

Oberflächenmodifizierung von PMMA zur Reduktion der Gleitreibung

Masterarbeit am Institut für Chemie der Kunststoffe
o.Univ.-Prof. Mag. Dr. Wolfgang Kern
Lehrstuhl für Synthese von Spezial- und Funktionspolymeren
Montanuniversität Leoben

von

Andreas Buchner
BSc.

Betreuer:

o.Univ.-Prof. Mag. Dr. Wolfgang Kern (Montanuniversität Leoben)
Mag. Dr. Johann Kappacher (Senoplast Klepsch & Co GmbH)

Tag der Anmeldung: 1. Juli 2008
Tag der Abgabe: 1. Juni 2009



Institut für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben
in Zusammenarbeit mit der
Senoplast Klepsch & Co GmbH

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Piesendorf, 17.05.2009

Andreas Buchner

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Einführende Betrachtung	1
1.2. Aufgabenstellung der Masterarbeit	2
2. Bekannte Sachverhalte	5
2.1. Oberflächenbehandlung	5
2.1.1. Coronabehandlung	7
2.1.2. Plasmabehandlung	11
2.2. Oberflächensilanisierung	13
2.3. Oberflächencharakterisierung	18
2.3.1. Kontaktwinkelmessung	18
2.3.2. Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)	20
2.3.3. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS	23
2.3.4. Rasterelektronenmikroskopie REM	25
3. Experimenteller Teil	27
3.1. Eingesetzte Materialien	27
3.1.1. Senosan [®] AM1500X	27
3.1.2. n-Hexadecyltrimethoxysilan	28
3.1.3. n-Octadecyltrimethoxysilan	28
3.1.4. n-Octyltrimethoxysilan	29
3.1.5. Dynasilan [®] F8261 Tridecafluorooctyltriethoxysilan	29
3.1.6. Dynasilan [®] VTEO Vinyltriethoxysilan	29
3.1.7. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	30
3.1.8. Ethanol	30
3.1.9. Salzsäure	31
3.1.10. Hochreines PMMA	31
3.1.11. Weiter Chemikalien für Graftversuche	31

3.2. Verwendete Geräte	31
3.2.1. Inline-Elektrodencorona	31
3.2.2. Labor-Coronagerät „3D-Treater“	32
3.2.3. Labor-Coronastation	33
3.2.4. Labor-Plasmareaktoren	33
3.2.5. Kontaktwinkelmessgerät	35
3.2.6. FTIR	36
3.2.7. Rasterelektronenmikroskop (REM)	38
3.2.8. Röntgen-Photoelektronenspektrometer (XPS)	38
3.3. Eingesetzte Techniken	39
3.3.1. Kondensation und Veresterung von Organosilanen an der Oberfläche	39
3.3.2. Radikalisches Surface Grafting von Monomeren	40
4. Ergebnisse und Diskussion	43
4.1. Vorbereitung der PMMA-Folie	43
4.1.1. Folie nach Abziehen der Schutzfolie	43
4.1.2. Folie nach Abziehen der Schutzfolie und Reinigung im Ultraschallbad	44
4.2. Oberflächenaktivierung, unterschiedliche Zugänge und Resultate	47
4.2.1. Coronaaktivierung	47
4.2.2. Plasmaaktivierung	54
4.3. Oberflächenreaktionen an PMMA	59
4.3.1. Einstufige Kondensations- und Veresterungsreaktionen mit Orga- nosilanen	59
4.3.2. Graftreaktionen über Radikale an der aktivierten Oberfläche	74
5. Zusammenfassung	79
5.1. Oberflächenaktivierung mit Corona- und Plasmavorbehandlung	79
5.2. Kondensations und Veresterungsreaktionen mit Organosilanen auf akti- viertem PMMA	84
5.3. Graftreaktionen an der aktivierten PMMA-Oberfläche	84
5.4. Schlussfolgerungen und Ausblick	85
Literaturverzeichnis	92
A. Versuchsübersicht	96
B. Datenblatt	103

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojektes der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH in Piesendorf, Österreich und am Lehrstuhl für Synthese von Spezial- und Funktionspolymeren des Institutes für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, Österreich.

Im Speziellen gilt mein Dank der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH für die gebotene Möglichkeit diese Arbeit zu erstellen. Außerdem möchte ich an dieser Stelle all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Entstehen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei o. Univ. Prof. Mag. Dr. Wolfgang Kern vom Institut für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, sowie bei Mag. Dr. Johann Kappacher, Leiter der Forschung und Entwicklung der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH Piesendorf für die Betreuung meiner Masterarbeit und die zahlreichen wissenschaftlichen Beiträge, welche stets zur Verbesserung dieser Arbeit geführt haben. Außerdem danke ich ihnen für die Korrektur der Arbeit.

Speziell danken darf ich Frau Dipl.-Ing. Anna Track welche die Messungen am Photoelektronenspektrometer durchführte, weiters danke ich Herrn Walter Rath für die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop.

Außerdem danke ich Herrn Ing. Franz Jungwirth der Firma Jungwirth Industrievertretungen GmbH für die zur Verfügung gestellten Labor-Coronageräte und die wertvollen Hinweise in Bezug auf die Coronavorbehandlung von Kunststoffoberflächen.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Andreas Schindel der Austrian Research Centers GmbH in Seibersdorf für die Durchführung der Plasma-Behandlungen in Seibersdorf. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Robert Schamesberger der Firma Polymer Consult Schamesberger in Eisenstadt für die zur Verfügung gestellte Anlage zur Plasma-Aktivierung.

Zudem danke ich den Mitarbeitern der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH und des Institutes Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben für deren freundliches und hilfsbereites Entgegenkommen bei allfälligen Fragen.

Abschließend möchte ich mich natürlich noch bei meiner Familie, meinen Eltern und meiner Freundin Ulrike bedanken, welche mir stets mit viel Verständnis, Geduld und seelischer Unterstützung geholfen haben, diese Masterarbeit zu erstellen.

Kapitel 1.

Einleitung

1.1. Einführende Betrachtung

Coextrudate aus Polymethylmethacrylat und Acrylnitril-Butadien-Styrol werden seit geraumer Zeit in immer mehr Anwendungsbereichen eingesetzt. Nicht zuletzt finden derartige Produkte auch ihre Anwendung in der Möbel- und Sanitärbranche, wobei die Sichtseite aus PMMA ist, darunter befindet sich ABS für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Coextrudates. Ein Hauptanwendungsgebiet des für diese Arbeit verwendeten Materials besteht in der Herstellung von hochglänzenden Möbeloberflächen auf vertikalen Flächen. Dabei wird das Coextrudat meist auf eine mitteldichte Faserplatte auf laminiert. Der Anwendungsbereich in der Sanitärbranche erstreckt sich von einfachen Abdeckungen über Sanitärmöbelflächen bis hin zu Duschtassen, Badewannen und Whirlpools. Eine der grundlegenden Schwachstellen der Kunststoffoberfläche im Vergleich zu einer lackierten Holzoberfläche liegt in der Kratzfestigkeit. Ein weiteres Manko derartiger Oberflächen ist, dass sie teilweise schwierig zu reinigen sind, was vor allem in der Sanitärbranche sehr nachteilig ist.

Eine nachträgliche Lackierung von Kunststoffen ist zwar Stand der Technik, doch aus ökologischen Aspekten oftmals nicht erwünscht. Außerdem widerspricht sie der weit verbreiteten Ablehnung von Lacken aus ökologischen Gründen, wenngleich wasserbasierte Systeme den Ruf der Lacke als Umweltsünder etwas abschwächen konnten. Die Wirtschaftlichkeit einer Lackbeschichtung ist in den meisten Fällen durch einen enormen

Overspray als gering einzustufen, zudem ist es ein weiterer Arbeitsschritt, welcher kaum als Nachfolgeeinrichtung in eine Extrusionslinie integrierbar ist.

Die Aufgabe ist nun eine möglichst wirtschaftliche Lösung zu finden, um gleich mehrere Nachteile mit geringem Arbeitsaufwand zu eliminieren. Aus vielerlei Anwendungen ist die Wirkung von Beschichtungen auf Basis von Organo-Silizium-Verbindungen bekannt und erprobt. Durch ein Organo-Silizium-Netzwerk, analog einem vernetzten Lacksystem, können hoch kratzfeste Oberflächen gestaltet werden, welche diesen Effekt bereits im Einsatz von wenigen Nanometer dicken Schichten zeigen. Werden die angesprochenen Silizium-Verbindungen noch zusätzlich etwa mit Fluor-Kohlenwasserstoffen kombiniert, so stellt sich ein zusätzlicher, stark hydrophober Effekt auf der beschichteten Oberfläche ein. Als Stichworte für die wasser- beziehungsweise schmutzabweisenden Schichten fallen immer wieder die Begriffe Lotusblüten-Effekt, Self-Cleaning-Surfaces, oder Easy-To-Clean-Beschichtungen.

