

Chimia 48 (1994) 199–205
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Charakterisierung und Modifikation von organischen Oberflächen zur Optimierung des Adhäsionsverhaltens in Verbundwerkstoffen

Beat A. Keller* und Georg Spescha

Abstract. Surface technology and surface analysis are key areas in modern materials science. Application specific modifications of the surface chemistry by optimized processes are necessary in many cases for the fabrication of high-technology composite materials as well as for state-of-the-art manufacturing processes in consumer industry. The monitoring and control of modifications on organic surfaces require analytical techniques which are highly sensitive, non-destructive and yielding detailed information about the chemical composition on the surface. Among the discussed topics in this contribution are the characterization of modified organic surface species using IR and ion spectroscopic techniques, and contact-angle measurements.

1. Einleitung

Moderne Verbundwerkstoffe haben in den letzten Jahren in allen Bereichen der Technik einen wahren Siegeszug angetreten. Die Vereinigung von Materialien mit verschiedenen mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften erlaubt die Herstellung von Werkstoffen für spezialisierte Anwendungen selbst unter extremen Bedingungen. Wegen der Verschiedenartigkeit der dabei eingesetzten Stoffe ist ein problemloses Zusammenfügen oft schwierig. Durch gezielte Modifikation der Oberfläche der zu vereinigenen Materialien kann jedoch in den meisten Fällen eine befriedigende Lösung erreicht werden. Die Optimierung von Struktur und Chemismus der unmittelbaren Grenzschicht zwischen den Verbundmaterialien ist allerdings nur durch den Einsatz von sehr spezifischen oberflächenempfindlichen Analysetechniken möglich.

Zur Zeit existiert keine einheitliche theoretische Beschreibung des Adhäsionsmechanismus. In den letzten Jahren hat sich vielmehr die Theorie verfestigt, dass ein komplexes Zusammenspiel von mehreren Wechselwirkungen mechanischer, physikalischer und chemischer Natur für das Zustandekommen einer Adhäsionsverbindung verantwortlich ist [1]. Neben chemischen Bindungen, mechanischer Verzahnung und elektrostatischen (*Coulomb*-) Wechselwirkungen sind vor allem auch Adsorptions-, Diffusions-, sowie molekulare (Säure-Base-, *Lifshitz-van der Waals*-) Mechanismen physikalischer Natur zu nennen. Insbesondere letztere sind wegen der wechselseitigen Einflussnahme von Elektronen in benachbarten Atomen oder Molekülen allgegenwärtig und können trotz des relativ geringen Einzelbeitrags als Summe zu sehr stabilen Verbundstrukturen führen.

Da für das Zustandekommen einer adhäsiven Verbindung meist die oberste Schicht eines Werkstoffes eine entscheidende Rolle spielt, muss das analytische Instrumentarium zur Untersuchung solcher Effekte in der Lage sein, verlässliche Informationen über diesen Bereich zu liefern. Im Vordergrund stehen somit Techniken, welche sich durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnen.

2. Oberflächencharakterisierung

Eine mögliche Klassifizierung der verschiedenen oberflächenanalytischen Techniken beruht auf der Unterscheidung der Interaktionen, welche zwischen Oberfläche und Prüfinstrument während des Messprozesses wirksam werden.

Unter den gebräuchlichen Methoden, die auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem Untersuchungsobjekt beruhen, und welche routinemässig zur Oberflächenanalytik herangezogen werden, sind vor allem *Fourier*-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), *Röntgen*-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), sowie mit Einschränkungen Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR) zu erwähnen.

Als zweite wichtige Klasse analytischer Verfahren ist die Spektroskopie mit geladenen Teilchen (Ionen, Elektronen) zu nennen. Da organische Oberflächen in den meisten Fällen isolierend gegenüber elektrischen Ladungen wirken, ist die sonst weit verbreitete *Auger*-Elektronenspektroskopie (AES) wenig zur Untersuchung solcher Proben geeignet. Vielseitiger gestaltet sich wegen der unterschiedlichen Wechselwirkungsquerschnitte und der Möglichkeit zur Ladungskompensation durch grossflächigen Beschuss mit niederenergetischen Elektronen die Situation im Falle von ionenspektroskopischen Methoden.

2.1. Vibrationspektroskopie von Oberflächen

Die Grundlagen für die moderne IR-Spektroskopie wurde in den Jahren zwischen 1970 und 1980 mit der Einführung der *Fourier*-Transform-Technik gelegt [2]. Dadurch konnte die Empfindlichkeit kommerziell erhältlicher Geräte auf ein Niveau gesteigert werden, welches für den Einsatz in der Analytik dünner Schichten unerlässlich ist. Die Möglichkeiten der Technik reichen unter günstigen Bedingungen in den Bereich einzelner Monolagen. Insbesondere bei der Untersuchung von dünnen Filmen für sensorische und elektrooptische Anwendungen, sowie für die Analytik von Polymerbeschichtungen wird die IR-Spektroskopie heute routinemässig eingesetzt [3]. Wie keine andere Methode ist die Vibrationspektroskopie in der Lage, durch die Auswertung der Polarisationskomponenten der elektromagnetischen Strahlung Informationen über Struktur und Orientierung von Molekülen an der Oberfläche zu liefern [4].

2.1.1. Externe Reflektionspektroskopie

Die externe Reflektionsspektroskopie

*Korrespondenz: Dr. B.A. Keller
Eidgenössische Materialprüfungs- und
Forschungsanstalt
Abteilung Organische Chemie
Überlandstrasse 129
CH-8600 Dübendorf

(ERS-FTS) oder Reflektions-Absorptionspektroskopie (RAS) kann überall dort zum Einsatz kommen, wo eine dünne organische Schicht auf einem Metall untersucht werden soll. Das Messprinzip beruht auf dem Effekt, dass eine elektromagnetische Welle beim Eintritt von der Luft in die Schicht gebrochen wird, hernach an der Metalloberfläche eine Reflexion erfährt und anschliessend nochmals den organischen Film durchläuft. Die Reflektivität E^-/E^+ (E^+ = einlaufende Welle, E^- = auslaufende Welle), welche das Spektrum des Dünnsfilms beschreibt, ist eine Funktion mehrerer Parameter, darunter der Brechzahl des Films, der Wellenlänge und der Filmstärke. Sind die wesentlichen Grössen bekannt, kann das Reflektionsspektrum einer Substanz auch theoretisch berechnet und als Interpretationshilfe herangezogen werden [5][6]. Weil bei der ERS-Spektroskopie die ganze Schicht untersucht wird, ist die Methode eigentlich nicht in striktem Sinne oberflächenempfindlich. Da allerdings der Nachweisbereich bis zur Dicke einer Monolage reicht, sind noch extrem dünne Filme charakterisierbar. Bei Schichtdicken ≤ 10 nm ist zu beachten, dass die Normalkomponente der elektromagnetischen Welle bei der Reflexion eine Phasenänderung von 180° erfährt und somit einer destruktiven Interferenz unterliegt. Durch die Analyse des dichroitischen Verhältnisses kann dieser Effekt zur Bestimmung der Orientierung von Molekülen innerhalb des organischen Films herangezogen werden. Für die reflektierte Intensität besteht eine starke Abhängigkeit vom Einfallswinkel mit einem Maximum in der Gegend von 80° relativ zur Oberflächennormalen [5]. Die spektroskopische Technik, welche auf diesem Phänomen beruht, ist in der Literatur als Glanzwinkelspektroskopie (grazing angle spectroscopy) beschrieben [7][8].

