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Corona Entladung.

### 1.2.3. Bestrahlung

Werden Polymere mit energiereicher Strahlung in Luft oder anderen Gasen bestrahlt, so kann ebenfalls an der Oberfläche funktionalisiert werden indem Oxidationen mit der Bildung O-funktionaler Gruppen, aber auch die unvermeidbaren Abbauprozesse initiiert werden. Je nach Prozess wird hochenergetische Strahlung in Form von Elektronen oder Photonen verwendet. Neben Ultraviolett- oder Plasmastrahlung und Excimerenlampen [57] als Strahlungsquelle mäßiger Energie werden Infrarot-, Mikrowellen- oder sichtbares Licht als niederenergetische Strahlung verwendet.

Photobromierungen von Polyethylen (PE) im Bromdampf bei Bestrahlung mit UV-Licht ergaben durchschnittlich 4,7 Bromatome pro 100 Kohlenstoffatome. Sie waren allerdings von einem ebenso hohen, aber unerwünschten Sauerstoffeinbau begleitet [58].

### 1.2.4. Niederdruckplasma

Oberflächenfunktionalisierungen von Polymeren im Niederdruckplasma sind seit langem Gegenstand sehr vieler Untersuchungen. Dabei hat sich ein eigenes Arbeitsgebiet herausgebildet, der unter der Überschrift Plasma Processing of Polymers firmiert und maßgeblich von R. d'Agostino initiiert wurde. Gründe für diese intensiven Forschungsaktivitäten sind die zunehmende Verwendung vor allem im Medizintechnik- und Biomaterialsektor. Da darüber hinaus in Luft- und Raumfahrt, im Automotive- und Verpackungsbereich neue und sehr umfangreiche Anwendungsfelder für Polyethylen und Polypropylen erschlossen wurden, wird ständig daran gearbeitet, diese inerten Materialien mittels chemischer, plasmachemischer und strahlenchemischer Methoden reaktiv, d.h. wechselwirkungsfähig zu machen. Das bedeutet, es müssen polare, besser noch reaktive

funktionelle Gruppen in die Polyolefinoberfläche eingeführt werden. Die heute eingesetzten oxidierenden Oberflächenbehandlungen (chemische Oxidation, Beflammung, Corona-behandlung) sind, wie bereits geschildert, schwer kontrollierbar und wenig selektiv. Sie erzeugen ein häufig unerwünscht breites Spektrum an verschiedenen O-funktionellen Gruppen und haben erheblichen Makromolekülabbau zur Folge. Der Vorteil von plasmachemischen Verfahren liegt darin, dass sehr unterschiedliche Präkursoren in die Plasmagasphase eingebracht werden können und, bei entsprechender Zusammensetzung, eine zielgerichtete Oberflächenfunktionalisierung vorgenommen werden kann. Als Idealfall wird eine selektive Funktionalisierungsreaktion angestrebt, die eine möglichst einheitliche, d.h. monosortige funktionalisierte Oberfläche ermöglicht.

Dieses Ziel kann prinzipiell durch zwei verschiedene Vorgehensweisen bei der Oberflächenfunktionalisierung von Polyolefinen erreicht werden:

### 1. Plasmapolymerbeschichtung

Die plasmainitiierte Fragmentation kohlenstoffhaltiger Präkursoren und die nachfolgende Rekombination dieser radikalischen Fragmente ist der Hauptweg zur Bildung von Plasmapolymere[n] [59], [60]. Die Polyrekombination der Fragmente und Atome erfolgt zufällig, so dass die daraus resultierenden Polymerschichten in chemischem Sinne irreguläre Strukturen besitzen, nicht-stöchiometrisch zusammengesetzt sind und zahlreiche Radikale enthalten, die mit Luftsauerstoff über sehr lange Zeiträume reagieren können. Dieser Reaktionsmechanismus gestattet es, alle organischen, teilweise auch anorganischen Verbindungen, zur Polymerschichtbildung zu zwingen. Die Schicht weist einige wenige Strukturen des Präkursors auf, enthält aber zumindest die darin enthaltenen Elemente. Funktionelle Gruppen am Präkursormolekül werden bei diesem Prozess meist irreversibel zerstört.

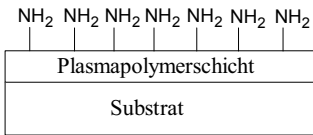
Im chemischen Sinne geordneter läuft die Plasmapolymerisation bei Verwendung polymerisierbarer, also doppelbindungenenthaltender Präkursoren (Vinyl-, Allyl-Monomere, Acrylmonomere neigen zur Zersetzung der Estergruppe) in Form einer radikalinduzierten Polymerisation ab. Diese gasphaseninitiierte radikalische Polymerisation hat wegen des niedrigen Monomerpartialdrucks nur geringe kinetische Kettenlängen. Außerdem wird diese reguläre Polymerisation immer von der irregulären Fragmentierungs-Polyrekombinations-Polymerisation begleitet. Aus diesem Grunde besitzt beispielsweise im Plasma polymerisiertes Polystyrol zwar größere Anteile an regulären chemischen Strukturen, ist aber unlöslich und reagiert (geringfügig) mit Luftsauerstoff [61].

Dennoch ist diese Art der Polymerisation wesentlich besser geeignet, um durch einen radikalischen Polymerisationsmechanismus klassische Monomere mit leicht aktivierbarer Doppelbindung und funktioneller Gruppe zu einer funktionalgruppenenthaltenden, ggf. extrem dünnen Plasmapolymerschicht, auf dem Substrat abzuschneiden. Wird als Präkursor ein funktionsgruppenhaltiges Monomer verwendet und dieses unter hohem Strukturverlust im Plasma so angeregt, dass eine Kombination aus einer Gasphasenpolymerisation und einer oberflächenradikalinitiierten Pfropfreaktion abläuft, so kann im Idealfall eine monosortig funktionalisierte Beschichtung der Oberfläche resultieren. Die so erzeugten funktionellen Gruppen können als Ausgangspunkt für nachfolgende chemische Synthesen verwendet werden. Auf diese Weise können nicht nur Polyolefinsubstrate reaktions- oder haftfähig gemacht werden, sondern jede Art von Substrat. Nachteilig ist, dass in einigen Fällen die Haftung zwischen Substrat und Beschichtung nicht ausreichend ist.

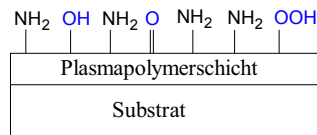
Neben Vinylmonomeren haben sich für diese plasma-initiierte Gasphasenpolymerisation vor allem Allylmonomere mit entsprechenden funktionellen Gruppen (Allylbromid, Allylalkohol, Allylamin) bewährt. Im Gegensatz zur klassischen Polymerisation, die nur zu oligomeren Produkten führt, werden hier hochpolymere Strukturen erzeugt [62]. Als Ursache wird vermutet, dass die sonst beobachtete Kettenterminierung durch Radikaltransfer auf das Monomer wegen des niedrigen Monomerpartialdruckes in der Gasphase entfällt [63]. Daneben wird ein geringer Prozentsatz des Polymerprodukts durch den Fragmentierungs-Polyrekombinations-Prozess gebildet.

Konkret werden meist Allyl- oder Vinylverbindungen benutzt, die zur plasmachemisch initiierten radikalischen Polymerisation neigen, wie zum Beispiel Styrol oder Allylamin [64]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Schicht meistens nicht chemisch an die Oberfläche gebunden ist, sondern nur physikalisch verankert aufliegt. Wird das beschichtete Substrat gewaschen oder für weitere nasschemische Reaktionen in Kontakt mit organischen Lösungsmitteln gebracht, kann es zur Ablösung dieser Schichten vom Substrat kommen, was aber sehr selten ist. Grundsätzlich haften die Plasmapolymerschichten sehr gut auf Polymer substraten, da offensichtlich zu Beginn der Plasmapolymerscheidung auch das darunterliegende Polyolefinsubstrat plasmachemisch aktiviert wird. Der nachgeschaltete Waschprozess dient also nicht primär dem Test der Schichthaftung auf dem Substrat, sondern der Entfernung niedermolekularer Bestandteile der Polymerschicht. Ein weiterer Nachteil besteht in der Autoxidation während oder bei Luftkontakt im Anschluss an den Plasmaprozess. Hierbei wird Sauerstoff in die Oberfläche mit eingebaut und bildet

Peroxiradikale und nach deren Umwandlung viele unerwünschte Nebenprodukte, wie es z.B. bei der Plasmapolymerisation von Allylamin zu beobachten ist [65] (s. Abb. 8).



theoretisch erwartete Schichtstruktur



reale bzw. gemessene Schichtstruktur

**Abbildung 8: Schichtabscheidung am Beispiel von Allylamin.**

## 2. Funktionalisierung von Polyolefinoberflächen

Bei der Funktionalisierung von Polymeroberflächen durch Substitutionsreaktionen bzw. bei der Rekombination werden Wasserstoffatome des Polymersubstrats gegen Atome oder radikalische Fragmente des Plasmaprozessgases ausgetauscht. Dies führt zu einer chemisch kovalenten und damit festen Verankerung der funktionellen Gruppen. Nachteilig ist, dass aufgrund der gleichgroßen C-H- und C-C-Dissoziationsenergien bei diesem Prozess eine große Breite verschiedener funktioneller Gruppen entstehen kann und es zusammen mit der Funktionalisierung zu Polymerabbau kommen kann [66].

Diese zweite Variante, die direkte Funktionalisierung an den Substratmolekülen, verändert (im Idealfall) nur die Oberfläche. Hierbei werden an den Ketten des Polymerrückgrates Protonen abgespalten und durch andere Atome oder Gruppen ersetzt. Tatsächlich konkurrieren die beiden Varianten miteinander. Unter hinreichend energiereichen Plasmabedingungen kann jede Kohlenwasserstoffverbindung in ein rekombinationsfähiges Radikal fragmentiert werden und zur Abscheidung von Polymerschichten führen. Wird die mittlere Elektronenenergie im Plasma zu niedrigen Werten verschoben, so wird die Zahl der Elektronen mit Energien oberhalb der Energieschwelle, die zur Zersetzung des Präkursors führt, vermindert. Dieses Absenken der mittleren Elektronenenergie ist allerdings nur begrenzt möglich, da sonst der Anteil der Elektronen, die die Ionisation des Plasmagases vornehmen können, zu klein wird. Ist dieser Fall erreicht, dann erlischt die Entladung, da mehr Ladungsträger vernichtet als erzeugt werden. Da die Ionisationsenergien für alle Moleküle oberhalb der Dissoziationsenergien liegen, lässt sich durch Einstellen der Plasmabedingungen der unerwünschte Anteil höherenergetischer Elektronen, die im Polymer Bindungsbrüche hervorrufen können, nicht beseitigen. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist Ziel der Funktionalisierung der Polyolefinoberfläche eine hochdichte, bzw. mit variabler Dichte

## 1. Theoretische Grundlagen

---

vorgenommene monosortige Funktionalisierung bei möglichst geringer Substratschädigung (s. Abb. 9).



**Abbildung 9: Funktionalisierung von Oberflächen.**

Die auf diese Weise an Oberflächen erzeugten Gruppen sind chemisch kovalent gebunden und für weitere Reaktionen zugänglich.

Um eine homofunktionalisierte Oberfläche zu erhalten, wird der Präkursor passend zur Funktionalität ausgewählt. In fast allen bekannten Fällen funktioniert das jedoch nicht. Fast immer entstehen unterschiedliche funktionelle Gruppen gleichzeitig an der Polymeroberfläche (Polyfunktionalisierung oder unspezifische Funktionalisierung). Bekannte Beispiele sind die Behandlung im Sauerstoff- und im Ammoniakplasma, wo keineswegs nur OH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen entstehen, sondern diese erwünschten Gruppen innerhalb der Gesamtfunktionalisierung nur eine sehr kleine Minderheit bilden [67], [63], [68]. Um solche ungewollten Nebenprodukte auf der Oberfläche auch noch im Sinne einer Monofunktionalisierung nutzen zu können, kann das Substrat anschließend nasschemisch behandelt werden. Solche Arbeiten wurden von Nuzzo und Smolinsky [69] durchgeführt, die PE zunächst im Sauerstoffplasma behandelten und anschließend mit Diboran die Carbonylgruppen reduzierten wie auch die olefinischen Doppelbindungen durch Hydroborierung jeweils zu OH-Gruppen nasschemisch umsetzten. Die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wurden zu Alkoholen reduziert. Auch Friedrich et al. [70] beschreiben die nasschemische Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> und erzeugten bis zu 14 Hydroxylgruppen pro 100 Kohlenstoffatome. Somit konnten bis zu 60% aller sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zu Alkoholen umgesetzt werden.

Primäre Aminogruppen sind von großem Interesse für biologische Anwendungen. Erste Versuche dazu wurden im Jahr 1969 von Hollahan et. al. [71] im Ammoniakplasma durchgeführt. Diese Arbeiten wurden durch die Modellvorstellung motiviert, dass mittels eines ammoniakhaltigen Plasmas primäre Aminogruppen in die Polyolefinoberfläche eingeführt werden können. Es wurden Ausbeuten im Konzentrationbereich von bis zu 2 NH<sub>2</sub>-Gruppen je 100 C erreicht. Die Hauptmenge waren jedoch weitere N- und O-funktionelle



Gruppen. Das Ziel, eine hochdicht mit primären Aminogruppen versehene Polyolefinoberfläche zu erhalten, ohne dass umfängliche Oxidationen hinzukommen, wie auch oben im Abschnitt über Allylamin beschrieben, ist bis heute nicht erreicht worden.

Homofunktionale Oberflächen ohne nasschemische Behandlung zu erzeugen, die sozusagen Standardoberflächen-Qualität (also mono- oder homofunktionalisierte Oberflächen) aufweisen können, wäre der optimale Prozess. Idealerweise kommen hierzu Elemente in Betracht, die in ihrem atomaren Zustand nur ein freies (ungepaartes) Elektron haben, bzw. nur eine Elektronenlücke in der äußeren Schale besitzen, nämlich die Halogene. Sie liegen somit in Verbindung mit der Oxidationszahl -1 vor und lassen sich nur mit hohem Aufwand oxidieren. Mit dem Bestreben der Komplettierung der äußeren Elektronenhülle der Halogene ist ihre Reaktionsrichtung so eindeutig bestimmt, dass es praktisch keine Nebenreaktionen gibt. Derartige Verbindungen mit Polymeren sind die C-Br-Bindung oder die Bildung von  $\text{Br}^-$ . Das Bromanion kommt nur in Form von HBr vor, das z.B. bei der Substitutionsreaktion gebildet wird. Da Bromwasserstoff sich bei  $-67^\circ\text{C}$  verflüchtigt, träte es in einem Vakuumprozess sowieso nicht in Erscheinung und kann auch nicht nachgewiesen werden. Ähnlich eindeutige Reaktionen findet man nur noch in der anorganischen Plasmachemie, wie beispielsweise das Ätzen von Si mit  $\text{CF}_4$  oder die Bildung von  $\text{SiO}_2$  mit Sauerstoff und Hexamethyldisiloxan.

### 1.2.5. Bromierung im Niederdruckplasma

Der Ansatz, monofunktionale Polymeroberflächen über den Umweg einer plasmachemischen Bromierung zu erzeugen, sollten prinzipielle Vorteile gegenüber anderen Arten der Plasmafunktionalisierung haben [72]:

- 1) Brom liegt in Verbindungen meist einfach reduziert vor und wird nur von Sauerstoff, Fluor oder Chlor unter extrem erschwerten Bedingungen weiter oxidiert. Darum sind andere Produkte als C-Br-Bindungen unwahrscheinlich.
- 2) Das theoretisch mögliche  $\text{Br}^-$ -Anion als eine alternative Variante, den Edelgaszustand zu erreichen, kommt bei nukleophilen H-Substitutionen durch Br in Form von HBr vor. Der niedrige Siedepunkt des Bromwasserstoffs von  $-76^\circ\text{C}$  bewirkt jedoch eine hohe Desorptionswahrscheinlichkeit unter Vakuumbedingungen, wie sie bei Arbeiten im Niederdruckplasma vorliegen.

## 1. Theoretische Grundlagen

---

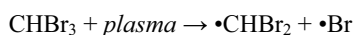
- 3) Bromid wird in der organischen Chemie als Abgangsgruppe benutzt. An die Plasmabromierung anschließende Substitutionsreaktionen und Pfropfungen zur Umwandlung der Bromidgruppen sollten effizient durchführbar sein.
- 4) Brom wird bei den Pfropfreaktionen entfernt, was ökologisch von großer Bedeutung ist.
- 5) Es ist zu erwarten, dass Polymerradikale durch Bromatome effizient zu C-Br-Gruppen gesättigt werden. Dies könnte eine polymerradikalinduzierte Nachoxidation und so die Breite des Produktspektrums nach Luftkontakt vermindern.
- 6) Die verhältnismäßig geringe Ionisationsenergie des Broms bzw. die anderer Brom-freisetzender Verbindungen haben zwangsläufig geringere mittlere Elektronenenergien im Plasma zur Folge. Daraus könnte eine geringere Fragmentationsrate der Polymerkette resultieren und der Abbau des Polymersubstrats reduziert werden.

Die Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Brom ist schwächer als die zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff (in Polymeren) und bei vielen anderen Bindungen. Um Neben- und Konkurrenzreaktionen (z.B. mit Sauerstoff) zu verhindern, sollte eine Verunreinigung der Plasmakammer durch andere Gase, speziell Luft, möglichst vermieden werden.

Für Bromoform ist beispielsweise folgende Dissoziationsreaktion aufgrund der deutlich geringeren Dissoziationsenergie der C-Br-Bindung bevorzugt zu erwarten:

$$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}_{\text{C-H}} = 385 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}_{\text{C-Br}} = 243 \text{ kJ/mol}$$



Elementares Brom im Plasma dissoziiert unter Elektronenstoß zu:  $\text{Br}_2 + \textit{plasma} \rightarrow 2 \bullet\text{Br}$

Ein weiterer Gesichtspunkt ist bei einer selektiven Funktionalisierung zu berücksichtigen. Die Standarddissoziationsenthalpien für die C-H- und die C-C-Bindungen in Polyethylen und Polypropylen sind sehr ähnlich [73]:

$$\Delta_{\text{D}}H^{\ominus}_{\text{CH}_2\text{-CH}_2} = 370 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{D}}H^{\ominus}_{\text{CH}_3\text{-C-H}} = 382 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{D}}H^{\ominus}_{\text{CH-CH}_2\text{-H}} = 411 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Standarddissoziationsenthalpien sind jeweils für die}$$

$$\Delta_{\text{D}}H^{\ominus}_{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}} = 396 \text{ kJ/mol} \quad \text{letzte eingezeichnete Bindung angegeben)}$$

Rein thermodynamisch gesehen, entscheiden neben den Standarddissoziationsenthalpien der zu spaltenden Bindungen auch die Standardbildungsenthalpien der gebildeten Produkte

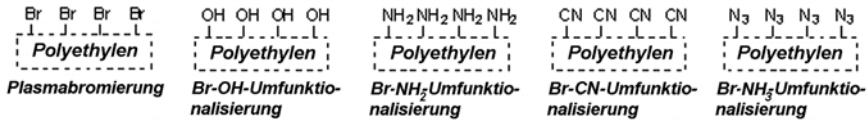
darüber, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht, wenn man davon ausgeht, dass  $T\Delta S$  für alle Reaktionen gleich bleibt. Da die Bromierung aliphatischer Strukturen chemisch nicht möglich ist, wie oben gezeigt wurde, wird Plasmaunterstützung zur Dissoziation des Br-Präkursors (und einer C-H-Bindung des Substratpolymers) benötigt. Durch den ständigen Energieeintrag durch das Plasma sind diese plasmaunterstützten Radikalrekombinationen immer sehr stark exotherm. Das wiederum bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit einer Bromierung ausschließlich von der Dissoziationsenergie der chemischen Bindungen im Polyolefin abhängt. Da sowohl die C-H- wie auch die C-C-Bindungen etwa gleiche Stärke aufweisen, ja sogar die C-C-Bindungsspaltung leicht bevorzugt ist, bedeutet das, dass bei allen plasmachemischen, aber auch allen rein chemischen Prozessen, neben der gewünschten Funktionalisierung mit Molekülabbau an der Substratoberfläche zu rechnen ist. Letzteres muss in Kauf genommen werden, es ist nicht abänderbar. Die gebildeten Abbauprodukte müssen durch Abwaschen in geeigneten Lösungsmitteln entfernt werden, um nicht später eine sog. „Schwache Grenzschicht“ zu bilden.

### 1.2.6. Pfropfung und Umfunktionalisierung bromierter Substrate

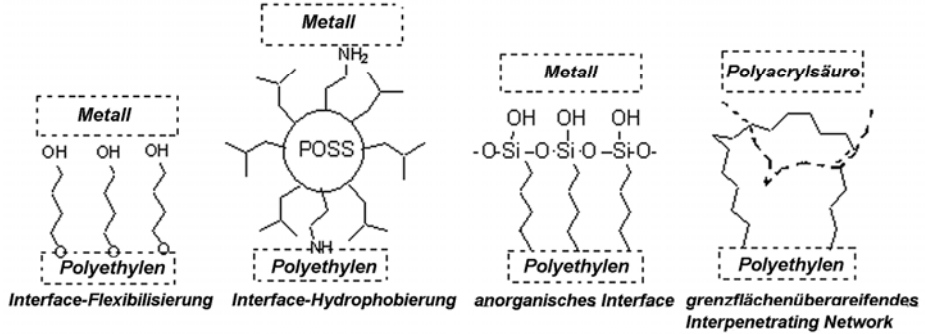
Bromierte Oberflächen eignen sich in besonderem Maße gut für Reaktionen mit mono-, bi- oder heterofunktionalen Molekülen. Solche Reaktionen eröffnen die Möglichkeit, ursprünglich chemisch hoch inerte Polymeroberflächen nach einer Bromierung durch Pfropfen von Molekülen oder Umfunktionalisieren mit ausgewählter chemischer Funktionalität auszurüsten. Prinzipiell ist jede nukleophile Gruppe in der Lage, Brom zu substituieren [72].

Die Pfropfung von Molekülen an Polyolefinoberflächen eröffnet zahlreiche neue Möglichkeiten, z.B. spezifische chemische Strukturen und Architekturen an der Oberfläche; angefangen von einer Umwandlung in stark hydrophile oder stark hydrophobe Oberflächen bis hin zum Aufbau dendritischer, quasi fraktaler Strukturen, die die Funktionalität an der Oberfläche pro Ankergruppe multiplizieren können. Denkbar sind weiterhin sehr bewegliche Spacer mit rein aliphatischen Ketten bis hin zu starrerem Gebilden wie Azomethinen, Phenylenen, Biphenylen usw. (s. Abb.10).

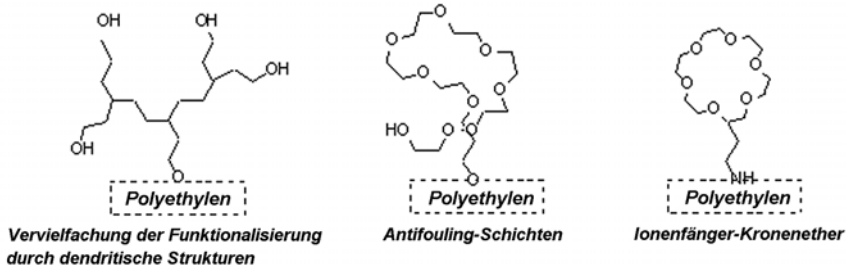
**Umfunktionalisierung**



**Grenzflächendesign**



**Sensorik-Biomaterialien**



**Reibeigenschaften**

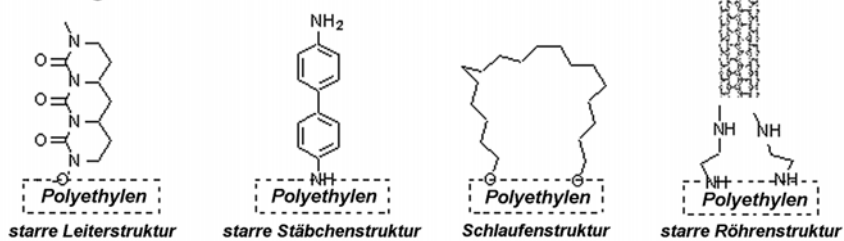


Abbildung 10

Der in dieser Arbeit untersuchte Ansatz, bromierte Oberflächen umzufunktionalisieren, wurde so in der Literatur noch nicht beschrieben und gilt somit als neu. Das Verfahren bringt mehrere wesentliche Vorteile mit sich. Zum einen sind die Oberflächen, an denen weitere Umsetzungen erfolgen, bereits hoch selektiv bromiert. Dies vermindert eine weite Streuung der Funktionalitäten. Zweitens, wie schon oben beschrieben, sind die bromierten Oberflächen sehr reaktiv und sollten sich mit vielen nukleophilen Gruppen umsetzen lassen. Zum dritten

erweisen sich bromierte Polymeroberflächen in der Praxis als sehr alterungsstabil, ebenso die aus ihnen abgeleiteten umfunktionalisierten Polymere.

Wird der Weg zu primären Aminogruppen durch Umfunktionalisierung betrachtet und mit einer Ammoniak-Plasmabehandlung oder einer Abscheidung aminogruppenhaltiger Plasmapolymere verglichen, beispielsweise aus Allylamin, so zeigt sich ein weiterer Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens offenbar. Plasmaaminierungen zu primären Aminen verlaufen wenig selektiv und die erhaltenen primären Gruppen erweisen sich in der Praxis als hoch oxidationsempfindlich (s. Abb. 11).

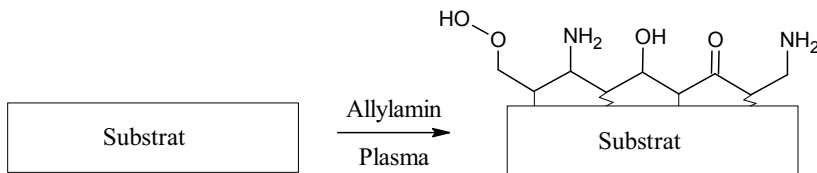


Abbildung 11: Unselektive Aminierung im Allylaminplasma.

Der Weg einer direkten chemischen Umsetzung von Kohlenstoff-Brom-Bindungen durch primäre Amine vermeidet die im Plasma ablaufenden Zersetzungsreaktionen von primären Aminen und deren Nachoxidation aufgrund von nicht abgesättigten Polymerradikalstellen (s. Abb. 12).

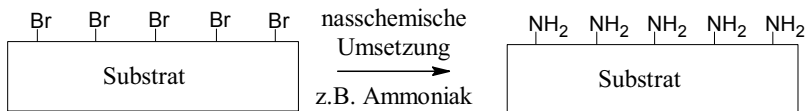


Abbildung 12: Nasschemische nukleophile Umsetzung von Brom zu primären Aminen.

Gerade diese Nachoxidation von Radikalstellen im Anschluss an die Plasmabehandlung kann im günstigsten Fall durch Bromatome bildende Plasmen weitgehend vermieden werden, da diese in der Lage sein sollten die C-Radikalstellen zu C-Br-Bindungen abzusättigen und diese vor Anlagerung von Luftsauerstoff bewahren. Durch dieses Verhalten sollten diese Bromierungen die Polymere vor Anlagerung von Luftsauerstoff schützen.

## 1.3. Adhäsion

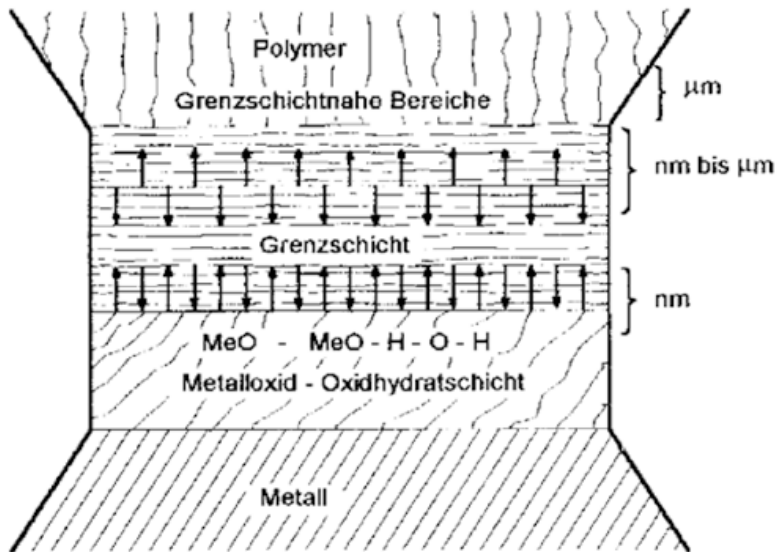


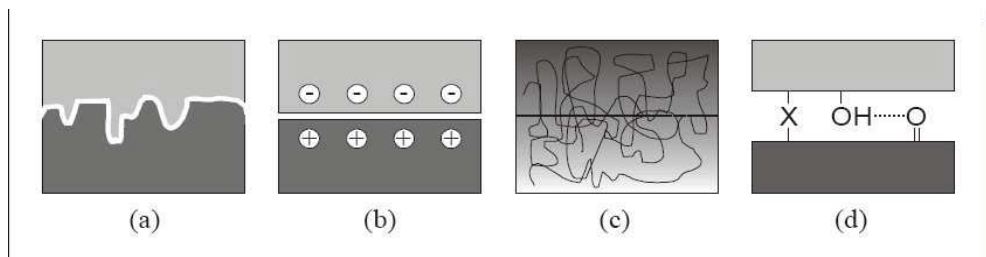
Abbildung 13: Modell der Haftung zwischen Polymer und Metall [74].

Im Inneren eines Materials, wie zum Beispiel in einem Polymer, wirken Kohäsionskräfte, die in der Regel isotrop verteilt sind. An seinen Grenzflächen fehlen jedoch die nächsten Nachbarn in einer Dimension. Hierdurch haben diese Atome einen geringeren chemischen Absättigungsgrad, was eine höhere zur Verfügung stehende Restenergie zur Folge hat (Oberflächenenergie). Diese Energie kann im engen Kontakt zwischen zwei Grenzflächen zur Ausbildung von Bindungskräften umgesetzt werden. Um dabei die möglichst festesten und beständigsten Wechselwirkungen und damit den stabilsten Polymer-Metall-Verbund zu erhalten, ist eine kovalente Bindung zwischen Metall und Polymer zu bevorzugen. Diese kann durch Reaktion einer funktionellen Gruppe an der Polymeroberfläche mit den Atomen der Metallschicht zustande kommen. Dabei kann es sich beispielsweise um C-O-Me-, C-N-Me-, C-Me-Bindungen handeln, die zwar sehr polar sind, aber dennoch kovalenten Charakter aufweisen [62]. Solche Gruppen sind daher stark hydrolyseanfällig – eine Eigenschaft, die sie mit van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Metallen und Polymeren gemein haben. Für auch unter feuchten Bedingungen dauerbeständige Adhäsionsverbindungen zwischen Metallen und Polymeren müssen solche Alkoholat- und Metallcarbidbindungen daher vor eindringender Feuchtigkeit an der Grenzfläche geschützt werden.

Es muss angemerkt werden, dass die chemischen Bindungen zwischen Metall und funktioneller Gruppe auf der Polymeroberfläche nur einen intermediären Zustand darstellen. So haben unedle Metalle wie Aluminium das Bestreben, Sauerstoff, Stickstoff oder Fluor aus den funktionellen Gruppen oder aus der Polymerstruktur herauszureißen und entsprechende Metalloxide, -nitride oder -fluoride zu bilden [12][11]. Umgekehrt haben edlere Elemente wie Kupfer in Kontakt zu Polymeren die Tendenz, ihre Oberflächenoxide und -sulfide abzugeben und dabei die angrenzende Kontaktschicht des Polymers zu oxidieren [11]

Weiterhin muss angemerkt werden, dass sich zwischen Grenzfläche und Metall- bzw. Polymer-Volumenphase Übergangsschichten bzw. Grenzschichten ausbilden (s. Abb. 14). Ursache sind Materialinhomogenitäten und der große Eigenschaftssprung von Metall zu Polymer, der nicht durch eine einzige atomare Me-Polymer-Schicht abgefangen werden kann.

Die Theorie unterscheidet folgende vier verschiedene Adhäsionsmechanismen, die nicht strikt voneinander getrennt werden können und oft gleichzeitig auftreten können (s. Abb. 14).



**Abbildung 14: Adhäsionsmodelle: (a) mechanische Verzahnung, (b) elektrostatische Adhäsion, (c) Interdiffusion, (d) kovalente Bindung.**

- 1) Die mechanische Verankerung tritt vor allem bei Grenzflächen auf, die eine raue Oberfläche besitzen. Hierbei können sich die Grenzflächen ineinander verzahnen und verankern. Die Zahl der Wechselwirkungsmöglichkeiten steigt mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche an.
- 2) Die durch elektrostatische Kräfte bewirkte Adhäsion wird durch eine Ladungsverschiebung innerhalb der Grenzflächen hervorgerufen. Durch die sich ausbildende Doppelschicht haften die zwei Grenzflächen elektrostatisch aneinander.
- 3) Lange bewegliche Polymerketten an Oberflächen können bei Kontakt mit einem anderen Polymer an der Grenzfläche in die jeweils andere Schicht hinein diffundieren.