1.2. Aufgabenstellung der Masterarbeit

Die vorliegende Masterarbeit beschäftigt sich mit der kovalenten Anbindung von Beschichtungssubstraten auf PMMA-Oberflächen eines PMMA-ABS-Coextrudates. Das verwendete Coextrudat ist ein Produkt der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH in Piesendorf, Österreich, vertrieben unter dem Handelsnamen Senosan[®]AM1500X. Dieses Produkt wird als Hochglanz-Möbeloberfläche auf MDF-Platten eingesetzt. Um die beiden größten Mankos dieses Produktes auszuschalten, ist das Ziel eine dauerhaft beständige Beschichtung zu entwickeln, welche einerseits die Kratzfestigkeit erhöht und sich andererseits positiv auf die Reinigbarkeit des Produktes auswirken soll. Die Kombination dieser beiden Verbesserungen sollte sich in Form eines reduzierten Gleitreibungskoeffizienten zeigen. Um diese Beschichtung möglichst langlebig zu gestalten, wird eine kovalente Anbindung der Reagenzien auf die Substratoberfläche vorausgesetzt. Damit eben dies realisiert werden kann, ist eine Oberflächenvorbehandlung des Extrudates unumgänglich.

Die Beschichtung darf sich dabei keinesfalls auf die materialspezifischen mechanischen Kennwerte negativ auswirken. Ebenso wenig darf der optische Eindruck unter dem Überzug leiden, da gerade diese hervorragende Optik als Verkaufsargument dient. Um in jenem Fall eine Beeinträchtigung zu verhindern gilt es die Schichtdicken der Beschichtungsreagenzien möglichst im Nanometer- beziehungsweise niedrigen Micrometer-Bereich an-

zusetzen.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Ansätze zur Oberflächenmodifizierung von PMMA verfolgt:

- Eine Kondensation und Veresterung an der aktivierten PMMA-Oberfläche
- Eine Graftreaktion an der aktivierten PMMA-Oberfläche

Ein Beispiel für die Silanisierung der aktivierten Oberfläche ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

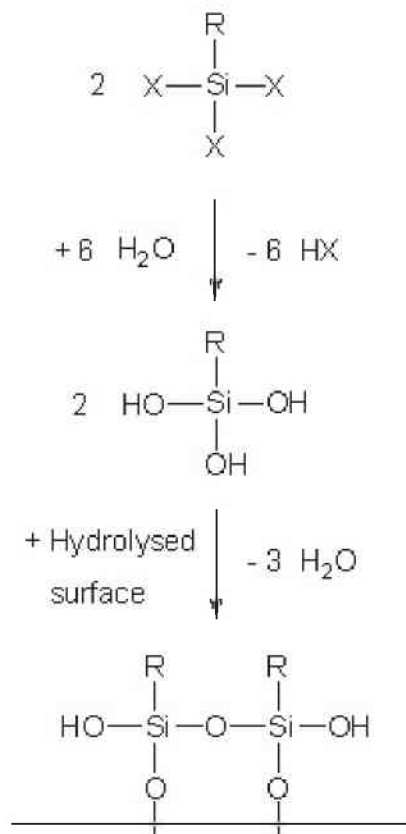


Abbildung 1.1.: Beispiel für eine Oberflächensilanisierung durch eine Kondensationsreaktion an einer aktivierten Oberfläche [13]

Ausgehend von einem Silan mit der organofunktionellen Gruppe R und den hydrolysierbaren Gruppen X, meist Alkoxygruppen oder Halogene, und einer hydrolysierten Oberfläche kann die gezeigte Reaktion ablaufen. Die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion ist von vielen Faktoren abhängig und wird in der weiteren Folge noch näher betrachtet.

Bei dem zweiten Reaktionsmechanismus, dem Surface Grafting, geht man von Radikalstellen an der aktivierten Oberfläche aus. Dem gegenüber stehen reaktive Zentren,

beispielsweise eine Vinyl-Seitenkette. Die Abbildung 1.2 zeigt eine derartige Reaktion an einem Radikal an der Oberfläche, welches die reaktive Doppelbindung aufspaltet und eine Verbindung zwischen Substrat und dem Reagens hervorbringt.

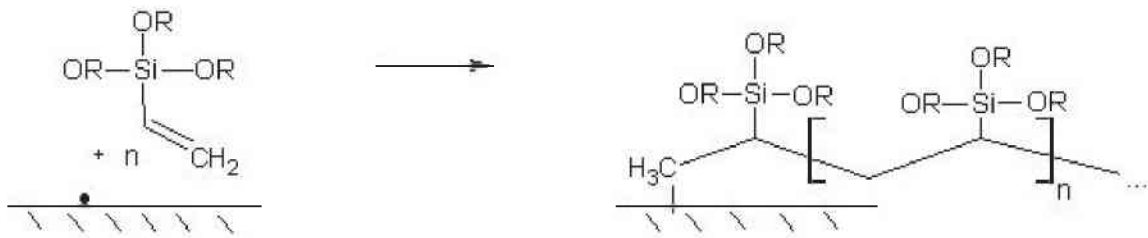


Abbildung 1.2.: Beispiel für radikalische Reaktionen an aktivierten Oberflächen mit funktionellen Gruppen von Organosiloxanen [35]

Analog dem gezeigten Mechanismus werden in dieser Arbeit die Grafting-Reaktionen angesetzt. Neben Reaktionen mit der reaktiven Vinylgruppe wird auch versucht über Methacrylgruppen funktionelle Silane an die Oberfläche anzukoppeln.

Kapitel 2.

Bekannte Sachverhalte

2.1. Oberflächenbehandlung

In einer Vielzahl von Untersuchungen zeigte sich bereits die Schwierigkeit der chemischen Anbindung von bestimmten Substanzen, beziehungsweise Beschichtungen, auf die Oberfläche von Polymeren. Eine der am kompliziertesten chemisch zu beschichtende Oberflächen stellt jene von PMMA dar. Ein weiteres Problem der Aktivierung von Polymeren, zum Beispiel durch Corona- oder Plasma-Oxidation, zeigt sich in der Zeitabhängigkeit der Aktivierung. In allen bekannten Fällen ist die Anzahl der gebildeten Peroxide oder Hydroxy-Gruppen auf der Oberfläche mit der Lagerzeit abnehmend. Die Hydroxy-Gruppen neigen dazu, sich von der Oberfläche abzuwenden und in die oberflächennahen Schichten zu migrieren. Die polaren Gruppen entwickeln sozusagen eine Tendenz sich von der unpolaren Luft abzuwenden. Dies wird mit dem Begriff „hydrophobic recovery“ bezeichnet. Im Fall der gebildeten Peroxide und Hydroperoxide geht man allgemein davon aus, dass sich diese binnen kürzester Zeit zu zersetzen beginnen. Die radikalischen Stellen führen dann in weiterer Folge zu einem Abbau der Hauptkette. Die Bildung dieser Peroxide und Hydroperoxide erfolgt im Zuge der Aktivierung mit Plasma oder Corona.

Der angesprochene Abbau der Hauptkette ist über die Bedingungen bei der Polymerisation erklärbar. Die Herstellung von PMMA erfolgt in den meisten Fällen in Form einer radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit AIBN (Azo-bis(isobutyronitril)) als Initiator. Tritt der Kettenabbruch bei der Polymerisation durch

Rekombination auf, dies ist vorwiegend bei tiefen Temperaturen der Fall, können auch Kopf-Kopf-Strukturen entstehen, welche bezüglich der Stabilität von PMMA einen negativen Einfluss haben. Diese Kopf-Kopf-Strukturen sind im DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) durch ein erstes Plateau bei 150°C ersichtlich. Ein zweites Plateau bei 250°C ist erklärbar durch die Abspaltung von ungesättigten Endgruppen aus der Disproportionierung beim Kettenabbruch der Polymerisationsreaktion. Das dritte Plateau bei 300°C, zeigt den generellen Kettenbruch von PMMA. [6]