Typische Anwendungen der IR-ERS umfassen Studien über die Wechselwirkung einzelner chromophorer Gruppen, z.B. Carbonyl-Strukturen, mit dem darunterliegenden Substrat [9][10].

2.1.2. Interne Reflektionsspektroskope

Die Behandlung vieler Fragestellungen der Oberflächenanalytik erfordern ein minimales Wissen über die Ausdehnung gewisser chemischer Strukturen in die Tiefe des Materials. Im Bereich der Infrarotspektroskopie hat sich das Verfahren der internen Reflektionsspektroskopie (IRS), oder 'attenuated total reflection spectroscopy' (ATR-FTS), als besonders nützlich erwiesen [11][12].

Das physikalische Prinzip der Totalreflektionsspektroskopie beruht auf der Tat-

sache, dass eine elektromagnetische Welle, welche auf die Grenzschicht zweier Medien mit den Brechzahlen n_1 und n_2 ($n_1 > n_2$) trifft, eine Totalreflektion erfährt, wenn der Einfallswinkel grösser als der kritische Winkel Θ_c ist:

$$\Theta_c = \arcsin(n_2/n_1) = \arcsin(n_{21}) \quad (1)$$

Aus den Grenzwertbedingungen der Fresnel-Gleichungen für die elektromagnetische Welle ergibt sich, dass die Feldstärke im Medium 2 (Probe) mit der Distanz d zur Grenzschicht exponentiell abfällt. An der Stelle $d(p)$ beträgt also die Feldstärke noch $E = E_0 \cdot (1/e)$.

$$d(p) = \frac{\lambda}{[2\pi \cdot n_1 (\sin^2 \Theta - n_{21}^2)^{1/2}]} \quad (2)$$

Durch die Änderung des Einfallswinkels oder der Brechzahl von Medium 1 (n_1) kann die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die zu untersuchende Probe (Medium 2) gesteuert werden. Dies erlaubt die Aufzeichnung eines Tiefenprofils durch die obersten Schichten. Je nach Wahl des ATR-Kristalles kann eine Dicke zwischen 0.5 – $10 \mu\text{m}$ spektroskopisch erfasst werden. Als geeignete IR-transparente Materialien haben sich vor allem Germanium, Zinkselenid und KRS-5 (ein Thalliumoxid) erwiesen. Da sich die elektromagnetische Welle innerhalb des ATR-Kristalls wie in einem Wellenleiter fortpflanzt, erreicht die Methode eine genügende Empfindlichkeit, um Schichten im Bereich von μm erfassen zu können. Sie eignet sich somit in erster Linie zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen im sogenannten 'near surface' Bereich zwischen 2 – $10 \mu\text{m}$.

2.1.3. Diffuse Reflektionsspektroskopie

Die diffuse Reflektionsspektroskopie im IR-Bereich (DRIFT) hat nach der Entwicklung der Fourier-Transform-Technik eine gewisse Bedeutung zur Untersuchung der Oberflächenchemie von Pulvern erlangt [13]. Der Effekt der diffusen Reflexion tritt auf, wenn das Spektrum einer Substanz gleichzeitig Anteile von Absorption und Reflexion enthält. Unter den gängigen Verfahren zur Darstellung von DRIFT-Spektren ist der Ansatz von *Kubelka* und *Munk* [14] am gebräuchlichsten. In seiner einfachsten Form lautet er:

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (3)$$

wobei R die gemessene diffuse Reflexion und K bzw. S empirische Konstanten bezeichnen.

In allgemeinen liegt die zu untersuchende Substanz als Pulver vor, es können jedoch auch Fasern oder Plättchen gemessen werden. Die DRIFT-Spektroskopie ist typischerweise nicht ausreichend oberflächenspezifisch genug, um damit sehr dünne Filme oder Schichten analysieren zu können. In einigen Fällen jedoch ist durch dosierte Zugabe von feinkörnigem KBr-Pulver zur Probe eine Oberflächenempfindlichkeit erzielbar [15]. Ein Beispiel für die Analyse von beschichteten Glaspulvern mittels DRIFT-Spektroskopie wird in Kap. 4.2.1 diskutiert.

2.1.4. Photoakustische Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie mit photoakustischer Detektion (PAS) beruht auf der teilweisen Umwandlung absorbiertelektrischer Strahlung im Inneren einer Probe in thermische Energie. Bei der Reemission dieser thermischen Strahlung entstehen kleinste Druckschwankungen, welche mittels eines empfindlichen Mikrophons aufgezeichnet werden können. Die Probe, an die wenig Ansprüche bezüglich der äusseren Form ergehen, wird dabei in einer gasdichten, mit He durchspülten Zelle mit möglichst kleinem Totvolumen plaziert. Die Dicke der Festkörperschicht, welche zum photoakustischen Signal beiträgt, ist charakterisiert durch die thermische Diffusionslänge μ :

$$\mu = (2\tau) / (\sigma C \Omega) \quad (4)$$

wobei τ die thermische Leitfähigkeit, σ die Materialdichte, C die spezifische Wärme und Ω die Modulationsfrequenz der IR-Strahlung bezeichnen. Durch die Variation von Ω kann die thermische Diffusionslänge, die proportional zum gemessenen Signal q ist ($q = K \cdot \alpha \cdot \mu$, K = Konstante, α = Absorptionsquerschnitt) verändert werden, was die Möglichkeit zur Aufnahme eines Tiefenprofils erschliesst. Ein Beispiel für die Anwendung der PAS-Spektroskopie in der Analytik dünner organischer Filme wird in Kap. 4.2.2 diskutiert.

2.2. Ionenspektroskopie von Oberflächen

2.2.1. Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie

Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Festkörpern lässt sich grundsätzlich in zwei Bereiche trennen. Elastische Streuung wird vor allem bei geladenen Teilchen mit Energien von 500 – 5000 eV beobachtet. Die Energieanalyse der gestreuten Ionen liefert sehr empfindliche Informationen über Oberflächenverunreinigungen. Ein klassisches Beispiel ist die Detektion von organometallischen Rückstän-

den in polymeren Materialien, welche als Reste der katalytischen Polymerisation (Ziegler-Natta-Verfahren) vorhanden sein können [16]. Die Untersuchung von organischen Oberflächen durch elastische Ionenstreuung ist allerdings wenig verbreitet. Der Grund hierfür ist der beschränkte Informationsgehalt der Spektren bei relativ grossem apparativem Aufwand [17].