## 1. Theoretische Grundlagen

---

Diese Interdiffusion kann zu mechanischen Verhakung der Grenzflächen und damit zur Adhäsion führen. Dies geschieht allerdings nur bei solchen Polymer-Materialien, die sich strukturell sehr ähnlich sind. Die Interdiffusion von strukturgleichen Polymeren wird Autohäsion genannt (und ist beim Folieneinwickeln - „Verblocken“ - ein großes Problem).

- 4) Die stärkste Adhäsionskraft pro Wechselwirkung wird durch kovalente Bindungen zwischen den beiden Grenzschichten hervorgerufen. Die resultierenden Bindungskräfte entsprechen den jeweiligen Bindungskräften der einzelnen chemischen Bindungen. Ziel ist in vielen Fällen, in denen es auf maximale Haftkraft ankommt, die Adhäsion vornehmlich durch kovalente Bindungen zu erreichen. Voraussetzung hierfür ist die Anwesenheit funktioneller Oberflächengruppen. Da auf Polyolefin-Oberflächen entsprechend geeignete Gruppen im Allgemeinen nicht vorkommen, müssen sie erzeugt werden. Das kann durch Pfropfcopolymerisation, beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid, mittels photochemisch-induzierter Pfropfung oder mittels plasmachemischer Verfahren erfolgen, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Nach Bischof [74] ist die Haftfestigkeit  $\sigma_H$  zwischen zwei Grenzschichten definiert als:

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w}$$

### Gleichung 7

Wobei hier  $F_i$  die nicht experimentell zugängliche innere Kraft pro Flächeneinheit darstellt und  $A_w$  die reale Oberfläche. Da es keine Prüfmethode gibt, die die tatsächliche Haftfestigkeit misst, ist Bischof davon ausgegangen, dass die gemessene Kraft die Summe aller mechanischen Festigkeiten ist. Diese nennt er Verbundkraft  $\sigma_V$ . Sie setzt sich zusammen aus:

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g}$$

### Gleichung 8

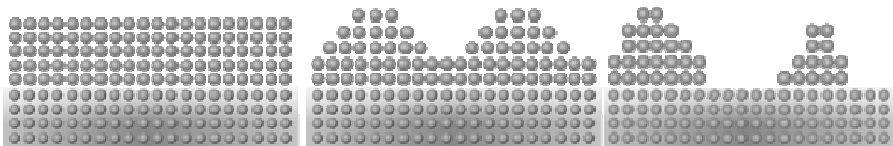
$F_a$  ist die äußere messbare Kraft pro Flächeneinheit der geometrischen Oberfläche  $A_g$ . Somit wird bei den experimentell aufgenommenen Daten die Verbundkraft des untersuchten Verbundes gemessen. Diese Größe ist somit an die reale messbare Umgebung angepasst.



### 1.3.1. Adhäsion zwischen Polymer und Metall

Wird eine Polymeroberfläche mit Metall bedampft, so können Metallatome, die dort auftreffen, an der Oberfläche physisorbieren und werden als Adatome bezeichnet, andere werden reflektiert, wiederum andere diffundieren in das Polymerinnere [75]. Sofern die auftreffenden Metallatome nur lose gebunden sind, können sie sich auf der Oberfläche quasi frei bewegen [76]. Herrschen jedoch hinreichend starke Wechselwirkungen zwischen der Polymeroberfläche und den abgeschiedenen Metallatomen, so können diese als Keime an der Oberfläche fixiert werden oder sich mit bereits vorhandenen Keimen verbinden. Um eine hohe Kontaktdichte zu erzielen, müssen sich viele Keime bilden, aus der im Laufe der Bedampfung eine Metallschicht erwachsen kann. Hierbei sind drei verschiedene Mechanismen denkbar, das Frank-van-der-Merve-, das Stranski-Krastanow- und das Volmer-Weber-Wachstum (s. Abb. 15) [77], [78].

Beim Frank-van-der-Merve-Wachstum scheidet sich Monolage auf Monolage auf der Oberfläche ab, wobei die Adhäsion ungefähr der einer blanken Metalloberfläche entspricht (gute Substratbenetzung durch Metallatome). Beim Stranski-Krastanow-Wachstum ist die Adhäsion und damit das Wachstum auf der gebildeten Schicht größer als auf der Polymeroberfläche. Somit wird die Oberfläche zwar langsam durchgehend bedeckt, aber vorzugsweise werden Inseln gebildet. Rein insuläres Wachstum findet man beim Volmer-Weber-Wachstum, da hier die Affinität der Metallatome zur Polymeroberfläche sehr schwach ausgeprägt ist, weshalb die auftreffenden Metallatome sich lieber auf den Metallinseln abscheiden und diese weiter wachsen lassen. Bei vielen homogen verteilten funktionellen Gruppen auf der Polyolefinoberfläche wird vorwiegend das isotrope Frank-van-der-Merve-Wachstum beobachtet [79].



**Abbildung 15:** links: Frank-van-der-Merve-Wachstum, mitte: Stranski-Krastanov-Wachstum, rechts: Volmer-Weber-Wachstum.

## 2. Experimentelle Arbeiten

### 2.1. Die Plasmareaktoren

#### 2.1.1. Der Plasmareaktor zur Funktionalisierung (Reaktor I)

Die Bromierung der Polymeroberflächen wurde in einem Plasmareaktor (I) mit einer Edelstahl-Bodenplatte mit einem Durchmesser von 29 cm und einer Glasglocke der Höhe von 33 cm durchgeführt (s. Abb. 16).

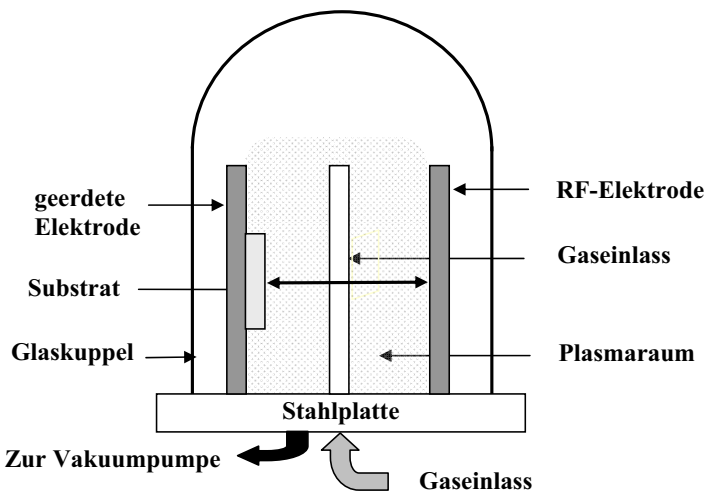


Abbildung 16: Plasmakammer I zur Funktionalisierung von Substratoberflächen.

Vor der Plasmabehandlung wurde die Kammer auf ein Arbeitsvakuum von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar abgepumpt (Pumpe: Leybold D 25 BCS PFPE; Pumpleistung  $25 \text{ m}^3/\text{h}$ ) und anschließend das Prozessgas (Präkursor) oder das Gas zur Vorbehandlung eingeleitet. An die Edelstahl-Elektrode ( $26 \times 8 \times 0,2 \text{ cm}$ ) waren ein HF-Generator und eine Matchbox (CESAR, Fa. Dressler, Stolberg) zur automatischen Abstimmung des äußeren, durch die Plasmastrecke gebildeten Schwingkreises, angeschlossen. Durch dieses System konnte eine Leistung von 1-550 Watt angelegt werden. Die das Substrat tragende Edelstahl-Elektrode ( $30 \times 11 \times 1 \text{ cm}$ ) war auf Masse gelegt (asymmetrische HF-Entladung) und 11 cm von der hochfrequenz beaufschlagten Elektrode entfernt. Der Arbeitsdruck wurde zwischen 2 und 15 Pa und die Leistung zwischen 10 und 250 Watt variiert.

### 2.1.2. Langmuirsonden-Messung (Reaktor II)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Langmuirsonden-Messungen zur Bestimmung der Elektronentemperatur durchgeführt [19], [80]. Für diese Experimente wurde ein zylindrischer Edelstahlreaktor von 15 cm Durchmesser und 10 cm Höhe mit asymmetrischer Elektroden-Geometrie verwendet (s. Abb. 17). Die Plasmakammer war mit einer HF-betriebenen runden Elektrode (14,7 cm Durchmesser und 1 cm Dicke) bestückt. Ihr Durchmesser war so gewählt, dass nur jeweils wenige Millimeter Abstand zwischen der Wand der Plasmakammer und der Elektrode waren. Dadurch konnte die Ausbildung eines Plasmas zwischen Elektrode und Deckel unterdrückt werden. Die übrige Plasmakammer bildete die auf Masse gelegte Gegenelektrode, mit einem Abstand von Elektrode zum Boden von 10 cm. Die Langmuirsonde war radial beweglich angeordnet und konnte vom Rand bis in das Zentrum der zylindrischen Entladungsanordnung bewegt werden. Vor jeder Messung wurde die Sondenspitze (Wolfram) aufgeheizt und ausgeglüht. Dadurch wurden eventuell anhaftende Beläge thermisch entfernt. Die Sonde war über einen Messverstärker mit digitaler Schnittstelle an einen PC angeschlossen, mit dem die Datenspeicherung und -auswertung vorgenommen wurde. Die Kammer wurde nach dem Evakuieren auf den Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar bei einem Arbeitsdruck von 8 Pa betrieben, die Leistung zwischen 10 bis 250 Watt variiert.

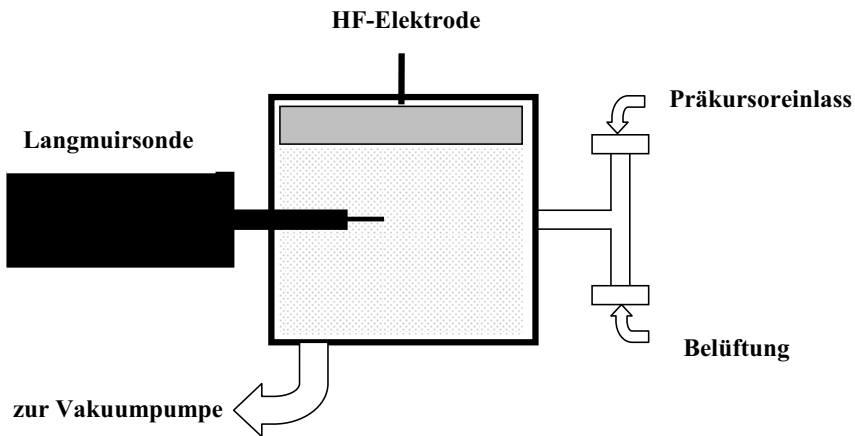


Abbildung 17: Plasmakammer II mit Langmuirsonde zur Messung der Elektronentemperatur.

Die Langmuirsonden-Messungen wurden bei systematisch variiert Leistung (10, 20, 50, 100 und 200 W) bei konstantem Druck von 8 Pa durchgeführt. Folgende Gase wurden untersucht: Argon, Stickstoff und Sauerstoff, jeweils nur bei 100 W zur Kalibrierung. Die halogenierten Prozessgase (Tetrafluorkohlenstoff, Trifluormethan, Chloroform, Bromoform und

Dijodmethan) wurden wie oben beschrieben untersucht. Die Messungen wurden zusammen mit M. Hannemann (INP Greifswald) durchgeführt und ausgewertet.

Zu den einzelnen Messungen der verschiedenen Haloformplasmen wurden zusätzlich in die Kammer jeweils eine Probe von PP und PE eingebracht, die anschließend vor und nach dem Waschen in organischem Lösungsmittel mit XPS untersucht wurden, um die Korrelation zwischen Oberflächeneffekt und Elektronentemperatur ziehen zu können.

### 2.2. Substrate

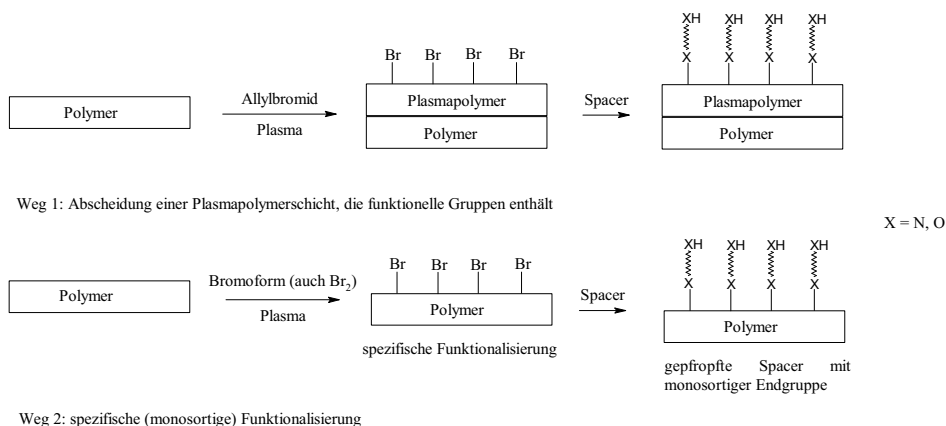
Als Substrate zur Funktionalisierung im Plasma wurde Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) der Fa. Goodfellow verwendet. Die Dicke der Substrate betrug jeweils 0,1 mm, wobei das PP syndiotaktisch aufgebaut ist (H-NMR bestimmt). Beide Folien sind teilkristallin mit einem Kristallinitätsanteil von jeweils ca. 30%. Außerdem wurde bei der Funktionalisierung mit Bromoform auch Polyethylenterephthalat, ebenfalls Goodfellow, verwendet.

Bevor die Folien in die Plasmakammer eingebracht wurden, wurden sie im Ultraschallbad für 20 Minuten mit Ether (Fluka, >95%) gereinigt. Ungereinigte Polymerfolien wiesen einen mit XPS-messbaren Gehalt an Sauerstoff auf (>1%). In vereinzelt Fällen wurde Stickstoff oder Silizium detektiert, was auf an die Oberfläche migrierte Gleithilfs-, Antiblock-, Entformungsmittel sowie Antioxydantien, Lichtschutzmittel oder Katalysatorreste gedeutet werden kann. Durch die Etherextraktion konnten solche Kontaminationen weitgehend entfernt werden, ohne dass das Lösungsmittel die Oberflächenstruktur des Polyolefins irreversibel durch Quellprozesse verändert hätten.

### 2.3. Plasmachemische Bromfunktionalisierung

Zur Bromfunktionalisierung von Polymeroberflächen im Plasma wurden flüssige bromhaltige Präkursoren ausgewählt, die eine geringere Korrosivität als Brom aber noch einen hinreichend hohen Dampfdruck aufweisen, um den im Plasmareaktor notwendigen Prozessdruck erreichen zu können. Es wurden bevorzugt Präkursoren ausgewählt, die einen hohen molaren Anteil Brom aufweisen, bzw. wie im Fall des *tert*-Butylbromids bei Abspaltung des Broms ein stabilisiertes Restfragment bilden können und somit eine bevorzugte Abspaltung des Broms erwarten lassen.

Es wurden die beiden Wege im nachfolgenden dargestellten Schema zur Br-Funktionalisierung beschriftet (s. Abb.18).



**Abbildung 18: unterschiedliche Art der Funktionalisierung.**

### 2.3.1. Allylbromid

Bei der plasmachemischen Bromfunktionalisierung mit Allylbromid (Aldrich, 99,5% p.a.) als Präkursor wurden ebenfalls PP und PE verwendet. Zusätzlich zu rein plasmachemischen Bromierungsexperimenten wurden Kontrollexperimente durchgeführt, bei denen untersucht wurde, ob die resultierende Bromkonzentration an der Oberfläche weiter erhöht werden kann, indem die Polymersubstrate vor dem Plasmaprozess für 16 Stunden in elementarem Brom gelagert werden. Des Weiteren wurden Versuche durchgeführt, bei dem das Substrat vor der eigentlichen Plasmabehandlung mit Allylbromid zunächst für 30 s bei 100 W mit 8 Pa Wasserstoff- oder Argon-Prozessdruck (Air Liquide, Reinheit 5.0 oder höher) im Plasma behandelt wurde. Eine solche Prozedur sollte der Aktivierung, d.h. der partiellen Fragmentierung der Oberfläche und dem Schaffen von Polymerradikalstellen dienen.

Bei weiteren Versuchen mit Allylbromid als Präkursor wurde zusätzlich noch elementares Brom bzw. Bromoform zugegeben. Dadurch sollten mögliche Effekte eines bromatominduzierten Absättigen von Polymerradikalen in der abgeschiedenen Polyallylbromidschicht untersucht werden, die z.B. zu einer Reduktion des unerwünschten Sauerstoffeinbaus bei Kontakt der plasmabehandelten Oberfläche mit Luftsauerstoff führen könnten. Außerdem sollte die Möglichkeit untersucht werden, ob das elementare Brom unter der UV-Strahlung beim Plasmabetrieb photochemisch mit dem Substrat reagiert.

Die eigentliche Behandlung mit im Plasma angeregtem Allylbromid wurde anschließend bei Variation des Druckes (2-10 Pa), der Behandlungsdauer (5-600 s) und der Leistung (10-

## 2. Experimentelle Arbeiten

---

150 W) durchgeführt, wobei jeweils zwei der drei Prozessparameter konstant gehalten wurden (Druck bei 5 Pa, Leistung bei 100 W, Dauer bei 180 s).

Außerdem wurden 6 verschiedene Positionen des Substrats im Plasmareaktor mit unterschiedlicher Distanz zur gespeisten Elektrode erprobt.

Die auf diese Weise behandelten Polymere wurden jeweils direkt nach Ende des Prozesses sowohl vor als auch nach intensivem Waschen mit THF mittels XPS untersucht.

### 2.3.2. Bromoform

Vor der Plasmabehandlung wurde das Bromoform (Fluka, >98% p.a.) zunächst sorgfältig entgast, indem der Vorratskolben unter ständigem Rühren für fünf Minuten evakuiert wurde. Zusätzliche Vorbehandlungen mit Wasserstoff oder Argon, wie im Falle der Allylbromidpolymerisation, wurden nicht durchgeführt. Bei dieser experimentellen Serie wurden sowohl die Behandlungsdauer als auch die dem Plasma zugeführte Leistung bei konstantem Druck (8 Pa) variiert. Als Substrate wurde PP, PE und PET verwendet.

Auch in diesem Falle wurden die Polymere vor und nach dem Waschen mit THF mittels XPS untersucht.

### 2.3.3. *tert*-Butylbromid (Fluka, >97%)

Die Experimente mit *tert*-Butylbromid wurden unter Variation der Plasmaleistung bei konstantem Druck (8 Pa) und konstanter Behandlungsdauer (180 s) durchgeführt. .

## 2.4. Pfropfung von Spacern an funktionalisierte Oberflächen

### 2.4.1. Diole, Glykole und Diamine

Es wurden jeweils die endständigen Diole oder Diamine des Ethan, Hexan und Dodecan verwendet. Beim Diol wurde außerdem das 1,4-Butandiol eingesetzt.

Als Glykole wurden das Ethylen-, Triethylen-, so wie Polyethylenglykole mit den Molmassen von 200 und 4000 g/mol eingesetzt. Alle Edukte im Nachfolgenden sind mit einer Reinheit von mindestens 97% p.a. verwendet worden und werden nicht weiter beschrieben.

Um die Substitution des Broms durch die Spacer zu ermöglichen, wurden die Diole und Glykole in THF gelöst und 0,5 mol% Natrium bezogen auf den Spacer hinzugegeben. Durch die Umsetzung zum Alkoholat bzw. Glykolat wurde die Nukleophilie der Reaktanden hierdurch erhöht.

Die Amine wurden ohne vorherige Umsetzung mit Natrium in THF zu der Polymerfolie hinzugegeben. Hier reichte die Nucleophilie des Amins aus, um eine Substitution des Broms herbeizuführen.

Die Reaktion wurde auf einem Schüttler über Nacht (mindestens 12 Stunden) durchgeführt, um die Substitution möglichst weit voran zu treiben.

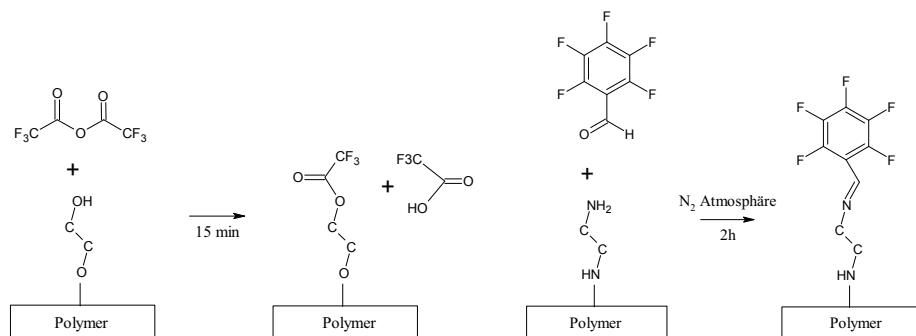
Nach dem Beenden der Reaktion der Dirole und Glykole wurden die Folien wie folgt gewaschen:

- 10 min mit THF
- 10 min mit leicht HCl-saurem deionisiertem Wasser
- 10 min mit deionisiertem Wasser
- 2 mal 10 min mit einer Lösung aus 1:1 (Volumen) aus deionisiertem Wasser und Ethanol
- 2 mal 10 min mit Ethanol (p.a.)

Die Amine wurden dreimal mit getrocknetem THF gewaschen.

Zum Abschluss wurden die Folien im Vakuumtrockenschrank getrocknet und mittels XPS untersucht.

Um eindeutige Aussagen über die Pfropfdichte an der Oberfläche treffen zu können, wurden die Dirole und Glykole mit Trifluoressigsäureanhydrid derivatisiert [81], [82], die Amine mit 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd [83] (s. Abb. 19). Die jeweiligen Reaktionen sind spezifisch für Dirole bzw. primäre Amine. Wegen des hohen eingebrachten Fluorgehalts je Funktionalität (3 bzw. 5 F-Atome je Funktionalität) kann die Funktionalitätendichte mittels XPS auch bei kleinen Gehalten bestimmt werden [84].



**Abbildung 19:** links: Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid am Beispiel mit einem Alkohol, rechts: Derivatisierung mit Pentafluorbenzaldehyd am Beispiel mit einem Amin.

## 2. Experimentelle Arbeiten

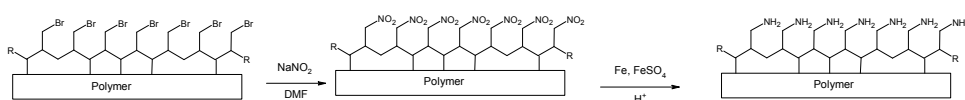
### 2.4.2. POSS

Voluminöse Moleküle, wie die organisch substituierte Siloxan-Käfigstruktur der Polyhedral Olygomeris Silsesquioxanes (POSS), wurden mit entsprechenden Endgruppen (Octaaminophenyl-T8-POSS) ebenfalls durch Substitution an die mit Bromoform funktionalisierte Oberfläche angebunden. Da die funktionellen Gruppen hier Aminogruppen sind, wurde die Umsetzung wie bei den Diaminen in THF durchgeführt. Anschließend wurde zum Nachweis mit Pentafluorbenzaldehyd derivatisiert und die Probe mittels XPS vermessen.

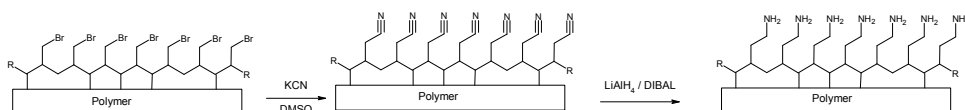
### 2.4.3. Umfunktionalisierung

Anstatt bromierte Oberflächen mit Spacern zu pflöpfen, ist es auch möglich, die Bromgruppen gegen andere Funktionalitäten auszutauschen. Interessant sind hier vor allem die primären Aminogruppen  $\text{NH}_2$ . Diese sollten durch unterschiedliche Methoden dargestellt werden:

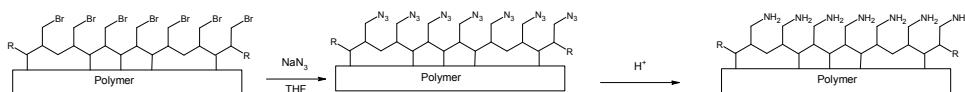
- Substitution des Broms mit Natriumnitrit zu Nitrogruppen mit anschließender Reduktion



- Substitution mit Kaliumcyanid und Umsetzung zu Nitrilgruppen sowie anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid



- Substitution mit Natriumazid mit anschließender Eliminierung von Molekularem Stickstoffs mit Säure



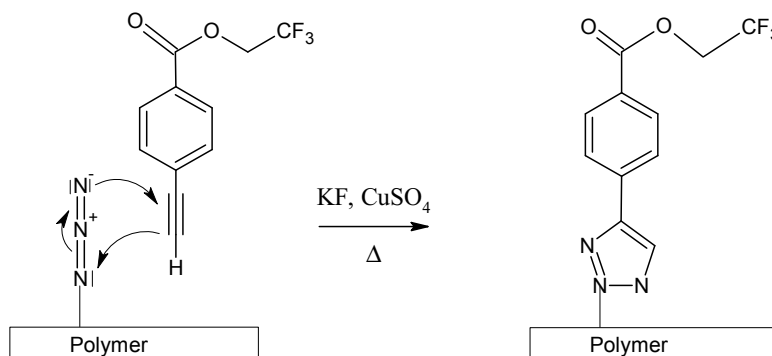
Außerdem wurde versucht, mit konzentrierter Ammoniaklösung (Fluka, 35%), so wie mit verflüssigtem Ammoniak in einer Autoklaven bei Raumtemperatur die C-Br-Gruppen zu Aminogruppen umzusetzen.



Neben der Umfunktionalisierung zu primären Aminogruppen wurde ebenso versucht, mit Natrium- und Kaliumhydroxid in THF und Ethanol die bromierten Polypropylenoberflächen zu Hydroxylgruppen umzusetzen ( $C-Br + H_2O (OH^-) \rightarrow C-OH + NaBr$ ).

### 2.4.4. Clickreaktionen

Mit dem Zwischenprodukt der Substitution des Broms mit Natriumazid zum primären Amin, dem Azid auf der Oberfläche, ist eine Huisgen oder 1,3-dipolare Cycloaddition möglich (s. Reaktion. 4). Dieser Weg bietet sich bei vielen organischen Molekülen an, auch wenn diese komplexer aufgebaut sind [85], [86].



Reaktion 4: 1,3-dipolare Cycloaddition des Azids mit 2,2,2-Fluoroethyl-4-ethynylbenzoat.

### 2.5. Metallbedampfung der gefropften Oberflächen

Die gefropften Polymerfolien mit OH- und  $NH_2$ -Endgruppen wurden in eine Bedampfungsanlage (Edwards Auto 306) auf einem rotierenden Substralthalter am Deckel der Anlage befestigt (s. Abb. 20). Im Abstand von 50 cm unterhalb der Platte befand sich die thermische Verdampfungseinheit. Auf einem Wolframschiffchen wurden die Metalle (Aluminium und Kupfer, Reinheit > 99%) thermisch verdampft, nachdem die Kammer auf einen Basisdruck von weniger als  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar abgepumpt worden war. Die Verdampfungsrate wurde durch einen Schwingquarz-Schichtdickenmesser gemessen und geregelt und lag bei circa 5 nm/s. Insgesamt wurde jeweils eine Schicht von circa 100 nm Metall aufgetragen.



Abbildung 20: Edwards Bedampfungseinheit. Quelle: [www.gsi.de](http://www.gsi.de).

### 2.6. Verklebung des bedampften Polymers mit einer Trägerschicht zur späteren Haftfestigkeitsmessung

Als günstigste Variante der Haftfestigkeitsmessung dünner Metallaufdampfschichten auf Polymerfolien erwies sich die vorherige Verklebung der Metallseite mit einem stabilen Untergrund als geeignet. Die Polymerfolie wurde anschließend davon gleichmäßig abgezogen.

Dazu wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

Auf die mit Schmirgelpapier aufgeraute Gummioberfläche (BAM SRE-HNBR nach DIN 53538) wurde ein Zweikomponentenkleber (UHU plus endfest 300) gleichmäßig aufgetragen und mit einem Rakel glattgezogen. Der Metall-Polymer-Verbund wurde mit der Metallseite vorsichtig aufgelegt und glattgezogen. Mit einer schweren Rolle wurden die eventuellen Falten und Luftblasen herausgearbeitet. Um eine vollständige Aushärtung sicherzustellen, wurden die so verklebten Verbunde mit einem Gewicht von 10 kg beschwert und mindestens 24 Stunden gepresst.

## 2.7. Haftfestigkeitsmessungen / Schälversuch

Die Haftfestigkeit wurde mittels eines 90° Schälversuches bestimmt. Die Gummimatte wurde dazu auf die Auflage der Zugprüfmaschine (Krüss Optronic GmbH, Hamburg, TH 2730) geklebt und der Metall-Polymer-Verbund eingespannt. Vorher wurde die Probe in Streifen mit eine Breite von 10 mm geschnitten, was der Norm für Schälversuche entspricht [87]. Es wurde auf einer Länge von 800 mm und mit einer Geschwindigkeit von 2,5 mm/s abgezogen. Die Schälkraft wurde per Computer gemessen und grafisch dargestellt. Aus den Daten wurde die mittlere Schälkraft und deren Standardabweichung berechnet.

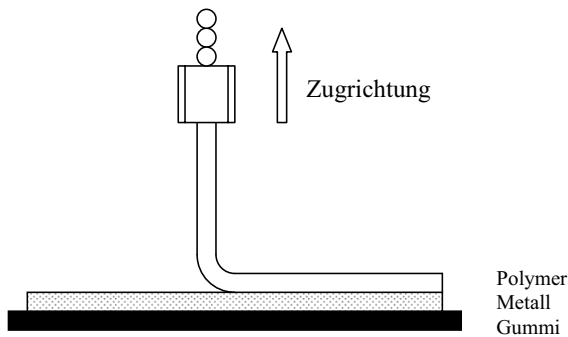


Abbildung 21: 90° Schälversuch.

## 3. Methoden der Charakterisierung

### 3.1. Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA, XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES), die bei Verwendung von Röntgenstrahlung auch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) oder Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) genannt wird, wurde bei der vorliegenden Arbeit als oberflächensensitive Hauptuntersuchungsmethode ausgewählt. Sie erlaubt qualitative und quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen.

#### 3.1.1. Instrumentelle Daten

Das verwendete Spektrometer SAGE 150 der Firma Specs GmbH, Berlin, besteht aus einer Röntgenquelle, einem einstellbaren Linsensystem, einem Energieanalysator und einem Elektronendetektor (Channeltrons). Es besteht die Möglichkeit, zwei verschiedene Anoden einzusetzen, die jeweils charakteristische Strahlung emittieren (Mg  $K_{\alpha}$  = 1253,6 eV und Al  $K_{\alpha}$  = 1486,6 eV). Hier wurde nur die Mg-Anode verwendet, die von Elektronen beschossen wird, die ein heißes Wolframfilament emittiert. Die natürliche Halbwertsbreite der Strahlung der Mg-Anode beträgt 0,7 eV. Zwischen Anode und Filament lag eine Beschleunigungsspannung von 11 kV bei einem Filamentstrom von  $\sim 4$  A an. Es wurde mit einem Emissionsstrom von 18 mA gearbeitet. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass mit nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung gearbeitet wurde. Bei dieser Arbeitsweise büßt man zwar an Auflösung der Peaks ein, kann aber dafür die empfindlichen Polymersubstrate sehr gut vor Strahlungsdegradation und zu hoher Aufladung schützen.

Der hemisphärische Elektronenenergieanalysator wurde in der Betriebsart „CAE“ (constant analyser energy) betrieben. Bei dieser werden alle Elektronen auf eine konstante Passenergie herabgebremst. Die Empfindlichkeit des Analysators ist in diesem Modus umgekehrt proportional zur kinetischen Energie der eintreffenden Elektronen. In Übersichtsspektren wurde eine Passenergie von 50 eV, bei den normalen Spektren eine Passenergie von 20 eV eingestellt. Im Gegensatz dazu ist in der alternativen Betriebsart des Elektronenanalysators „CRR“ (constant retard ratio) die Empfindlichkeit proportional zu der kinetischen Energie der eintreffenden Elektronen, da hier um einen konstanten Faktor abgebremst wird.

Der Vorteil des CAE Modus besteht in einer konstanten Energieauflösung im kompletten Messbereich, welche in den Detailspektren gleiche Halbwertsbreiten liefert.

Gemessen wurde bei einem Austrittswinkel von  $54,44^\circ$  und einer Blendeneinstellung von 25, welche einen Bereich von ungefähr  $5 \text{ mm}^2$  Probe und einer Tiefe von ca. 9 nm detektiert.

Die Auswertung der Spektren erfolgt mit der Software SpecsLab der Firma Specs GmbH, einige Detailspektren wurden zusätzlich mit der Software CasaXPS, Casa Software Ltd, ausgewertet

#### 3.1.2. Theoretische Grundlagen

Hertz Entdeckung des äußeren photoelektrischen Effektes im Jahre 1887 und die Arbeiten Einsteins über Photonen legten die Grundlagen der Methode der XP-Spektroskopie [88].