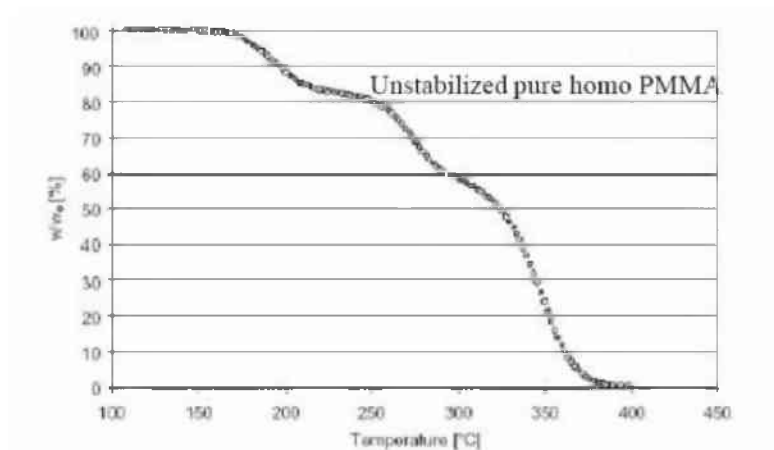


Abbildung 2.1.: DSC-TG Analyse einer reinen PMMA-Probe [6]

Kommerzielles PMMA verhält sich leicht unterschiedlich, die grundsätzlichen Charakteristika sind jedoch auch dort ersichtlich. Die Haupteinflussfaktoren auf ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu Reinst-PMMA sind erklärbar durch den Einsatz von Überträgerstoffen, zur Steuerung des Einbaus der Monomere in die PMMA-Ketten, und Stabilisatoren. Die Kombination aller genannten Faktoren beeinflusst letztendlich auch die ideale Verarbeitungstemperatur von PMMA.

Man kann die angesprochenen Effekte des hydrophobic recovery und den Abbau durch Radikale durch bestimmte Lagerbedingungen, beispielsweise Lagerung in Ethanol-Atmosphäre, zwar etwas verlangsamen, doch eine absolute Unterbindung ist nicht möglich.

Außerdem ist es denkbar, dass die Abbauprodukte aus dem Seitenkettenabbau und der Degradierung der Hauptkette zu einer Art Schutzschicht über der vorbehandelten Oberfläche führen. Damit können die Beschichtungssubstrate nur mehr eine schlecht haftende Beschichtung auf den Abbauprodukten bilden, welche wieder leicht abgewaschen werden kann.

Aus den angeführten Gründen ist bereits ersichtlich, dass es sich bei der Aktivierung von PMMA um einen äußerst schwierigen Prozess handelt, bei dem man sich immer an der Grenze zum Abbau des Polymeren bewegt.

Die Haftungseigenschaften bestimmter Reagenzien auf PMMA-Oberflächen können auf neu gebildete OH-Funktionalitäten an der Polymeroberfläche zurückgeführt werden. Untersuchungen zeigten, dass mit Hilfe von FTIR-ATR-Aufnahmen eine Abnahme der Ester- CH_3 -Gruppen auf der Substratoberfläche ersichtlich war, dafür jedoch neu gebildete CH_2 - und OH -Signale detektiert werden konnten, was auf einen Abbau der PMMA-Seitenkette mit Vernetzungen an den Oberflächenschichten hindeutet [38, 37]. Die Behandlung von PMMA mit O_2 als Prozessgas wurde von Kuhr et al. in [25] durchgeführt und zeigte ein stark erhöhtes Benetzungsverhalten der Oberfläche nach der Behandlung, detektiert über den Kontaktwinkel von H_2O , welcher unter 20° lag. Es wurde eine erhöhte Konzentration polarer Gruppen auf der Polymeroberfläche festgestellt, was durch XPS-Untersuchungen bestätigt wurde. Es handelte sich dabei um eine auffällig höhere Konzentration sauerstoffhaltiger Gruppen ($C - O$ und $O = C - O$) an der Oberfläche.

2.1.1. Coronabehandlung [3]

Die Coronabehandlung ist in der Kunststoffindustrie ein weit verbreitetes Verfahren, um beispielsweise die Lackhaftung oder die Haftung von Schäumen auf Kunststoffoberflächen zu verbessern. Der Prozess ist neben der einfachen Handhabung auch wenig kostenintensiv im Vergleich zu anderen Oberflächenvorbereitungsverfahren. Zudem ist eine Coronaanlage unkompliziert in eine Extrusionslinie integrierbar.

Die Nachteile einer Coronabehandlung sind jedoch sehr vielfältig. Durch das Vorhandensein von Umgebungsluft und deren Bedingungen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur, haben diese einen großen Einfluss auf die Vorbehandlung der Oberfläche. Eine gleichmäßige Oberflächenvorbereitung ist mit einer Coronaanlage - im Vergleich zu einem Niederdruck-Plasma - aus selbigen Gründen schwer zu realisieren. Zudem ist die Vorbehandlung mit Coronaentladung bei vielen polymeren Oberflächen nicht langlebig. Im Beispiel von PMMA zeigt sich ein sehr starkes hydrophobic recovery, wobei sich die gebildeten Hydroxylgruppen binnen kurzer Zeit wieder von der aktivierten Oberfläche weg, in das Innere des Polymeren, bewegen.

Der schematische Aufbau einer Coronaanlage ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Die Coronaentladung kann weitestgehend als ein spezieller Fall der Plasmaentladung angesehen werden. Es wird dabei zwischen zwei Elektroden eine niederfrequente Anregung erzeugt, dies geschieht unter Luftatmosphäre bei Umgebungsdruck. Die Behand-

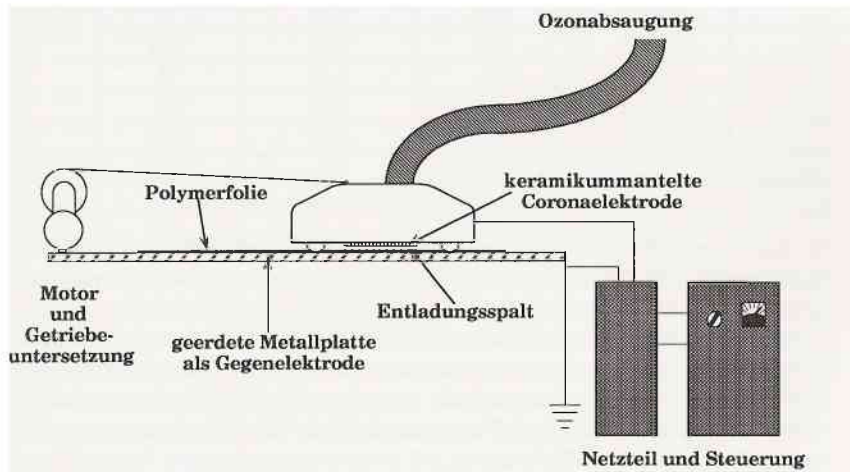


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung einer Coronaanlage

lungstiefe einer Coronaentladung ist stark abhängig von der Energie, den Umgebungsbedingungen und der Oberfläche selbst, liegt aber meist im Nanometer-Bereich. Zudem gibt es eine Vielzahl von Faktoren, die eine Coronabehandlung beeinflussen. Einige dieser Faktoren seien anhand der Abbildung 2.3 angeführt.

Zusammensetzung der Atmosphäre: Dieser Faktor stellt den Haupteinflussfaktor auf die Coronavorbehandlung dar. Bei der Plasmavorbehandlung werden beispielsweise unterschiedliche Prozessgase verwendet, um das Substrat in verschiedensten Richtungen vorzubehandeln. Im Fall von Luft kann die Zusammensetzung, also im Speziellen das Verhältnis Stickstoff zu Sauerstoff von Bedeutung sein. Während Sauerstoff zusätzliche polare Gruppen an Oberflächen bilden soll, wird Stickstoff zur Reinigung von Oberflächen eingesetzt. Zusätzlich kann die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf das Ergebnis der Vorbehandlung erzeugen.

Additivzusätze: Die meisten Additive haben einen negativen Einfluss auf die Wirksamkeit der Coronavorbehandlung.

Polymertypen: Jedes Polymer verhält sich bei Energieeintrag anders. Selbst Änderungen im Molekulargewicht des Polymer können bereits unterschiedliche Ergebnisse durch Coronavorbehandlung ergeben, was seinerseits wieder auf die Struktur der Polymerketten zurückgeführt werden kann. Der Polymertyp steht jedoch in dieser Arbeit nicht zur Diskussion (es wird nur PMMA behandelt).

Art der Polymerverarbeitung: Je nach Verarbeitungsart und der Art der Weiterverarbeitung variieren die Belastungen auf die Polymerketten stark. Es ist denkbar, dass die selben Abbaumechanismen, welche bei den Verarbeitungsbedingungen angeführt wurden, auch hier auftreten können. Zudem ist durch Verstreckungen bei gewissen Weiter-



Abbildung 2.3.: Einflussgrößen auf die Aktivierung mit Coronavorbehandlung

verarbeitungsarten ein Einfluss auf die Wirksamkeit der Coronavorbehandlung möglich.