Im Gegensatz dazu ist die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) für die Oberflächenanalytik organischer Materialien in vielseitiger Weise geeignet. Instrumentell unterscheidet man hauptsächlich zwischen Geräten mit Quadrupol-Massenfiltern (microprobe) und Massenspektrometern auf Flugzeitbasis (TOF-SIMS). Die unterschiedliche Konzeption der beiden Apparatekonfigurationen legt zugleich deren hauptsächliche Anwendung fest. Je nach Ionenstrom, der auf die zu untersuchende Oberfläche trifft, spricht man von statischer (SSIMS, $\leq 10^{-10}$ Ampère) oder dynamischer ($\approx 10^{-7}$ Ampère) Sekundärionen-Massenspektrometrie. Während die TOF-SIMS-Spektroskopie im statischen Bereich für Oberflächenuntersuchungen der obersten Moleküllagen eingesetzt werden kann, liegt das hauptsächliche Anwendungsgebiet der dynamischen Sekundärionen-Massenspektrometrie bei der Aufzeichnung von Tiefenprofilen.

Die TOF-SIMS Gerätekonfiguration zeichnet sich durch eine Reihe wichtiger analytischer Möglichkeiten aus. Durch die grosse Massenauflösung $m/\Delta m = 12\,000$ ($m = 100$) und eine Massenkalkulation im ppm-Bereich ist die spektroskopische Unterscheidung von komplexen Oberflächenstrukturen selbst dann noch möglich, wenn die Massen der Fragmente sehr nahe beieinander liegen. Fig. 1 zeigt diesen Sachverhalt am Beispiel einer Polyethylen/Polypropylen-Folie, welche unterschiedlich lange einer Koronabehandlung ausgesetzt wurde. Durch den grossen Transmissionsfaktor des Flugzeitanalysators erreicht die TOF-SIMS-Technik von allen beschriebenen Methoden die grösste Nachweisempfindlichkeit, welche bei den Geräten der neuesten Generation im ppb-Bereich liegt. Selbst kleinste Oberflächenverunreinigungen, z.B. hervorgerufen durch Polymeradditive, können spektroskopisch noch erfasst werden. Diese Eigenschaften sind in vielen Bereichen der analytischen Oberflächenchemie unverzichtbar.

Durch zweidimensionale Rasterung mit dem Primärionenstrahl aus Cs- oder Ga-Ionen ist die massenaufgelöste Bilderzeugung möglich. Damit lässt sich von jedem Ort des Rasterbildes ein vollständiges

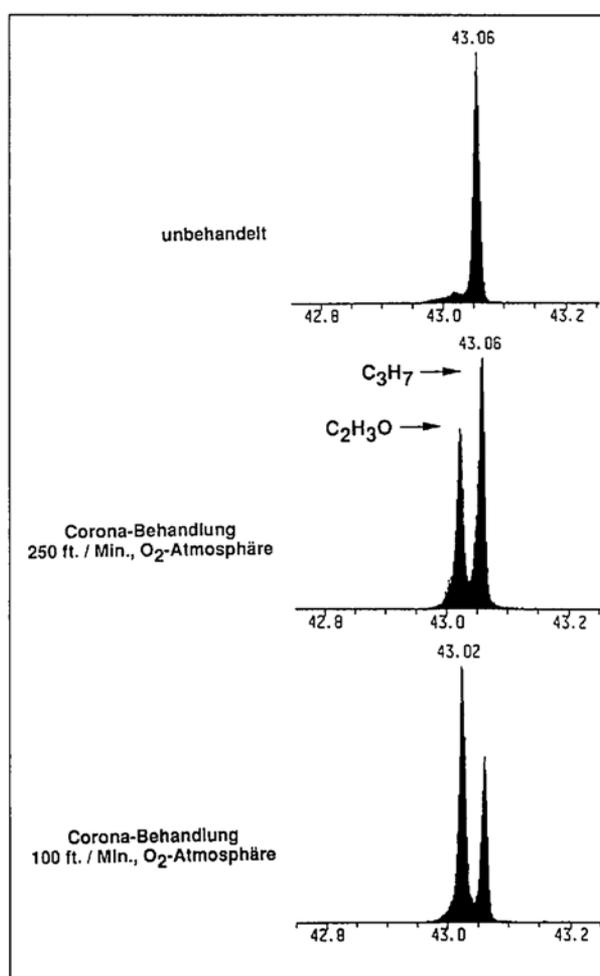


Fig. 1. Das Ausmass der Corona-Behandlung einer Polyethylen-Polypropylen-Mischfolie in einer O₂-Atmosphäre äussert sich in der relativen Intensität der C₃H₇ und C₂H₃O-Massenpeaks in einem TOF-SIMS-Massenspektrum. Die hohe Massenauflösung erlaubt eine problemlose Unterscheidung der beiden Signale, wobei die Intensität der Oberflächenmodifikation durch die unterschiedlichen Prozesslaufzeiten (ft./min) im Coronabereich bestimmt wird.

Massenspektrum aufzeichnen, was die Erstellung einer Karte der chemischen Oberflächentextur ermöglicht. Neueste Geräte, ausgestattet mit einer Galliumionenkanone, erreichen dabei eine Lateralauflösung von ca. 200 nm.

2.3. Oberflächenenergie und Kontaktwinkel

Die freie Oberflächenenergie γ ist eine thermodynamische Grösse, die zur Beschreibung einer flüssigen oder festen Oberfläche benutzt werden kann. Sie entspricht der reversiblen Energie, die notwendig ist, um bei konstanter Temperatur, Druck und Anzahl Mole der am System beteiligten Moleküle eine neue Grenzfläche A zu erzeugen: $\gamma = (\partial G/\partial A)$.

Die Oberflächenenergie ist eine experimentell nicht direkt zugängliche Grösse, weshalb man sich den Umstand zunutze macht, dass ein Festkörper durch eine Flüssigkeit je nach Oberflächenenergie unterschiedlich benetzt wird und sich dabei ein bestimmter Kontaktwinkel ausbildet. Bringt man einen Flüssigkeitstropfen auf einen ebenen Festkörper auf (vgl. Fig. 2), so wird der Kontaktwinkel θ durch die zwei Vektoren der Oberflächenenergie der Flüssigkeit (γ_2) und der Grenzflächenenergie fest/flüssig (γ_{12}) im Tripelpunkt der Grenzflächen beschrieben.