In den 1960er Jahren wurde dieser äußere Photoeffekt von Siegbahn et al. genutzt, um Festkörper-Oberflächen mit Hilfe einer Röntgenquelle spektroskopisch zu untersuchen, was mit einer Vielzahl von Veröffentlichungen (z.B. [89][90]) dokumentiert wurde.

Das Prinzip besteht in der Auslösung der inneren Elektronen (vorwiegend 1s-, 2s-, 2p-Rumpfelektronen, core level) durch die Röntgenstrahlung aus den die Oberflächenschicht des Festkörpers ausmachenden Elementen in das Vakuum. Die Informationstiefe der auf Kohlenstoff basierten Polymeren beträgt ca. 3nm. Diese sogenannten Photoelektronen besitzen für jedes Element eine spezifische kinetische Energie und lassen sich somit qualitativ auswerten, da die Energie der Röntgenstrahlung bekannt ist. Neben den Rumpfelektronen werden auch noch andere Elektronen detektiert, wie zum Beispiel die Auger-Elektronen, welche aus dem Valenzband der Elemente gelöst wurden. Die unterstehende Abbildung soll dies verdeutlichen (s. Abb. 22):

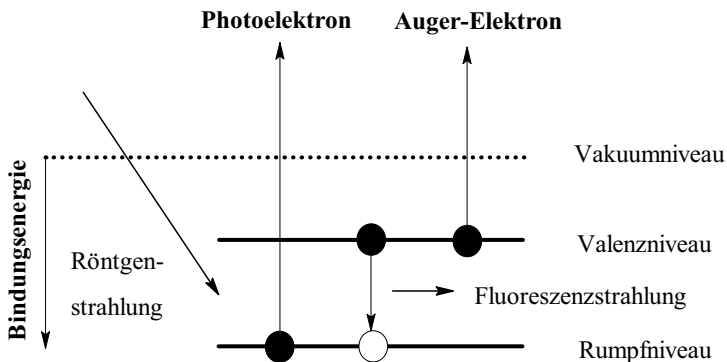


Abbildung 22: Auslösen eines Photoelektrons durch einfallende Röntgenstrahlung und Nebeneffekte.

Da die Energie  $E$  der einfallenden Röntgenstrahlung  $h\nu$  bekannt ist und die Energie der ankommenden Elektronen  $E_K$  im Analysator gemessen werden kann, ist ein Rückschluss auf die Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen zum Rumpf (bei Auger-Elektronen zum Valenzband),

### 3. Methoden der Charakterisierung

---

nach dem spezifische Austrittsenergie  $e\Phi$  abgezogen wurde, möglich [91]. Diese Bindungsenergie ist spezifisch für jedes Element und lässt somit Rückschluss auf die quantitative Zusammensetzung der Oberfläche zu (Gleichung 9).

$$E_K = h\nu - E_B - e\Phi$$

#### Gleichung 9

Es ist nicht nur möglich, die einzelnen Elemente zu detektieren, sondern auch Aussagen über deren chemische Umgebung und deren Bindungsverhältnisse zu erlangen. Dabei können beispielsweise C-Atome nach ihrem jeweiligen Oxidationszustand unterschieden werden. Verschiedene C-Spezies innerhalb eines Oxidationszustandes hingegen sind nur mittels spezieller Derivatisierungstechniken und anschließender XPS-Vermessung des durch die Derivatisierung eingeführten Heteroelements unterscheidbar. Die gemessene Konzentration an dem eingeführten Heteroelement, hier jeweils Fluor wie zuvor beschrieben, ermöglicht die Berechnung der ursprünglichen Konzentration der funktionellen Gruppe an der Polymeroberfläche.

Je elektronegativer die Umgebung des entsprechenden Atoms ist, desto mehr wird die kinetische Energie der einfallenden Elektronen zu tieferer Energie verschoben. Dies hat den Vorteil, Oxidationszahlen der einzelnen Elemente bestimmen zu können. Die jeweilige Peaklage kann mittels Referenzspektren oder Vermessung von Referenzsubstanzen [92] den einzelnen chemischen Verschiebungen zugeordnet werden. Hierdurch ist es möglich, die chemische Umgebung und Bindungszustände der einzelnen Elemente nachzuweisen.

Ein sehr wichtiger Vorteil der XPS besteht darin, dass nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Auswertung möglich ist. Durch Integration der einzelnen Peaks über eine Basislinie kann die Konzentration durch die Software berechnet werden. Dabei wird über den Gesamtpeak, aber auch über die einzelnen Subpeaks integriert.

### 3.2. ATR-FTIR (Abgeschwächte Totalreflektions-Fourier Transformations Infrarotspektroskopie)

Durch die abgeschwächte Totalreflektion Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie (attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy) ist es möglich, oberflächennahen Schichten von etwa Mikrometerausdehnung auf funktionelle Gruppen hin zu untersuchen. Um oberflächennahe funktionelle Gruppen detektieren zu können, sind die Nutzung extrem dünner Modellschichten und der Anregung von Oberflächenplasmonen auf

entsprechend präparierten Goldunterlagen (IRRAS) nötig. Hier wurden vor allem die Plasmapolymerschichten untersucht.

#### 3.2.1. Instrumentelle Daten

Das hier verwendete Infrarot Spektrometer von der Firma Thermo Electron Cooperation (Modell: Nicolet 8700) besitzt einen Smart Orbiter als ATR-Messeinsatz vom Typ „Smart Orbit“, welcher einen Durchlass der Wellenzahl von 30.000 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  erlaubt. Aufgenommen und verarbeitet werden die Spektren mit dem zugehörigen Programm OMNIC 5.1. Um die nach Lufttrocknung noch vorhandene Restfeuchtigkeit und Kohlendioxidbanden herauszurechnen, wird vor den Messungen ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Diese Banden werden von den Messungen anschließend automatisch subtrahiert. Eine Messung bestand aus 64 gemittelten Einzelmessungen (Scans).

Zur Unterstützung der Spektrenauswertung wurden Spektrendatenbanken mit herangezogen.

#### 3.2.2. Theoretische Grundlagen

Für die Absorption gilt das Lambertsche Gesetz. Hierbei ist  $E_\lambda$  die Extinktion,  $I_0$  die Intensität des einfallenden und  $I_l$  die des austretenden Lichts,  $c$  die Konzentration und  $d$  entspricht der Schichtdicke des durchdrungenen Körpers.

$$E_\lambda = -\lg\left(\frac{I_l}{I_0}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

Gleichung 10

Das IR-Spektrum kann im Valenzschwingungsbereich Aussagen zur Existenz von Amino- und Hydroxylgruppen liefern, im C-H-Valenzschwingungsbereich die oft im Plasma beobachtete Methylgruppenbildung oder neuentstandene olefinische oder acetylenische Doppelbindungen identifizieren helfen oder beispielsweise auch Oxidationen durch Erscheinen einer Carbonylgruppe nachweisen. Bei bromierten Oberflächen sollten Valenzschwingungen im Bereich von 560-650  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen. Da die Bromierung sicherlich nur wenige Atomlagen tief in dem Polymervolumen stattfindet, ist hier mit herkömmlicher IR-technik (Transmission) nichts detektierbar. Für etwas oberflächensensitivere Messungen eignet sich besonders die Methode der ATR-FTIR Spektroskopie [93]. Sie beruht auf der Messung an zwei optisch verschieden dichten Materialien an der Grenzschicht. Bei jedem Reflexionsvorgang wird ein Teil der Strahlung in oberflächennahen Schichten reflektiert und nimmt so bei jedem Reflexionsvorgang Materialinformationen in sich auf (s. Abb. 23).

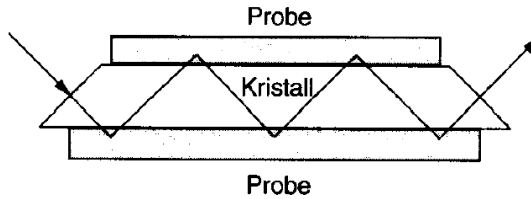


Abbildung 23: Totalreflexion am Kristall.

Allerdings tritt trotz allem ein geringer Strahlungsanteil in das optisch dünnere Medium ein und kann als Absorption detektiert werden. Da die Eindringtiefe nur einige  $\mu\text{m}$  reicht (ca. 0,6 bis 5  $\mu\text{m}$ ), wird diese Methode vor allem zur Messung von Oberflächen verwendet und wird in dieser Arbeit ausschließlich angewandt.

### 3.3. ToF-SIMS (Time-of-flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie)

Die ToF-SIMS, oder auch Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie, wird vor allem dazu benutzt, um Informationen über die Zusammensetzung einzelner Molekülverbunde an Oberflächen zu erhalten. Auch Molekulargewichtsverteilungen sollen hierdurch ermittelt werden können.

#### 3.3.1. Instrumentelle Daten

Die Messungen wurden in der Fachgruppe VI.4 der BAM an einem SIMS-Flugzeitmassenspektrometer der Firma ION-TOF GmbH durchgeführt. Erfasst wurde hierbei jeweils ein Ausschnitt von ca. 100  $\mu\text{m}$  mal 100  $\mu\text{m}$ . Der Beschuss wurde mit  $\text{Ga}^+$ -Primärionen mit einer Energie von einigen keV durchgeführt.

#### 3.3.2. Theoretische Grundlagen

Wird eine Oberfläche mit hochenergetischen Teilchen beschossen, wie zum Beispiel mit Ionen, so dringen diese in den Festkörper ein, übertragen ihre kinetische Energie auf die Festkörperatome und lösen dadurch verschiedene Atome und Fragmente heraus [94]. Bei dieser Methode werden nur die geladenen Moleküle analysiert. Die massenspektrometrische Erfassung der viel häufiger vorkommenden neutralen Atome und Fragmente erfordert deren Nachionisation, was bei der Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) genutzt wird. Die Ionen werden anschließend mit einem Massenspektrometer entsprechend ihrem Masse-Ladungsverhältnis  $m/z$  getrennt und detektiert (s. Abb. 24).



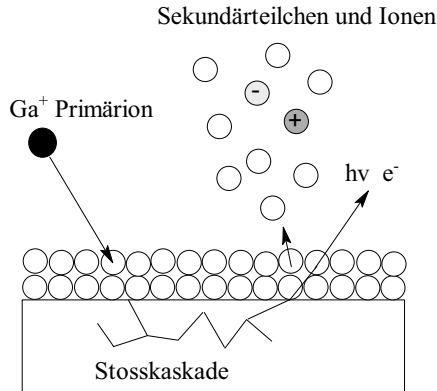


Abbildung 24: Prinzip der Herauslösung einzelner Teilchen durch Beschuss von Primärionen.

Weniger stabile Verbindungen können sich zersetzen und somit ist es nur schwer möglich, quantitative Aussagen zu treffen. Diese Schwankungen können einige Zehnerpotenzen übersteigen. Qualitativ ist aber eine Auswertung möglich.

### 3.4. AFM (Atomic Force Microscopy)

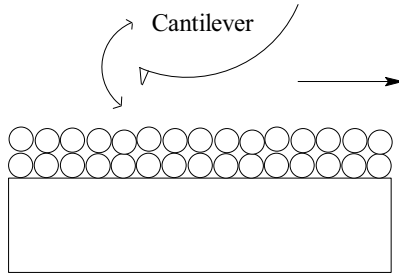
Die Rasterkraftmikroskopie wird genutzt, um Informationen über den topologischen Zustand von Proben an der Oberfläche zu erhalten. Bei der Vermessung „weicher“ Polymeroberflächen liegt die Genauigkeit im Bereich von einigen Nanometern.

#### 3.4.1. Instrumentelle Daten

Hier wurde das Gerät SII Nanopics 2100 der Firma KLA Tencor verwendet. Der Scanbereich im xy-Bereich ist jeweils variabel von 0,5-1000 µm einstellbar, der z-Bereich bis 800 µm. Gemessen wurde auf einem Wägetisch bei Raumtemperatur und unter normaler Atmosphäre.

#### 3.4.2. Theoretische Grundlagen

Über die Probe wird eine sehr kleine Spitze (Cantilever) in x und y Richtung bewegt, die die anziehenden bzw. abstoßenden Kräfte misst (s. Abb.25). Diese (atomistischen) Kräfte an der Festkörperoberfläche sind die gleichen, die integral die Oberflächenenergie eines Feststoffes ausmachen.



**Abbildung 25: Prinzip des AFM.**

Die Auslenkungen des Cantilever werden direkt in Form eines Bildes wiedergegeben, welches die Topologie der Oberfläche darstellt [95], [96].

### 3.5. Schälfestigkeitsmessungen

Zugprüfmaschinen eignen sich für Schälfestigkeits-, Stirnabreiß- oder Zugscherfestigkeitsbestimmungen. Die gemessenen Haftfestigkeiten spiegeln grob die adhäsiven Kräfte wider, die zwischen zwei Schichten oder generell in einem Verbund vorliegen. Bei diesen Haftfestigkeitstests gibt es jedoch eine Reihe weiterer Einflussparameter, die sehr stark das Messergebnis bestimmen, wie Scher- und Schälgeschwindigkeit, Schälwinkel, plastische Eigenschaften der Verbundmaterialien an der Grenzfläche, Temperatur, Feuchtigkeit, Homogenität der Haftung usw. [87], [97], [98].

Für dünne metallisierte Polymerfolien eignet sich vor allem der Schälversuch. Dabei wird die Metall-Deckschicht entweder bei ausreichender Dicke mechanisch oder durch speziell geeignetes Klebeband fixiert und abgezogen. Je nach Abzugswinkel (hier  $90^\circ$ ) wird aber die Folie samt Metallschicht und Klebeband undefiniert bewegt und verformt. Um diese freien Bewegungen einzudämmen, wurde die Metallschicht über die ganze Fläche mittels Klebeband auf einer massiven metallischen Unterlage fixiert und die Polymerfolie dann abgezogen (DuPont-Technik, [99]). Dennoch verformt sich der Folienverbund je nach Haftung, Schälgeschwindigkeit, Güte der Fixierung auf der Unterlage an der Schälstelle, was zur Überlagerung der Schälfestigkeitsdaten mit denen einer plastischen Verformung führt. Streng genommen sollte das Schälen entlang einer Linie erfolgen. Tatsächlich wirkt die Abzugskraft über eine nicht exakt bestimmbare Fläche. Am Ende dieser Fläche halten Stellen besonders guter Haftung, aber großer plastischer Verformung, noch zusammen, während Stellen mit geringerer Haftung schon gelöst sind, ohne größere Energieaufnahme durch das Polymer und die daraus resultierende plastische Verformung. Bei extrem guter Haftung zwischen Metall und Polymer werden die Makromoleküle an der Grenzfläche starr fixiert. Die

beim Schälen eingebrachten mechanischen Kräfte werden dann von der Grenzfläche in grenzflächennahe, plastisch noch verformbare Zonen, weitergeleitet. Das Versagen des Verbundes beim Schälen erfolgt dann in diesen mehr oder weniger weit von der Grenzfläche entfernten Polymerschichten.

Als Schlussfolgerung gilt: Die hier durchgeführten Haftfestigkeitsmessungen besitzen zahlreiche Unwägbarkeiten, sie sind nur als Vergleich untereinander zu betrachten. Des Weiteren kann die Schälfront betrachtet werden, was nachträglich durch Inspektion der beiden Seiten des geschälten Verbundes mittels AFM und XPS erfolgte. Wie zuvor angedeutet, lässt sich auf Grund der Materialanalyse auf der Schälfläche etwas über die Qualität der Grenzflächenhaftung schlussfolgern.

#### **3.5.1. Instrumentelle Daten**

Die Zugprüfmaschine der Firma Thümler (Modell: TH2730) ist mit einem waagerechten Tisch ausgestattet und zieht die Testfolien unter einem Winkel von 90° nach oben hin ab.

#### **3.5.2. Theoretische Grundlagen**

Um Aussagen über die Stabilität eines Verbundes treffen zu können, ist es wichtig, die Adhäsionskräfte bestimmen zu können. Dies kann mit mehreren Methoden geschehen, hier wird die mechanische Kraftanstrengung beim Lösen des Verbundes gemessen. Durch das Abziehen der Schichten voneinander wird mit einer Kraftmessdose gemessen und gegen den Weg aufgezeichnet. Hierdurch lassen sich Unregelmäßigkeiten beim Abziehen des Verbundes und die mittlere benötigte Kraft berechnen, die notwendig ist, den Verbund zu trennen.

## 4. Bromierende Plasmen

### 4.1. Bromoform Plasma

Bromoform hat von allen Präkursoren den höchsten molaren Anteil an Brom im Molekül, wenn vom molekularen Brom selber abgesehen wird. Es wirkt weniger korrosiv und lässt sich gut bei vermindertem Druck in die Gasphase überführen.

#### 4.1.1. Vorbehandlung des Polymers

Auch vor der eigentlichen Plasmabehandlung zur Funktionalisierung wurden hier Vorbehandlungen des Substrates zum Vergleich durchgeführt. Neben dem Einlegen der Folien in Brom über Nacht wurden die Folien auch mit Wasserstoff oder Argon vorbehandelt. Die entsprechenden Versuche erbrachten jedoch keine Steigerung des Bromeinbaus, reagierten also nicht auf die erhoffte Photobromierung durch die Vakuum-UV-Bestrahlung durch das Plasma. Somit wurden Brom und Bromoform nur noch direkt eingesetzt.

#### 4.1.2. Plasmafunktionalisierung

Um die idealen Plasmaparameter (Zeit, Leistung und Druck) für die maximal dichte Polyolefin-Oberflächenbromierung zu finden, wurden systematisch die einzelnen Plasmaparameter schrittweise variiert, sowohl für PP als auch für PE (s. Abb. 26-28). Auch PET wurde eingesetzt, welches auch bei unterschiedlichen Plasmabedingungen nur sehr schlechte Funktionalisierungsdichten aufwies.

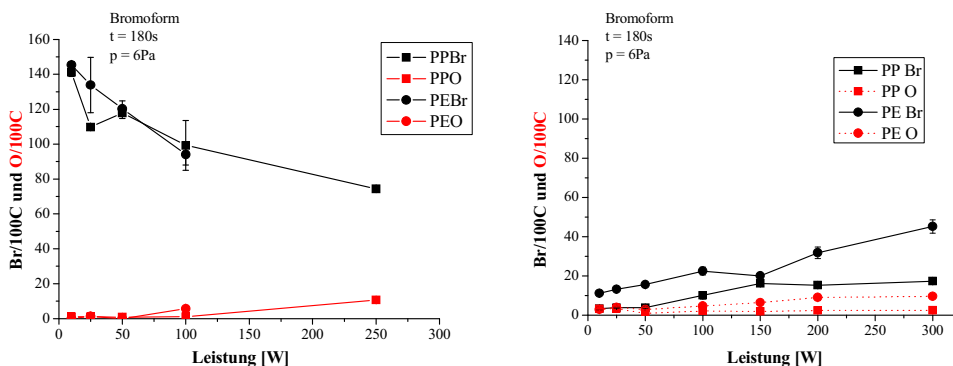


Abbildung 26: PP und PE im Bromoformplasma bei unterschiedlicher Leistung, links = ungewaschen, rechts = gewaschen.

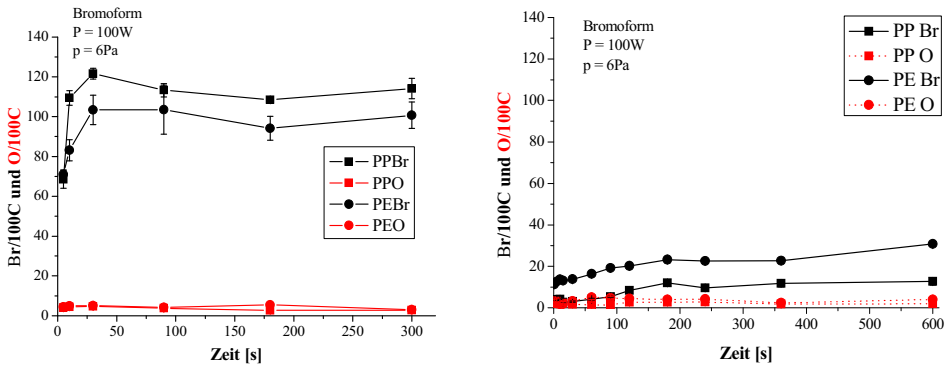


Abbildung 27: PP und PE im Bromoformplasma bei unterschiedlicher Zeit, links = ungewaschen, rechts = gewaschen.

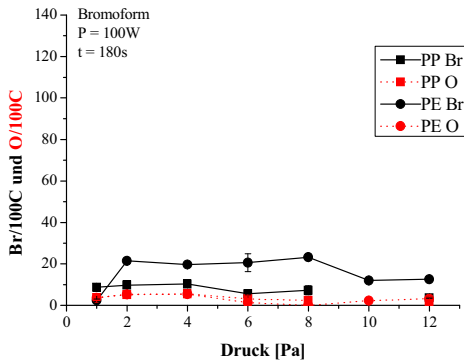


Abbildung 28: PP und PE im Bromoformplasma bei unterschiedlichem Druck, nur gewaschen.

Die Dichte der Oberflächenbromierung des Substrates (sowohl PP als auch PE) erzielt schon bei 10 W Leistungseinkopplung ihr Maximum (Abb.26), der Sauerstoffeinbau ist minimal bei unter 1%. Mit zunehmender Leistung fällt der Bromeinbau kontinuierlich auf bis zu 80% bei 250 W. Nach dem Waschen der Proben mit THF, welches durchgeführt wurde, um die losen Schichten und die Fragmente von der Substratoberfläche zu lösen, ist der Verlauf umgekehrt. Hierbei steigt mit zunehmender Leistung der Einbau des Broms an die Substratoberfläche. Das Maximum wird bei 300 W erreicht, allerdings ist auch eine Schädigung des Substrates bei dieser hohen Leistung zu erwarten. Für die weiteren Behandlungen der Oberfläche, wie z.B. das Pfropfen oder Umfunktionalisieren wurden die Substrate bei jeweils 100 W behandelt. Hierbei ist eine Bromkonzentration von ca. 18 Br/100 C und ca. 2 O/100 C beim PP und 25 Br/ 100 C bei 4 O/ 100 beim PE zu beobachten.

#### 4. Bromierende Plasmen

---

Die Zeitabhängigkeit des Brom-Einbaus ist in der Abb.27 dargestellt. Zunächst steigt die Bromkonzentration innerhalb weniger Sekunden Behandlungszeit im Bromoformplasma stark an, um dann in einen Sättigungsbereich überzugehen. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Sauerstoff-Plasmabehandlung bzgl. des Einbaus O-funktioneller Gruppen bereits früher beobachtet [100]. Auch die Ausbeute steigt stetig mit Zunahme der Behandlungszeit, es wird allerdings ein kleines Plateau ab 180 s erreicht. Um die Verfahrenszeit und somit auch die Zerstörung der Folie nicht unnötig zu verlängern, wird hier eine Behandlungszeit von drei Minuten gewählt.

Der Druck wurde zwischen zwei und acht Pascal variiert. Eine weitere Erhöhung des Druckes verändert die Ausdehnung des Plasmas sehr stark, schnürt es zusammen, so dass die Probe in völlig anderen Zonen des Plasmas modifiziert wird, was dann keine Vergleichbarkeit mehr möglich macht. In diesem Fall sinkt die Ausbeute rapide mit steigendem Druck ab. Wird der unerwünschte Sauerstoffeinbau betrachtet, so ergibt sich ein Minimum zwischen sechs und acht Pascal (s. Abb. 28). Aus diesem Grunde wurde als genereller Druck für alle weiteren Behandlungen 6 Pa gewählt.

Die Abhängigkeit des Bromierungsergebnisses von der Plasmakammergeometrie wurde deutlich beim Wechsel zum Reaktor II. Es wurden etwas höhere Bromierungsdichten sowohl bei Verwendung des Bromoform- als auch des Bromplasmas bei ansonsten gleichen Plasmabedingungen bzw. -parametern erzielt. Allerdings zeigte sich auf Glassubstraten eine Schichtbildung, wenn Bromoform verwendet wurde. Diese Bromoform-Plasmapolymerschicht enthielt etwa 146 Br und 2 O/100 C-Atome. Diese Schicht war in Tetrahydrofuran vollkommen löslich. Dadurch war sichergestellt, dass nach dem Waschen der Proben keine Anheftungen an einer Plasmapolymerenschicht möglich waren, sondern nur an C-Br-Gruppen mit fester Anknüpfung an die Substratmoleküle, was für spätere chemische Umsetzungen wichtig war.

Sehr gut lässt sich die Zunahme der Br-Dichte mit fortschreitender Behandlungsdauer an der Intensitätszunahme des  $\text{Br}3d_{5/2}$  Peaks demonstrieren, wie in der nachfolgenden Abb. 29 zu erkennen ist.

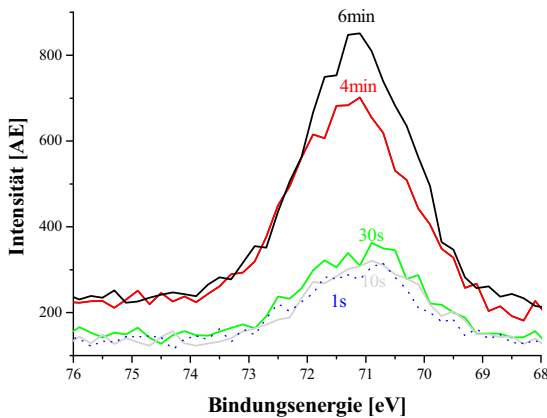


Abbildung 29: 3d 5/2 Peak bromierter PP Folien nach unterschiedlicher Behandlungsdauer.

Ein ähnlicher Verlauf der Entwicklung des Br3d<sub>5/2</sub>-Peaks ist für Polyethylen zu finden

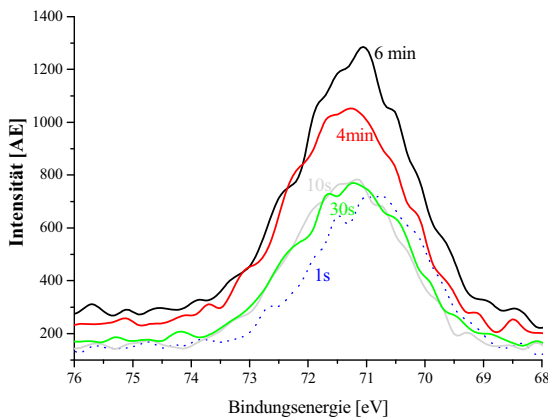
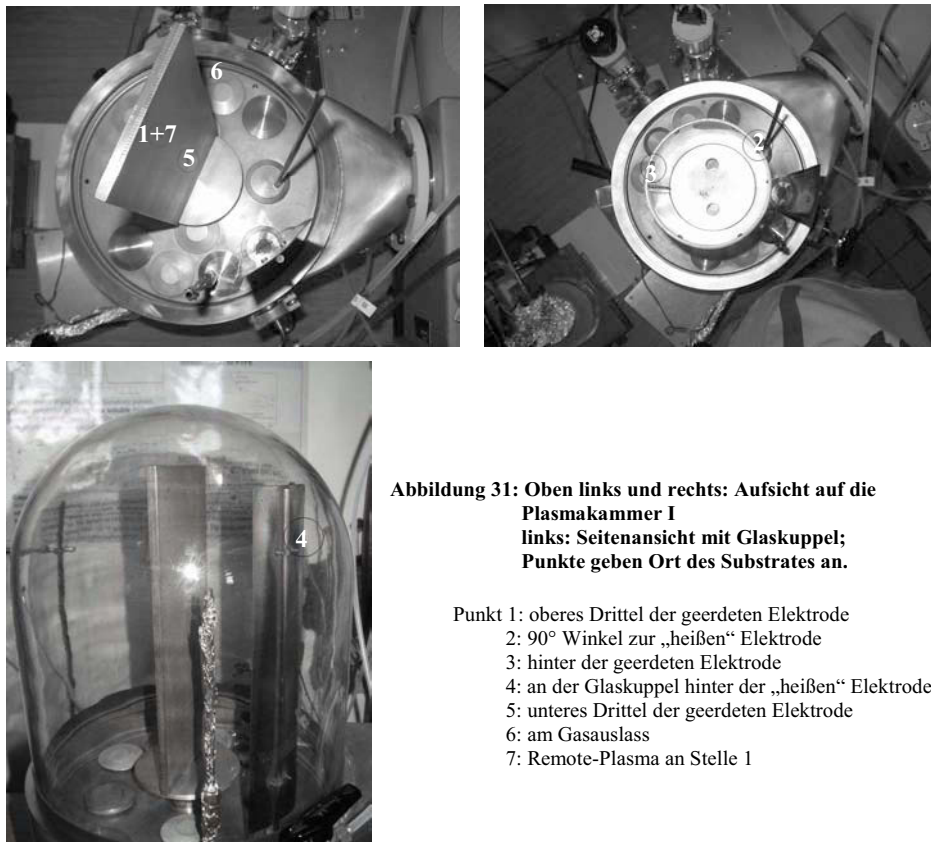


Abbildung 30: 5/2 Peak bromierter PE Folien nach unterschiedlicher Behandlungsdauer.

Für eine optimale Probenbehandlung sind nicht nur die Plasmaparameter verantwortlich, sondern ebenso der Ort in der Kammer, wo das Substrat aufgebracht wurde. Aus diesem Grund wurden in Reaktor I sieben Positionen in dem Reaktor untersucht, die unten in den Bildern markiert sind. Es sollte der Ort mit besonders großer erzielbarer Bromierungsdichte, geringem Sauerstoffeinbau und möglichst vernachlässigbarer Schichtabscheidung im Bromoformplasma gefunden werden



**Abbildung 31: Oben links und rechts: Aufsicht auf die Plasmakammer I  
links: Seitenansicht mit Glaskuppel;  
Punkte geben Ort des Substrates an.**

- Punkt 1: oberes Drittel der geerdeten Elektrode
- 2: 90° Winkel zur „heißen“ Elektrode
- 3: hinter der geerdeten Elektrode
- 4: an der Glaskuppel hinter der „heißen“ Elektrode
- 5: unteres Drittel der geerdeten Elektrode
- 6: am Gasauslass
- 7: Remote-Plasma an Stelle 1

Als die Stelle, die am besten geeignet war, stellte sich die Position eins heraus. Auch das direkte Abschirmen des Plasmas von der Probenoberfläche und die damit verbundene Erzeugung eines Remote – Plasmas ergab keine höhere Br-Ausbeute.

Die Folien, die bei späteren Versuchen in der Plasmakammer II bromiert wurden, wurden auf den Boden in die Mitte der Kammer auf eine Glasplatte gelegt. Durch die hohe Symmetrie der Kammer und durch die vergrößerte Teilchendichte im Plasmaraum wurden die hohen Ausbeuten noch verbessert. Diese Folien wurden für die Umfunktionalisierung und die Cycloaddition (Clickreaktion) benutzt.

#### **4.1.3. Entfernung von niedermolekularen Bestandteilen durch Waschen**

Die niedermolekularen Fragmente und die mögliche Schichtabscheidung auf der Substratoberfläche sollten durch das Waschen mit THF entfernt werden. Diese würden in der weiteren Behandlung das Pfropfen an der Polymeroberfläche stören. So könnten die Spacer



möglicherweise nur mit der locker angebondenen Schicht reagieren und sich anschließend vom Polymer lösen.

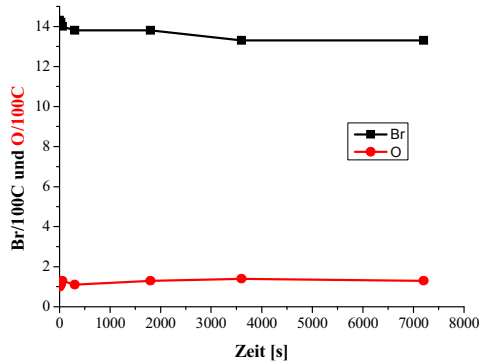


Abbildung 32: Brom- und Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit der Waschdauer in THF.

THF wurde als Lösungsmittel ausgesucht, da es aprotisch und leicht polar ist (s. Abb. 32). Somit sollte vermieden werden, dass das Brom substituiert wird und, wie bei sehr stark polaren Lösungsmitteln, direkt unter Solvatisierung in das Lösungsmittel geht. Waschtests mit verschiedenen starken polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Dimethylformamid haben gezeigt, dass an der Oberfläche kaum mehr Brom erhalten bleibt.