Verarbeitungsbedingungen: Wird bereits bei der Verarbeitung zu viel thermische- und Scherenergie in das Rohmaterial eingebracht, kann ein Abbau des Polymers stattfinden. Dabei ist nicht nur ein Abbau der Hauptkette zu erwarten, sondern es ist auch ein Abbau der Seitenketten, welche für weitere Reaktionen benötigt werden, denkbar.

Abkühlbedingungen: Durch die Abkühltemperatur und -geschwindigkeit wird die Struktur von Polymeren beeinflusst. Diese Effekte sind primär in teilkristallinen Werkstoffen ersichtlich, doch auch bei amorphen Kunststoffen wie PMMA können die Abkühlbedingungen einen starken Einfluss auf das Polymer nach der Verarbeitung haben und somit auch die Coronavorbehandlung beeinflussen. Hauptsächlich durch Variation der Seitenketten kann der Abbau dieser durch Energieeintrag gesteuert werden. Hierbei kommt noch die Lagerdauer des Polymers hinzu. Bei längerem Lagern nimmt PMMA Feuchtigkeit auf und weist dadurch beispielsweise eine höhere Kratzfestigkeit auf.

Coronagerät: Bei den erhältlichen Coronaanlagen ist darauf zu achten, eine konstante Leistung sowie eine konstante Frequenz des Generators zu haben. Über die Konstruktion der Elektroden kann die Konstanz der Entladung gesteuert werden. Dabei ist selbstverständlich eine möglichst homogene Entladung über die Länge der Elektrode für eine hohe Reproduzierbarkeit nötig.

[17] Mit der Coronabehandlung von polymeren Oberflächen gehen eine Vielzahl an Prozessen einher. Einer der wichtigsten Vorgänge ist hierbei die Erzeugung angeregter Zustände an der Oberfläche durch die UV-Strahlung in der Corona. Zusätzlich bedingt der Anteil an kurzweiliger ultravioletter Strahlung eine radikalische Spaltung der Polymerketten. Dies kann jedoch auch durch energiereiche, ungeladene Teilchen wie Radikale oder Atome, hervorgerufen werden. Zudem werden Ionen in den oberflächennahen Schichten, bis 1 nm des Polymeren, absorbiert und populieren dort angeregte Zustände. Die durch Elektronen auftretenden Reaktionen sind äußerst vielfältig, was dadurch erklärbar ist, dass die Energieverteilung der Elektronen einen breiten Bereich von 0 kJ/mol bis 3000 kJ/mol abdeckt. Durch diese breite Verteilung ergeben sich mehrere mögliche Reaktionsmechanismen. Ab einer mittleren Energie von etwa 500 kJ/mol beim Auftreffen auf die Polymeroberfläche können dort Kettenbrüche initiiert werden. Elektronen mit höherer mittlerer kinetischer Energie dringen tiefer in das Polymer ein, wobei die Eindringtiefe vom Energieniveau und der Stoffdichte abhängig ist. Diese eindringenden Elektronen können die Polymerketten spalten oder Sekundärionen mit niedriger Austrittsenergie freisetzen, welche durch das elektrische Feld zur Oberfläche zurückbewegt werden und ihrerseits mit dieser reagieren.

Der Teilchenbeschuss durch die Coronabehandlung bringt neben Defektstellen an der Polymeroberfläche eine stark erhöhte Dichte an Ladungsträgern und Radikalen. Diese aktivierten Oberflächenplätze bieten Anlagerungsmöglichkeiten für Teilchen aus der Corona, wodurch sich die Oberfläche auflädt. Die Reaktion von Teilchen aus der Corona mit den aktivierten Oberflächenplätzen bringen chemische Veränderungen der Oberfläche und lokal erhöhte Temperaturen, was die Struktur thermisch verändern kann.

Obgleich Coronabehandlung seit langer Zeit als Methode zur Oberflächenaktivierung eingesetzt wird, sind die ablaufenden Prozesse und Oberflächenveränderungen bislang nicht vollständig geklärt. Erklärungsgrundlagen sind im wesentlichen Vernetzung, Abbau, Oxidation und Elektretbildung, einzeln oder in Kombination. Die Elektretbildungstheorie erklärt die Veränderung der Oberfläche allein durch Änderung der elektrischen Eigenschaften des Polymer. Ein Elektret bezeichnet das elektrische Gegenstück eines permanenten Magneten, es besitzt eine elektrische Volumenpolarisation und erzeugt ein

langlebiges konstantes elektrisches Feld.

Außer dem beschriebenen physikalischen Effekt existieren Modelle, welche die Oberflächenaktivierung durch chemische Veränderung der Oberfläche erklären. Eines dieser Degradierungsmodelle geht davon aus, dass durch Elektronenbombardierung bei der Coronabehandlung der Kettenabbau über einen Oxidationsmechanismus startet. Der Oxidationsmechanismus bringt neue endständige Gruppen ein, welche die Polarisierung erhöhen.

In der heutigen Zeit geht man davon aus, dass die Coronabehandlung als Kombination der angeführten chemischen und physikalischen Modelle zu verstehen ist.

2.1.2. Plasmabehandlung [33]

Plasma wird allgemein als vierter Aggregatzustand bezeichnet. Es handelt sich dabei um ein Gas, welches geladene und neutrale Teilchen enthält, die Gesamtladung erscheint jedoch als quasineutral. Im Speziellen sind es Elektronen, positiv und negativ geladene Ionen, Radikale, Atome und Moleküle.

Allgemein wird ein Plasma durch die Zufuhr genügend hoher Energie erzeugt. Abhängig von der Form der Energiezufuhr unterscheidet man unterschiedliche Typen der Plasmaentladung. Bei der so genannten DC-Glimmentladung geht man von einer Gleichstrom-Anregung aus. Dies ist die am leichtesten zu realisierende Art einer Plasmaentladung, wenngleich sie den Nachteil mit sich bringt, dass die Prozesstemperaturen in der Kammer als eher hoch einzustufen sind. Die HF-Entladung oder Radiofrequenz-Anregung bildet ein sehr stabiles und homogenes Plasma, hierbei sind hauptsächlich die komplizierten Generatoren und Abschirmnetzwerke als negativ zu bewerten. Die Anregung mit Hilfe von Mikrowellenfrequenzen bringt den höchsten Ionisierungsgrad des Plasmas und damit vergleichsmäßig kurze Prozesszeiten. Im Vergleich zu einer HF-Entladung ist das Plasma ungleichmäßiger verteilt. In den zuletzt genannten Fällen sind Elektroden nicht notwendig, bei einer DC-Glimmentladung erfolgt diese immer zwischen zwei Elektroden. Den schematischen Aufbau einer Plasmaanlage zeigt Abbildung 2.4, es handelt sich dabei um einen Hochfrequenz-Plasmaabscheider. Über die Einspeisung unterschiedlicher Prozessgase wird hier auf einer Oberfläche ein definierter Film abgeschieden.

Die unterschiedlichen Reaktionen zwischen den Plasmabestandteilen, mit den Reaktorwänden und der Werkstoffoberfläche sind in Abbildung 2.5 gezeigt.

Reaktionen an der Oberfläche durch Plasma: Die Effekte an der Polymeroberfläche, bis in Schichttiefen von 10 nm, sind entweder physikalischer oder chemischer Natur. Im direkten Zusammenhang mit der Plasmabehandlung laufen Reaktionen mit den chemisch

Schema eines Hochfrequenz-Glimmentladungsreaktors

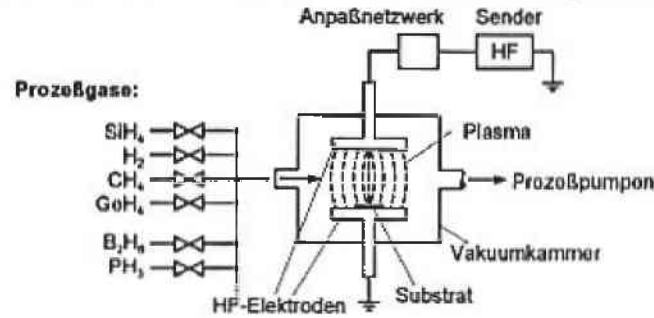


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung eines Plasmaabscheiders

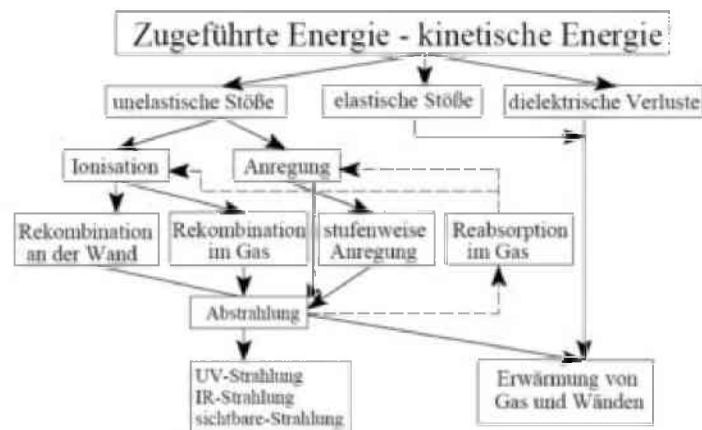


Abbildung 2.5.: Stoßprozesse und Energieumwandlungen im Niederdruck-Plasma

reaktiven Radikalstellen an der Oberfläche ab. Die Effekte an tieferliegenden Stellen sind eher bedingt durch Plasma-UV-Strahlung, welche zu Radikalbildung, Vernetzung, Dehydrierung, Veränderung der Kristallinität, oder Seitenkettenabbau führen können. Letzteres Verhalten zeigt sich beim Einsatz von Plasmabehandlung auf PMMA-Oberflächen.