Die Young-Gleichung (5) liefert die mathematische Verknüpfung dieser Grössen für ein System im Gleichgewicht.

$$\gamma_{12} - \gamma_1 + \gamma_2 \cdot \cos \theta = 0 \quad (5)$$

Die Kenntnis des Kontaktwinkels, bzw. der Benetzbarkeit eines Festkörpers ist für viele industrielle Prozesse eine wichtige Grösse zur Charakterisierung einer Oberfläche. Sie ermöglicht z.B. Aussagen über das Verhalten einer Polymerfolie beim Bedrucken, die Reinheit einer Oberfläche oder die Eignung einer Oberfläche für eine Verklebung. Der Kontaktwinkel wird ebenfalls zur Beschreibung und Verfolgung von verschiedensten Oberflächenbehandlungsmethoden eingesetzt, sei es eine Entfettung mit Lösungsmitteln, Plasmaätzen, Sandstrahlen oder Corona-Behandlung, um nur einige zu nennen. Für die Mehrzahl dieser Anwendungen genügt es, mit einem bestimmten Lösungsmittel den Kontaktwinkel zu messen und mit Referenzwerten zu vergleichen.

Will man jedoch detailliertere Hinweise auf die Veränderungen an der Oberfläche erhalten oder die Oberflächenenergie selbst bestimmen, so müssen Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen Lösungsmitteln mit bekannten polaren und dispersiven Anteilen durchgeführt werden.

Unter der Annahme, dass sich die polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenenergie additiv verhalten, kann die totale Oberflächenenergie als ihre Summe geschrieben werden [19–21]:

$$\gamma^t = \gamma^p + \gamma^d \quad (6)$$

Wird nun die Methode des geometrischen Mittels verwendet, so lässt sich die Grenzflächenenergie γ_{12} wie folgt formulieren:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (7)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Young-Gleichung (5) ein und formt ihn um, erhält man die Geradengleichung (8), welche für zwei Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln eine Lösung für die Oberflächenenergie γ_1 des Festkörpers liefert.

$$\underbrace{\gamma_2(1 + \cos \theta) / 2}_{y} \underbrace{\gamma_2^{d/2}}_{a} = \underbrace{\gamma_1^d}_{b} + \underbrace{\gamma_1^p}_{b} \underbrace{(\gamma_2^p / \gamma_2^d)^{1/2}}_{x} \quad (8)$$

→ γ_1 mit polarem und dispersivem Anteil

2.3.1. Optische Messmethode

Eine weit verbreitete Methode zur Messung des Kontaktwinkels ist die optische Bestimmung mit einem Goniometer mit Ablesefernrohr. Diese Technik besitzt den Vorteil, dass die Messung sehr schnell und kostengünstig durchgeführt werden kann. Die Proben müssen dazu eine plane Oberfläche und eine minimale Grösse aufweisen, damit ein Lösungsmitteltropfen richtig aufgebracht werden kann. Falls kein bildanalytisches Auswertesystem benutzt wird, ist das Ablesen des Winkels in einem gewissen Rahmen (+/- einige Grad) jedoch immer vom Operator abhängig.

2.3.2. Wilhelmy Technik

Bei dieser Technik wird nicht der Kontaktwinkel direkt gemessen, sondern die Kraftänderung beim Eintauchen eines Festkörpers in eine Flüssigkeit. Je nach Benetzungseigenschaften des Festkörpers kann dabei diese Kraftänderung positiv, null oder negativ sein. Verwendet man zur Erfassung dieser Änderungen eine hochempfindliche Mikrowaage, so kann der Kontaktwinkel von extrem kleinen Substraten erfasst werden. Für diese Methode müssen die Substrate einen bekannten und entlang der Eintauchrichtung konstanten Umfang aufweisen, d.h. entweder zylind-

derförmig oder plattenförmig sein. Der Kontaktwinkel Θ lässt sich dann auf einfache Weise mit der Gl. 9 berechnen, wobei ersichtlich ist, dass der Perimeter möglichst genau bekannt sein muss.

$$W = \frac{\gamma_2 P \cos \Theta}{g} \quad (9)$$

- W = Gewichtsänderung
- g = Gravitationskonstante
- P = Perimeter
- γ_2 = Oberflächenenergie der Flüssigkeit

Durch die Verwendung einer modifizierten Washburn-Gleichung, welche das Aufsteigen der Flüssigkeit in den Kapillaren des Pulvers beschreibt, kann ferner die Oberflächenenergie von pulverförmigen Substraten und Faserbündeln gemessen werden.

3.1. Plasmabehandlung

Eine weit verbreitete Technik zur Modifikation von Polymeroberflächen (v.a. Polyethylen, Polypropylen) ist die Behandlung in einem Plasma (ionisiertes Gas), in welchem das Substrat Elektronen, UV-Strahlung, Ionen, angeregten Atomen oder Molekülen und Radikalen ausgesetzt wird. Bei Polymeroberflächen geht man davon aus, dass vor allem die UV-Strahlung und die Radikale für die Reaktionen an der Oberfläche verantwortlich sind. Je nach Gas, das zur Plasmaerzeugung eingesetzt wird, können spezifisch funktionelle Gruppen erzeugt werden, wobei die Reaktionen nur bis in eine Tiefe von ca. 50–500 Å im Substrat erfolgen [18]. Wird jedoch ein Edelgas verwendet, so entstehen relativ stabile Polymerradikale, die erst nach der Behandlung bei einer Exposition an der Atmosphäre mit dem Luft-O₂ reagieren und dabei O₂-haltige funktionelle Gruppen bilden. Weitere wichtige Reaktionen, welche sich bei Plasmabehandlungen abspielen können, sind die Entfernung von Verunreinigungen auf der Oberfläche, die Durchtrennung oder Vernetzung der Polymerketten, sowie ein Abtragen der Oberfläche unter Zurücklassung einer veränderten Morphologie.

Je nach Druck und Temperatur im Plasma unterscheidet man zwischen thermischen, kalten oder Hybrid-Plasmen. Für die Behandlung von Polymeren werden meistens kalte oder Hybrid-Plasmen eingesetzt, da sie sich gut eignen um grössere Flächen oder Werkstücke im Durchlaufverfahren (Fasern, Folien) zu modifizieren.