#### 4.1.4. Untersuchungen der Br-Bindung an die Polyolefinoberfläche mittels ToF-SIMS und XPS

Um Informationen über die Bindung des Broms an der Oberfläche zu erhalten, ist nicht nur die XPS von entscheidender Wichtigkeit. Sie gibt zwar Aufschlüsse über die Quantität und auch über die Teile der Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff, jedoch ist es beispielsweise nicht möglich, genaue Aussagen über die Anzahl der Bromatome pro Kohlenstoff zu erlangen. Denkbar, nicht wahrscheinlich, ist die Reaktion:  $\text{CHBr}_3 + \text{plasma} \rightarrow \bullet\text{CBr}_3 + \bullet\text{H}$ . Es sollte also die Frage mit Hilfe von ToF-SIMS geklärt werden, ob ausschließlich monobromsubstituierte oder  $\text{CBr}_3$ -substituierte Fragmente aus der bromierten Polypropylenoberfläche herausgelöst und identifiziert werden können. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass sekundäre Reaktionen der abgestäubten Fragmente und Atome auch im Massenspektrometer ablaufen können und somit etwas vortäuschen, was ursprünglich an der Oberfläche nicht vorhanden war. Nur bei entsprechend eindeutigen und

#### 4. Bromierende Plasmen

intensiven Signalen und dem Vergleich des erhaltenen Signalmusters mit dem entsprechender Referenzsubstanzen der vermuteten Struktur lassen sich Schlüsse ziehen.

Mit Hilfe der ToF-SIMS sollte es möglich sein, mittels Vergleichssubstanzen Aussagen darüber zu treffen, ob C-Br, C-Br<sub>2</sub> und C-Br<sub>3</sub> Bindungen vorzugsweise an der Oberfläche gebildet werden. Als Vergleichssubstanz wurde hier das tribromierte  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribromquinaldin verwendet (s. Abb. 33).

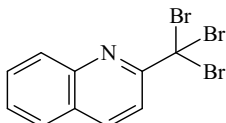


Abbildung 33:  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribromquinaldin

Eine dibromierte Verbindung, welche einen genügend niedrigen Dampfdruck hatte, um nicht in der Apparatur zu verdampfen, wurde nicht gefunden. Somit sind keine genauen Schlüsse möglich, aber ein ungefährender Überblick kann erlangt werden.

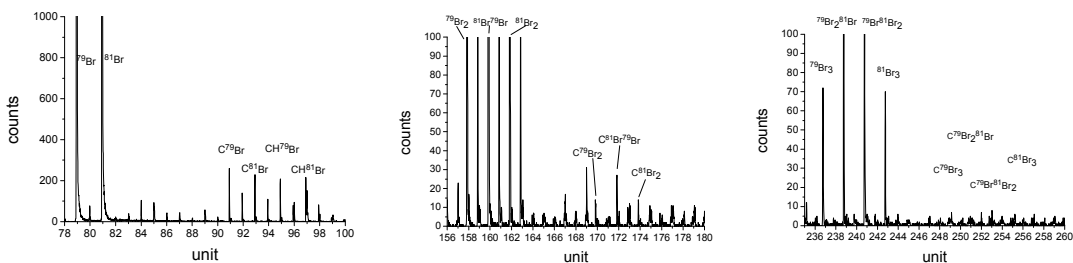


Abbildung 34: TOF-SIMS Spektrum der bromierten PP-Oberfläche.

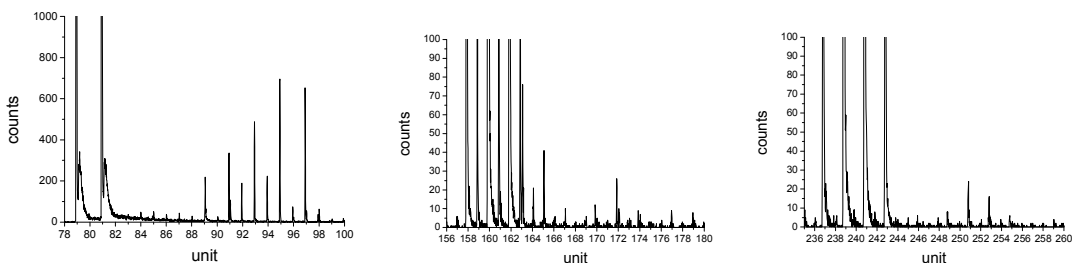


Abbildung 35: TOF-SIMS Spektren des  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Tribromquinaldin.

Da Brom nahezu gleichmäßig in seine beiden Isotope <sup>79</sup>Br und <sup>81</sup>Br im Massendetektor aufspaltet, ist der Doppelpack leicht zu erkennen (Abb 34 und 35, jeweils linkes Spektrum).

Das Gesamtspektrum ist hier in die drei wesentlichen Teile aufgeteilt. Interessant sind die  $C^xBr_y$  und  $CH^xBr_y$  und deren Vielfache, also  $CBr$ ,  $CBr_2$  und  $CBr_3$ . Die einzelnen Signale sind mit den entsprechenden Interpretationen gekennzeichnet und deren zugehörige Teilchen sind direkt in den beiden obigen Abbildungen dargestellt.

$^{79}Br$  und  $^{12}C$  ergeben den Peak bei 91 m/z, das zweite Br-Isotop den bei 93 m/z,  $^{81}Br$  und  $^{12}C$ . Die Signale bei 95 und 97 Da sind dann entsprechenden  $CH_2Br$ -Spezies zuzuordnen. Diese sind sowohl für das bromierte PP als auch für die tribromierte Vergleichsprobe deutlich im Spektrum erkennbar. Auch die dibromierten Kohlenstoffe liegen noch deutlich über dem Rauschen bei m/z Verhältnissen von 170 ( $2x^{79}Br+^{12}C=170$ ), 172 ( $^{79}Br+^{81}Br+^{12}C=172$ ) und 174 ( $2x^{81}Br+^{12}C=174$ ). Allerdings ist die Intensität dieser Signale um ein Zehnfaches geringer als bei den einfach bromierten Kohlenstoffen.

Peaks des dreifach bromierten Kohlenstoffs treten nur beim Tribromid noch deutlich aus dem Rauschen heraus, allerdings auch nur die Peaks der gemischten Isotope des Broms ( $251=2x^{79}Br+^{81}Br+^{12}C$  und  $253=^{79}Br+2x^{81}Br+^{12}C$ ). Peaks bei 249 und 255 Da sind noch erkennbar. Bei der plasmabehandelten Probe gehen die in Frage kommenden Peaks im Grundrauschen unter.

Beim Polypropylen existiert ein schwach aktiviertes Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoff. Die Reaktivität dieses Wasserstoffs ist 1600-mal höher als die eines Wasserstoffs der  $CH_3$ -Gruppe [73]:  $-[CH_2-CHCH_3]_n- + 2Br \rightarrow -[CH_2-CBrCH_3]_n + HBr$ .

Nach Kettenspaltung beim Sputtern könnten  $CBrCH_3$ -Fragmente (106 und 108 Da) entstehen und nach Abspaltung der Methylgruppe die gefundenen  $CBr$ -Fragmente.

Somit kann nur eindeutig gesagt werden, dass einfach und zweifach bromierte Kohlenstoffe auf der Polymeroberfläche vorhanden sind. Dreifach bromierte C-Fragmente konnten nicht identifiziert werden

### 4.1.5. XPS-Datenanalyse mittels CasaXPS

Das Problem der Aufklärung der an der Polyolefinoberfläche vorliegenden  $C-Br_x$ -Spezies kann auch mit Hilfe der XPS-Analyse versucht gelöst zu werden. Ausgangspunkt für die Überlegungen ist, dass wie bei der Fluorierung von Polyolefinen auch  $CBr$ -,  $CBr_2$ - und  $CBr_3$ -Gruppen im  $C1s$ -Peak unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen sollten und dementsprechend unterschieden werden können. Um das zu überprüfen, wurde das schon vorher erwähnte Tribrom-Referenzsubstantz vermessen. Das  $C1s$ -Vergleichsspektrum von  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Tribromchinaldin ist in Abb. 35 dargestellt. Die Tribrommethylgruppe dient als

#### 4. Bromierende Plasmen

Referenz. Wichtig ist außerdem das mengenmäßige Verhältnis der einzelnen Elemente untereinander. Im aromatischen Ringsystem ist ein Stickstoff jeweils von zwei Kohlenstoffatomen eingebunden. Somit muss beim Fitten des C1s-Peaks der Subpeak für die an N-gebundenen C-Atome doppelt so groß sein wie der der CBr<sub>3</sub>-Gruppe. Quantitativ muss ein doppelt so großer Peak C-N-Peak vorhanden sein als der C-Br-Peak.

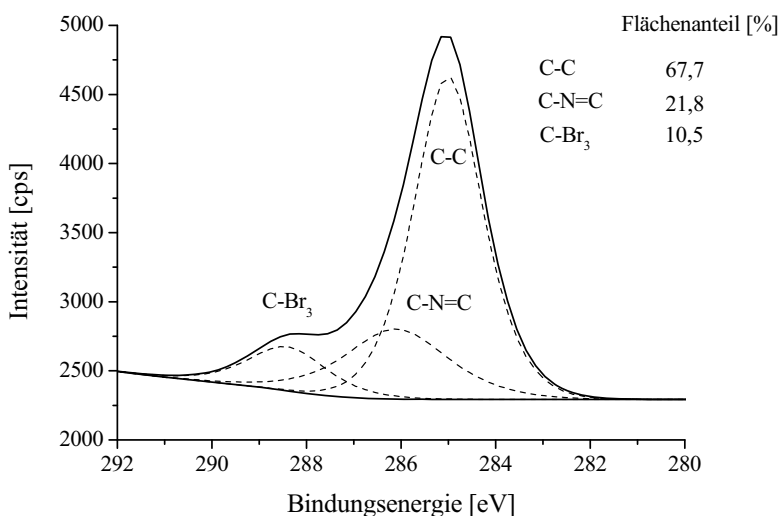
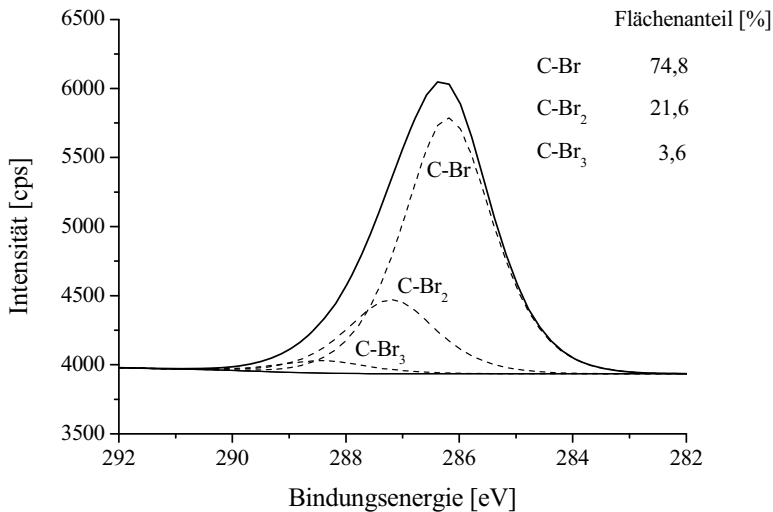


Abbildung 36: CasaXPS gefitteter C1s Peak des Tribromchinaldin.

Die Bindungsenergie für C-H<sub>arom.</sub> wird in der Literatur für verschiedene Systeme mit 284,5 bis 284,8 eV angegeben, die Bindungsenergie des C-N Peaks im Pyridinring liegt bei 285,5 bis 286,1 eV [101] und für ein CBr<sub>3</sub>-bei 288,4 eV [102].

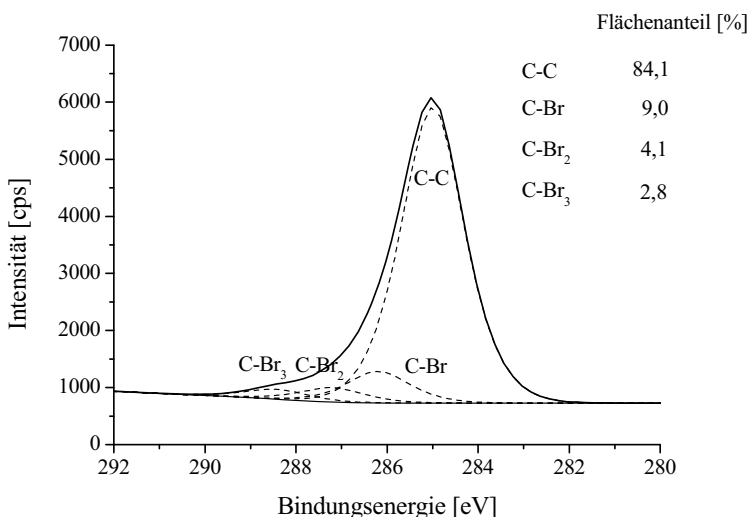
Das theoretische Elementverhältnis auf 100 C bezogen im Tribromchinaldin beträgt C<sub>100</sub>N<sub>10</sub>Br<sub>30</sub>. Die XPS-Konzentrationsbestimmung ergab C<sub>100</sub>N<sub>10</sub>Br<sub>31,5</sub>, was 22,3 at% Br entspricht.

Für das Fitten der CBr-, CBr<sub>2</sub>- und CBr<sub>3</sub>-Gruppen im C1s-Peak wurde auf Angaben von Timmons et. al. zurückgegriffen [102]. Die Bindungsenergie für einfach gebundenes Brom am Kohlenstoffatom (CBr) war 286,2 eV, für CBr<sub>2</sub> 287,2 eV und für CBr<sub>3</sub> 288,4 eV.



**Abbildung 37:** CasaXPS gefitteter Peak mit fester Halbwertsbreite der bromierten PP Oberfläche mit Bromoform, ungewaschen.

Auf der ungewaschenen Oberfläche nach der Plasmabehandlung sollte die Verteilung der einzelnen Spezies anders verteilt vorliegen. Da bei der ungewaschenen Oberfläche ein Br/C Verhältnis von ungefähr 1:1 vorliegt, kann angenommen werden, dass nicht nur eine H-Br-Substitution an der Polyolefinoberfläche stattgefunden hat, sondern dass sich zusätzlich Oligomere des Bromoforms im Plasma bilden, die sich auf der Oberfläche als Schicht ablegen und durch Physisorption gebunden sind. Letzteres hatten die Waschversuche mit derartigen Schichten auf Glassubstraten nahegelegt, bei denen eine vollständige Ablösung aller Schichtteile durch die Lösungsmiteleinwirkung möglich war. Hier sind die beiden dominierenden Anteile C-Br und C-Br<sub>2</sub> (s. Abb 37).



**Abbildung 38:** CasaXPS gefitteter Peak mit fester Halbwertsbreite der bromierten PP Oberfläche mit Bromoform, gewaschen.

Dieses C1s-Peak-Fit-Verfahren war für die plasmabromierten Polyolefinoberflächen deshalb anwendbar, weil praktisch keine begleitenden Oxidationen festgestellt wurden (1-2 O/100 C, max. 3 O/100 C). Die verschiedenen Sauerstoff-enthaltenden Gruppen würden im Bindungsenergiebereich von 286 bis 290 eV die Signale der CBr-, CBr<sub>2</sub>- und CBr<sub>3</sub>-Gruppen überdecken. Die hier angewendete Peak-Fit-Strategie eines C1s-Signals ohne erkennbare Konturierung einzelner Subpeaks ist bei eindeutiger Produktlage üblich, kann aber auch Fehlinterpretationen in sich bergen, wenn beispielsweise Oxidationen mit vorkommen. Wird dieses Verfahren angewendet, dann ergibt sich ein Verhältnis von ein-, zwei- und dreimal mit Brom substituiertem Kohlenstoff von 51: 32: 17.

Aber nicht nur die unterschiedlichen Spezies an der Oberfläche sind interessant, sondern auch die Art der Verteilung. Liegen diese homogen verteilt an der Oberfläche, sollte dies von Vorteil für die spätere Pflanzung sein. Bilden sich Inseln oder Cluster, kann das die weitere Reaktion einschränken bzw. negativ beeinflussen. Um Informationen über eventuelle Unregelmäßigkeiten an der Polyolefinoberfläche zu erhalten, wie Bildung von Domänen oder Agglomeraten, wurden Untersuchungen mittels REM-EDX durchgeführt. Allerdings war die Signalintensität zu schlecht, um Aussagen treffen zu können. Um die Intensität zu erhöhen und die Oberfläche auf bromtragende Domänen/Agglomerate untersuchen zu können, wurde das TEM-EDX eingesetzt. Dies scheiterte jedoch an der notwendigen hohen

Beschleunigungsspannung, so dass die Proben beim Versuch des Fokussierens thermisch geschädigt wurden. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Topographie-Untersuchungen mittels AFM (Atomic Force Microscopy) fortgeführt.

#### 4.1.6. AFM

Entscheidend für die weiteren Reaktionen, vor allem Pfropfreaktionen großer und voluminöser Moleküle oder gar von Polymeren, ist auch die Topologie. Große Oberflächen ermöglichen auch den großen Molekülen einen Angriff und eine deutlich erhöhte Pfropfeffizienz. In der unten abgebildeten Grafik ist die Ausgangsprobe (PP in Ether gewaschen, 20 min) zusammen mit der im Bromoformplasma 180 s lang behandelten Probe zu sehen. Bei beiden Proben ist jeweils eine Fläche von  $4 \times 4 \mu\text{m}$  dargestellt (s. Abb 39).

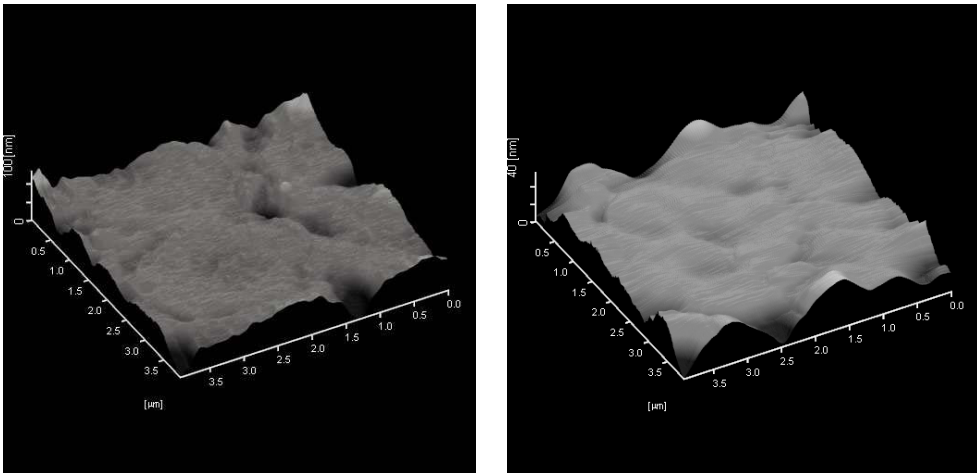


Abbildung 39: AFM-Proben: links: Nullprobe; rechts: mit Bromoform funktionalisiertes PP

Die Nullprobe wies eine recht ungleichmäßige und raue Oberfläche auf (RMS = 35,9), was der Tiefenunterschied von bis zu 100 nm zeigte. Nach der Plasmabehandlung stieg der RMS-Wert nur leicht auf 41,9 an. Die Oberfläche wurde also durch die Plasmabehandlung topologisch nur leicht verändert.

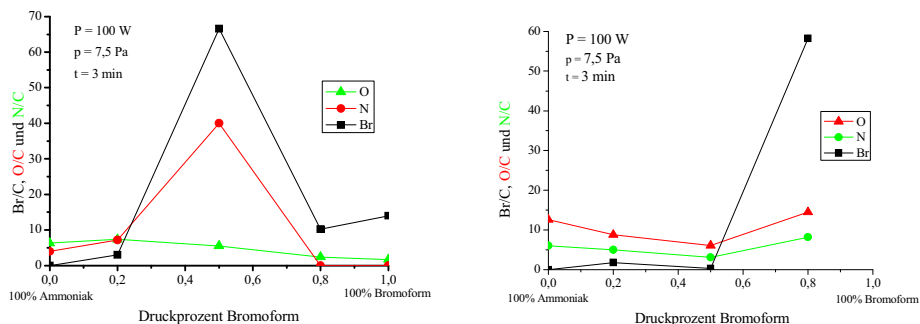
#### 4.1.7. Bromoform-Ammoniak Plasma

Die Kombination von zwei verschiedenen Präkursoren sollte zum Einbau unterschiedlicher Funktionalitäten führen. Wie schon beschrieben, sind stabile Aminogruppen an der Oberfläche schwer zu erhalten. Der Gedanke bestand darin, mit einem Br- und einem  $\text{NH}_2$ -

## 4. Bromierende Plasmen

Präkursor zwei Funktionalitäten gleichzeitig zu erzeugen oder, sollten dabei Abweichungen auftreten, zu untersuchen, welcher Präkursor dominierend ist. Hintergrund der Überlegungen war, durch zwei unterschiedliche Funktionalitäten, einschl. deren Pfropfung, amphiphile Oberflächen zu schaffen, die womöglich schaltbar sind [103]. Somit wurde als zweiter Präkursor Ammoniak gewählt, um zu untersuchen, ob hier eine parallele Funktionalisierung mit Aminogruppen möglich ist.

Die linke der beiden Grafiken in Abbildung 40 zeigt das Ergebnis nach Waschen mit THF, die rechte Grafik nach dem Waschen mit Wasser. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Probe, die mit THF gewaschen wurde, jeweils der Br/C und N/C Gehalt ein Maximum bei äquimolarer Präkursorzugabe durchläuft. Nach Abschluss der Versuche waren auf der Probe Kristalle zu erkennen. Dies lässt schließen, dass sich hier, wie vorher befürchtet, Ammoniumbromid abgeschieden hat. Dieses löst sich leicht in Wasser, was sich in den niedrigen gemessenen N- und Br-Werten widerspiegelt, welches in der rechten Grafik zu erkennen ist.



**Abbildung 40: Bromoform-Ammoniak Plasmagemisch auf PP Folie; links: mit THF gewaschen, rechts: mit Wasser gewaschen.**

Ein weiteres Anzeichen für das Abscheiden von Ammoniumbromid bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 (Ammoniak:Bromoform) ist die fast vollständige Abwesenheit des Broms nach dem Waschen mit Wasser. Stickstoffhaltige Gruppen lassen sich aber generell an der Oberfläche abscheiden.

### 4.2. Allylbromid

Erste Versuche zur Plasmapolymerisation von bromtragenden Monomeren wurden mit Allylbromid durchgeführt, da ungesättigte Verbindungen im Plasma generell zur Polymerisation neigen und als dünner Film abgeschieden werden können [61].



Bekanntermaßen, wie auch schon vorher bereits erwähnt, neigen Allylverbindungen zum schnellen Kettenabbruch bei der radikalischen Polymerisation durch Kettenübertragung an das Monomer:  $\sim\text{CH}_2\text{-C}\cdot\text{H}(\text{CH}_2\text{X}) + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2\text{X}) \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_2\text{X}) + \text{CH}_2=\text{CH-CH}\cdot\text{X}$  [104]. Dieser Prozess ist unter Vakuumbedingungen offensichtlich nicht in dieser Form möglich, so dass im Plasma Monoallylverbindungen ausgesprochen gut polymerisieren. Möglicherweise ist die gute Polymerisationsfähigkeit aber auch nur sehr simpel auf die Fragmentierungs-Polyrekombinations-Polymerisation zurückzuführen, da die Schichten doch größere Anteile irregulär geformter Strukturen enthielten.

#### 4.2.1. Vorbehandlungen des Polymers

Das Polymersubstrat wurde sowohl unbehandelt als auch vorbehandelt der eigentlichen Allylbromid-Plasmapolymerbeschichtung ausgesetzt. Um eine hohe Dichte an bromtragenden Spezies an die Oberfläche zu binden, wurden Proben vor der Behandlung über Nacht in reines Brom eingelegt, wobei dieses Brom photochemisch fixiert werden sollte (s. a. Kapitel 2.3.1.). Andere Proben wurden vor der Behandlung im Argon oder Wasserstoff Plasma behandelt, um so die Oberfläche zu aktivieren und haftfreundlicher gegenüber der abgeschiedenen Schicht zu gestalten. Dieser Vorbehandlung schloss sich direkt die eigentliche Plasmabehandlung an.

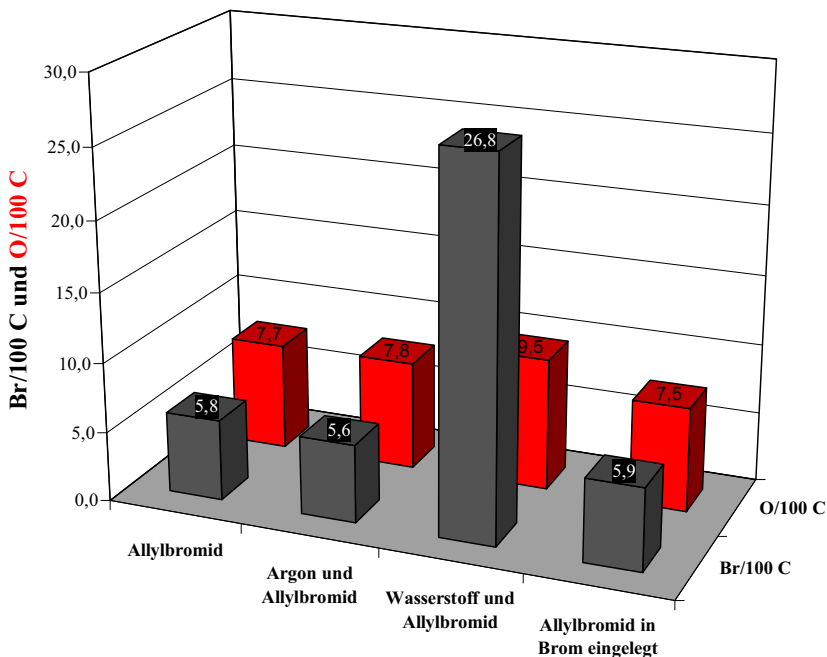
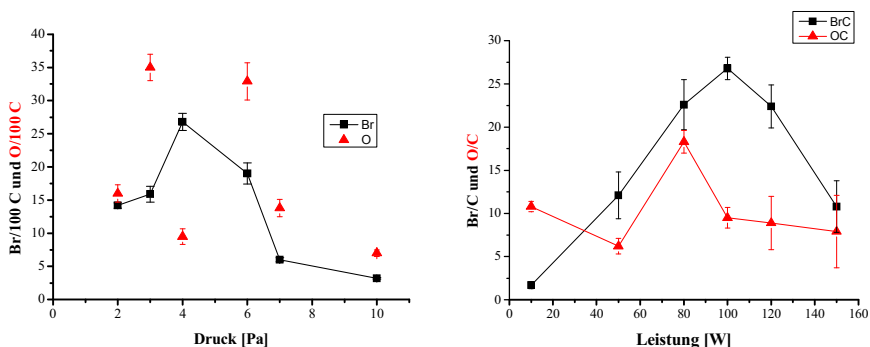


Abbildung 41: Allylbromid Plasmapolymerabscheidung auf unterschiedlich vorbehandelten PP-Substraten (P = 100 W, p = 4 Pa t = 3 min, nach 2 h Waschen mit THF).

Es zeigt sich, dass eine Vorbehandlung des PP mit Wasserstoff sehr positiv auf die Abscheidung des Plasmapolymers wirkt (s. Abb 41). Offensichtlich wird auf den anderen Substraten keine oder nur sehr wenig Schicht aufgetragen. Durch Erhöhung der Vorbehandlungszeit von fünf und 30 Sekunden konnte die Bromausbeute an der Polymeroberfläche noch gesteigert werden. Für die weiteren Durchführungen wurde eine Wasserstoffbehandlung bei 6 Pa, 30 s und 100 W vor der eigentlichen Plasmapolymersabscheidung jeweils vorangestellt. Noch längere Vorbehandlungszeiten brachten keinen weiteren Effekt, im Gegenteil, es wurde nur mehr unerwünschter Sauerstoff eingebaut und das Polymer durch harte UV-Strahlung weiter geschädigt. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass der Br-Gehalt der abgeschiedenen Plasmapolymerschicht entsprechend der Stöchiometrie des Ausgangsmonomers 33 Br je 100 C besitzen sollte. Bei der hier angewendeten Verfahrensweise wurden jedoch nur 27 Br je 100 C gefunden, was auf die Monomerfragmentierung im Plasma im Rahmen des Fragmentierungs-Polyrekombinations-Mechanismus zurückgeführt wird.

### 4.2.2. Funktionalisierungsgrad der Plasmapolymerschicht

Die Veränderung eines einzelnen Parameters wie Druck, Leistung oder Zeit der Plasmabehandlung hat eine deutliche Veränderung beim Bromierungsgrad zur Folge, wie an Hand der in Abbildung 42 dargestellten Ergebnisse zu sehen ist. Durch ein systematisches Variieren ist es möglich, die optimalen Plasmabedingungen hinsichtlich Bromausbeute, Selektivität/Nebenreaktionen festzustellen.



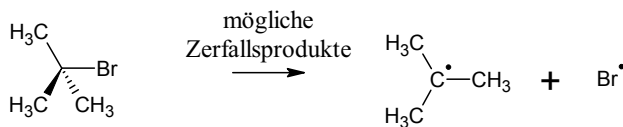
**Abbildung 42:** jeweils Allylbromid Plasmapolymersation und anschließendes Waschen in THF für 2 h;  
links: in Abhängigkeit von dem Druckes (P = 100 W, t = 3 min),  
rechts: in Abhängigkeit von der Leistung (p = 4 Pa, t = 3 min).

Für das Allylbromid-Plasma ergaben sich somit folgende Bedingungen, um für eine nachfolgende chemische Operation ausreichend dicke Plasmapolymerschicht abzuscheiden, die auch dem notwendigen Waschprozess standhielt. Nach der Vorbehandlung mit Wasserstoff wird die Folie direkt im Anschluss dem Plasma für drei Minuten bei 4 Pa und 100 W ausgesetzt.

Wie schon im theoretischen Teil beschrieben, ist der Unterschied zwischen Schichtabscheidung und Funktionalisierung fließend und kann nicht immer sauber voneinander getrennt werden. Bei der Allylbromid-Plasmapolymersation findet sicherlich zum allergrößten Teil Schichtabscheidung statt, was aber nicht bedeutet, dass nicht direkt an der Substratoberfläche auch Br-Funktionalisierung nach vorangegangener Allylbromid-Fragmentierung stattfindet, was zur exzellenten Haftung zwischen Polyolefin-Allylbromid-Plasmapolymers beiträgt. Wäscht man die Proben mit über Molsieb getrockneten THF, so werden die locker anhaftenden Schichtbestandteile entfernt und die nachfolgenden chemischen Reaktionen können an den fest haftenden Schichtteilen ansetzen.

### 4.3. *tert*-Butylbromid

Betrachtet man die im Plasma zu erwartende primäre Dissoziation des *tert*-Butylbromids zu  $C(CH_3)_3$  und Br (Reaktion 5), so schien dies ein vielversprechender Ansatz für die Erzeugung von Br-Atomen und damit für die Bromierung der Polymeroberflächen zu sein.



**Reaktion 5: Zerfall des *tert*-Butylbromids in ein stabiles *tert*-Butylradikal und dem Bromradikal.**

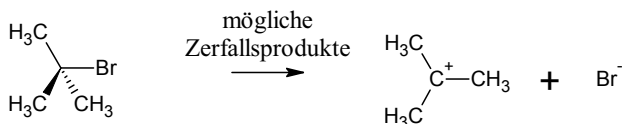
Bei der Dissoziation des *tert*-Butylbromids im Plasma entsteht ein *tert*-Butylradikal, welches durch Delokalisierung seiner Ladung, bzw seines freien Elektrons, über das gesamte Molekül durch Mesomerie stabilisiert ist [7]. Dies sollte die Abspaltung des Bromradikals begünstigen, da die Bindungsenergien zwischen C-C-Bindungen größer sind als zwischen C-Br-Bindungen, was auf die Polarisierbarkeit zurück zu führen ist.

Der Versuch, Brom an die Oberfläche anzubinden, gelang nur in ganz geringem Umfange. Es wurden maximale Ausbeuten von 2,3 Brom pro 100 Kohlenstoffatome gefunden. Dazu wurden 1,6 O/100 C eingebaut. Die Bromierungsdichte an der Polypropylenoberfläche wurde

## 4. Bromierende Plasmen

---

auch durch deren Plasmavorbehandlung nicht beeinflusst. Dies mag durch die oben schon angesprochene Polarisierbarkeit kommen, wodurch die C-Br-Bindung nicht homolytisch, sondern heterolytisch gespalten wird. Hierbei entstehen ein Carbenium-Ion und ein negatives Bromanion (Reaktion 6).



**Reaktion 6: Zerfall des *tert*-Butylbromids in ein positives Carbenium-Ion und ein negatives Bromion.**

Diese Spezies sind für eine Reaktion mit der Substratoberfläche nicht geeignet.

### 4.4. Zumischung von Brom oder Bromoform bei der Plasmapolymerisation von Allylbromid

Die Zugabe von zusätzlichen Brompräkursoren während der Allylbromid-Plasmapolymerisation wurde unter zwei Aspekten vorgenommen:

- Steuerung des Bromeinbaus (Unabhängigmachen von der Stöchiometrie des Ausgangsmonomers)
- Absättigung der bei der Plasmapolymerisation immer entstehenden Radikalstellen (Vermeidung der Nachoxidation)

Durch 50/50-Mischung von Allylbromid und Bromoform wurden Schichten mit bis zu 125 Br je 100 C abgeschieden, die ca. 3-4 O je 100 C besaßen. Die Schichten waren aber sehr löslich in THF. Der Sauerstoffgehalt stieg nach dem Waschen auf 7-8 O/100 C an. Auch bei der Bromzumischung konnten deutlich mehr Br-Atome eingebaut werden als die Allylbromidstöchiometrie (33 Br/100 C) erwarten ließ und zwar 62 Br/100 C. Der Sauerstoffgehalt lag jedoch deutlich höher als bei Bromoformzumischung.