[3] Wenn hier von Plasmabehandlung gesprochen wird, bezieht sich die vorliegende Arbeit auf Niederdruck-Plasmen, wenngleich mittlerweile auch so genannte Open-Air-Plasmaanlagen angeboten werden. Die vielfach angepriesenen „Open-Air-Plasmasysteme“ sind bei näherer Betrachtung nicht zu unterscheiden von konventionellen Coronageräten, sprich Plasmaentladungen bei Umgebungsdruck. Einzig werden bei diesen Anwendungen, ähnlich den Niederdruck-Plasmageräten, unterschiedliche Prozessgase eingespeist um die Behandlung der Oberflächen in eine bestimmte Richtung lenken zu können. Einige Vorteile der Plasmabehandlung gegenüber einer Coronabehandlung seien hier angeführt. Die Modifizierung ist über die gesamte Oberfläche konstant, durch die Auswahl eines geeigneten Prozessgases kann jede polymere Oberfläche mit nahezu jeder

gewünschten Eigenschaft kombiniert werden. Die Nachteile liegen in der Notwendigkeit einer Vakuumanlage, wodurch die Kosten einer Plasmaanlage bedeutend über jenen einer Coronaanlage liegen. Ein scale-up von Laboranlagen auf industrielle Anlagen ist äußerst kompliziert, der Prozess an sich ist sehr komplex und bedarf vieler Informationen um ihn verstehen zu können.

[24] Die drei hauptsächlich eingesetzten Arten reaktiver Gase im Plasmaprozess sind Edelgase (Ar, Ne, He), reaktive Gase (z.B.: O_2 , N_2 , H_2 u.a.) und organische Gase (bei Plasmapolymerisationsprozessen). Zusätzlich können Gasgemische bei der Plasmabehandlung zum Einsatz kommen. Liston et al. [9] stellten fest, dass durch den Einsatz von Plasma folgende Effekte auf polymeren Oberflächen erzeugt werden können, immer unter Einbeziehung der Plasmagaszusammensetzung, dem molekularen Aufbau des Kunststoffes und der Entladungsparameter:

- Oberflächenreinigung: wird zusätzlich Sauerstoff eingesetzt, wird die Oberfläche oxidiert und organische Verbindungen können in CO_2 und H_2O übergeführt werden.
- Abtragen, beziehungsweise Ätzen des Materials an der Oberfläche. Hierbei kann es auch zum Entfernen lose gebundener Oberflächenschichten kommen.
- Vernetzung oberflächennaher Moleküle.
- Chemisches Modifizieren der Oberflächenschichten entweder während der Plasmabehandlung oder im Anschluss an die Behandlung. Dadurch wird die atomare und molekulare Zusammensetzung einer dünnen Oberflächenschicht verändert.

Der zuletzt genannte Aspekt wird in dieser Arbeit zur Aktivierung und anschließenden Beschichtung der polymeren Oberfläche herangezogen. Bei der Reinigung von PMMA mit Argon-Plasma wird ebenso eine Abspaltung der PMMA-Seitenketten festgestellt. Dies zeigt Abbildung 2.6.

2.2. Oberflächensilanisierung [30]

Die ersten Anwendungen organofunktionaler Silane, aufgrund ihrer hybriden Struktur aus Silizium und organischen Materialkomponenten, waren als Haftvermittler zwischen organischen Harzen und mineralischen Oberflächen. Organofunktionelle Silane werden

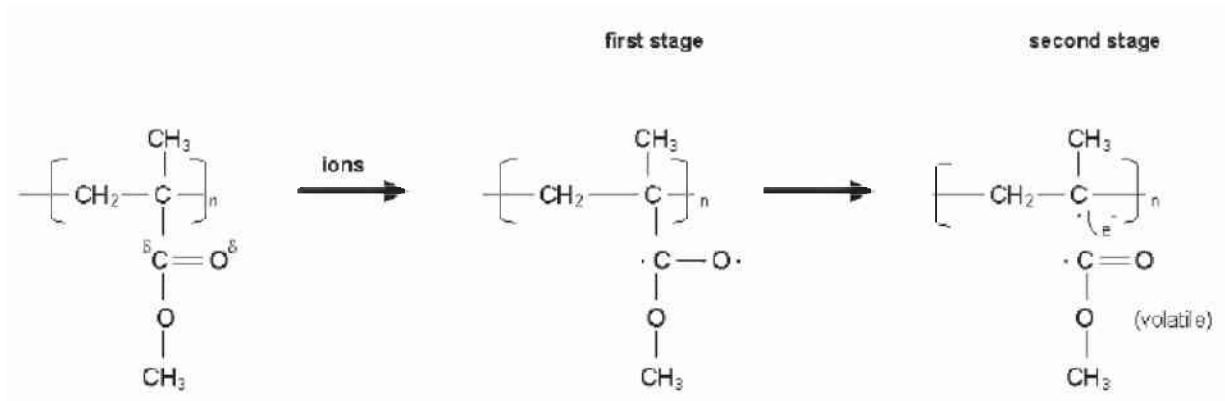


Abbildung 2.6.: Schematische Illustration der Seitenkettenabspaltung in PMMA durch die Ar-Ionen eines Plasmas [28]

heutzutage nicht nur als Haftvermittler eingesetzt sondern auch als Primer oder Oberflächenmodifikatoren zur gezielten Steuerung von Produkteigenschaften. In der Anwendung als Oberflächenmodifikator kann ein Organosilan in monomolekularen Lagen auftreten, häufiger findet man jedoch „multilayers“.

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Silanverbindungen sind nicht zuletzt durch die verhältnismäßig leichte Variation der Bindungspartner des Silizium gegeben. Betrachtet seien beispielsweise die Reaktionsmechanismen 2.7 und 2.8 die eine Hydrosilylierung darstellen (hierfür ist eine Katalyse mit Platinverbindungen erforderlich).

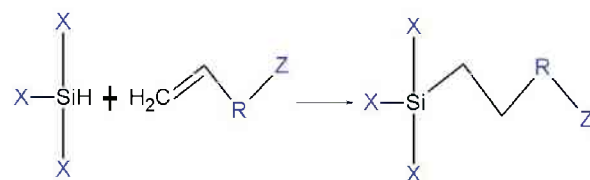


Abbildung 2.7.: Hydrosilylierung eines Alkens (Gleichung 1)

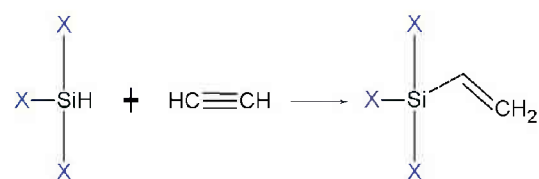


Abbildung 2.8.: Hydrosilylierung eines Alkins (Gleichung 2)

Nun sollte man noch darstellen, wofür X und Z stehen. X kann beispielsweise ein Alkoxyrest (-O-R) oder ein Halogen (vor allem Chlor oder Brom) sein. Ein derartiger

Alkoxyrest kann bereits als Grundlage zur Reaktion mit aktivierten Oberflächen oder anderen Reagenzien dienen. Z kann eine beliebige Gruppe sein

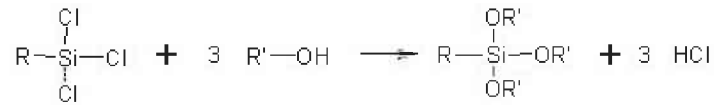


Abbildung 2.9.: Alkoholyse von Chlorsilanen

Die in Abbildung 2.9 gezeigte Alkoholyse von Chlorsilanen ist gleichzeitig die am weitesten verbreitete Herstellungsart von Alkoxysilanen. Die Herstellung von Trialkoxysilanen bringt neben der Möglichkeit, eine chemische Bindung zwischen Silan und Substrat (oder Modifikator) herzustellen, die Option einer Vernetzung der freien Alkoxygruppen zu einem stabilen Netzwerk. Hierdurch kann die chemische, sowie die mechanische Stabilität der angekoppelten Silane deutlich erhöht werden. Der Vernetzungsschritt ist zumeist eine Polykondensation der freien Hydroxylgruppen die in einem ersten Schritt durch Hydrolyse gebildet werden, dargestellt in Abbildung 2.10.