3.2. Thermische Oxidation

Die thermische Oxidation von Polymeroberflächen bei Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius in Anwesenheit von O₂ ist eine sehr effektive Methode zur Modifikation von Oberflächen-

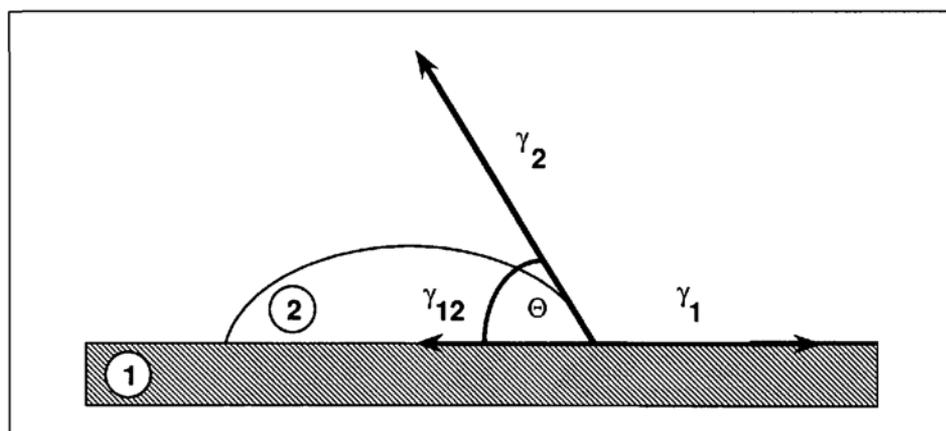


Fig. 2. Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper im Phasengleichgewicht

eigenschaften. Primär werden dabei vom Polymer Wasserstoff-Radikale abstrahiert. Die zurückbleibenden Polymerradikale reagieren mit dem O_2 unter Bildung von Hydroperoxid-Zwischenprodukten, welche verschiedene weitere Folgereaktionen einleiten. Einige dieser Reaktionen, wie die Vernetzung oder Durchtrennung von Polymerketten oder die Bildung von funktionellen Gruppen mit Sauerstoff, sind mit den Plasmareaktionen vergleichbar. Die bessere Benetzung nach der Oxidation ist durch die Erzeugung von polaren Gruppen an der Oberfläche bedingt.

3.3. Chemische Modifikationen

In der Praxis tritt häufig der Fall auf, dass sich Komponenten mit unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Eigenschaften nur unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers vereinigen lassen. In der Regel werden hierfür dünne organische Zwischenschichten verwendet, die meist kovalent an der Oberfläche gebunden sind. Die Aufgabe dieser Dünnschichten besteht einerseits in der Herstellung einer chemisch zum Verbundpartner passenden Grenzflächenstruktur ('like-on-like Prinzip') und andererseits in der Aufnahme und Weiterleitung von Spannungen, die als eine der wesentlichen Ursachen des Versagens von Verbundwerkstoffen gelten.

Die chemische Modifikation von Oberflächen spielt jedoch nicht nur auf dem Gebiet des Stoffverbundes, sondern auch überall dort eine Rolle, wo auf bestimmte Anwendungen massgeschneiderte chemische Oberflächeneigenschaften erforderlich sind. Insbesondere auf den Gebieten der Sensortechnologie, Nanotechnologie, Medizintechnik und Elektrooptik ist der Einsatz von spezialisierten Oberflächenmodifikationen nicht mehr wegzudenken.

Unter den vielen Möglichkeiten zur Herstellung chemisch gebundener Dünnschichten seien hier stellvertretend *Langmuir-Blodgett*-Filme, selbstaufbauende Monoschichten (self-assembly monolayers, SAM) und Silanisierungsreaktionen erwähnt.

Die Herstellung von *Langmuir-Blodgett*-Schichten ist in der Regel auf kleinere Objekte beschränkt und ausserdem apparativ recht aufwendig. Für die Herstellung solcher Strukturen verwendet man meist langkettige Fettsäure-Derivate oder Phospholipide, welche in einem Trog auf das zu beschichtende Substrat aufgezogen werden. Das Hauptanwendungsgebiet liegt in der Sensortechnologie und Elektrooptik. In den letzten Jahren hat insbesondere die Herstellung nichtlinear-optischer Komponenten durch *Langmuir-*

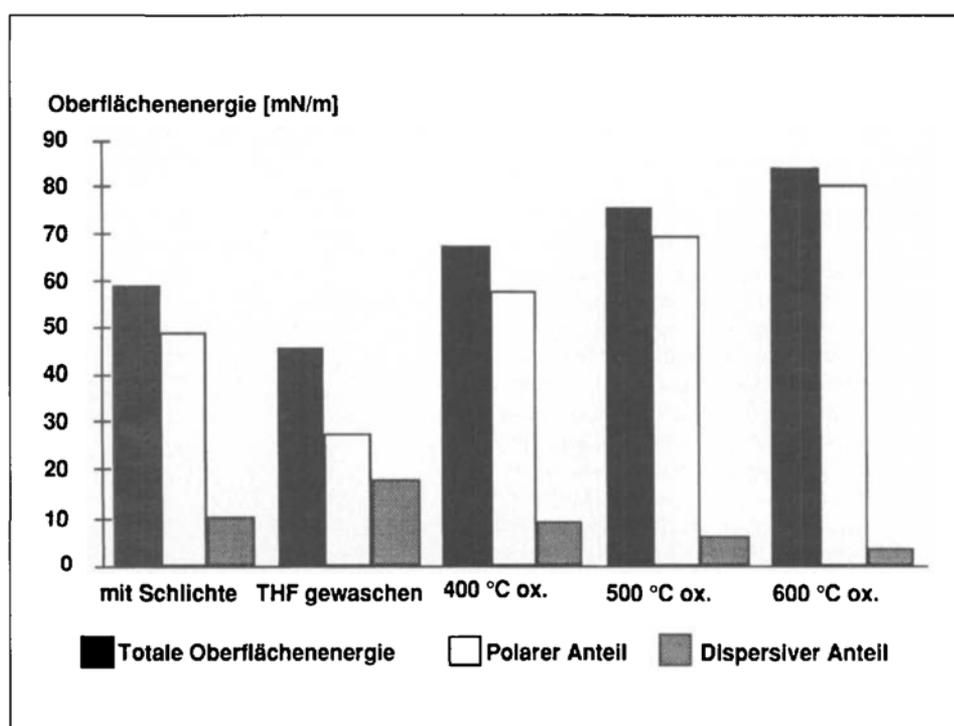


Fig. 3. Oberflächenenergie von Kohlenstoffasern T300 vor und nach der thermischen Oxidation bei verschiedenen Temperaturen

Blodgett-Filme eine weite Verbreitung gefunden.

Selbstaufbauende Monoschichten werden in der Regel zur Modifikation von Gold-, Silber-, oder Aluminium-Oberflächen verwendet. Von ihrem Aufbau her sind sie relativ eng mit den *Langmuir-Blodgett*-Filmen verwandt. Auch die Anwendung der SAM-Filme ist i.a. auf Gebiete der Hochtechnologie beschränkt. Als geeignete Moleküle für die Herstellung haben sich schwefelorganische Verbindungen für Goldsubstrate und Dicarbonsäuren für Aluminiumsubstrate als vorteilhaft erwiesen. Insbesondere die Schwefel-Gold-Bindung, welche energetisch stabiler als eine C-C-Bindung ist, bildet sehr dauerhafte Strukturen.