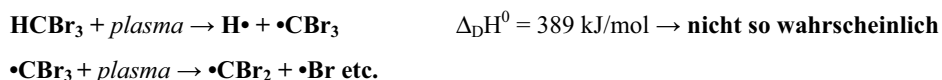
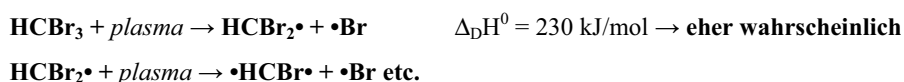
## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

Um einen Vergleich zur Wirkung anderer halogenhaltiger Plasmen auf Polyolefinoberflächen zu erhalten, wurden folgende F-, Cl- und I-haltige halogenhaltige Präkursoren eingesetzt: Tetrafluorkohlenstoff, Fluoroform, Chloroform, Trichlorbrommethan und Diiodmethan. Im Folgenden sollen die Reaktivität untersucht und am Schluss ein Vergleich der Plasmen untereinander im Detail erfolgen.

Die Versuche wurden in der Plasmakammer II durchgeführt, die auch für die Langmuirsonden-Messungen verwendet wurde. Es wurden jeweils die Leistung und die Behandlungszeit unabhängig variiert. Der Druck wurde bei 8 Pa konstant gehalten. Normalbedingungen bei der Leistung waren 100 W, die Zeit betrug jeweils drei Minuten

Die Bromierung hat einige thermodynamische Besonderheiten, wie später noch zu erläutern ist. Hier sei angemerkt, dass die Bromierung dann unter (großem) Energiegewinn abläuft, wenn durch das Plasma oder durch UV-Bestrahlung der Brompräkursor dissoziiert und freie Bromatome entstehen. Dies ist wichtig, um später klären zu können, warum und wie die Funktionalisierung an der Oberfläche stattfindet.

Wird Bromoform in den Plasmaraum gebracht, sind zwei unterschiedliche Dissoziationspfade vorstellbar. Zum einen kann Brom abgespalten werden, zum anderen Wasserstoff. Thermodynamisch gesehen ergeben sich folgende Dissoziationswege:

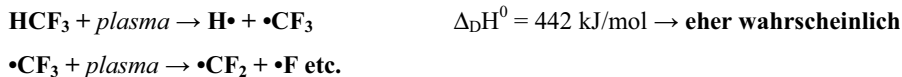
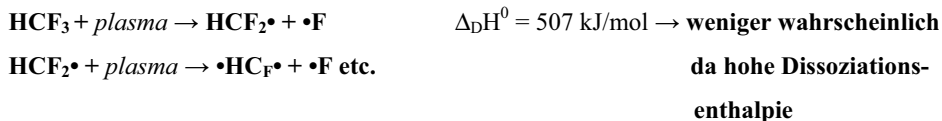


Das gleiche gilt für Diiodmethan. Somit ist schlüssig, dass die Bromierung überwiegend durch einzelne Bromatome verursacht wird und weniger durch  $\text{CBr}_3$  Fragmente, was ja bereits bei den ToF-SIMS-Untersuchungen dargestellt wurde.

Anders verhält es sich bei den Fluor und Chlor tragenden Präkursoren. Es ergeben sich folgende thermodynamische Daten am Beispiel von Fluoroform:

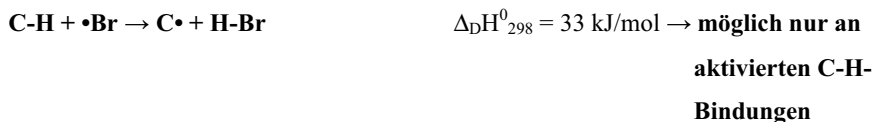
## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

---



Es können Funktionalisierungen sowohl durch einzelne Fluoratome, als auch mit größerer Wahrscheinlichkeit durch  $\text{CF}_3$ -Gruppen stattfinden. Beim Chloroform sollten beide Dissoziationspfade in etwa gleichberechtigt ablaufen können.

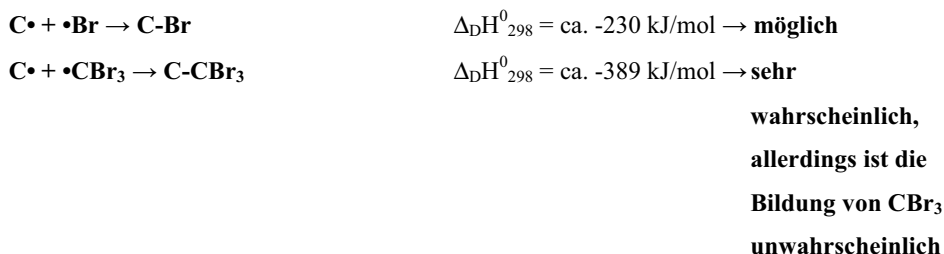
Um gesamtenergetische Aussagen machen zu können, müssen auch die einzelnen möglichen Standarddissoziationsenthalpien entsprechend dem Hess'schen Satz betrachtet werden. Rein chemisch gesehen ergeben sie sich wie folgt:



**Oder als (unerwünschte) Nebenreaktionen:**

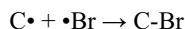


Die Schlussfolgerung aus diesen positiven Standardreaktionsenthalpien, ist, dass rein chemisch bei Polyethylen und Polypropylen keine chemische Bromierung stattfinden kann. Erst bei Wegfall des Energieaufwandes für die Dissoziation des Präkursors werden die Reaktionsenthalpien stark negativ und die Funktionalisierungen, aber auch die Kettenreaktionen, finden ohne weiteres statt. Für diesen plasmachemischen Prozess gibt es folgende thermodynamische Daten:



## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

Wird gar noch das Substrat durch das Plasma in eine Radikalform überführt, dann erfolgt eine Rekombination mit Br-Atomen:



Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion zwischen einem Halogen und einem Kohlenwasserstoffs nach  $X\cdot + R-H \rightarrow X-H + \cdot R$  kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Delta_D H_{298}^0 = \Delta_D H_{R-H}^0 - \Delta_D H_{X-H}^0$$

Gleichung 11

Sie ist jeweils für die verschiedenen Halogenierungsprozesse in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Art der Halogenierung	Standardreaktionsenthalpie [kJ/mol]
Fluorierung	-170
Chlorierung	-32
Bromierung	33
Iodierung	101

Tabelle 3: Halogenierungsenthalpien.

Somit sind die chemischen Reaktionsraten für die vier Halogene extrem unterschiedlich. Bei 27 Grad Celsius beträgt das Verhältnis [105]:

$$F : Cl : Br : I = 140.000 : 1300 : 9 \cdot 10^{-8} : 2 \cdot 10^{-19}.$$

Vom chemischen Standpunkt aus gesehen, produziert die Bromierung keinen Energieüberschuss und ist somit sehr selektiv. Da im Plasma ständig ein Energieüberschuss vorhanden ist, kann die endotherme Reaktion dennoch initiiert werden. Im Gegensatz dazu erzeugt die Fluorierung durch ihren hohen Enthalpieüberschuss einen weiteren Beitrag an Energie und verläuft völlig unselektiv. Hier können Nebenreaktionen wie das Spalten von Ketten, Kettenabbau und auch Sauerstoffeinbau stattfinden. Brom hat einen hohen Anteil daran, dass der Sauerstoffeinbau verhindert wird und auch nach langer Lagerung kein Sauerstoff in das Polymer durch Auto-Oxidation eingebaut wird. Die Chlorierung von Aliphaten kann chemisch ablaufen (s. Tabelle 3), nicht jedoch die C-C-Kettenspaltung.

5.1. Tetrafluorkohlenstoff

Tetrafluorkohlenstoff wurde in der Literatur oft in Plasmaprozessen eingesetzt [106], [107], [108]. Das leicht zu handhabende Gas wird oft zum Ätzen von Oberflächen eingesetzt [109], wobei eine Ätzrate von über 100 Å/min erreicht werden kann. Es können auch anorganische und metallische Oberflächen geätzt werden. Bei Exposition von Polymeren gegenüber einem CCl<sub>4</sub>-Plasma wird eine starke Herabsetzung der Oberflächenenergie beobachtet und somit der Film stark hydrophob gemacht [108]. Im Nachfolgenden sind jeweils die ungewaschenen und gewaschenen Filme untersucht worden (s. Abb. 43).

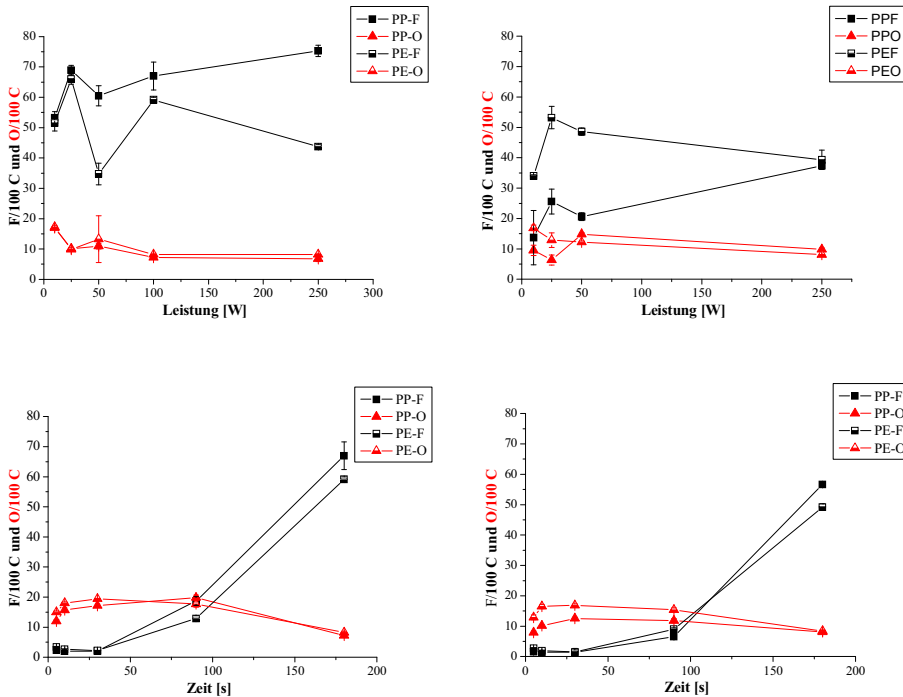


Abbildung 43: PP und PE behandelt im Tetrafluormethanplasma; oben links: Leistungsabhängigkeit ungewaschen; oben rechts: Leistungsabhängigkeit gewaschen; unten links: Zeitabhängigkeit ungewaschen; unten rechts: Leistungsabhängigkeit in THF gewaschen.

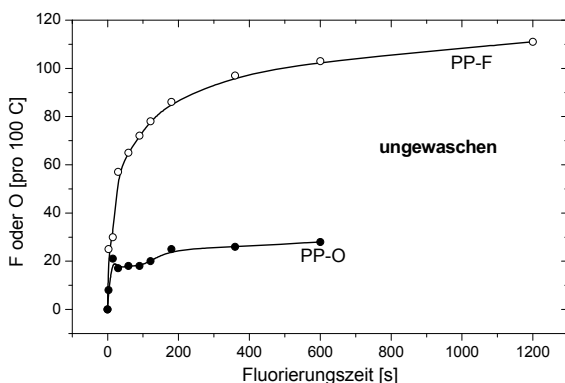
Bei der Fluorierung ist deutlich zu erkennen, dass neben dem Fluoreinbau auch Sauerstoff in die Oberfläche eingebracht wird. Dies ist durch einen sehr unselektiven Prozess zu erklären, bei dem die dabei freiwerdende überschüssige Energie zu sekundären Bindungsbrüchen und damit zur Bildung von Radikalstellen führt. Diese Radikalstellen reagieren dann nach



Abschluss des Plasmaprozesses bei Exposition der Probe gegenüber der Laboratmosphäre mit dem Luftsauerstoff (Autoxidation).

Das aufgebrauchte Fluor bleibt auch nach dem Waschen mit THF auf der Oberfläche und wird nicht abgetragen. Ein deutlicher Anstieg der Funktionalisierung ist ab einer Reaktionszeit von 100 s zu sehen, allerdings scheint die Funktionalisierung relativ leistungsunabhängig.

Interessanterweise weicht das Kurvenbild der Zeitabhängigkeit von dem der Bromierung im Bromoform- und Brom-Plasma ab, aber auch von der im nachfolgenden beschriebenen Fluoroform-Plasma-Behandlung. Der Vergleich mit Ergebnissen zur Modifizierung von Polyolefin-Kraftstoffbehältern, die vor einiger Zeit in unserer Gruppe durchgeführt wurden, [110], [111] zeigt, dass auch damals ein anderes Kurvenbild für Fluor gemessen wurde (s. Abb.44).



**Abbildung 44: Modifizierung von Polyolefin-Kraftstoffbehältern, ungewaschen.**

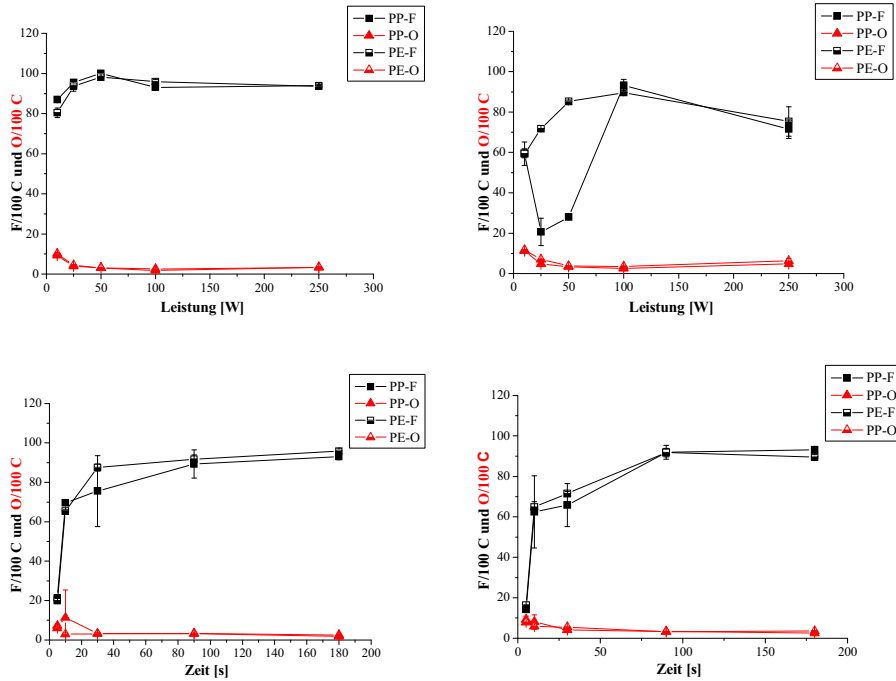
Der hier gefundene singuläre und völlig atypische Verlauf der  $\text{CF}_4$ -Plasmafluorierung muss daher mit der Reaktorgeometrie (Reaktor II) in Zusammenhang stehen. Eine plausible Erklärung dieses einmaligen, aber reproduzierbaren Kurvenverlaufes gibt es gegenwärtig noch nicht. Diese einmalige Abweichung von allen anderen Halogenplasmen spiegelt sich auch in der Messung der Elektronentemperatur wider, was später noch ausführlicher beschrieben wird.

### 5.2. Fluoroform

Fluoroform wird eher seltener im Plasma eingesetzt und verhält sich ähnlich wie Tetrafluorkohlenstoff. Hauptsächlich kann hier Plasmaätzen und die Erhöhung der

## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

Hydrophobizität beobachtet werden. Ebenso wird es in der Halbleiterindustrie eingesetzt [112].



**Abbildung 45: PP und PE behandelt im Fluorformplasma;** oben links: Leistungsabhängigkeit ungewaschen; oben rechts: Leistungsabhängig gewaschen; unten links: Zeitabhängigkeit ungewaschen; unten rechts: Zeitabhängigkeit in THF gewaschen.

Im Gegensatz zum Tetrafluorkohlenstoff ist das schnelle Erreichen des Maximums des Fluoreinbaus bei einer Konzentration von etwa 100 Fluoratomen pro 100 Kohlenstoffatomen bereits nach etwa 10 bis 20 s Behandlungszeit zu beobachten, wenn 50 oder 100 W Leistung in das Plasma eingekoppelt werden. Auch der Sauerstoffeinbau liegt im Vergleich zum Bromoformplasma relativ hoch, zwischen 4 und 10 O je 100 C. Die hohe Exothermie der chemischen Fluorierung mit  $F_2$  wie auch der plasmachemischen Fluorierung mit  $CHF_3$  und  $CF_4$  (plasma-unterstützte Erzeugung atomaren Fluors) mag die Ursache dafür sein. Die unveränderten Fluorwerte zeigen, dass durch das Waschen nicht viel von der Schicht abgetragen sein kann, was mit der Vernetzung der Schicht begründet werden kann.

Durch die AFM-Aufnahmen wird sichtbar, dass die Polymer-Oberfläche geglättet wurde, sozusagen quasi glatt geschliffen worden ist.

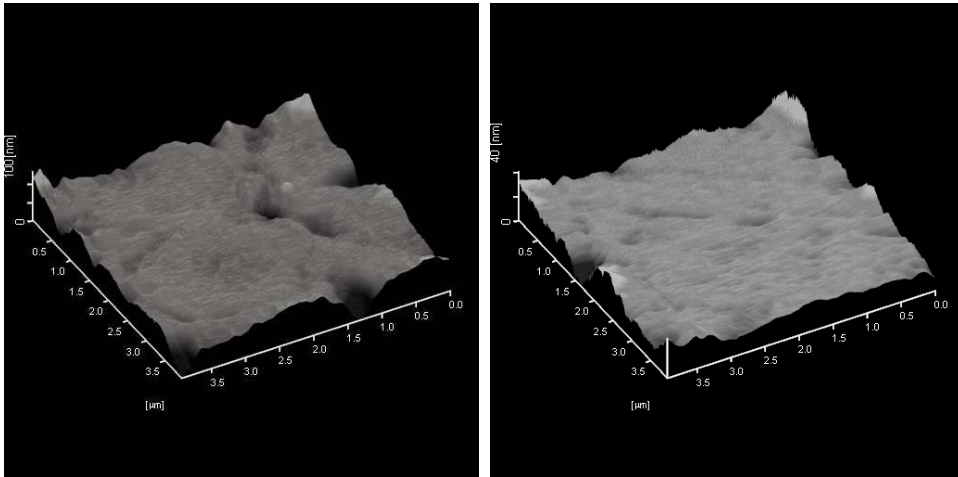
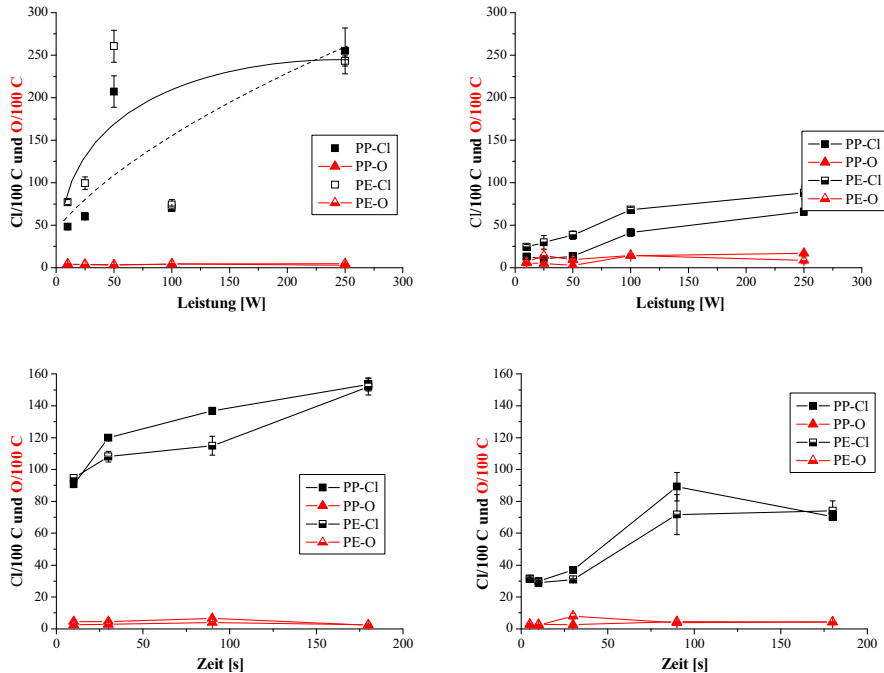


Abbildung 46: AFM-Proben: links: Nullprobe; rechts: mit Fluoroform funktionalisiertes PP.

### 5.3. Chloroform

Chlorierungen an Polymeroberflächen werden eher selten durchgeführt. In den durchgeführten Arbeiten zur Plasmachlorierung von PP wurde anschließend die Oberflächenenergie vermessen [8], [113]. Es wird beschrieben, dass die Oberfläche durch die Behandlung hydrophiler wird.

## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren



**Abbildung 47: PP und PE behandelt im Chloroformplasma; oben links: Leistungsabhängigkeit ungewaschen; oben rechts: Leistungsabhängigkeit gewaschen; unten links: Zeitabhängigkeit ungewaschen; unten rechts: Zeitabhängigkeit in THF gewaschen.**

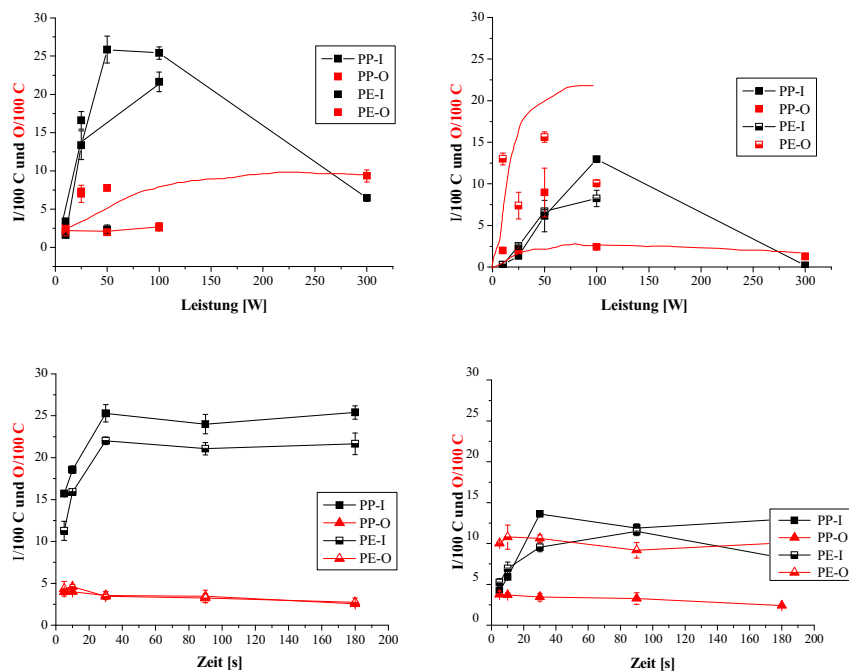
Ebenso wie die Fluorierung verläuft die Chlorierung der Polyolefine außer in den ersten 20 s Behandlungszeit nahezu zeitunabhängig (s. Abb. 47). Bei den ungewaschenen Proben wird eine Konzentration von 100-250 Cl/100 C gemessen. Hier ist an die stärkere Bevorzugung der Chloroform-Dissoziation zu  $\text{CCl}_3$ -Spezies gemäß  $\text{CHCl}_3 + \text{Plasma} \rightarrow \bullet\text{CCl}_3 + \bullet\text{H}$  zu denken, sowie an Schichtabscheidung. Bei Schichtabscheidung kann der Chlorgehalt zumindest theoretisch bis auf 300 Cl/100 C ansteigen. Durch das Waschen verlieren sie bis zu 80% des Chlorgehaltes, was auf locker gebundene  $\text{CCl}_3$ -Fragmente oder die schon erwähnte Schichtabscheidung hindeutet. Auch der Sauerstoffgehalt steigt nach dem Waschen deutlich an.

### 5.4. Diiodmethan

Die Serie der halogentragenden Präkursoren vervollständigt Diiodmethan. A. Shoji et.al. [114] haben eine Iodierung im Plasma durchgeführt und anschließend die Ioddichte und den Randkontaktwinkel gemessen, allerdings ohne nachfolgendes Waschen in Lösungsmittel. Damit

## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

können sich je nach Testlösungsmittel Bestandteile der an der Oberfläche lagernden Abbauprodukte im Tropfen lösen und dadurch das Ergebnis massiv verfälschen. Die Oberflächenenergie nach der Behandlung unterscheidet sich nicht von der des unbehandelten PEs.

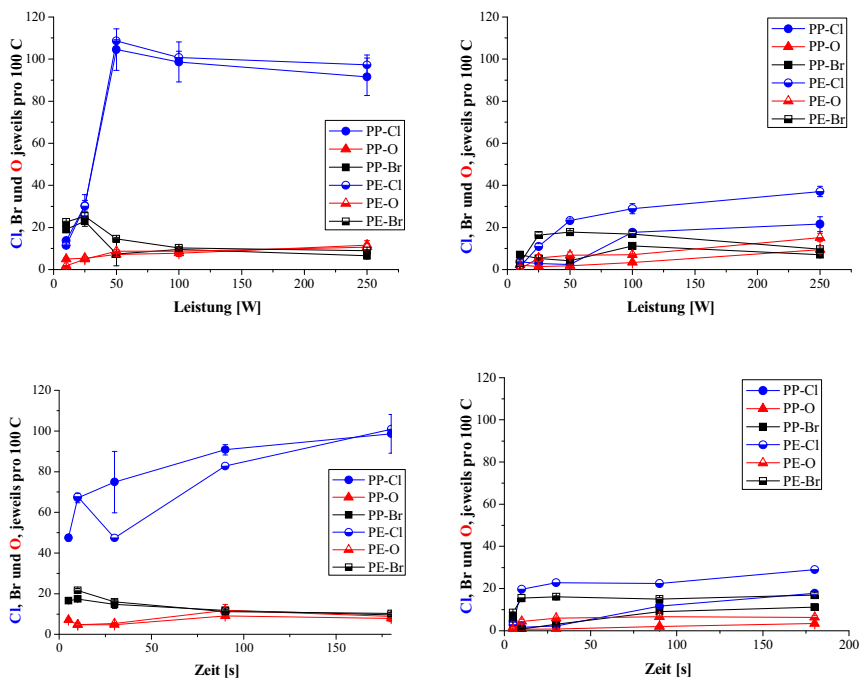


**Abbildung 48: PP und PE behandelt im Diiodmethanplasma;** oben links: Leistungsabhängigkeit ungewaschen; oben rechts: Leistungsabhängigkeit gewaschen; unten links: Zeitabhängigkeit ungewaschen; unten rechts: Zeitabhängigkeit in THF gewaschen.

Es wird jeweils ein Maximum von etwa 30 I/100 C bei den ungewaschenen Polyolefinproben sowohl für die Zeit- als auch die Leistungsabhängigkeit beobachtet (s. Abb. 48). Von ähnlichen Werten wird in der oben angegebenen Literatur berichtet. Stabil an der Polyolefinoberfläche fixiert sind die Gruppen jedoch nicht. Maximal 14 I/100 C bleiben nach dem Waschen übrig, außerdem werden bis zu 15 O/100 C eingebaut. Die Reaktionsenthalpie ist zu stark positiv, die Reaktion ist trotz vorangegangener plasma-unterstützter Präkursordissoziation endotherm bzw. die Bindungsenergie C-I ist zu schwach, als das eine stabile Iodierung stattfinden kann.

### 5.5. Bromtrichlormethan

Bromtrichlormethan ist als Präkursor besonders interessant. Hier sollte das Brom einzeln abgespalten werden, während das Chlor vorwiegend als  $CCl_3$ -Fragment existieren sollte. Dies wird dadurch begünstigt, dass die Bindung zwischen Brom und Kohlenstoff labiler ist als die C-Cl-Bindung. Somit sollten auf der Oberfläche also vorwiegend C-Br- und C- $Cl_3$ -Bindungen gebildet werden. Im Präkursor liegt ein Brom/Chlor-Verhältnis von 1:3 vor.

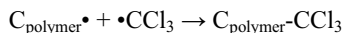
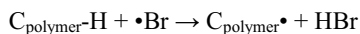
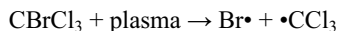


**Abbildung 49: PP und PE behandelt im Bromtrichlormethanplasma;** oben links: Leistungsabhängigkeit ungewaschen; oben rechts: Leistungsabhängigkeit gewaschen; unten links: Zeitabhängigkeit ungewaschen; unten rechts: Zeitabhängigkeit in THF gewaschen.

Die ungewaschenen Proben zeigen nach einer Behandlungsdauer von ca. 50 s und ab einer Leistung von 50 W eine Chlorkonzentration von 100 Cl/100 C (s. Abb. 49). Der anfängliche Gehalt an Brom bei kurzer Zeit und kleiner Leistung von 20 Br/100 C fällt auf 10-15 Br/100 C. Das Verhältnis von Chlor zu Brom beträgt ungefähr 10:1, theoretisch 3:1, nach dem Waschen liegt das Verhältnis zwischen 1:2 und 1:3. Hierbei ändert sich die Bromkonzentration an der Oberfläche nicht, nur der Chlorgehalt sinkt um bis zu 70%. Eine mögliche Erklärung dessen ist, dass sich direkt am Anfang der Plasmabehandlung Brom und

Chlor an die Oberfläche gebunden haben und darauf eine Plasmapolymer-Schichtabscheidung, gespeist durch die freigesetzten  $\text{CCl}_3$  Fragmenten, stattfindet.

Das Brom, welches aus dem Bromtrichlormethan im Plasma abgespalten wird, bildet möglicherweise durch Angriff an eine C-H-Bindung des Polymers HBr, der im Vakuum sich verflüchtigt. Anschließend können sich an die so erzeugten Radikalstellen  $\text{CCl}_3$ -Radikale mittels Rekombination anlagern.



Schon früher wurde eine besondere Rolle von Bromtrichlormethan bei der Plasmapolymerisation von Propylen festgestellt. Es katalysierte die Plasmapolymerisation von Propylen sehr stark, so dass die Abscheiderate um den Faktor 5 erhöht wurde [115]

### 5.6. ATR-IR-Aufnahmen

Die Infrarotmessungen wurden mit einem Aufsatz zur Totalreflektion durchgeführt, um nur die obersten Schichten des behandelten Polypropylen und Polyethylen zu messen. Allerdings beträgt die Informationstiefe bei Verwendung einer Diamantzelle etwa  $2\ \mu\text{m}$ , und bei Verwendung von Germanium bis  $1,5\ \mu\text{m}$  tief in das Polymer hinein.

Zum Vergleich sind jeweils die behandelten Proben sowohl ungewaschen als auch gewaschenen abgebildet (s. Abb. 50 und 51).

## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

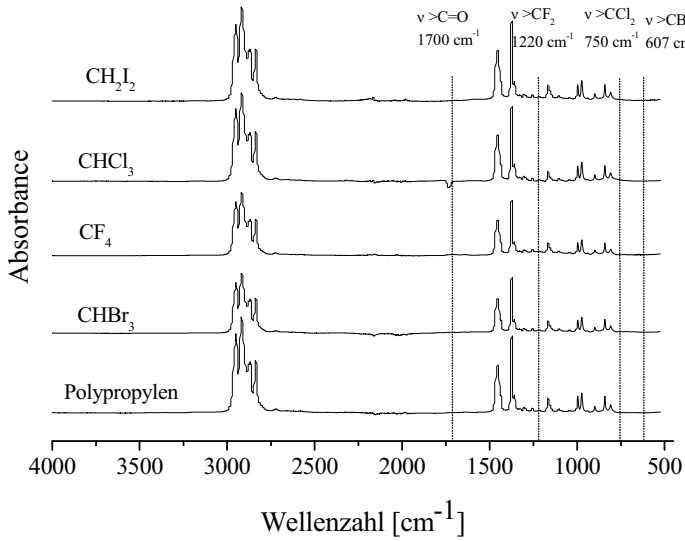


Abbildung 50: ATR-FTIR-Spektren der plasmabehandelte PP-Proben ohne anschließendes Waschen.

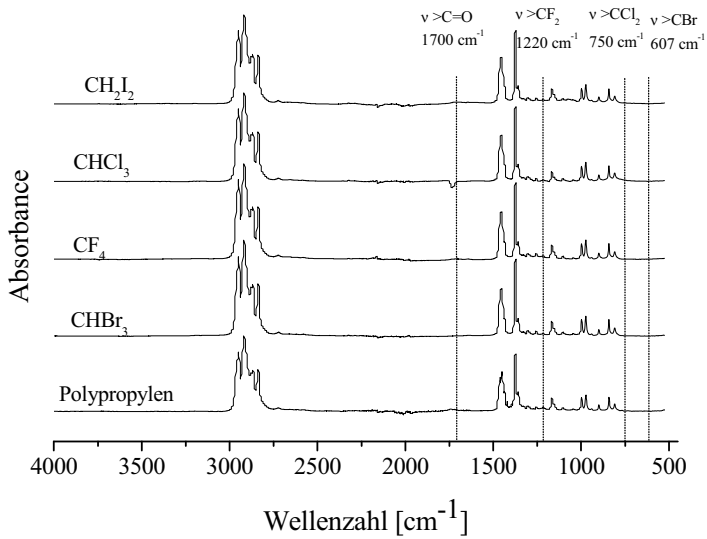


Abbildung 51: ATR-FTIR-Spektren der plasmabehandelte PP-Proben nach dem Waschen.