Abbildung 2.10.: Vernetzung von Alkoxysilanen

Mit der Variation der Gruppe Z können die Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Alkoxysilane nun nahezu beliebig gesteuert werden. Langkettige Kohlenwasserstoffe beispielsweise können zur Hydrophobisierung von Oberflächen eingesetzt werden, handelt es sich um fluorierte Kohlenwasserstoffe ist der Effekt der Hydrophobisierung noch um einiges größer. Durch den Einbau organofunktioneller Gruppen kann das Silan als Haftvermittler eingesetzt werden. Einige Beispiele für organofunktionelle Trialkoxysilane sind in Tabelle 2.1 angeführt.

Die Anbindung der Silanole an Oberflächen kann über verschiedene Mechanismen erfolgen, die mehr oder minder erfolgreich sind. Die Möglichkeiten reichen hier von elektrostatischen Kräften, über die Van der Waals Kräfte bis hin zu Wasserstoffbrückenbindungen und kovalenten Bindungen.

[41] Ein anderes verbreitetes Verfahren zur Aufbringung keramischer, beziehungsweise keramisch-organischer Werkstoffe auf bestimmte Substrate, ist das Sol-Gel-Verfahren. Ausgehend von einem flüssigen Sol-Zustand geht bei diesem nasschemischen Verfahren das Sol in einer Sol-Gel-Transformation in den festen Gel-Zustand über. Im Sol

Organofunktionelle Gruppe	Chemische Struktur
Vinyl	$CH_2 = CHSi(OCH_3)_3$
Chlorpropyl	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Epoxy	$H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Methacryl	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2 = C - COOCH_2CH_2Si(OCH_3)_3 \end{array}$
Diamin	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Mercapto	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

Tabelle 2.1.: Wichtige kommerziell erhältliche Silane

sind fein dispergierte Teilchen im Größenbereich von 1 nm bis 100 nm in einem Lösungsmittel, Wasser, oder einem organischen Lösungsmittel enthalten. Über den Gelzustand vernetzen die Nanopartikel im Lösungsmittel zu einer Festkörperschicht. Der Gel-Festkörperübergang findet temperaturgeregelt statt.

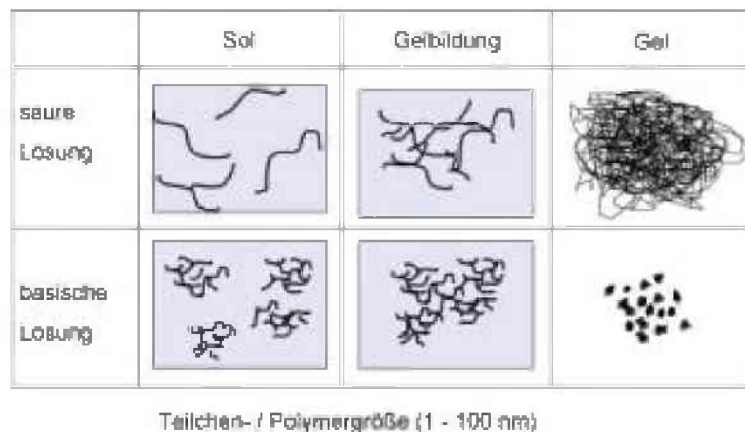


Abbildung 2.11.: Übergang vom Sol- zum Gelzustand

Bei der Erhitzung unter Luft wird das Lösungsmittel verdampft, beziehungsweise zersetzt sich. Weiters werden die organischen Bestandteile der Gel-Phase zersetzt, dadurch bleibt ein amorpher, nanoporöser Metalloxid-Film, welcher mit Hilfe eines Sinterschrittes gehärtet wird. Im Zuge des Sinterns finden gleichzeitig Keimbildung und Kristallwachstum statt.

Die Abscheidung des Sols auf das zu beschichtende Substrat erfolgt vorzugsweise durch Dip- und Spin-Coating. Das Substrat wird dabei entweder in das Sol eingetaucht und durchgezogen, oder über eine Bürette auf das rotierende Substrat aufgetropft.

In den meisten Fällen handelt es sich bei den durch Sol-Gel-Beschichtung aufgetragenen Abscheidungen um Metallalkoholate der Form $M(OR)_n$, mit vorzugsweise einem 4-

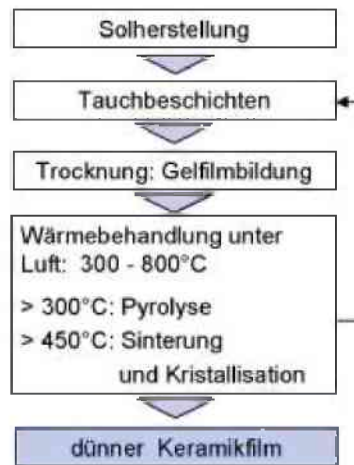


Abbildung 2.12.: Schematischer Ablauf der Abscheidung und Keramisierung oxidkeramischer Schichten im Sol-Gel-Verfahren

wertigen Metall M , beispielsweise Silizium oder Titan, beziehungsweise einem 3-wertigen Metall wie Aluminium oder Bor. Die am Sauerstoff hängenden Alkylgruppen werden durch Hydrolyse (meist sauer katalysiert) zu Hydroxylgruppen umgewandelt, welche in weiterer Folge über Kondensationsreaktionen zur Verkettung beziehungsweise Vernetzung dienen. Zudem können die Alkoholatgruppen durch spezielle organische Gruppen ersetzt und so die Hydrolyse beziehungsweise Polykondensation gezielt gesteuert werden.

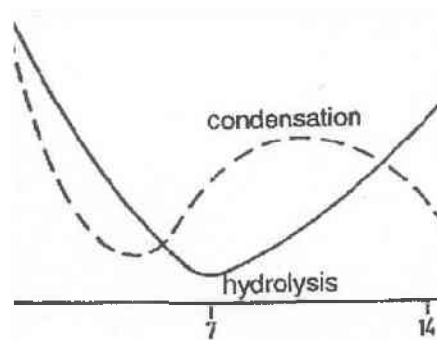


Abbildung 2.13.: pH-Wert Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Trialkoxysilanen [30]

Abbildung 2.13 zeigt die Abhängigkeit der Hydrolyse von Trialkoxysilanen und der Silanol-Kondensation vom pH-Wert. In den meisten Fällen wird die Katalyse mittels Säure gewählt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Speziell für die Kondensationsreaktion ist ein stark saures Milieu von Vorteil.

Bei Sol-Gel-Verfahren ist stets darauf zu achten, dass die abgeschiedenen Schichtdicken nur wenige hundert Nanometer dick sind. Bei zu dicken Schichten treten in der

Beschichtung Risse auf, welche durch Zugeigenspannungen aus dem Austreiben des Lösungsmittels und der damit verbundenen Kontraktion des Gels resultieren. Das Auftreten wird durch einen hohen Vernetzungsgrad noch zusätzlich gefördert, da hier die Relaxation zusätzlich behindert wird. Sind dicke Schichten gefordert, so ist eine Multilayer-Beschichtung möglich. Dabei werden mehrere Beschichtungen hintereinander mit einzelnen Wärmebehandlungen durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit die Rissbildung in Beschichtungen größerer Dicken zu verringern, ist der Einsatz von Additiven, welche erst bei hohen Temperaturen aus dem Gel-Film ausgetrieben werden und somit die Beschichtung länger duktil halten, wodurch die Zugeigenspannungen leichter relaxieren können. Neben der Additivierung kann dieser Effekt auch über organisch modifizierte Silane, anstatt der Alkoholatgruppen, erreicht werden.

Es muss jedoch immer angemerkt werden, dass es sich bei dem beschriebenen Sol-Gel-Verfahren um keine kovalente Anbindung der Beschichtung an das jeweilige Substrat handelt. Die vernetzte keramische Schicht haftet nur aufgrund physikalischer Kräfte am Untergrund.