Bei weitem am vielseitigsten und daher in der Anwendung am wichtigsten sind chemische Oberflächenmodifikationen mittels organischer Silanisierungsreagenzien. Obwohl in der Regel auf oxidische Materialien wie Glas, Quarz oder Füller aus anorganischen Stoffen (MgO , Al_2O_3) beschränkt, reicht ihr Anwendungsbereich über die ganze Spannweite technologisch wichtiger Produkte. Wegen der Vielfalt der möglichen chemischen Strukturen, sind silanisierte Oberflächen sowohl im Bereich der Hochtechnologie, als auch in der Massenproduktion technischer Produkte weitverbreitet. Insbesondere die Klebstoffindustrie hat in den letzten Jahren eine Reihe von Haftvermittlern (Primer) auf der Basis organischer Siliziumverbindungen entwickelt. Als Alternative zu den traditionellen oxidischen Vorbe-

handlungen gewinnen diese Substanzen zunehmend an Bedeutung. Da sich die (Si-O)-Bindung, welche für das Zustandekommen der Schichtbildung verantwortlich ist, relativ inert gegen unmittelbare Umwelteinflüsse verhält und normalerweise auch grösserer Hitze widersteht, bilden silanisierte Oberflächen einen idealen Grundstein für den weiteren Aufbau komplexer chemischer Oberflächenstrukturen.

In Kap. 4.2.1 wird die Beschichtung von Glaspulver mit Aminopropyl-triethoxysilan (APES) diskutiert. Dieses Projekt steht im Zusammenhang mit Arbeiten, welche im Rahmen des Aufbaus einer Gruppe für organische Grenzflächentechnologie an der EMPA ausgeführt wurden.

4. Experimentelle Beispiele

4.1. Oberflächen von Kohlenstoffasern

Der Einsatz von Kohlenstoffasern als Verstärkungskomponenten für Verbundwerkstoffe erfolgt heute in den verschiedensten Anwendungsgebieten. Dabei werden vermehrt Polymere mit sehr speziellen Eigenschaften, wie z.B. Biokompatibilität oder hohe thermische Beständigkeit, als Matrices benötigt. Vielfach weisen die Kohlenstoffasern ungeeignete Oberflächen zur Herstellung eines optimalen Verbundes mit diesen Polymeren auf, so dass sich eine nachträgliche Modifizierung der Fasern aufdrängt. Im folgenden Beispiel soll gezeigt werden, wie mittels thermischer Oxidation die Oberfläche einer handelsüblichen Kohlenstoffaser (T300, Toray, Inc.) verändert wurde und welche Aussagen anhand der Kontaktwinkelbestimmungen getroffen werden konnten.

Der vom Hersteller zur besseren Handhabung mit einer Schlichte versehene Fasertyp T300 musste vor der thermischen Oxidation durch Waschen mit THF in einem Ultraschallbad gereinigt werden. Anschliessend wurden die nunmehr unbeschichteten Fasern bei 400°, 500° oder 600° in einem Muffelofen während 15 min einer Luftatmosphäre ausgesetzt. Mittels Messung der Benetzungseigenschaften dieser unterschiedlich behandelten Fasern wurden die Kontaktwinkel bestimmt und die Oberflächenenergien berechnet. Die Resultate sind in Fig. 3 zusammenfassend dargestellt. Durch die Entfernung der Schlichte nimmt die totale Oberflächenenergie ab, wodurch der Anteil der polaren Gruppen verringert wird. Dabei ist zu beachten, dass die darunterliegende Faser eine apolare, graphitähnliche Oberflächenstruktur aufweist. Durch die Oxidation dieser Oberfläche werden anschliessend wieder polare Gruppen eingeführt. Als Folge davon steigt die Oberflächenenergie erneut an. Diese Aussage wird weiter durch die relativen Verhältnisse der polaren und dispersiven Anteile unterstützt. Es ist jedoch zu bemerken, dass die polaren Werte für die Faser nach dem Waschen mit Tetrahydrofuran noch relativ hoch sind, was auf eine unvollständige Entfernung der Schlichte schliessen lässt.

4.2. Dünne organische Filme auf mineralischen Substraten

4.2.1. Silanisierung von Borosilikatglas mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan

Silan-Kopplungsagenzien sind seit dem zweiten Weltkrieg als Haftvermittler bei der Herstellung von Glasfaserverbundwerkstoffen bekannt. In den Jahren nach 1980 haben sie jedoch in weiten Bereichen der Materialwissenschaft Verwendung gefunden. Im allgemeinen hat die Struktur des Ausgangsmaterials die Form $R-Si(OR')_3$, wobei R eine mit der Polymermatrix reagierende chemische Struktur und R' meist eine Et- oder Me-Gruppe bezeichnet. Im Falle einer Epoxidmatrix wird für R meist eine Amino- oder Epoxid-Funktionalität gewählt, während eine Polyestermatrix am besten mit einer Vinyl-Gruppe reagiert. Aus der Vielfalt der möglichen Endgruppen ist ersichtlich, dass Silan-Kopplungsagenzien in universaler Weise als Haftvermittler eingesetzt werden können [22].

Plueddemann [23] diskutiert eine Reihe von Mechanismen, welche für die Wirkung organofunktioneller Silane bei der Verbesserung von Adhäsionseigenschaften verantwortlich sind. Die Theorie der chemischen Bindung besagt, dass (Si-O)-Bindungen zwischen dem Substrat und dem Silan gebildet werden, welche in einem anschliessenden zweiten Schritt zu einem kovalent gebundenem Polysiloxannetzwerk kondensieren. Bei der Theorie der deformierbaren Schichten steht die Relaxation von Spannungen an der Grenzschicht zwischen Substrat und Matrix im Vordergrund. Für das Zustandkommen einer dauerhaften adhäsiven Verbindung ist eine optimale Benetzung des Substrates notwendig. Die Benetzungstheorie stellt die Tatsache in den Vordergrund, dass die niederviskosen Eigenschaften der Silane zu einer verbesserten Benetzung führen. Die Hypothese der reversiblen Hydrolyse geht schliesslich davon aus, dass Spannungen an der Grenzschicht durch Brechung und Neubildung von chemischen Bindungen abgebaut werden können.