Die unterste Probe im Spektrum ist jeweils unbehandeltes Polypropylen (15 min extrahiert in Ether). Alle anderen Spektren, mit den unterschiedlichen Halogenplasmen behandelt, unterscheiden sich nicht von dem des reinen PPs. Die ATR-Informationstiefe ist demzufolge zu groß und die halogenierte Oberflächenschicht zu dünn, um sie im ATR-Spektrum finden zu können. Die Funktionalisierung an der Oberfläche ist somit nicht durch das IR-Spektrum erkennbar.

Eindeutig sichtbar sind die typischen C-H Valenzschwingungen des PP bei  $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . C-H Deformationsschwingungen der tertiären C-H Bindungen werden sichtbar bei  $1340\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{CH}_2$  Gruppen als Bande bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  [116].

Auch die ungewaschenen Proben weisen nur die typischen Merkmale des Polypropylens auf. Die dünne halogenierte Schicht sollte deshalb nur einige wenige Monoatomlagen umfassen.

### 5.7. Messung der Elektronentemperatur

Wie schon in dem Teil „Theorie“ beschrieben, birgt das Plasma für das Substrat auch einige Nachteile, wie zum Beispiel beides, sowohl die Vernetzung als auch den Polymerabbau durch Bruch der Polymerketten. Noch dramatischer wirkt sich die Erzeugung von metastabilen C-Radikalstellen im Polymervolumen aus, die durch Einwirkung der Plasma-UV-Strahlung entstehen und sich bei Luftkontakt in Peroxiradikale umwandeln. Durch den ständigen Energieeintrag wird das Polymer also vielfältig geschwächt und destrukturiert. Da das Plasma als Ganzes einen stationären Gleichgewichtszustand zwischen Ionisierung und Rekombination der Ladungsträger darstellt, wird jeweils nur so viel Energie eingekoppelt, wie das Gas benötigt, um den Plasmazustand aufrecht zu erhalten. Der Ionisationsprozeß  $X + e \rightarrow X^+ + e + e'$  ist wiederum von der Höhe des Ionisationspotentials  $E_{\text{ion}}^X$  des entsprechenden Plasmagases abhängig. Um Helium zu ionisieren, werden mindestens 24,5 eV benötigt, um Bromoform zu ionisieren hingegen nur 10,5 eV. Dementsprechend verschiebt sich die Elektronenenergie-Verteilungsfunktion in einem Bromoformplasma zu sehr viel niedrigeren Energiewerten. Dadurch sind die den Partikelschauer auf der Polymeroberfläche verursachenden Spezies sehr viel energieärmer als die eines Heliumplasmas.

Durch die gezielte Wahl des Präkursors ist somit auch die mittlere Elektronentemperatur beeinflussbar.

## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

---

Neben der Auswirkung des Ionisationspotentials auf die Elektronentemperatur ist auch die Ionisation, aber besonders die elektronische Anregung für die halogenhaltigen Präkursoren im Bezug auf die Abspaltung des jeweiligen Halogens interessant:



Die entsprechenden Anregungszustände liegen unterhalb des Ionisationspotentials. In der Literatur [117], [118] sind folgende Werte zu finden (s. Tabelle 4):


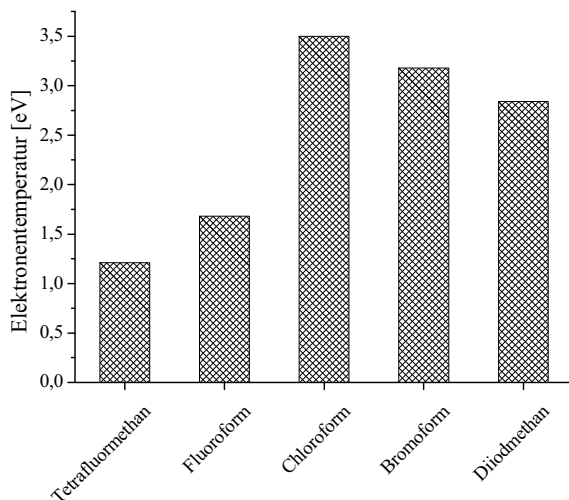
Präkursor	Ionisationspotential [eV]	
Tetrafluormethan	17,8	
Fluoroform	12,9	
Chloroform	11,4	
<i>Bromoform</i>	<i>10,5</i>	
Diiodmethan	9,3	

Tabelle 4: Ionisationspotential halogenhaltiger Verbindungen.

Durch die größeren Kerne und die dadurch bewirkte bessere Abschirmung der Valenzelektronen sowie die größere Entfernung vom Atomkern wird die Abspaltung eines Elektrons vom Fluor zum Iod zunehmend leichter.

Die Messungen der Elektronentemperatur sollten zeigen, ob sich der vorausgesagte Trend bestätigt. Es muss allerdings angemerkt werden, dass üblicherweise solche Messungen in Edelgasen erprobt sind, die ausschließlich zur Bildung positiv geladener Ionen neigen und keine bevorzugte Tendenz zur Bildung negativer Ionen haben. In den halogenhaltigen Plasmen sollten demgegenüber negative Ionen in hoher Konzentration vorkommen.



**Abbildung 52: Gemessene Elektronenenergie der einzelnen halogenhaltigen Präkursoren im Plasma.**

Es zeigt sich, dass der Verlauf der Elektronenenergie der Haloforme nur für Chloroform, Bromoform und Diiodmethan den erwarteten Zusammenhang mit dem Ionisationspotential des Präkursors zeigt (s. Abb 52). Die fluorhaltigen Verbindungen scheren hier aus der Reihung aus und zeigen erstaunlich niedrige Elektronentemperaturen zwischen 1,2 und 1,7 eV. Die übrigen Präkursoren verhalten sich allerdings wie das Ionisationspotential und ihre Elektronentemperatur fällt mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens ab.

Die für das Bromoformplasma gemessene mittlere Elektronentemperatur liegt nahezu ideal im Bereich der Dissoziationsenergien für C-C- und C-H-Bindungen (ca. 3 eV), was bereits im Abschnitt Theorie erwähnt wurde (s. Abb 53).

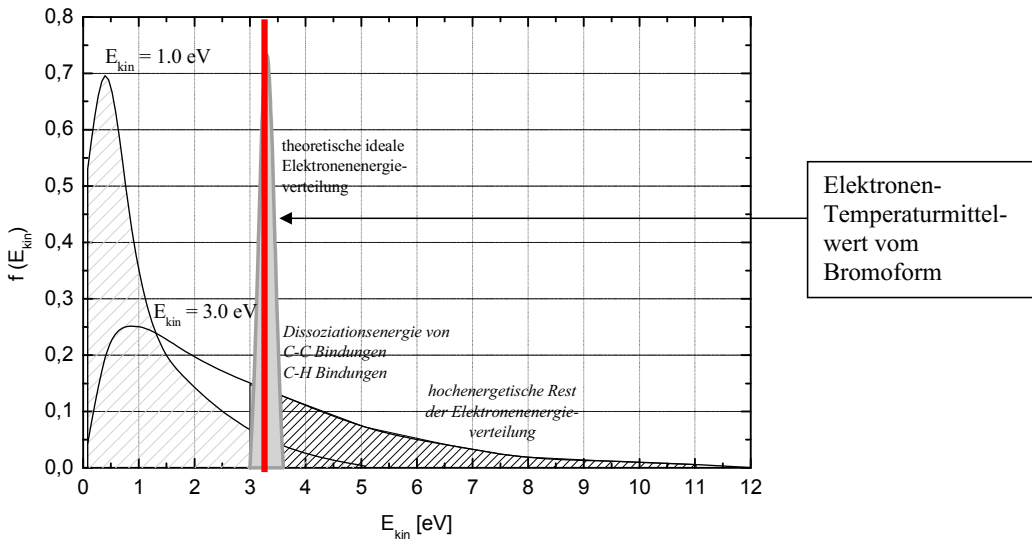


Abbildung 53: Statistische Energieverteilung  $f(E_{kin})$  der Elektronen im Plasma bei unterschiedlicher kinetischer Energie mit gemessener Elektronentemperatur des Bromoforms.

Allerdings ist die gemessene Elektronentemperatur nur die gemittelte Temperatur, wobei der sog. „Schwanz der Elektronenenergieverteilungsfunktion“, d.h. die „schnellen“ Elektronen entscheidend für die Aktivierung unerwünschter „exotischer“ Hochenergiereaktionen ist.

Da für eine einigermaßen selektive und polymerstrukturschonende Polyolefinoberflächenbromierung jedoch mehrere Faktoren zusammenkommen müssen, wie geeignete (niedrige) Elektronentemperatur, selektive chemische Basisreaktion, hohe Ausbeute, keine Strukturschädigung, weitgehende Abwesenheit von Nachreaktionen usw., ist die Bromierung besonders günstig und wegen der leichten chemischen Substituierbarkeit ist die C-Br-Einheit eine ideale funktionelle Gruppe an der Oberfläche, um weitere Reaktionen durchführen zu können.

### 5.8. Vergleich der verschiedenen halogenhaltigen Plasmen

Im Vergleich zu anderen Plasmafunktionalisierungen ist sehr deutlich ersichtlich, dass die Funktionalisierung mittels Bromoform zu sehr hohen Ausbeuten (100 Br/100 C für PP und 120 Br/100 C für PE) führt, wie in der unten gezeigten Abbildung 54 ersichtlich wird. Das Bromoformplasma übertrifft die anderen Plasmahalogenierungsarten aber nicht nur an Selektivität, sondern auch an Dichte der Funktionalisierung, mit Ausnahme des

## 5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren

Chloroformplasmas. Dieses weist zwar noch einen wesentlich höheren Chloreinbau auf (bis 250 Cl/100 C), zeigt aber auch einen etwas höheren Post-Plasma-Sauerstoffeinbau. Außerdem ist die C-Cl-Gruppe nicht ganz so ideal für nukleophile Substitutionen zu nutzen wie die C-Br-Gruppe.

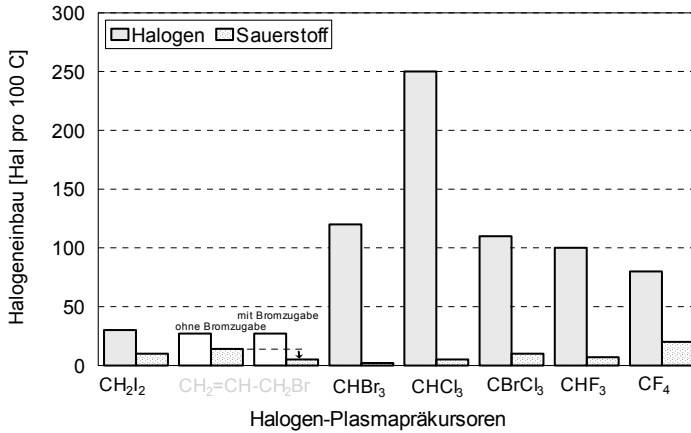


Abbildung 54: Vergleich der halogenhaltigen Plasmen bzgl. Halogeneinbau für die ungewaschenen Proben.

Fluorierende Plasmen zeigen generell höheren (unerwünschten) Sauerstoffeinbau. Die Fluorierungsgrade liegen um 100 F/100 C. Interessant ist auch die Lösungsmittelbeständigkeit der jeweiligen Oberflächenschichten (s. Abb.55).

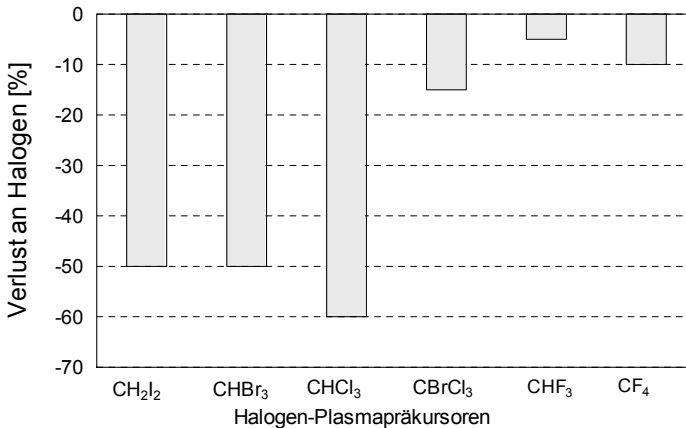


Abbildung 55: Prozentualer Verlust an Halogenen durch den Waschprozess.

Iod- und Brom-funktionalisierte Polypropylen-Schichten waren generell in Tetrahydrofuran (THF) recht weitgehend ablösbar. Dennoch verblieben Br-Konzentrationen von mindestens 15 Br/100 C oder bei entsprechend längeren Behandlungszeiten von etwa 20-30 Br/100 C.

## **5. Weitere halogenhaltige Plasmen – Haloformpräkursoren**

---

Die im Reaktor II ungewollt miterzeugten Plasmapolymerschichten aus Bromoform waren in THF zu 100% ablösbar, wie Versuche mit Glassubstraten anstelle von Polyolefinfolien zeigten. Somit verbleiben nach dem Waschen der bromoformplasmabehandelten Polymerfolien nur Brombindungen, die direkt an den Substratmolekülen verankert sind. Die Cl- und F-haltigen Funktionalisierungsschichten waren deutlich schlechter in THF ablösbar und zeigten durch die Lösungsmittelextraktion keine wesentlichen Veränderungen. Es kann angenommen werden, dass in diesen etwas energiereicheren Plasmen stärkere Vernetzungen auftreten.

### 6. Reaktionen an der bromierten Oberfläche

Polyolefinoberflächen sind chemisch inert und somit unreaktiv. Das erklärte Ziel der Oberflächenmodifizierung war und ist es, die Materialeigenschaften beizubehalten und nur die Reaktivität der Oberfläche zu erhöhen, um beispielsweise die Adhäsion zu verbessern, reaktive Gruppen chemisch anzubinden, um die Benetzung zu verbessern. Dafür ist es nur notwendig, die oberste(n) Atomschicht(en) der Polymere so zu verändern, dass die funktionellen Gruppen kovalent anstelle eines H-Atoms angebunden werden. Selbst wenn das gelingt, wird dieses ideale Oberflächenmodifizierungsmodell im Laufe der Lagerung durch Alterungs-, Relaxations- und Diffusionsprozesse nachträglich verändert. Die funktionalisierten Polymerketten versuchen, jedenfalls im amorphen Bereich, den Konzentrationsgradienten zum Volumen hin auszugleichen, indem sie ins Volumen hinein diffundieren. Dazu muss aber bei sehr sperrigen Substituenten die übermolekulare Substratstruktur verändert werden, was zusätzliche Energie beansprucht. Auch sind die funktionellen Gruppen offensichtlich nicht mit den apolaren aliphatischen Ketten des Polyolefins thermodynamisch kompatibel verhindern eine Diffusion. Somit stehen verschiedene Effekte gegeneinander, so dass eine Voraussage zum Langzeitverhalten schwer ist.

Die im Plasma bromierten Oberflächen sind dafür sehr gut geeignet. Die Br-Atome sind sehr sperrig, so dass eine Diffusion in Richtung Polymerinneres erschwert ist. Modellrechnungen haben ergeben, dass nach einer Substitution von H-Atomen einer Polyethylenkette durch Br-Atome eine weitgehende Umorientierung der Kette wegen dieser sperrigen Substituenten erforderlich ist. Diese chemische Veränderung in den obersten Atomlagen sollte zu mechanischen Spannungen führen. Die Kompatibilität der ausschließlich vorkommenden etwas polaren C-Br-Gruppen mit den CH<sub>2</sub>-Gruppen der aliphatischen Kette sollte moderat sein.

#### 6.1. Pfropfen von Spacern an die Oberfläche

##### 6.1.1. Pfropfen von endständigen difunktionellen Spacern

Im Prinzip sind alle Reaktionen von nukleophilen Reagenzien mit den C-Br-Gruppen an der Polymeroberfläche möglich. Besonders geeignet und deshalb ausgewählt wurden hier endständige bifunktionale (auch heterofunktionale sind möglich) Aliphaten und Glykole, die

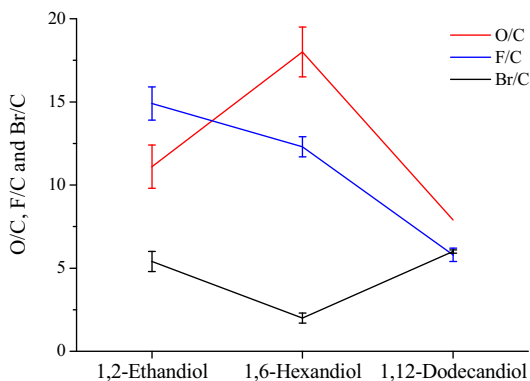
## 6. Reaktionen an der bromierten Oberfläche

---

die Möglichkeit bieten, nach ihrer Pfropfung weitere Reaktionen am freien (gegenüberliegenden) Kettenende zu ermöglichen. Die Gefahr einer Schlaufenbildung wegen Reaktion beider nukleophiler Gruppen des Pfropfreagens bestand bei den hier verwendeten niedermolekularen Verbindungen nicht. Lediglich bei größeren, präpolymeren und verzweigten Molekülen besteht eine derartige Möglichkeit. Zur Reaktion geeignet sind OH-Gruppen (Williamson'sche Ethersynthese), NH<sub>2</sub>- und SH-Gruppen. Alkohole sind durch Natrium leicht in Alkoholate zu überführen, wodurch sie stark nukleophil werden. Bei Aminen reicht die Nucleophilie des Stickstoffs aus, um ohne Natriumzusatz zur Reaktion zu kommen. Dieser Umstand ist auch von technischem Interesse, da eine natriumfreie Synthese möglicherweise auch sofort im Anschluss an die Plasmabehandlung als Gasphasenpfropfung neue Anwendungsfelder eröffnen könnten (z.B. Kontaktlinsemodifizierung). Auch die Thiole sind noch nukleophil genug, um das Brom an der Oberfläche zu substituieren, obwohl Schwefel größer und diffuser durch dessen d-Orbitale als Stickstoff ist. Um eine Abhängigkeit der Kettenlänge des gepfropften Spacers zur Pfropfdichte zu ermitteln, wurden unterschiedlich lange Aliphaten gepfropft. Die Moleküllänge lag dabei zwischen  $2 < \text{CH}_2 < 12$  bei den Alkanen wie auch bei den Glykolen (hier auch bis zum  $M_w = 2000$  Da).

Um die Anzahl der gepfropften Spacer XP-spektroskopisch quantifizieren zu können, musste eine eindeutig messbare Markierung eingeführt werden. Dazu wurde die nichtgepfropfte, zweite und damit freie Endgruppe chemisch derivatisiert. Die dann eindeutig messbaren Endgruppen OH und NH<sub>2</sub> sind gleichzeitig das Maß für die Zahl der gepfropften Moleküle, da  $[\text{OH oder NH}_2 \text{ pro } 100 \text{ C}] \approx [\text{Spacer pro } 100 \text{ C}]$ . Das Derivatisierungsreagenz sollte selektiv und quantitativ mit der funktionellen Gruppe reagieren, sowie eine Hetero-Atomsorte enthalten, die gut mit der XPS nachweisbar ist und sonst nicht im Polymer oder dem zu pfropfenden Molekül vorkommt. Außerdem sollte die Umsetzung recht einfach in der Gasphase zu realisieren sein. Für Alkohole und Glykole wurde Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) und für die primären Amine Pentafluorbenzaldehyd (PFBA) verwendet. Durch die relativ hohe Anzahl der Fluoratome je derivatisierter funktioneller Gruppe soll vermieden werden, dass mögliche Ungenauigkeiten wegen zu kleiner Konzentrationen an funktionellen Gruppen bei der Messung zu groß werden. So werden pro angebundener Diole und Glykole drei Fluoratome, pro Diamin sogar fünf Fluoratome neu angebunden.



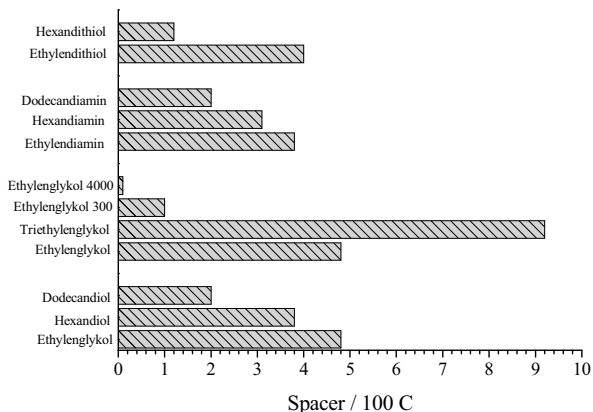


**Abbildung 56: O-, F- und Br-Gehalte auf einer im Bromoformplasma funktionalisierten PP Oberfläche gepfropfter Alkandiole nach Derivatisierung mit Trifluoressigsäure**

Als Beispiel ist in der obigen Abbildung 56 der Verlauf der einzelnen Atomkonzentrationen beim Pfropfen der Alkandiole mit anschließender Derivatisierung auf einer mit Bromoform im Plasma behandelten PP-Oberfläche gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass der Verlauf des eingebauten Sauerstoffs keinen direkten Rückschluss auf die Pfropfdichte der einzelnen Diole zulässt. Schon vorhandener Sauerstoff auf der Oberfläche würde zu einem falschen Ergebnis führen. Die Fluorgehalte sinken jedoch wie erwartet von  $2xCH_2$  über  $6xCH_2$  zu  $12xCH_2$ , d.h. die Pfropfdichte sinkt mit wachsender Kettenlänge des Gepfropften.

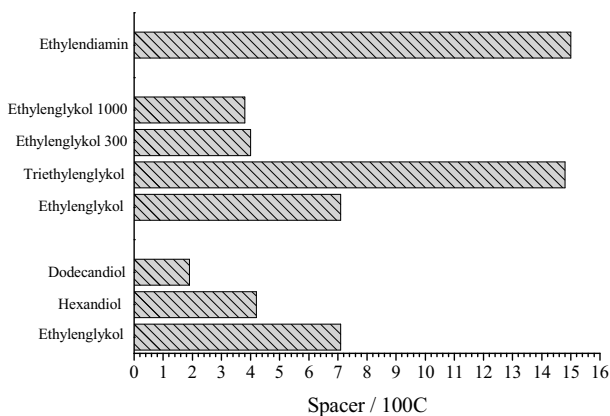
In der unteren Abbildung 57 sind die einzelnen Spacerdichten aufgeführt, die auf einer mit Bromoform funktionalisierten PP – Oberfläche angebunden wurden. Ausgangspunkt sind hier circa zwölf Bromatome pro 100 Kohlenstoffatome. Deutlich zu erkennen ist, dass mit zunehmender Länge des Spacers die Pfropfdichte abnimmt, welches verschiedene Ursache haben kann. Da Moleküle nicht als steife Stäbchen vorliegen, sondern statistisch verknäult sind, muss das aktive Kettenende an die starre Oberfläche diffundieren und dort reagieren können. Die bereits angeknüpften Moleküle schirmen die reaktiven Bromatome ab, so dass diese reaktiven Zentren sterisch behindert werden.

## 6. Reaktionen an der bromierten Oberfläche



**Abbildung 57: Pfpfddichte der einzelnen Spacer an der mit Bromoform im Plasma bromierten PP-Oberfläche (Ausgangspunkt: ca. 12 Br / 100 C).**

Auch die mit Allylbromid funktionalisierten Oberflächen wurden ebenfalls gepfropft. Ausgangspunkt waren hier mit 25 Br/100 C gepfropfte Polypropylenoberflächen. Wie schon in der obigen Abb. dargestellt, nimmt mit zunehmender Länge des Spacers die Pfpfddichte ab, was den Erwartungen entspricht. Einzig die Pfpfreaktion des Triethylenglykol ist erfolgreicher als erwartet, was möglicherweise durch die etwas starrere Struktur der sauerstoffverknüpften Kohlenstoffatome erklärt werden kann. Sie verhalten sich somit annähernd stäbchenartig, dass die sterische Hinderung somit weitestgehend unterdrückt werden kann (s. Abb. 58).



**Abbildung 58: Pfpfddichte der einzelnen Spacer an der mit Allylbromidplasmapolymere im Plasma beschichteten PP-Oberfläche (Ausgangspunkt: ca. 25 Br / 100 C).**

### 6.1.2. Pfropfen von besonders großen Molekülen

Das hier eingesetzte und an allen acht Siliziumatomen des  $T_8$ -Rings aminophenyl-funktionalisierte POSS sollte sich ideal zur Substitution an der bromierten Oberfläche eignen. Dazu muss festgestellt werden, dass Berechnungen ergaben, dass 10 x 10 Kohlenstoffatome eine Fläche von ca. 4 nm<sup>2</sup> einnehmen. Das Silsesquioxane nimmt seinerseits ungefähr eine Fläche von 3,2 nm<sup>2</sup> ein. Nach Derivatisierung der verbliebenen Aminoendgruppen, durch Messung des N- und Si-Gehaltes konnte eine Pfropfdichte von etwa 1,2 POSS-Moleküle pro 100 Kohlenstoffatome errechnet werden, was einen Bedeckungsgrad von mehr als 80% der Polymeroberfläche ergibt. Unklar blieb, ob das POSS mit einer oder zwei Seitengruppen mit dem Substrat reagiert.

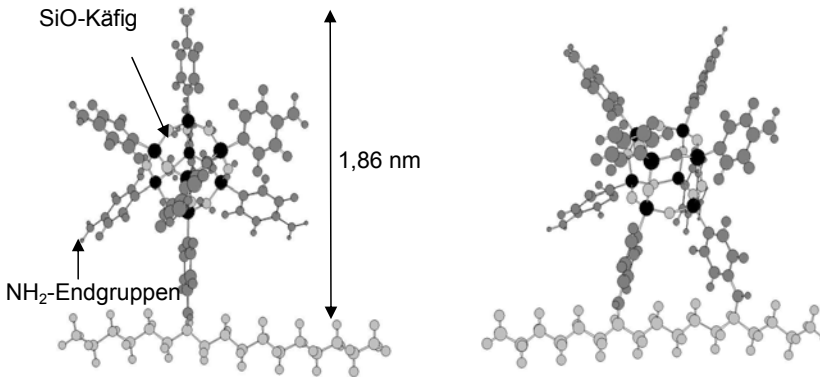


Abbildung 59: Schematische Darstellung des gepfropften POSS; links: nur eine  $NH_2$ -Gruppe angebunden; rechts: zwei  $NH_2$ -Gruppen angebunden.

## 6.2. Umfunktionalisierung

### 6.2.1. Umfunktionalisierung zu primären Aminogruppen

Es wurden einige Versuche durchgeführt, bei dem direkt nach der Plasmabromierung Ammoniakgas in den Plasmareaktor eingeleitet wurde. Die Variation von Zeit und Druck hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis der Umfunktionalisierung. Weitere Versuche wurden mit ammoniakhaltigen Lösungen und reinem flüssigen Ammoniak unter Druck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 5 zusammengefasst. Ausgangspunkt für die Umfunktionalisierung sind jeweils 11 Br/100 C und 2 O/100 C, welche durch das Bromoformplasma aufgebracht worden sind:

## 6. Reaktionen an der bromierten Oberfläche

	N/100 C	O/100 C	Br/100 C
<b>NH<sub>3</sub> in THF</b>	1,9 ± 0,1	2,9 ± 0,3	7,4 ± 0,3
<b>NH<sub>3</sub> in DMSO</b>	3,2 ± 0,5	6,1 ± 1,1	5,0 ± 0,2
<b>NH<sub>3</sub> in Acetonitril</b>	1,9 ± 0,1	5,9 ± 0,7	8,2 ± 0,9
<b>NH<sub>3</sub> in Bombe</b>	3,1 ± 0,0	5,1 ± 0,3	4,3 ± 0,2
<b>konz. Ammoniak*</b>	12,1 ± 2,2	15 ± 3,3	1,1 ± 0,5

Tabelle 5: Umfunktionalisierung mit NH<sub>3</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln; \* = Ergebnis auf Folie mit Bromoform funktionalisiert (Ausgangspunkt: 25 Br/100 C, 10 O/100 C).

Am erfolgreichsten war die Umsetzung in konzentrierter Ammoniaklösung, hierbei wird jedoch auch der meiste Sauerstoff mit eingebaut. Im stark polaren DMSO wurde ebenfalls eine Umwandlung zur Aminogruppe beobachtet, allerdings war hier auch der Sauerstoffeinbau sehr hoch. Die direkte Umsetzung in reinem flüssigem Ammoniak in einer Bombe bei Raumtemperatur liefert gute Ergebnisse, die durch Erhöhung der Temperatur zukünftig sicherlich noch gesteigert werden könnten. Es lässt sich feststellen, dass die direkte Umfunktionalisierung mittels Ammoniak ein eleganter Weg zu neuen und beständigen funktionellen Gruppen an Polyolefinoberflächen ist, der jedoch noch einiger Optimierungsschritte bedarf (z.B. Verwendung wasserfreien Ammoniaks), um vor allem den begleiteten hohen Sauerstoffeinbau zu verhindern.

Die Ergebnisse der Umsetzung mit Natriumnitrit, Kaliumcyanid und Natriumazid in verschiedenen Lösungsmitteln sind in der Tabelle 6 aufgeführt:

	N/100 C	O/100 C	Br/100 C
<b>KCN in THF</b>	2,0 ± 0,3	26,1 ± 3,2	7,9 ± 1,2
<b>KCN in MeOH</b>	2,7 ± 1,1	-	-
<b>KCN in H<sub>2</sub>O</b>	1,6 ± 0,3	22,8 ± 1,4	9,2 ± 1,1
<b>NaN<sub>3</sub> in THF</b>	3,0 ± 0,3	30,8 ± 1,6	7,1 ± 0,8
<b>NaN<sub>3</sub> in MeOH</b>	4,2 ± 0,5	27,8 ± 0,8	6,1 ± 5,4
<b>NaN<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O</b>	2,4 ± 1,0	26,2 ± 1,8	7,0 ± 6,4
<b>NaNO<sub>2</sub> in THF</b>	8,2 ± 0,4	26,2 ± 0,5	3,0 ± 0,3

Tabelle 6: Substitutionsreaktionen zur Erzeugung primärer Aminogruppen in verschiedenen Lösungsmitteln (Ausgangspunkt 25 Br/100 C; 10 O/100 C, bromiert mit Allylbromid-Plasmapolymerschicht).

Neben einem sehr hohen Sauerstoffeinbau zeigt sich, dass Natriumnitrit am besten geeignet ist für weitere Umsetzungen. Da diese Umfunktionalisierungen als erste Versuche gewertet werden sollten, zeigt sich, dass es grundsätzlich möglich ist, Umfunktionalisierungen dieser dargestellten Art vorzunehmen.

### 6.2.2. Umfunktionalisierung zu Hydroxylgruppen

Die bromierten Polypropylenoberflächen wurden mit Natrium- und Kaliumhydroxid umgesetzt. Auf diesem Wege ist die Substitution durch Hydroxylgruppen, und die Eliminierung des Broms möglich. Folgende Ergebnisse ergab die Umsetzung (Tabelle 7):

	O/ 100 C	Br/ 100 C
NaOH in THF	8,2 ± 0,9	8,5 ± 0,3
KOH in MeOH	8,4 ± ,5	6,0 ± 0,4
KOH in MeOH (80°C)	12,9 ± 1,4	2,8 ± 0,2

Tabelle 7: Substitutionsreaktionen zur Erzeugung von Hydroxylgruppen in verschiedenen Lösungsmitteln (Ausgangspunkt 18 Br/100 C; 2 O/100 C, bromiert mit Bromoform).

Es zeigte sich, dass neben der Substitution auch durchaus Eliminierung auftreten kann, wenn beide Werte (O- und Br-Gehalt) addiert und in Relation zur Ausgangsbromkonzentration gesetzt werden. Die besten Ergebnisse lieferte die Reaktion von Kaliumhydroxid in Methanol bei 80°C (2h). Hierbei konnte das Brom fast vollständig umgesetzt werden.