2.3. Oberflächencharakterisierung

2.3.1. Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung wird oftmals als Charakterisierungsmethode für polymere Oberflächen herangezogen. Im Speziellen können damit Oberflächen einfach auf Hydrophobie oder vergleichbare Eigenschaften getestet werden und es können Aussagen über die mögliche Haftung von Klebern oder anderen Reagenzien getroffen werden. Außerdem findet die Kontaktwinkelmessung Anwendung in der Beschreibung des Benetzungsverhaltens von polymeren Oberflächen. Im Zuge dessen werden auch diverse Vorbehandlungsmethoden charakterisiert. [27, 19, 32, 1, 26]

[17] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kontaktwinkelmessung zur Charakterisierung des Aktivierungsgrades der Oberfläche eingesetzt. Die Vorteile der Kontaktwinkelmessung liegen hierbei in der einfachen Durchführbarkeit und den dafür vergleichsmäßig fundierten Aussagen über die Oberfläche bezüglich der Reaktivität mit ausgewählten Reagenzien. Die Veränderung der polaren Anteile der Oberflächenspannung kann hierbei als Anhaltspunkt für das Benetzungsverhalten durch polare Gruppen an der Oberfläche herangezogen werden. Eine exakte Aussage über die reale Oberflächenbeschaffenheit und

über die gesamte Fläche ist durch dieses Verfahren jedoch nicht möglich.

Eine Vielzahl von Analysen wurde auf diesem Gebiet bereits durchgeführt und genauso umfangreich ist auch die Liste der Literaturstellen zur Erklärung des theoretischen Hintergrunds der Kontaktwinkelmessung [11, 10, 18, 42]: Wie Abbildung 2.14 zeigt, kann jede Flüssigkeit, die auf eine ebene Oberfläche kommt, durch einen Kontakt- oder Randwinkel definiert werden. Geht man von den Annahmen aus, dass es sich um eine vollkommen ebene, homogene und glatte Fläche handelt, und die Flüssigkeit sich im Gleichgewicht mit der umgebenden Dampfphase befindet, spricht man vom gezeigten Gleichgewichtskontaktwinkel. Die Messung des Gleichgewichtskontaktwinkels bildet die Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

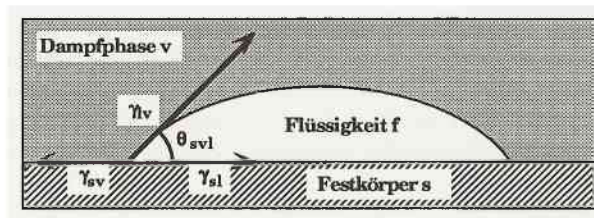


Abbildung 2.14.: Gleichgewichtsbeziehung für einen Flüssigkeitstropfen auf einem homogenen, nicht deformierbaren Festkörper in gesättigter Dampfphase

Der angesprochene Winkel wird durch die Youngsche Gleichung beschrieben:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

γ_{lv} = Oberflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der umgebenden gesättigten Dampfphase

γ_{sv} = Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit der umgebenden gesättigten Dampfphase

γ_{sl} = Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

[3] Durch den Unterschied der intermolekularen Kräfte von Oberflächenmolekülen, im Vergleich zu Molekülen im Körper, ergeben sich charakteristische Eigenschaften der Oberfläche. Diese sind beispielsweise durch die bereits angeführte Oberflächenspannung quantifizierbar. Die Messung der Oberflächenspannung wird als direkte Messung der intermolekularen Kräfte an der Oberfläche bezeichnet. In diesem Fall geht man von der Messung des statischen Kontaktwinkels aus. Zudem gibt es die Möglichkeit, den dynamischen Kontaktwinkel zu messen, dabei beobachtet man die Veränderung des Kontaktwinkels bei Zu- oder Abnahme der Flüssigkeitsmenge. Bei dieser Methode erhält man zusätzlich einen genaueren Einblick in die Oberflächentopografie und die Homogenität der geprüften Fläche. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der einfacheren

Handhabung wurde hier ausschließlich der statische Kontaktwinkel zur Auswertung verwendet. Zur Berechnung der Oberflächenspannung aus der Kontaktwinkelmessung gibt es eine Vielzahl von Ansätzen. In dieser Arbeit wurde die Owens-Wendt-Rabel Methode der Berechnung zugrunde gelegt. [5] Hierbei werden etliche Vereinfachungen getroffen, wovon hier einige erwähnt werden. Nach Fowkes ist davon auszugehen, dass sich die Oberflächenspannung γ in unterschiedliche Komponenten untergliedern lässt:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} + \dots$$

Die Exponenten stehen hier für Londonsche dispersive Kräfte (d), polare (Keesom) Kräfte (p), Wasserstoffbindungskräfte (h), Induktions- (Debye) Kräfte (i) und Säure-Base-Kräfte (ab).

[36] Die Oberflächenspannung eines Festkörpers kann als Summe der unpolaren Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) und der Lewis Säure-Base Komponente (γ^{AB}) betrachtet werden. Weiters kann die Lewis Säure-Base Komponente in einen Anteil an Elektronendonoren und einen Anteil an Elektronenakzeptoren (γ^- und γ^+) zerlegt werden, wie hier gezeigt ist:

$$\gamma^{AB} = 2 \times \sqrt{\gamma^- \times \gamma^+}$$

Kombiniert man dies nun mit der Youngschen Gleichung ergibt sich folgende Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung aus der Messung des Kontaktwinkels dreier Flüssigkeiten:

$$(1 + \cos(\theta))\gamma^{\text{tot}}_L = 2 \times \sqrt{\gamma^{\text{LW}}_S \times \gamma^{\text{LW}}_L} + 2 \times \sqrt{\gamma^+_S \times \gamma^-_L} + 2 \times \sqrt{\gamma^-_S \times \gamma^+_L}$$

S bezeichnet hierbei den Festkörper, L die Flüssigkeit. Um die Unterschiede der einzelnen Komponenten der Oberflächenspannung zu detektieren, muss mit einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit gemessen werden. Der Ausgleich von Ungenauigkeiten aus der Gerade durch zwei Messpunkte wird durch eine dritte Messflüssigkeit gewährleistet.

2.3.2. Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)

[40, 14] Die natürliche IR-Strahlung, es handelt sich dabei um elektromagnetische Strahlung, ist ein Teil der von der Sonne ausgesandten Strahlung, welche der Mensch als Wärme wahrnimmt.

Wenn Strahlen aus dem IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums von der Materie absorbiert werden, kommt es zu Schwingungen des molekularen Gerüsts. Diese

Schwingungen führen zu einer Umsetzung eines Teiles der Energie in Bewegungsenergie. Grundvoraussetzung der IR-Spektroskopie ist damit die Absorption von Strahlung durch gewisse Bindungen bei einer bestimmten, für kovalenten Bindungen organischer Verbindungen charakteristischen Wellenzahl.

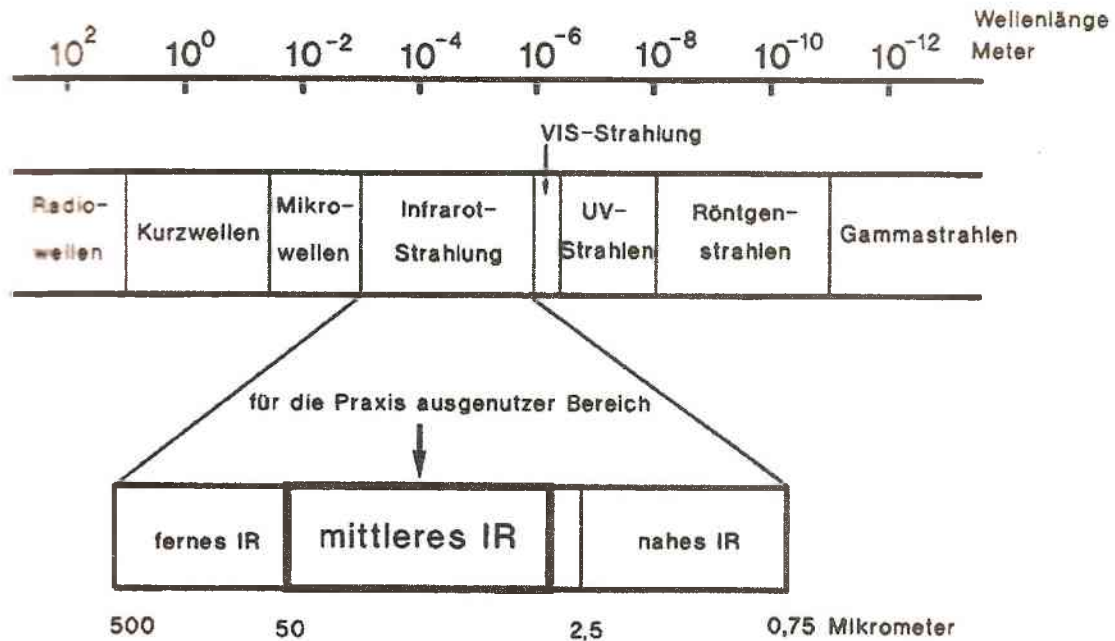


Abbildung 2.15.: Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung

Die wichtigsten Parameter in Zusammenhang mit der IR-Spektroskopie sind die Wellenlänge λ , die Frequenz ν und die Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Die Wellenzahl (in cm^{-1}) gibt an, wieviele Wellen der elektromagnetischen Strahlung längs der Strecke von einem Zentimeter gezählt werden können ($\tilde{\nu} = \frac{10000}{\lambda}$, mit λ in μm). Weiters sind die Transmission $T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ bzw. die Extinktion $E = -\log\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) = -\log(T)$ von zentraler Bedeutung.