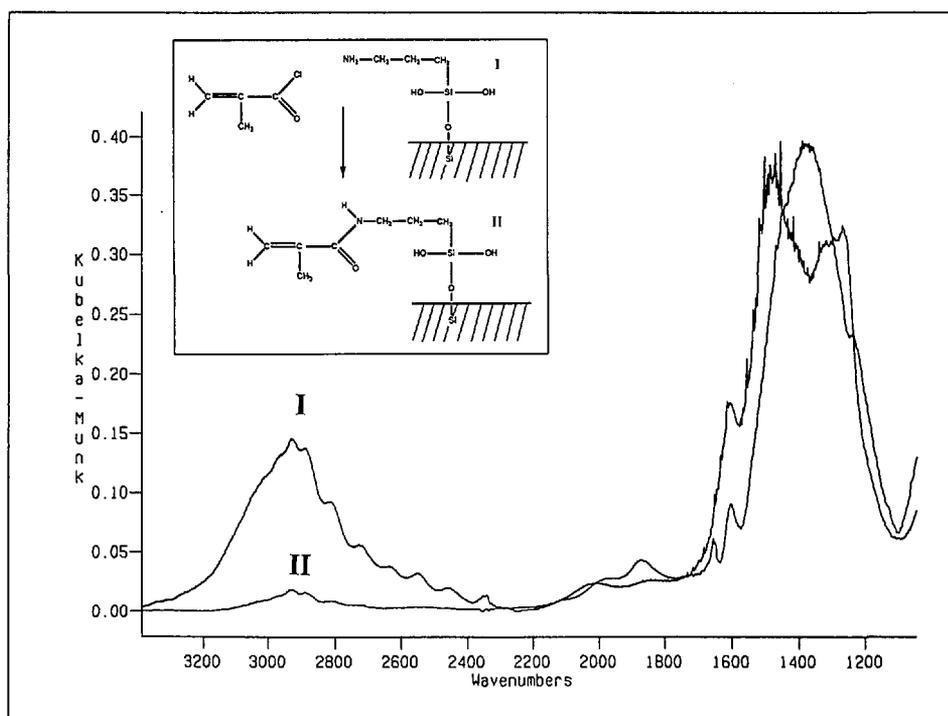


Fig. 4. DRIFT-Infrarotspektrum einer ca. 3 nm dicken APES-Schicht auf Glaspulver. Die Probe wurde im Verhältnis 1:5 mit KBr-Pulver verdünnt. Durch die nachträgliche Behandlung mit Acrylsäurechlorid wurde ein Teil der endständigen Amino-Gruppen zu einem primären Acrylsäureamid umgewandelt. Spektrum I: APES auf Glas; Spektrum II: Acrylsäureamid auf Glas

In einer Reihe von Experimenten wurde versucht, detailliertere Einblicke in den Mechanismus der Beschichtung von Gläsern mit organofunktionellen Silanen zu erhalten. Ausgehend von einem Modellsystem aus (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APES) auf Borosilikatglas (Schott 8330) konnte durch verschiedene spektroskopische Methoden und die Messung von Kontaktwinkeln des Systems der Nachweis erbracht werden, dass die Thesen von Plueddemann und Mitarbeitern über die Bildung von kovalenten Bindungen, sowie die Verbesserung der Benetzungseigenschaften ihre Gültigkeit haben. Der Hauptaspekt der Untersuchungen lag jedoch in der Modifikation der Glasoberfläche durch einen Zweischrittprozess. Hierbei wird eine primär gebildete dünne Schicht von Aminopropylfunktionalitäten durch geeignete Behandlung mit einer selektiv reagierenden chemischen Verbindung (z.B. einem Carbonsäure-chlorid) in spezifischer Weise für die weitere Verwendung modifiziert. Seine besondere Bedeutung erlangt diese Art von Oberflächenmodifikation in Fällen, wo komplexe Bausteine (z.B. monoklonale Antikörper für Sensoren) in stabiler Weise auf einem Trägermaterial fixiert werden sollen oder Verbundwerkstoffe bestimmte Eigenschaften an der Grenzschicht aufweisen müssen.

Fig. 4 zeigt anhand vergleichender DRIFT-Infrarotspektren die Filmbildung von APES auf Borosilikatglas. Die Schichten sind jeweils einige Moleküllagen dick (2–10 nm) und demonstrieren die Möglichkeiten der DRIFT-Technik. In einem zweiten Schritt wurde die aminofunktionalisierte Glasoberfläche unter Ausschluss von Wasser mit Acrylsäure-chlorid zum entsprechenden Amid umgewandelt. Diese Sekundärreaktion vergrössert den polaren Anteil der Oberflächenenergie von einem ursprünglichen Wert von 26 mJ m^{-2} auf 52.5 mJ m^{-2} . Aus dieser Tatsache

kann auf verbesserte Haftvermittlung für gewisse Acrylpolymeren geschlossen werden. Nochmalige Behandlung mit Acrylsäure-chlorid führt zu einer Hydrolyse und zur Bildung eines primären Alkohols.

4.2.2. Thermische Umwandlung von Polyacrylonitril auf verschiedenen Gläsern

Der erste Schritt bei der Massenproduktion von Hochmodulkohlenstofffasern aus einem Polyacrylonitril(PAN)-Vorläufermaterial besteht in einer thermischen Behandlung zwischen 200 und 300°. Dadurch werden die Fasern für den nachfolgenden Karbonisierungsprozess stabilisiert, wobei die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes weitgehend durch die chemische Zusammensetzung des thermisch vorbehandelten Materials festgelegt werden.

Struktur und chemische Komposition von Vorläufermaterialien bei der Herstellung von PAN-Kohlenstofffasern sind in der Literatur gut beschrieben [24–27]. Als allgemein anerkannt gilt heute die Tatsache, dass im wesentlichen konjugierte π -Elektronensysteme gebildet werden, welche anschliessend zu ausgedehnten Ringstrukturen kondensieren.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde eine Studie über den Einfluss von Wechselwirkungen der Nitrilseitengruppen von PAN mit Oberflächenspezies untersucht. Der Chemismus von thermisch behandelten dünnen Adsorptionsschichten von PAN auf Gläsern mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen konnte mittels FTIR, NMR und thermochemischen Methoden (Thermogravimetrie) teilweise entschlüsselt werden [28]. Aus den experimentellen Daten geht hervor, dass die thermische Zersetzung von PAN auf Gläsern stark von deren Gehalt an Übergangsmetallionen beeinflusst wird. Für die nachstehend diskutierten Experimente wurden