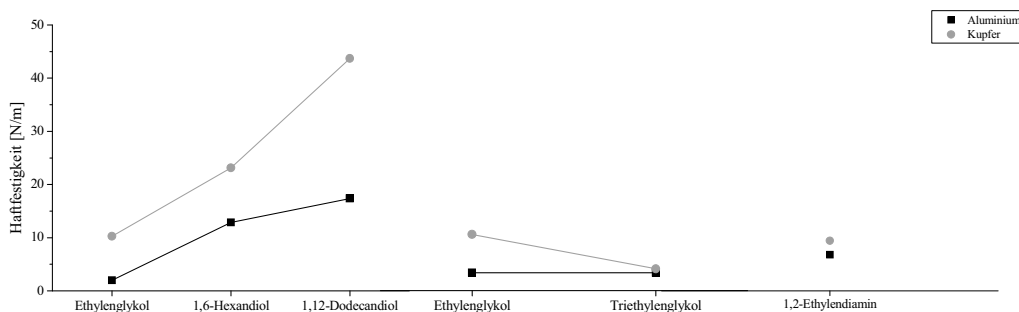
### 6.3. „Clickreaktion“

Das „Clicken“ des 2,2,2-Fluoroethyl-4-ethynylbenzoat auf die bromierte, dann azidierte PP-Oberfläche erbrachte eine Ausbeute von etwa einem Molekül pro 100 Kohlenstoffatome an der Oberfläche. Ausgegangen wurde hier von drei Azidgruppen pro 100 Kohlenstoffatome. Dies ergibt eine Umsetzungseffizienz von 33%. Hierbei sind nach der Reaktion nur noch Spuren vom Brom auf der Oberfläche vorhanden. Für bioaktive Substanzen ist diese Bromentfernung bei den jeweiligen Reaktionen von Vorteil, wie auch bei den nukleophilen Substitutionen, da Brom meistens nicht kompatibel mit diesen ist und sie zerstören würde. Auch unter ökologischen Gesichtspunkten ist generell die vollständige Bromentfernung wertvoll.

# 7. Haftfestigkeitsmessungen des Polymer-Metall-Verbundes

## 7.1. Allylbromidplasma behandelte Polypropylenfolien

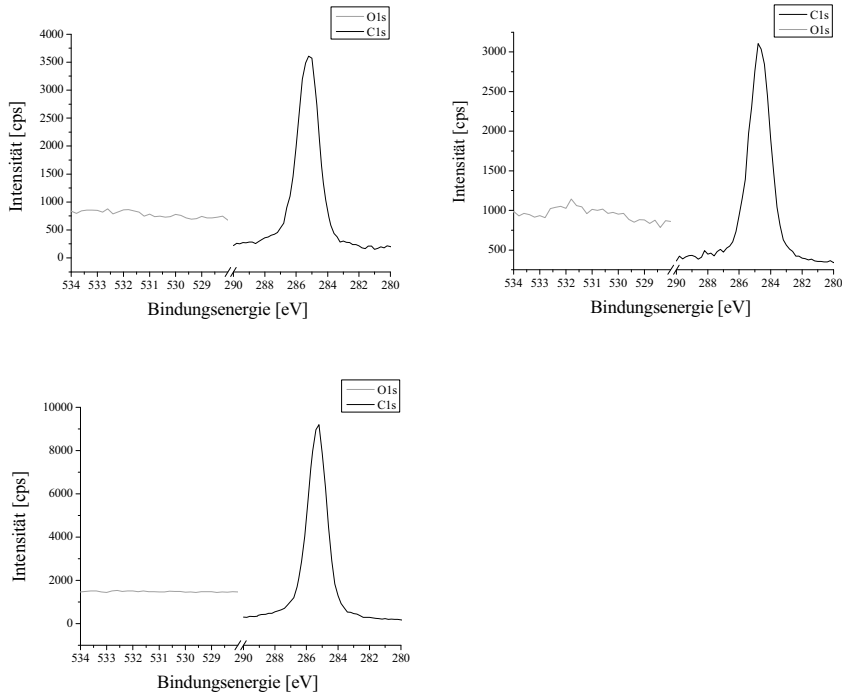
Um die Werte miteinander vergleichen zu können, müssen diese auf einen Spacer pro 100 Kohlenstoffatome normiert werden. Somit ergibt sich folgender Verlauf (s. Abb. 60):



**Abbildung 60: Haftfestigkeiten des Metall-Polymer-Verbundes mit unterschiedlichen Spacern normiert auf einen Spacer pro 100 Kohlenstoffatome.**

Je größer die Kettenlänge der flexiblen Alkane wird, desto stärker ist auch die Haftfestigkeit des Verbundes, was völlig mit der vorher gemachten Annahme übereinstimmt, dass langkettige flexible Spacerelemente in der Metall-Polymer-Grenzfläche eine bessere Kraftverteilung und damit Haftverbesserungen ermöglichen. Kupfer als Übergangsmetall bildet deutlich stärkere Bindungen aus als Aluminium. Dies allerdings kann auch durch die Bedampfung verursacht worden sein, da die vorhandenen Erfahrungen zur Metallisierung von Kunststoffoberflächen gering waren.

Die beiden Seiten (Bruchflächen) der abgerissenen Proben wurden mit der XPS untersucht, um festzustellen, wo der Bruch des Verbundes stattgefunden hat (s. Abb. 61):



**Abbildung 61:** Auszug aus dem XPS-Spektrum im Bereich der C1s und O1s-Peaks; *links oben:* PP-Seite; *rechts oben:* Aluminium-Seite des Verbundes aus PP-Allylbromid-Etylenglykol-Aluminium; *links unten:* reines PP zum Vergleich.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Versagen im Polypropylen selber stattgefunden hat, da auf beiden Seiten der typische C1s-Peak des reinen PPs gemessen wurde. Somit kann man sagen, dass das Plasma die Oberfläche höchstwahrscheinlich durch den dauernden Energieeintrag und somit auch durch die der harten UV-Strahlung geschädigt hat. Durch die Elastizität der längeren Spacer wurde das Versagen abgepuffert (s. Abb. 62). Weiterhin, wie schon geschildert, kann durch die Bromierung eine zusätzliche mechanische Spannung in die Oberflächenschicht eingebracht worden sein. Es sei auch noch einmal wiederholt, dass der Eigenschaftssprung vom Metall zum Polymer natürlich eher in den oberen Polymerlagen kompensiert wird als durch das Metall, so dass zusätzlich, von der Grenzfläche ausgehend, Spannungen in die obere Polymerschicht eingebracht werden.

## 7. Haftfestigkeitsmessungen des Polymer-Metall-Verbundes

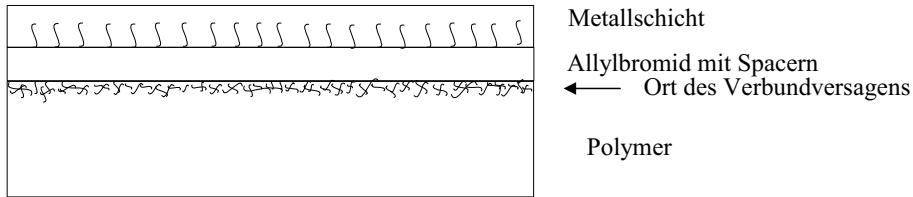


Abbildung 62: Verbundversagen bei dem mit Allylbromid behandelten Polymer.

### 7.2. Bromoformplasma behandelte Polypropylenfolien

Normiert auf einen Spacer pro 100 Kohlenstoffatome ergeben sich die unten angegebenen Haftfestigkeiten:

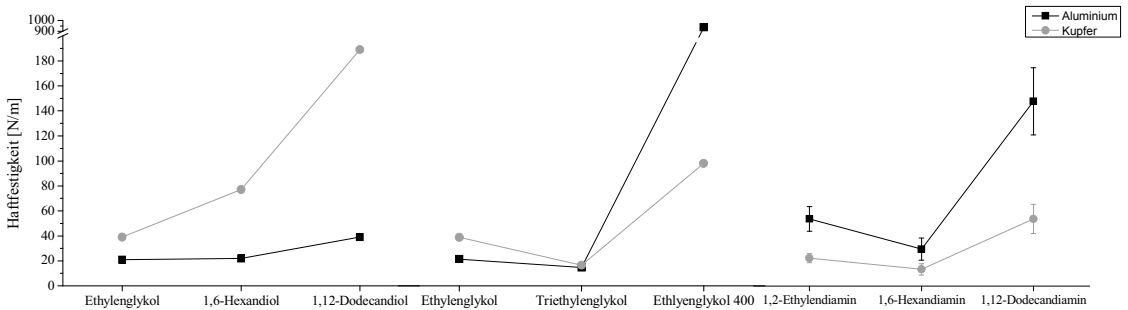


Abbildung 63 Haftfestigkeiten der Metall-Polymer-Verbunde mit unterschiedlichen Spacern normiert auf einen Spacer pro 100 Kohlenstoffatome.

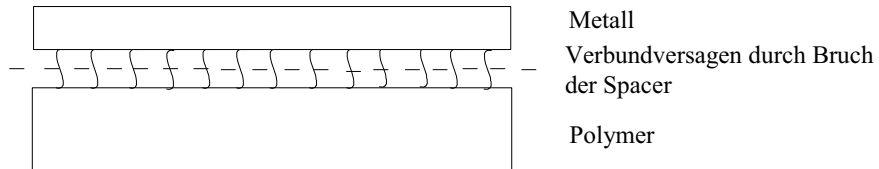
Mit zunehmender Kettenlänge steigen auch hier wieder die Haftfestigkeiten der Kupfer und Aluminium-Verbunde (s. Abb. 63). Bei den Spacern, die eine Kettenlänge zwischen zwei und zwölf Kohlenstoffatomen haben, ist zu erkennen, dass diese anscheinend wegen ihrer großen Flexibilität mit der noch bromtragenden Oberfläche reagieren und einen Ringschluss durchführen. Werden die Ketten länger, findet dieser Ringschluss anscheinend nicht statt und die Haftung verbessert sich stark. Lange Ketten weisen eine stärkere Elastizität auf, da jedes einzelne Bindungsglied gedehnt werden kann. Die gemessenen Haftwerte mit Kupfer sind sehr hoch, während die mit Aluminium als mäßig eingeschätzt werden müssen.

XPS-Untersuchungen der Bruchflächen haben gezeigt, dass das Versagen durch die Spacer verursacht wurde, im Gegensatz zu dem Versagen bei den Proben, die mit Allylbromid behandelt wurden. Dies ist damit zu erklären, dass die Spacer die am wenigsten dichte Schicht im Verbund stellen (s. Abb. 64). Somit muss der Bruch dort stattfinden. Durch die schon erwähnten „sanften“ Plasmabedingungen wurde die Polymeroberfläche anscheinend sehr viel



## 7. Haftfestigkeitsmessungen des Polymer-Metall-Verbundes

weniger angegriffen und zerstört, so dass hier kein Bruch direkt an der Oberfläche auftritt. Relativiert wird diese Aussage jedoch wegen der um Größenordnungen höheren Haftwerte der Kupfer-PP-Verbunde, die im Bromoformplasma vorbehandelt wurden, im Vergleich zu denen die mit dem Allylbromid-Plasmapolymeren beschichtet wurden.



**Abbildung 64:** Verbundversagen bei dem mit Bromoform behandelten Polymer.

Vergleicht man die Haftfestigkeiten mit Untersuchungen in der Literatur [119], so gehen die Ergebnisse mit den dort beschriebenen einher, übertreffen sie aber im Falle der Kupfer-Polymer-Verbunde. Hier erhöht sich mit Zunahme der Hydroxylgruppenkonzentration auch die Haftfestigkeit bis auf 650 N/m bei 25 OH/100 C.

## 8. Diskussion

### 8.1. Bindungsenergien – Funktionalisierung von Polyolefinen

Bei der Funktionalisierung von Polyolefinen muss zunächst geklärt sein, ob die Funktionalisierungsreaktionen chemisch exo- oder endotherm verlaufen. Schon PE und PP verhalten sich nicht gänzlich gleich. Die rein chemische Bromierung von Polyethylenoberflächen ist thermodynamisch nicht möglich, wie eine Berechnung mit Ethan zeigt. Die molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\theta$  lässt sich aus den Dissoziationsenthalpien der in der Reaktion gespaltenen bzw. neu gebildeten Bindungen berechnen:  $\text{Br} + \text{H-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{HBr} + \cdot\text{CH}_2\text{-CH}_3$ . Es ist dann  $\Delta_R H^\theta = \Delta_D H^\theta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-H}} - \Delta_D H^\theta_{\text{H-Br}} = (411-363) \text{ kJ/mol} = 48 \text{ kJ/mol}$ . Damit ist diese Reaktion endotherm und läuft bei Raumtemperatur nicht freiwillig ab, da hierbei auch kein Gewinn an Entropie zu erwarten ist. Die freie Enthalpie  $\Delta G^\theta = \Delta_R H^\theta - T\Delta S$  ist also nur von der Reaktionsenthalpie abhängig. Auch die C-C-Bindungsspaltung Polyethylen ist nicht möglich  $\Delta_D H^\theta_{\text{CH}_3\text{-CH}_3} - \Delta_D H^\theta_{\text{CH}_3\text{-Br}} = (368-281) \text{ kJ/mol} = 87 \text{ kJ/mol}$ . Durch die stetige Energiezufuhr des Plasmas können auch kinetisch gehemmte Reaktionen leicht ablaufen, da die benötigte Aktivierungsenergie durch das Plasma bereit gestellt wird (s. Abb. 65).

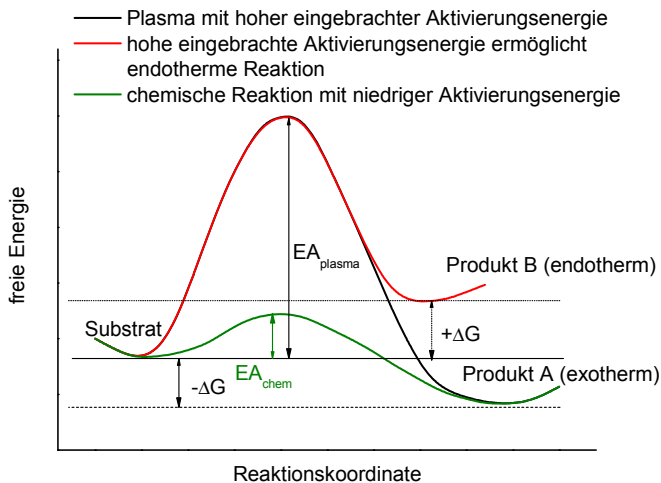


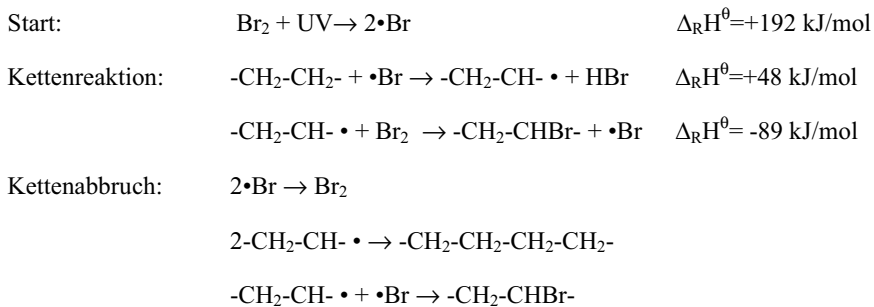
Abbildung 65: Vergleich der Aktivierungsenergien für chemische und plasmachemische Reaktionen

Beim Polypropylen gibt es eine aktivierte C-H-Bindung am tertiären Kohlenstoff, die jedoch sterisch gehindert ist.

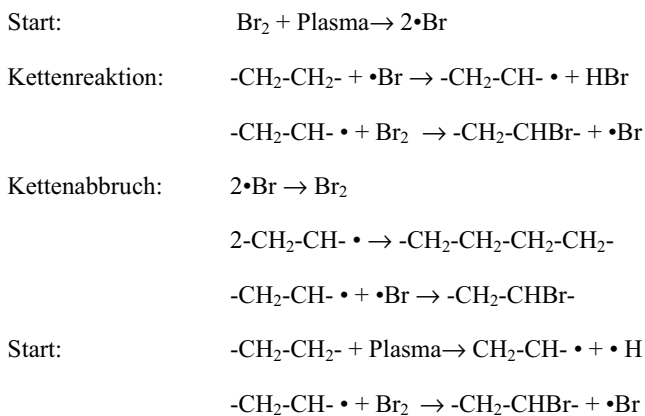
Die C-C-Bindung im Polyethylen besitzt eine Dissoziationsenergie von 370 kJ/mol, während sie für die C-H-Bindung schon 396 kJ/mol beträgt. Somit ist es praktisch unmöglich, selektiv C-H-Bindungen durch funktionelle Gruppen zu substituieren, ohne dass dabei die Polymerhauptkette gespalten wird. Darum wird jede Funktionalisierung von einer Kettenspaltung begleitet sein. Dies betrifft sowohl chemische als auch plasmachemische oder strahlenchemischen Polyolefinfunktionalisierungen.

Beispielhaft soll hier kurz die Bromierung von Polyolefinoberflächen angeführt werden, um verständlich zu machen, warum diese im Plasma vorteilhaft verläuft.

### Photochemisch



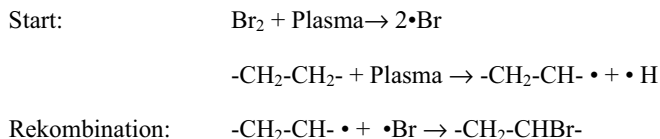
### Plasmachemisch-Chemisch



## 8. Diskussion

---

### Plasmachemisch



Durch das Plasma wird nicht nur das bromtragende Molekül homolytisch gespalten, sondern auch die Substratoberfläche durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms oder durch Bindungsbruch in der Kette aktiviert. Sofern ein ständiger Energieeintrag durch das Plasma stattfindet, muss die Reaktion nicht exotherm verlaufen (Annahme:  $-\Delta S$  verändert sich nicht, s. o.), solange die Bindungsenergie und somit die Stabilität der neuen Bindung groß genug ist. Bei Variation der halogenhaltigen Präkursoren hängt diese Stabilität von den Halogenen oder halogenhaltigen Fragmenten ab, die durch das Plasma an die Oberfläche gebunden werden sollen. Wie in Kapitel 6 beschrieben, unterscheiden sich diese Präkursoren untereinander stark.

Die Fluorierung und die Chlorierung können im Gegensatz zur Bromierung ohne Plasmaeinwirkungen freiwillig ablaufen. Bei der Fluorierung ist die Bindungsspaltung im Polyethylen möglich:  $\Delta_R H^0 = \Delta_D H^0_{\text{CH}_3-\text{CH}_3} - \Delta_D H^0_{\text{CH}_3-\text{F}} = (368-494) \text{ kJ/mol} = -126 \text{ kJ/mol}$ . Bei der Chlorierung ist dies aufgrund der hohen Bildungsenthalpie im Allgemeinen nicht direkt ( $\Delta_R H^0 = 16 \text{ kJ/mol}$ ) möglich.

Einher geht mit der überschüssigen Bildungsenthalpie auch die Senkung der Selektivität der einzelnen Funktionalisierungen, wie in Kapitel 5 und 6 aus den jeweiligen Abbildungen zu den einzelnen Halogen-Funktionalisierungen hervorgeht. Je stärker die Reaktionen exotherm sind, desto geringer ist die Selektivität. Aus diesem Grunde findet bei einer Fluorierung in der Regel auch ein Sauerstoffeinbau statt, da die Fluorierung sehr stark die C-C-Bindungen angreift und thermisch-initiierte Reaktionen ausgelöst werden können. Mit abnehmender Exothermie steigt wiederum die Selektivität an, wie beim Bromieren mit Bromoform deutlich wird. Ist die Halogenierungsreaktion allerdings stark endotherm, wie z.B. bei Iodierungen (101 kJ/mol), so kann die Halogenierung auch durch ein Plasma nicht in sehr großem Umfange voran getrieben werden. Die neu entstandenen I-C-Bindungen brechen zu leicht wieder auf und Radikalstellen können zu ungesättigten Bindungen rekombinieren bzw. es kommt zu Sauerstoffeinbau.

Neben der Bindungsenergie der Halogenide gibt es noch einen weiteren Faktor, der bei einer Plasmafunktionalisierung von entscheidender Bedeutung ist: Die Elektronentemperatur des Plasmas. Wie schon in 6.7. gezeigt, hat das Bromoformplasma eine sehr geringe mittlere Elektronenenergie von ca. 3 eV. Diese milden Bedingungen ermöglichen eine schonende Behandlung des Polyolefinsubstrates. Es wird nicht in dem Maße um- oder gar abgebaut, wie beispielsweise durch ein Heliumplasma, oder weggeätzt, wie in einem Sauerstoffplasma. Auf diesen weitgehenden Erhalt der Substratstruktur gründet sich auch der Erhalt der Funktionalitäten nach dem Waschen und der geringe Sauerstoffeinbau.

In der Praxis zeigten auch die Eigenschaften des atomaren Broms positive Wirkung auf den Funktionalisierungsprozess. Durch sein ungepaartes Elektron in der äußeren Elektronenschale kann es als Permanentradikal aufgefasst werden. Solange es nicht wieder mit einem weiteren Bromatom rekombiniert, kann atomares Brom auch Kohlenstoffradikale effizient abfangen und vermindert so den Einbau unerwünschter anderer Gruppen, wie sauerstoffhaltige Gruppen (Hydroxide, Carbonyle, Peroxide, Carbonsäuren, etc.). Das gegenläufige Verhalten der Bromoform-Plasmabromierung zwischen ungewaschenen (Br-Gehalt sinkt mit Behandlungszeit) und gewaschenen (Br-Gehalt steigt mit Behandlungszeit) bei der Variation der Behandlungszeit zeigt, dass auch die sonst eher störende VUV-Strahlung einen positiven Effekt hat. Die schon abgeschiedene (dünne) Schicht des Bromoforms oder seiner Fragmente wird durch die Strahlung verändert. Die oberflächennahen Schichten könnten durch die Spaltung der C-Br-Bindung in diesen Schichten ihr Brom abgeben, welches sich nachträglich noch mit der Substratoberfläche verbinden könnte. Ähnliche Ergebnisse wurden erwartet durch das Einlegen des Polymer substrates in Brom und der anschließenden Plasmabehandlung. Da die VUV-Strahlung durch das dünne Substrat dringen kann, sollte eine Spaltung des Brommoleküls erfolgen. Hierdurch erscheint im Prinzip eine direkte Bromierung auch in tieferen Schichten des Polymers möglich. Allerdings besitzt molekulares Brom einen hohen Dampfdruck und geht daher vermutlich bereits beim Evakuieren der Plasmakammer in die Dampfphase über und wird abgesaugt. Ein Effekt auf das Substrat konnte jedenfalls nicht beobachtet werden.

Beim Vergleich verschiedener Präkursoren zeigt sich, dass Bromoform mit Abstand die selektivste Funktionalisierung erzielt (Abb.66):

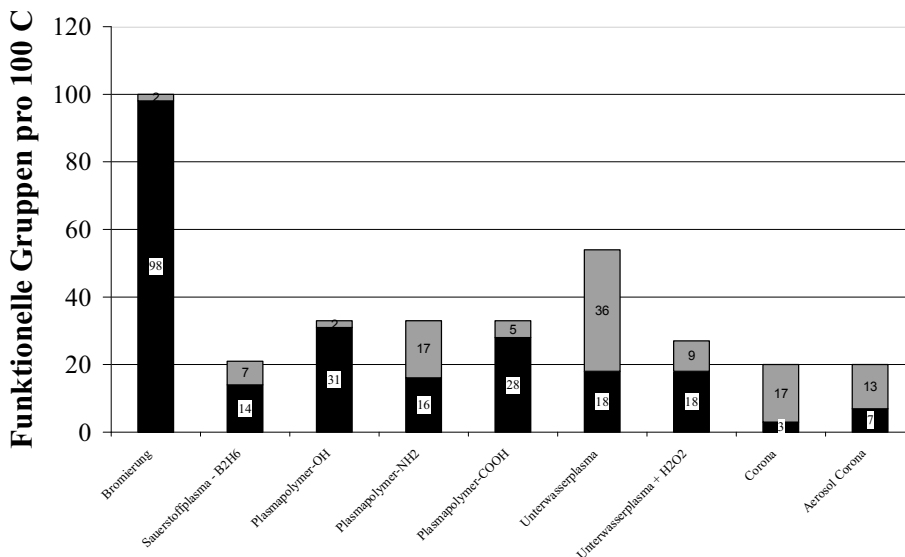


Abbildung 66: Vergleich der Wirkung verschiedener Präkursoren im Plasma (ungewaschen): schwarz = gewünschte Funktionalisierung; grau = unerwünschte Gruppen; Ergebnisse der Fachgruppe VI.5 „Polymeroberflächen“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

### 8.2. Waschen der Polymersubstrate nach der Plasmabehandlung

Vor der weiteren Verwendung der bromierten Polymersubstrate wurden diese in THF gewaschen. Dies hat mehrere Gründe und soll im Folgenden kurz erklärt werden.

Zum einen findet, wie in 9.2. beschrieben, ein Polymerabbau durch die Plasmastrahlung statt. Hierbei werden Kettenbrüche erzeugt, die nicht vermeidbar sind. Die entstehenden Fragmente sollen von der Polymeroberfläche entfernt werden, um später nur eine feste Bindung zwischen gepfropften oder umfunktionalisierten Polymer zu erhalten.

Zum anderen findet bei einer nicht ätzend wirkenden Plasmabehandlung in der Regel eine Schichtabscheidung statt. Diese wird durch die Fragmentierung und Reposition oder durch Plasmapolymerisation der Präkursoren hervorgerufen. Plasmapolymerisation findet vor allem bei ungesättigten Vinyl- oder Allylverbindungen, wie z.B. dem Allylbromid statt. Die ungewollte Abscheidung von lockersitzenden Fragmenten oder Schichten durch Plasmapolymerisation auf der Oberfläche kann mit Waschen im richtigen Lösungsmittel entfernt werden. Somit kann eine direkte Pfropfung oder Umfunktionalisierung der Substratoberfläche sichergestellt werden. Zum dritten wurde thermodynamisch nachgewiesen, dass zwangsläufig bei jeglicher Funktionalisierung von Polyolefinoberflächen auch

umfangreich C-C-Hauptkettenbindungen gespalten werden müssen. All diese Gründe führen zu der Notwendigkeit eines Waschens der behandelten Proben.

### 8.3. Pfropfreaktionen und Umfunktionalisierung

#### 8.3.1. Pfropfreaktionen

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, können Spacer an die bromierte Polymeroberfläche gebunden werden. In Abhängigkeit von der Nucleophilie der reaktiven Spacergruppen und deren Moleküllänge variiert die Pfropfdichte. Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar reagiert deutlich effizienter als die Hydroxylgruppe, die zuvor erst zu einer Natriumalkoholat-Gruppe umgesetzt werden musste. Die Pfropfdichte stieg mit abnehmender Länge des Spacers an, da die sterische Hinderung abnahm. Kleine Moleküle, wie z.B. das Ethylendiamin, liegen im Gegensatz zu größeren Molekülen (z.B. 1,12-Dodecandiamin) nicht als statistisches Knäuel vor. Dies ist ganz entscheidend bei Reaktionen mit Oberflächen, bei denen die reaktiven Gruppen des Spacermoleküls mit den funktionellen Gruppen der Oberfläche zur Reaktion finden müssen. Diese Reaktion zwischen festen Oberflächen und Molekülen in Lösung wird durch voluminöse oder lange Moleküle deutlich erschwert.

Die Pfropfreaktion kann prinzipiell durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur und der damit einhergehenden erhöhten Beweglichkeit beschleunigt werden. Dies kann jedoch bei Polyolefinen, die keine hohen Temperaturen vertragen, problematisch sein. Des Weiteren erschwert der technische Ablauf solche Reaktionen, bei denen größere Folien bei Wärmezufuhr geschüttelt werden müssen, was ebenfalls zu Abbaureaktionen beitragen kann. Längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen könnten die Pfropfdichte erhöhen.

#### 8.3.2. Umfunktionalisierung

Diese Arbeit hat gezeigt, dass Bromidfunktionen an Polymeroberflächen effizient zu anderen Funktionalitäten umgesetzt werden können. Dieses Verfahren bringt folgende wesentliche Vorteile mit sich:

Reine Sauerstoffplasma zur Erzeugung von Hydroxylgruppen sind mit weniger als ca. 10% OH-Selektivität sehr unspezifisch und ziehen immer auch den Einbau der unterschiedlichsten und oft ungewünschten funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Peroxy-, Carbonsäuregruppen usw. mit sich.

Die OH-Funktionalisierung durch Abscheidung einer Plasmapolymerschicht aus Allylalkohol beispielsweise, hinterläßt hingegen mehr als 90% OH-Gruppen innerhalb aller funktionellen Gruppen, was ebenfalls eine hohe Selektivität darstellt. Allerdings ist die absolut erreichbare OH-Konzentration auf Grund der Stöchiometrie des Allylalkohols auf 33 OH je 100 C begrenzt [120].

Deutlich anspruchsvoller, schwieriger ist die Erzeugung von primären Aminogruppen an Polymeroberflächen. Die erzeugten Amine sind sehr empfindlich und zeigen eine starke Tendenz zur Zersetzung, Umlagerung und Oxidation. Damit verbunden ist ein hoher, in der Regel unerwünschter Sauerstoffeinbau. Deutlich anspruchsvoller ist die Erzeugung von primären Aminen an Polymeroberflächen. Die erzeugten Amine sind sehr empfindlich und zeigen eine starke Tendenz zur Zersetzung. Damit verbunden ist ein hoher in der Regel unerwünschter Sauerstoffeinbau.

Über den Umweg über eine selektive plasmachemische Bromierung, die mit den C-Br-Gruppen eine gute Abgangsgruppen auf der Oberfläche schafft, kann die Umsetzung zu primären Amino- oder Hydroxylgruppen auf chemischen Weg erreicht werden. Auf diese Weise wird es möglich, langzeitstabile umfunktionalisierte Oberflächen zu erhalten.

Wie bei der Reaktion zu Hydroxylgruppen in Kapitel 7.2.2. beschrieben, können Bromidgruppen zu Hydroxylgruppen mit hoher Effizienz, d.h. fast vollständig, umgesetzt werden. Als Nebenreaktion findet lediglich eine (geringfügige) Eliminierung statt, die die Oberflächenqualität nicht durch unerwünschte andere Funktionalitäten beeinträchtigt. Auch auf diesem zweistufigen Syntheseweg sind primäre Aminogruppen deutlich schwerer zu erhalten (Kapitel 7.2.1.). Es wird angenommen, dass die Reaktion mit Erhöhung der Temperatur und unter völligem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit hin zu deutlich höheren Ausbeuten gesteigert werden kann.

Um voluminösere Moleküle anzupfropfen, hat sich auch die Umfunktionalisierung zu Aziden bewährt. Dies wurde erfolgreich demonstriert mit 2,2,2-Fluoroethyl-4-ethynylbenzoat und eröffnet neue Pfropfsynthesewege an Polymeroberflächen.

### 8.4. Haftfestigkeiten

Die Stabilität der Metall-Polymer-Verbunde, die mit Bromoform bromiert und anschließend mit Diolen gepfropft worden sind, korrelieren mit den Angaben der Literatur [62]. Eine Steigerung der Haftfestigkeit kann durch eine Erhöhung der Spacerdichte erreicht werden.



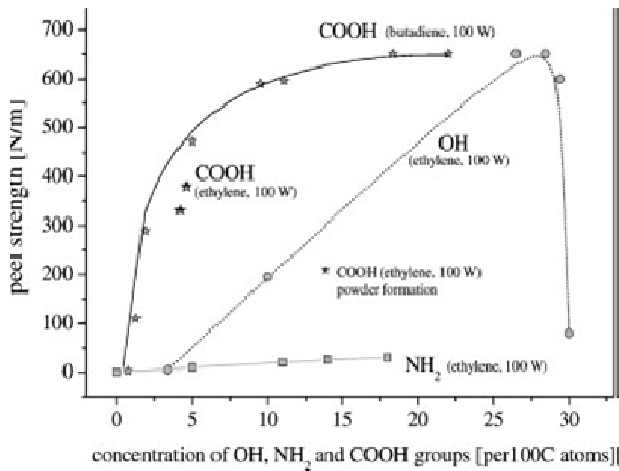


Abbildung 67: Haftfestigkeiten aus der Literatur entnommen zum Vergleich [62].

Bei den in Abb. 67 dargestellten Ergebnissen früherer Arbeiten der Gruppe konnte auf anderem Wege Abscheidung haftvermittelnder Plasmapolymerschichten aus Allylamin und Umsetzung mit säuregruppen- und hydroxylgruppenenthaltenden Spacermolekülen die Wirkung unterschiedlicher Spacerlängen, -flexibilitäten und -endgruppen auf die Haftung zu Metallen gezeigt werden [121]. Nachteil der dabei angewendeten Synthesestrategie waren die vielen Nebenreaktionen bei der plasmainitierten Polymerisation von Allylamin.

### 9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Oberflächenfunktionalisierung von Polyolefinen (Polypropylen und Polyethylen) im bromenthaltenden HF-Niederdruckplasma untersucht. Neben Bromoform als Präkursor wurde auch Allylbromid als Br-Schichtbildner verwendet. Hierbei wurden die Leistung (10-250 W), die Zeit (5-300 s) und der Druck (1-12 Pa) variiert.