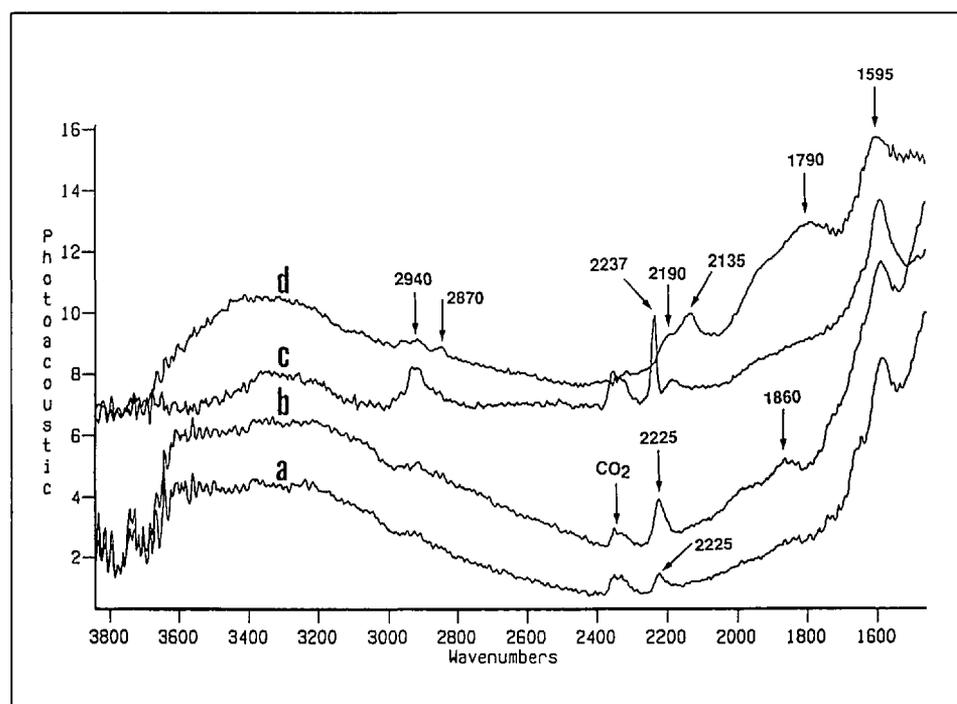


Fig. 5. PAS-IR-Spektren von dünnen Adsorptionsfilmen von PAN auf verschiedenen Gläsern nach einer thermischen Umwandlung bei 300°. Die Bedeutung der markierten Absorptionsbanden wird z.T. im Text diskutiert. a): PAN auf Borosilikatglas (Schott 8330) in einer N₂-Atmosphäre; b): PAN auf Borosilikatglas (Schott 8330) in einer O₂-Atmosphäre; c): PAN auf eisenhaltigem Glas (Schott 8512) in einer N₂-Atmosphäre; d): PAN auf eisenhaltigem Glas (Schott 8512) in einer O₂-Atmosphäre

Gläser der Firma Schott mit den Kodierungen 8330 (Borosilikatglas) und 8512 (Reed Kontaktglas, 3% Fe-Gehalt) verwendet.

Die Anwesenheit von O₂ während der thermischen Behandlung führt im Fall von reinem PAN (Polymerpulver) zu einem zweiten, unter inerten Bedingungen nicht beobachtbaren Reaktionsschritt. Dieser Effekt wird ebenfalls für sämtliche Adsorptionsschichten, unabhängig vom Umgebungsgas, beobachtet. Dies legt den Schluss nahe, dass die Anwesenheit einer Glasoberfläche dirigierend in den Ablauf der Reaktion eingreift. Als wahrscheinlichste Ursache für das unterschiedliche Verhalten von reinem PAN unter verschiedenen Bedingungen scheint dabei ein durch die Oberfläche katalysierter Dehydrogenierungsprozess zu sein.

Das Vorhandensein von Eisenoxid auf der Glasoberfläche (Schott 8512) führt insofern zu abweichenden Ergebnissen, als in Anwesenheit von Sauerstoff ein dritter, nur unter diesen Bedingungen beobachteter, Reaktionsschritt abläuft. Aus den Photoakustik-Infrarotspektren in Fig. 5 geht hervor, dass die in einer Stickstoffatmosphäre gebildete Iminonitril-Struktur (Absorptionsbande bei 2190 cm⁻¹) unter oxidierenden Verhältnissen mit fortschreitender Behandlungszeit in eine neue Verbindung umgewandelt wird (Absorptionsbande bei 2135 cm⁻¹). Die für eine Nitril-Gruppe ungewöhnlich tiefe Wellenzahl deutet auf eine Komplexierung mit Eisenatomen auf der Glasoberfläche hin.

5. Zusammenfassung

Die selektive Modifikation von technologisch wichtigen Oberflächen erfordert ein analytisches Instrumentarium,

welches den drei wichtigsten Aspekten der Grenzflächenanalytik Identifikation, Quantifikation und Bilderzeugung Rechnung trägt. Die Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt in Dübendorf hat in den vergangenen Jahren dem Aufbau einer Infrastruktur auf den Gebieten Oberflächenanalytik und Stoffverbund prioritäre Bedeutung zugewiesen.

Durch den Einsatz von modernen Methoden wie TOF-SIMS, XPS, Auger- und FT-IR-Spektroskopie, sowie Elektronen- und Tunnelmikroskopie können Antworten auf komplexe analytische Fragestellungen gefunden werden. Der vorliegende Artikel soll einen Überblick der Aktivitäten des Ressorts Chemie auf den genannten Gebieten vermitteln.

Eingegangen am 5. April 1994

- [1] L.-H. Lee, 'Adhesive Bonding', Plenum Press, New York, 1991.
- [2] J.R. Ferraro, K. Krishnan, 'Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy', Academic Press, San Diego, 1990.
- [3] A. Ulman, 'An Introduction to Ultrathin Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly', Academic Press, Boston, 1991.
- [4] D.L. Allara, J.D. Swalen, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2700.
- [5] R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310.
- [6] D.L. Allara, A. Baca, C.A. Pryde, *Macromolecules* **1978**, *11*, 1215.

- [7] J.F. Rabolt, M. Jurich, H.D. Swalen, *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 269.
- [8] W. Knoll, M.R. Philpott, W.G. Golden, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 219.
- [9] G.J. Kemeny, P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **1981**, *35*, 128.
- [10] I. Kusaka, W. Suetaka, *Spectrochim. Acta Part A* **1980**, *36*, 647.
- [11] N.S. Harrick, 'Internal Reflection Spectroscopy', Wiley, New York, 1967.
- [12] F.M. Mirabella, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1985**, *21*, 45.
- [13] H. Maulharkt, D. Kunath, *Appl. Spectrosc.* **1980**, *34*, 383.
- [14] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, *12*, 593.
- [15] E.G. Chatzi, H. Ishida, J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 847.
- [16] G.E. Thomas, G.C.J. van der Ligt, G.J.M. Lippits, G.M.M. van der Hei, *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *6*, 204.
- [17] C.R. Gossett 'Industrial Applications of Surface Analysis', Eds. L.A. Casper and C.J. Powell, ACS Symp. Series 199, 1982, Kap. 4.
- [18] S. Wu, 'Polymer Interface and Adhesion', M. Dekker, New York, 1982.
- [19] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 1725.
- [20] D.H. Kaelble, K.C. Uy, *J. Adhes.* **1970**, *2*, 50.
- [21] S. Wu, *J. Adhes.* **1973**, *5*, 39.
- [22] J. Comyn, in 'Structural Adhesives: Developments in Resins and Primers', Ed. A.J. Kinloch, Elsevier, London, 1986.
- [23] E.P. Plueddemann, 'Silane Coupling Agents', Plenum Press, New York, 1982.
- [24] E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine, *Carbon* **1985**, *24*, 387.
- [25] I. Shimada, T. Takahagi, M. Fukuhara, K. Morita, A. Ishitani, *J. Polym. Sci. Part A* **1986**, *24*, 1989.
- [26] E. Fitzer, D.J. Müller, *Makromol. Chem.* **1971**, *144*, 117.
- [27] E. Fitzer, *Acta Polym.* **1990**, *41*, 381.
- [28] B.A. Keller, Ch. Löwe, R. Hany, Surface and Interface Analysis, zur Publikation angenommen, 1994.