Für die mit Bromoform im Plasma behandelten Polymeroberflächen zeigten sich folgende Eigenschaften:

- Bis zu 100 Br/100 C-Atome auf einer PP-Oberfläche und 140 Br/100 C-Atome auf einer PE-Oberfläche
- Nach dem Waschen in THF nach der Plasmabehandlung bis zu 20 Br/100 C-Atome auf einer PP-Oberfläche und 40 Br/100 C-Atome auf einer PE-Oberfläche
- Hoch selektive Funktionalisierung mit einem äußerst geringem Sauerstoffeinbau von 0 bis höchstens-3 O/100 C-Atome
- Hauptsächlich direkte Funktionalisierung der Polyolefinoberfläche und geringe Schichtabscheidung
- Geringe Elektronentemperatur und somit „milde“ Reaktionsbedingungen des Plasmas, wodurch die Oberfläche „schonender“ behandelt werden konnte
- Freies Brom als Permenentradikal reagiert sehr effektiv als Radikalfänger und verhindert somit eine Post-Plasma-Oxidation
- Das Absättigen der Radikalstellen mit Brom ist dem mit NO gleichzustellen, schaffte aber bei weitem nicht so stark polare Gruppen als Produkt wie NO. Aus diesem Grunde könnte die Br-Zugabe bei Polymerfluorierungen nicht stark hydrophile Produkte erzeugen, ähnlich der Trifluoressigsäure, sondern hydrophobe Produkte liefern, also teflon-artige Schichten erzeugen

Mit Allylbromid ergaben sich folgende Eigenschaften der Plasmapolymerschicht:

- Nach dem Waschen konnten bis zu 27 Br/100 C entsprechend der Allylbromidstöchiometrie in den Schichten wiedergefunden werden (theor. 33 Br/100 C)
- Bis zu 68 Br/100 C-Atome wurden durch Bromoformzugabe auf einer PP-Oberfläche erzeugt, bei deutlich vermindertem Sauerstoffeinbau

- Unerwünschter Sauerstoffeinbau bis zu 10-15 O/ 100 C-Atome
- Hauptsächlich Schichtabscheidung an der Polyolefinoberfläche

Der Vorteil der bromierten Oberflächen liegt darin, dass diese sich durch fast alle nukleophilen Substanzen substituieren lassen und somit eine mannigfaltige nasschemische Umsetzung möglich ist. Der Grund liegt an den eher geringen C-Br-Bindungsenergien, ihrer großen Polarität und der guten Solvatisierung des Broms in vielen Lösungsmitteln.

Zum Vergleich wurden weitere halogenhaltige Plasmen untersucht, auch um einen Vergleich der Selektivität untereinander zu erbringen. Je elektronegativer das Halogen ist, desto unselektiver fand die Funktionalisierung an der Oberfläche statt. Im Gegensatz zur Bromierung (mit Bromoform) oder Iodierung, bei dem sich die Halogene direkt durch CX-Bindungen an die Oberfläche kovalent binden, finden bei der Fluorierung und Chlorierung wahrscheinlich eher CX<sub>3</sub>-Funktionalisierungen statt. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten halogenhaltigen Plasmen ist ein deutlich höherer Sauerstoffeinbau im Vergleich zu Bromoform zu beobachten.

Die Pfropfung unterschiedlicher Moleküle wie endständige Diole, Glykole und Diamine konnte sowohl an mit Bromoform als auch mit Allylbromid im Plasma behandelten Polypropylenfolien durchgeführt werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die kürzeren Moleküle sich in höherer Pfropfdichte anbinden lassen als vergleichbar funktionalisierte Moleküle mit größerer Länge. Es zeigt sich weiterhin, dass bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen (THF, 8h, Raumtemperatur) kein vollständiger Umsatz vorliegt. Dieser könnte durch Erhöhung der Reaktionstemperatur weiter voran getrieben werden. Die Natur der Pfropfreaktionen bringt es mit sich, daß das Brom von der Oberfläche nahezu vollständig entfernt wird.

Auch Umfunktionalisierungen an der bromierten Polypropylenoberfläche zu primären (langzeitstabilen) Aminen, Aziden und Hydroxylgruppen wurden durchgeführt. Neben der gewünschten Funktionalisierung zu primären Aminen wurde auch unerwünschter Einbau von Sauerstoff gefunden. Azide ließen sich fast sauerstofffrei mit bis zu 3 N<sub>3</sub>/100 C-Atomen auf die Oberfläche anbringen. Brom war an der Oberfläche nicht mehr vorhanden, was einen entscheidenden Vorteil für biologisch aktive Zellen und andere Substanzen hätte. Für

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

---

nachfolgende „Clickreaktionen“, die besonders für größere, sperrige Moleküle geeignet sind, reicht diese Dichte vollkommen zur Durchführung entsprechender Reaktionen aus.

Am erfolgreichsten ließen sich Hydroxylgruppen mit bis zu 13 OH/100 C-Atomen auf der Oberfläche aufbringen, wobei nur 2 Br/100 C-Atome als Rest an der Oberfläche zurück blieben.

Die Polymer-Metall-Verbunde, welche mit den gepropften endständigen Spacern aus Diolen, Glykolen und Diaminen hergestellt wurden, wiesen eine Haftfestigkeit aus, die mit steigender Spacerlänge anwuchs. Es wurden maximale Haftfestigkeiten von bis zu 900 N/m pro 1 Spacer je 100 C ( $\approx 4 \text{ nm}^2$ ) gemessen.

Durch die hochselektive Plasmafunktionalisierung mit bromenthaltenden Plasmen ist es möglich, wie mit kaum mit einer anderen Funktionalisierungsmethode, Polyolefinoberflächen selektiv zu reaktiven Oberflächen zu verändern. Dies könnte der erste Weg zu den noch nicht realisierten Polymer-Standardoberflächen sein, also Oberflächen mit nur einer Sorte Funktionalität in einer bestimmten Dichte. Diese Oberflächen könnten bei Verfeinerung der Umfunktionalisierungsmethode auch zu anderen Standardoberflächen umgewandelt werden.

Durch Anbringen bioaktiver Substanzen oder sensorartiger Moleküle, wie Ionenfänger, pH-aktiven oder Licht-aktiven Substanzen, sollte es möglich sein, spezielle Sensorik-Polymere, spezielle tribologische Eigenschaften zu züchten, aber auch katalytisch wirksame Polymere herzustellen, welche ohne Probleme in den Reaktionsraum gebracht und auch wieder entfernt werden könnten.

Des Weiteren können durch Anbringen stark hydrophober Spacer ein Polymer-Metall-Verbund erzeugt werden, welcher nicht hydrolyseempfindlich ist und somit auch z.B. im menschlichen Organismus einsetzbar ist.

Generell betrachtet, haben wir es mit der Plasmabromierung via Bromoform mit der einzigen bisher bekannten Plasmareaktion an Polymeren mit nahezu 100%iger Selektivität zu tun.

---

## 10. Literatur

- [1] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*, München: Hanser, 2006.
- [2] R. Faust, G. Knaus, A. Mealicke et al, *Chemie Rekorde - Menschen, Märkte, Moleküle*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [3] R. Frank, "Kunststoffe als Verpackungsmaterial für Lebensmittel," *Rev. Med. Prev.*, vol. 10, 1965, S. 259-267.
- [4] J. B. Lynch, P. D. Spence et al. , "Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polyethylene via a Pulse Dielectric Barrier Discharge: Comparison Using Various Gas Compositions Versus Corona Discharge in Air," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, 1998, S. 319-331.
- [5] H. Gleich, "Vorbehandlung polymerer Klebflächen im Niederdruckplasma," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 24, 2004, S. 42-48.
- [6] G. Kühn, A. Ghode, S. Weidner, et. al., "Chemically well-defined surface functionalization of polyethylene and polypropylene by pulsed plasma modification followed by grafting of molecules," *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, vol. 2, 2000, S. 45-64.
- [7] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, S: Georg Thiem Verlag, 2005.
- [8] J. Friedrich, in: *Polymer-Solid Interfaces*, Hrg. J. J. Pireaux, P. Bertrand, J. L. Bredas, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1991, S. 443-454, .
- [9] J. F. Friedrich, G. Kühn, J. Gähde, "Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren," *Acta Polymerica*,, vol. 1, 1979, S. 470-477.
- [10] J. F. Friedrich, R. Mix, S. Wettmarshausen, "A New Concept for Adhesion Promotion in Metal-Polymer Systems by Introduction of Covalently Bonded Spacers at the Interface," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, 2008, S. 1123-1143(21).
- [11] J. F. Friedrich, B. Falk, I. Loeschke, et al., "Untersuchungen zur Haftung zwischen plasmachemisch oxidiertem Kupfer und Polyphenylchinoxalin," *Acta Polymerica*,, vol. 36, 1985, S. 310-320.
- [12] J. F. Friedrich, I. Loeschke, J. Gähde, "Zur Adhäsion von Aluminium auf Polypropylen," *Acta Polymerica*,, vol. 37, 1986, S. 687-695.
- [13] J. F. Friedrich, W. E. S Unger, A. Lippitz, et al., "Significance of interfacial redox reactions and formation of metal-organic complexes for the adhesion of metals on

- pirstine and plasma-treated polymers,” *Polymer Surface Modification*, Utrecht: VSP, 2000, S. 137-171.
- [14] J. F. Friedrich, V. G. Ivanova, G. D. Andreeveskaja, et al., “Untersuchungen zum Einfluß einer Oberflächenmodifizierung von Fasermaterialien im nichtthermischen Plasma einer Hochfrequenz-Entladung auf die Adhäsionsfestigkeit zu Epoxidharz. Teil III: Ergebnisse der Behandlung von Kohlenstoff-Fasern im NH<sub>3</sub>-Plasma,” *Acta Polymerica*, vol. 34, 1983, S. 171-177.
- [15] G. Hertz, R. Rompe, *Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung*, Berlin: Akademie-Verlag, 1965.
- [16] H. Drost, *Plasmachemie*, Berlin: Akademie-Verlag, 1978.
- [17] J. C. Maxwell, *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases*, London: The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1860.
- [18] A. Rutscher, H. Deutz, *Wissenspeicher Plasmatechnik*, Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1983.
- [19] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmitt, K. H. Schoenbach, *Low Temperature Plasma Physics. Fundamental Aspects and Applications*, Berlin: WILEY-VCH, 2001.
- [20] H. Rother, “Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei unelastischen Stößen ,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 173, 1963, S. 441-448.
- [21] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2002.
- [22] R. H. Hansen, H. Schonhorn, “A new Technique for Preparing Low Surface Energy Polymers for Adhesive Bonding,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, vol. 4, 1966, S. 203-209.
- [23] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [24] F. Shi, “Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 82, 1996, S. 1-15.
- [25] W. Rieder, *Plasma und Lichtbogen*, Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn GmbH, 1967.
- [26] H. Pagnia, N. Sotnik, “Bistable Switching in Electroformed Metal-Insulator-Metal Devices,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 108, 1988, S. 11-65.
- [27] J. F. Friedrich, G. Kühn, J. Gähde, “Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil 1,” *Acta Polymerica*, vol. 30, 1979, S. 470-477.
- [28] P. L. Spedding, “Chemical Synthesis by Gas-phase Discharge,” *Nature*, vol. 214, 1967, S. 124-126.

- [29] H. Suhr, "Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen und ihre präparativen Anwendungen," *Angewandte Chemie*, vol. 84, 1972, S. 876-886.
- [30] E. G. Bosisio, T. W. Tang, P. B. Lamontagne, "Microwave plasma proces for gelatin coating on polyester and cellulose triacetate film bases," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, 1980, S. 711-716.
- [31] J. F. Friedrich J. Gähde, H. Witrich, "Untersuchungen zur plasmaätzung von polymeren - Teil II. Einflu der plasmamaparameter auf die abbaugeschwindigkeit und die freilegung übermolekularer polymerstrukturen," *Acta Polymerica*, vol. 31, 1980, S. 52-58.
- [32] M. Hudis, "Surface crosslinking of polyethylene using a hydrogen glow discharge," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16, 1972, S. 2397-2415.
- [33] O. V. Balachova, M. A. R. Alves, J. W. Swart, et al., "CF<sub>4</sub> plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing," *Microelectronics Journal*, vol. 31, 2000, S. 213-215.
- [34] J. Meichsner, M. Nitschke, R. Rochotzki, "Fundamental Investigations in Plasma Modification of Polymers," *Surface & Coatings Technology*, vol. 74-5, 1995, S. 227-231.
- [35] K. Komine, N. Araki, S. Noge, "Residuals Caused by the CF<sub>4</sub> Gas Plasma Etching Process," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 35, 1996, S. 3010-3014.
- [36] A. I. Ryabchikov, A. V. Petrov, N. M. Polkovnikova, "Carbon film deposition by powerful ion beams," *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2007, S. 8499-8502.
- [37] I. Yamada, "Cluster ion beam process technology - 20 years of R&D history," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 257, 2007, S. 632-638.
- [38] P. Favia, M. Creatore, F. Palumbo, "Process control for plasma processing of polymers," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, 2001, S. 163-168.
- [39] R. W. Sabnis, M. Cazeca, W. L. DiMenna, et al., "Organic polymeric coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 19, 2001, S. 2184-2189.
- [40] D. Hegemann, U. Schultz, A. Fischer, "Macroscopic plasma-chemical approach to plasma polymerization of HMDSO and CH<sub>4</sub>," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, 2005, S. 458-462.
- [41] A. Gabor, Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Chichester: Wiley & Sons, 1994.

- [42] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmitt, et al., *Low Temperature Plasma Physics. Fundamental Aspects and Applications*, Berlin: WILEY-VCH, 2001.
- [43] J. Hagen, "Technische Katalyse - Eine Einführung," Weinheim: VCH, 1996.
- [44] M. R. Wertheimer, A. C. Fozza, A. Holländer, "Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiatio," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 151, 1999, S. 65-75.
- [45] H. Domininghaus, P. Eyer, P. Elsner, T. Hirth, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Heidelberg: Springer, 2004.
- [46] G. W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe*, München: Hanser, 1999.
- [47] S. Müller, "Bromierte Flammschutzmittel," Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2005.
- [48] W. Keim, *Kunststoffe*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [49] M. F. Dubreuil, E. M. Bongaers, "Use of atmospheric pressure plasma technology for durable hydrophilicity enhancement of polymeric substrates ," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, S. 5036-5042.
- [50] J. M. Perena, V. Lorenzo, G. Zamfirova, "Microhardness of polyethylene surface modified by chlorosulphonic acid," *Polymer Testing*, vol. 19, 2000, S. 231-236.
- [51] C. Fonseca, J. M. Perena, F. G. Fatou, "Sulfuric-Acid Etchin of Polyethylene Surfaces ," *Journal of Materials Science*, vol. 20, 1985, S. 3283-3288.
- [52] G. Habenicht, *Klebtechnische Eigenschaften wichtiger Werkstoffe*, Braunschweig: Vieweg, 2006.
- [53] AFS, *Corona-Behandlung von PP Cast-Folien in der Praxis*, AFS - Infomaterial, .
- [54] S. J. Park, J.S. Jin, "Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 236, 2001, S. 155-160.
- [55] M. Strobel, C. Dunatov, J. M. Strobel, "Low-Molecular-Weight Materials on Corona-Treated Polypropylene," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 3, 1989, S. 321-335.
- [56] S. M. Desai, R. P. Singh, "Surface modification of polyethylene ," *Long-Term Properties of Polyolefins*, vol. 169, 2004, S. 231-293.
- [57] U. Kogelschatz, "Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation," *Pure & Appl. Chem.*, vol. 6, 1990, S. 1667-1674.



- [58] N. Chanunpanich, A. Ulman, Y. M. Strzhemechny, et al., "Surface Modification of Polyethylene through Bromination," *Langmuir*, vol. 15, 1999, S. 2080-2088.
- [59] W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, "Controlled Grafting of Comb Copolymer Brushes on Poly(tetrafluoroethylene) Films by Surface-Initiated Living Radical Polymerizations," *Langmuir*, vol. 21, 2004, S. 450-456.
- [60] G. Chen, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng, "Plasma-Initiated Controlled/Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of 2-Cyanoprop-2-yl 1-dithionaphthalate (CPDN)," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 25, 2004, S. 818-824.
- [61] I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, et al., "Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 121, 2001, S. 111-129.
- [62] J. F. Friedrich, G. Kühn, R. Mix, W. E. S. Unger, "Formation of Plasma Polymer Layers with Functional Groups of Different Type and Density at Polymer Surfaces and their Interaction with Al Atoms," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 1, 2004, S. 28-50.
- [63] J. Friedrich, R. Mix, G. Kühn, et al., "Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part 2: Pulsed plasma polymerization," *Composite Interfaces*, vol. 10, 2003, S. 173-223.
- [64] S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, W.E.S.Unger, "Surface Chemical Analysis of Plasma-Deposited Copolymer Films Prepared from Feed Gas Mixtures of Ethylene or Styrene with Allylamine," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, 2007, S. 92-104.
- [65] R. Foerch, N. S. Mcintyre, R. N. S. Sodhi, et al., "Nitrogen Plasma Treatment of Polyethylene and Polystyrene in a Remote Plasma Reactor," *Journal of applied polymer science*, vol. 40, 2003, S. 1903-1915.
- [66] S. Krüger, R.-D. Schulze, K. Brademann-Jock, et al., "Characterisation of plasma polymers by thermoluminescence," *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, 2006, S. 543-552.
- [67] B. Finke, K. Schröder, A. Ohl, "Surface Radical Detection on NH<sub>3</sub>-Plasma Treated Polymer Surfaces Using the Radical Scavenger NO," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, 2008, S. 386-396.

- [68] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.-C. Brosse, "Modification of isotactic poly(propylene) with a nitrogen plasma; differences in comparison to the treatment with a carbon dioxide plasma," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 192, 1991, S. 1589-1599.
- [69] R. G. Nuzzo, G. Smolinsky, "Preparation and Characterization of Functionalized Polyethylene Surfaces," *Macromolecules*, vol. 17, 1984, S. 1013-1019.
- [70] G. Kühn, A. Ghode, S. Weidner, et al., "Chemically well-defined surface functionalization of polyethylene and polypropylene by pulsed plasma modification followed by grafting of molecules," *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, vol. 2, 2000, S. 45-64.
- [71] J. R. Hollahan, B. B. Stafford, R. D. Falb, "Attachment of Amino Groups to Polymer Surfaces by Radiofrequency Plasma," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, 1969, S. 807-816.
- [72] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Heidelberg & Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 2003.
- [73] H. Becker, W. Berger, G. Domschke, et al., *Organikum*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.
- [74] C. Bischof, "ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 24, 1993, S. 33-41.
- [75] F. Faupel, "Metal diffusion during metallization of high-temperature polymers," *Metallized Plastics IV - Fundamental and Applied Aspects*, K. L. Mittal (Ed.), M. Decker, New York, 79, 1997.
- [76] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Werkstoff-Forschung und Technik 5*, Springer Verlag, 1987.
- [77] D. Engler, "Herstellung und Untersuchung von Mikroresonatoren," Universität Hamburg, 2002.
- [78] "Schichtwachstum, <http://de.wikipedia.org/wiki/Schichtwachstum>."
- [79] W. Possart, "Contribution of Chemical Interactions to the Adhesion Between Evaporated Metals and Functional Groups of Different Types at Polymer Surfaces," *Adhesion*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006, S. 265-288.
- [80] D. Johanning, "Elektronenstrom zylindrischer Langmuirsonden bei Nichtmaxwellverteilungen," *Beiträge aus der Plasmaphysik*, vol. 24, 1982, S. 49-56.

- [81] A. Holländer, F. Pippig, M. Dubreuil, et al., "Distinguishing Surface OH and NHx Using TFAA Derivatization and XPS," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, 2008, S. 345-349.
- [82] H. Kondo, Y. Nishida, "Quantitative analysis of surface functional groups on the amorphous carbon in magnetic media with XPS preceded by chemical derivatization," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 80, 2007, S. 1405-1412.
- [83] E. Yegen, A. Lippitz, W. E. S. Unger, "Derivatization of amino groups by pentafluorobenzaldehyde (PFB) as observed by XPS and NEXAFS spectroscopy on spin coated 4,4-methylenebis(2,6-diethylaniline) films," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, 2008, S. 176-179.
- [84] S. Kröpke, A. Holländer, "Plasmaprozesse für funktionelle Polymeroberflächen," *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, vol. 32, 2001, S. 781-784.
- [85] C. D. Hein, X.-M. Liu, D. Wang, "Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences," *Pharmaceutical Research*, vol. 25, 2008, S. 2216-2230.
- [86] J. Nicolas, F. Bensaid, D. Desmaele, et al., "Synthesis of Highly Functionalized Poly(alkyl cyanoacrylate) Nanoparticles by Means of Click Chemistry," *Macromolecules*, vol. 41, 2008, S. 8418-8428.
- [87] A. Bauer, R. D. Schulze, "Schälversuch als Prüfmethode für Metall - Polymer - Verbunde," *Adhäsion*, vol. 4, 1981, S. 40-42.
- [88] A. Einstein, *Ann. Phys.*, vol. 17, 1905, S. 132.
- [89] S. Hagström, C. Nordling, K. Siegbahn, "Application Electron Spectroscopy Chemical Analysis," *Zeitschrift für Physik*, vol. 178, 1964, S. 433-&.
- [90] S. Hagström, C. Nordling, K. Siegbahn, "Electron spectroscopy for chemical analyses," *Physics Letters*, vol. 9, 1964, S. 235-236.
- [91] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, Chichester: Wiley, 1990.
- [92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie: Perkin-Elmer Cooperation, 1992.
- [93] J. M. Chalmers, P. R. Griffith, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, UK: John Wiley, 2002.
- [94] M. von Gradowski, M. Wahl, B. Jacoby, et al., "Charakterisierung von Plasma-Polymerfilmen mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)," *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 17, 2005, S. 73-79.

- [95] P. W. Kramer, Y. S. Yeh, H. Yasuda, "Low temperature plasma for the preparation of separation membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 46, 1989, S. 1-28.
- [96] R. D. Goldblatt, L. M. Fereiro, S. L. Nunes, et al., "Characterization of Water Vapor Plasma-Modified Polyimide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, 1992, S. 2189-2202.
- [97] U. Meili, "Haftfestigkeit von Metallschichten auf Kunststoffen," *Metalloberfläche*, vol. 45, 1991, S. 33-36.
- [98] A. Bauer, "Eigenschaften im Grenzbereich," *Kleben & Dichten Adhäsion*, vol. 38, 1994, S. 29-32.
- [99] M. A. Alimuddin, M. R. Piggott, "Fracture toughness of fiber-polymer interfaces estimated from single fiber peel tests," *Polymer Composites*, vol. 20, 2004, S. 655-663.
- [100] J. F. Friedrich, W. E. S. Unger, et al., "Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part 1: Behaviour of polymers exposed to oxygen plasma," *Composite Interfaces*, vol. 10, 2003, S. 139-171.
- [101] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, West Sussex: IM Publications, 2003.
- [102] J. H. Wang, X. Chen, J. J. Chen, et al., "Molecular Tailoring of Surfaces: Pulsed Plasma Polymerization of Bromine Containing Monomers," *Plasmas and Polymers*, vol. 2, 1997, S. 245-260.
- [103] J. Friedrich, G. Kühn, R. Mix, et al., "Tailoring of polymer surfaces with monotype functional groups of variable density using chemical and plasma chemical processes," *Characterization of Polymer Surfaces and Thin Films*, Berlin: Springer Verlag, 2006, S. 132ff.
- [104] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Basel: Hüthig und Wepf, 1990.
- [105] "Alkane, Wikipedia, <http://de.wikipedia.org/wiki/Alkane>."
- [106] N. Takashi, T. Hideki, I. Yutaka, et al., "Hydrophobic Treatment of Polymer Surface Through Fluorine and Alcohol Mixed Plasma," *Journal of the Adhesion Society of Japan*, vol. 39, 1999, S. 391-397.
- [107] F. Poncin-Epaillard, B. Pomepui, J.-C. Brosse, "Study of polymer treatment with tetrafluoromethane plasma: Reactivity of fluorinated species on model surfaces," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, 1993, S. 2671-2680.

- [108] S. Sigurdsson, R. Shishoo, "Surface properties of polymers treated with tetrafluoromethane plasma," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 66, 1998, S. 1591-1601.
- [109] O. V. Balachova, M. A. R. Alves, J. W. Swart, et al., "CF<sub>4</sub> plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing," *Microelectronics Journal*, vol. 31, 2000, S. 213-215.
- [110] L. Wigant, J. Friedrich, "Wissenschaftliche Beiträge der TFH Wildau," 1996, S. 40-48.
- [111] J. Friedrich, G. Kühn, U. Schulz, et al., "Characterization of fluorinated polyethylene surfaces," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 17, 2003, S. 1127-1143.
- [112] J. J. Senkevich, M. J. Tutor, D. W. Sherrer, "Plasma-enhanced CVD of fluorocarbon thin films via CF<sub>3</sub>H/H-2 chemistries," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 6, 2000, S. 13-16.
- [113] N. Inagaki, S. Tasaka, Y. Suzuki, "Surface chlorination of polypropylene film by CHCl<sub>3</sub> plasma," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, 2003, S. 2131-2137.
- [114] A. Shoji, T. Adachi, M. Tsuchiya, "Halogen plasma treatment of polyethylene surfaces," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 18, 2005, S. 251-254.
- [115] A. K. Sharma, F. Millich, E. W. Hellmuth, "Propylene Glow Discharge Polymerization in the Presence of Bromotrichloromethane," *ACS Symposium*, vol. 108, 1979, S. 53-64.
- [116] H. Volkman, *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*, Weinheim: Verlag Chemie, 1972.
- [117] "IonisationGSI.pdf (application/pdf-Objekt)."
- [118] C. Chiorboli, R. Piazza, V. Carassiti, "Modelling the Ionization Potential of Halogenated Aliphatics," *Quant. Struct.-Act. Relat.*, vol. 12, 1993, S. 38-43.
- [119] J. F. Friedrich, R. Mix, G. Kühn, "Adhesion of metals to plasma-induced functional groups at polymer surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, 2004, S. 565-568.
- [120] A. Meyer-Plath, "Grafting of Amino and Nitrogen Groups on Polymer by Means of Plasma Functionalisation," Erst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2002.
- [121] R. Mix, V. Gerstung, J. Falkenhagen, et al., "Characterization of plasma-polymerized allyl alcohol polymers and copolymers with styrene," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 21, 2007, S. 487-508.



## 11. Publikationen von Teilergebnissen dieser Dissertation

Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden bereits mit pauschaler Genehmigung des Vorsitzenden des Fachbereichs Chemie von 30.04.1976 vorzeitig veröffentlicht:

### 1. Persönlich gehaltene Vorträge

S. Wettmarshausen, A. Meyer-Plath, J.F. Friedrich

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

14. Workshop Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen Mühlleithen, Deutschland, 14.03.2007

S. Wettmarshausen, R. Mix, A. Meyer-Plath, J.-F. Friedrich

“*Plasmabromination the Selective Way to Produce Monotype Functionalized Polymer Surfaces*”

Sixth International Symposium on Polymer Surface Modification, Cincinnati, USA, 12.6.2007

### 2. Persönlich gehaltene Vorträge in Institutskolloquien

S. Wettmarshausen

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

Polymerwissenschaftlichen Seminar der BAM, Berlin, 1.2.2007

S. Wettmarshausen

„*Bromierung → Pfropfung → Haftung*“

End-of-the-Year-Seminar der Fachgruppe VI.5, BAM, Berlin, 7.12.2007

S. Wettmarshausen

“*Bisheriger Stand der Arbeit*”

Doktorandenseminar der Fachgruppe VI.5, BAM, Berlin, 20.05.2008

## **11. Publikationen von Teilergebnissen dieser Dissertation**

---

S. Wettmarshausen, G. Hidde; J.F. Friedrich

„*Selektive Plasmafunktionalisierung – neue Wege zu funktionalisierten Polymeroberflächen*“

Polymerwissenschaftlichen Seminar der BAM, Berlin, 6.11.2008

### **3. Weitere Vorträge und Poster**

A. Meyer-Plath, R. Mix, S. Wettmarshausen, J.F. Friedrich

“*Amino functionalization of polymers by low-pressure plasma processing - status and perspectives*” (Posterbeitrag)

Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, Germany, 11.09.2006 bis 15.09.2006

A. Meyer-Plath, S. Wettmarshausen, R. Mix, J.F. Friedrich

“*Quantification of nitrogen-containing functional groups on polymer surfaces by means of chemical derivatization*” (Posterbeitrag)

Polydays 2006 Berlin, Germany, 04.10.2006 bis 06.10.2006

S. Wettmarshausen, J.F. Friedrich, R. Mix, A. Meyer-Plath

„*High selective polymer surface functionalization by using plasmas of Br-containing precursors with low ionization potential*” (Posterbeitrag)

The Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering Garmisch-Partenkirchen, 15.09.2008 bis 19.09.2008

S. Wettmarshausen, J.F. Friedrich, R. Mix, A. Meyer-Plath

„*High selective polymer surface functionalization by using plasmas of Br-containing precursors with low ionization potential*” (Posterbeitrag)

Polydays 2008, Berlin, 1.10.2008 bis 2.10.2008

J.F. Friedrich, S. Wettmarshausen, G. Hidde

“*Monosort functionalization of polymer surface as anchoring points for graft syntheses*”

The Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE Garmisch-Partenkirchen, 15.09.2009 bis 19.09.2009



J.F. Friedrich, S. Wettmarshausen, G. Hidde

„Plasmabromierung von Polyolefinoberflächen für die chemische Pfropfung“

16. Workshop Plasma- und Ionenstrahltechnologien Klingenthal-Mühlleiten, 10.03.2009 bis 12.03.2009

J.F. Friedrich, S. Wettmarshausen, G. Hidde

“Monosort functionalization of polymer surface as anchoring points for graft synthesis”

XVI. Erfahrungsaustausch "Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen" Mühlleiten/Erzgebirge, 10.03.2009 bis 12.03.2009

### 4. Veröffentlichungen

S. Wettmarshausen, G. Kühn, G. Hidde, H.U. Mittmann, J.F. Friedrich

“Plasmabromination - the Selective Way to Monotype Functionalized Polymer Surfaces”

Plasma processes and polymers 4 (2007) 9, 832-839; Wiley-VCH Verl.

J.F. Friedrich, R. Mix, S. Wettmarshausen

„A new concept for adhesion promotion in metal-polymer systems by introduction of covalently bonded spacers at the interface”

Journal of adhesion science and technology 22 (2008) 10-11, 1123-1143; VNU Science Press

J.F. Friedrich, R. Mix, R.D. Schulze, A. Meyer-Plath, R. Joshi, S. Wettmarshausen

„New Plasma Techniques for Polymer Surface Modification with Monotype Functional Groups”

Plasma processes and polymers 5 (2008) 5, 407-423; Wiley-VCH Verl.

S. Wettmarshausen, R. Mix, A. Meyer-Plath, H.U. Mittmann, J.F. Friedrich

„Plasma Bromination - a selective way to monotype functionalized polymer surfaces”

Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion 5 (2009), 3-18; Koninklijke Brill NV

J. F. Friedrich, S. Wettmarshausen, M. Hennecke

“Haloform plasma modification on polyolefine surfaces”

Surface Coating and Technology, eingereicht und angenommen



### 12. Danksagung

Zu aller erst möchte ich der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des „Doktorandenprogramms“ danken.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Hennecke (BAM) für die freundliche und unproblematische Übernahme des 1. Gutachters meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. Haag (FU Berlin) danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Mein ganz besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. J. F. Friedrich, der das Thema der Arbeit zur Verfügung gestellt und diese Arbeit betreut hat. Mit seinen Ideen und Ratschlägen stand er mir immer zur Verfügung und hatte stets ein „offenes Ohr“ für mich. Für die großzügige finanzielle und fachliche Unterstützung danke ich ebenso Herrn Dr. H. U. Mittmann.

Der Fachgruppe VI.5 der BAM und allen Wissenschaftlern möchte ich besonders herzlich danken, da sie mir allesamt und zu jeder Zeit bei Fragen zur Seite standen. Im Einzelnen möchte ich mich bei Herrn Dr. A. Meyer-Plath für die anregenden fachlichen und unkonventionellen Diskussionen, bei Frau Dr. R. Mix und bei Herrn Dr. R. D. Schulze für die generelle Unterstützung bei der Bearbeitung von chemischen und physikalischen Fragestellungen bedanken.

Nicht vergessen möchte ich die gesamte technische Crew unserer Fachgruppe. Mein Dank gilt Frau R. Decker, Herrn F. Milczewski, Frau S. Ziemann und Frau R. Laging. Sie alle standen mir nicht nur arbeitstechnisch, sondern auch menschlich bei. Ein ganz besonderer Dank gilt Frau G. Hidde mit ihrer Assistenz bei den XPS-Messungen, aber auch für die vielen privaten Probleme, die ich mit ihr besprechen konnte.

Nicht zuletzt möchte ich der Gruppe von Herrn Prof. Dr. S. Hecht (HU-Berlin) und hier vor allem einem guten Freund, Herrn Dipl. Chem. Carsten Winterboer danken, der mir fachlich bei den Umsetzungen zu den Amininen und Aziden, sowie der Clickchemie geholfen hat und mir auch im privaten Bereich vielfach zur Seite stand. Sein viel zu früher Tod hat mich tief getroffen.

Zu allerletzt danke ich natürlich meinen Eltern und Freunden, die mich während meiner Promotionszeit moralisch unterstützt und in meinem Weg bestärkt haben.