In fast jedem IR-Spektrum kann eine mehr oder weniger waagrecht verlaufende Trendlinie, die sogenannte Grundlinie (Baseline), ausgemacht werden. Jede Abweichung des Kurvenzuges von der Grundlinie in Richtung von 0% Transmission bedeutet verstärkte Absorption durch das Molekül. Durch diese verstärkte Absorption entstehen entlang der Wellenzahl im Spektrum charakteristische nadelförmige Kurvenzüge, die sogenannten Banden.

Das Prinzip des IR-Spektrometers besteht in der wellenlängenabhängigen Wechselwirkung zwischen IR-Strahlung einerseits, und dem Analyten andererseits, oder anders ausgedrückt: ein IR-Spektrometer misst die IR-Durchlässigkeit einer Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

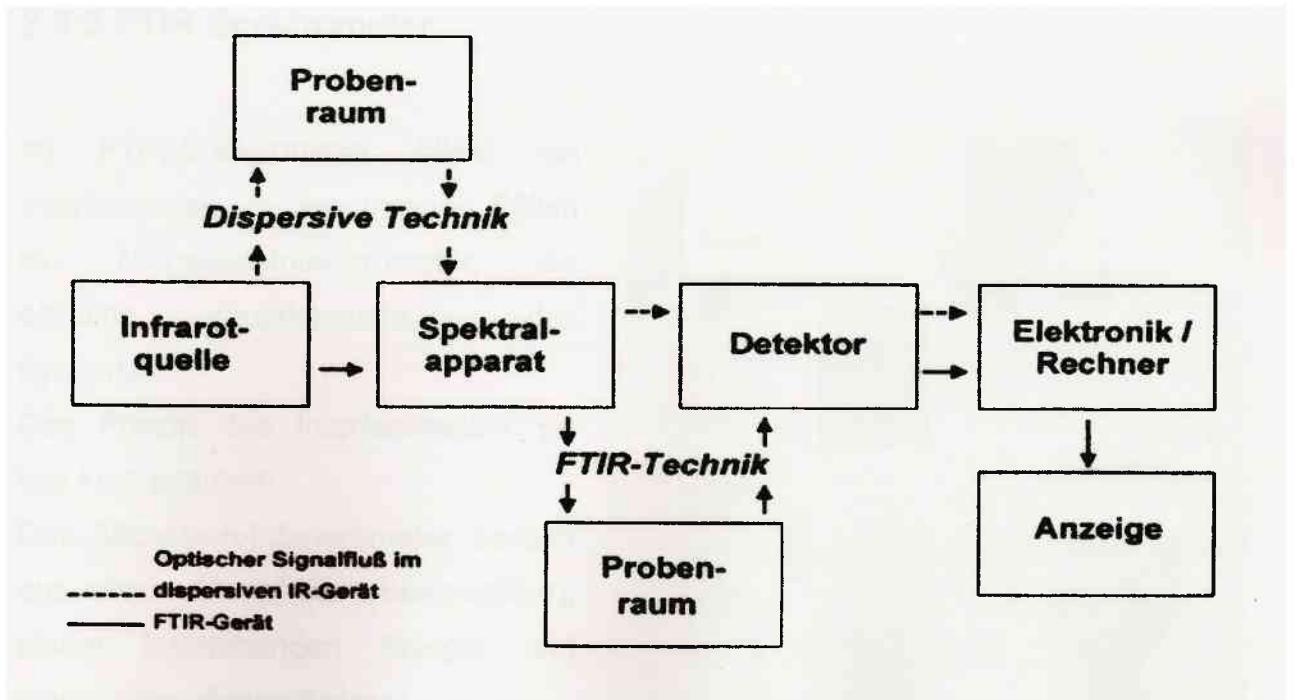


Abbildung 2.16.: Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers aus funktionalen Bauelementen

Die funktionellen Bauelemente eines jeden Spektrometers sind:

- IR-Strahlungsquelle, zur Erzeugung einer kontinuierlichen elektromagnetischen Strahlung
- Spektralapparat, zur Selektion und Bestimmung der Wellenlänge
- Optisches System für eine möglichst verlustfreie Übertragung der Strahlung von der Lichtquelle bis zum Empfänger
- Detektor (=Empfänger), zur Umwandlung des optischen Signals in ein elektrisches Signal
- Messwertausgabeeinheit mit Messwertwandler

Im FTIR-Spektrometer bildet ein Interferometer, in den meisten Fällen ein Michelson-Interferometer, die optische Hauptkomponente des Systems. Das Prinzip des Interferometers sei hier kurz erläutert: Das Michelson-Interferometer besteht aus einem Strahlteiler (Beamsplitter), einem feststehenden Spiegel und einem beweglichen Spiegel.

Ein Teil der auf den Strahlteiler auftreffenden IR-Strahlung wird auf den festen Spiegel reflektiert. Der durchgehende Strahl trifft auf den beweglichen Spiegel, wird dort

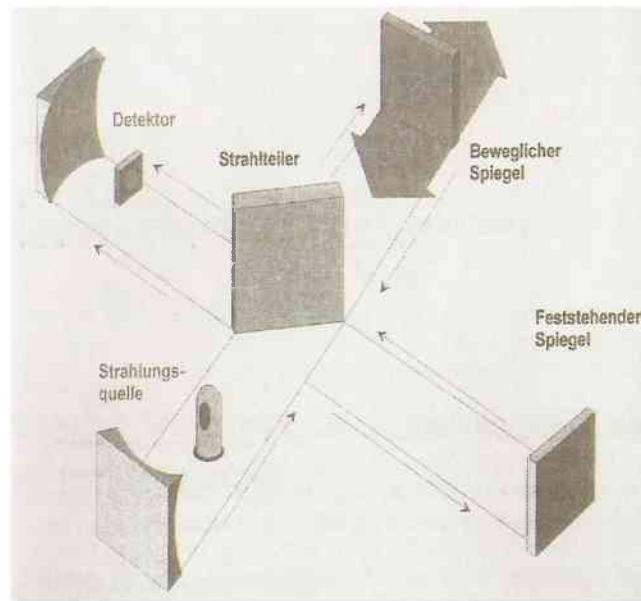


Abbildung 2.17.: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers

ebenfalls reflektiert und trifft wieder auf den Strahlteiler. In Folge dessen kommt es zu einer Überlagerung der Strahlen und somit zu einer von der Wegdifferenz zwischen den beiden Interferometerarmen abhängigen Interferenz. Bei einer monochromatischen Lichtquelle gilt:

$$D_s = n \times l \text{ konstruktive Interferenz}$$

$$D_s = \left(\frac{n+1}{2}\right) \times l \text{ destruktive Interferenz}$$

Bei polychromatischer Lichtquelle (z.B.: IR-Strahlungsquelle) zeigt jede einzelne Wellenlänge diese Interferenzerscheinungen. Alle Wellenlängen zusammen ergeben ein komplexes Bild der Überlagerungen.

2.3.3. Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie XPS [20, 21]

Die Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie, kurz XPS aus X-Ray Photoelectron Spectroscopy, wird heutzutage häufig eingesetzt um Festkörperoberflächen zu charakterisieren. Mit Hilfe dieser Charakterisierungsmethode wird vorrangig die chemische Zusammensetzung der Oberfläche definiert. Die Eindringtiefe ist dabei abhängig von der

Energie der ausgesandten Röntgenstrahlung, sowie vom Einstrahlwinkel der selben, Tiefen größer als 10nm sind jedoch nicht erreichbar. Die Messungen finden im Hochvakuum statt. Den schematischen Aufbau eines Photoelektronenspektrometers zeigt Abbildung 2.18

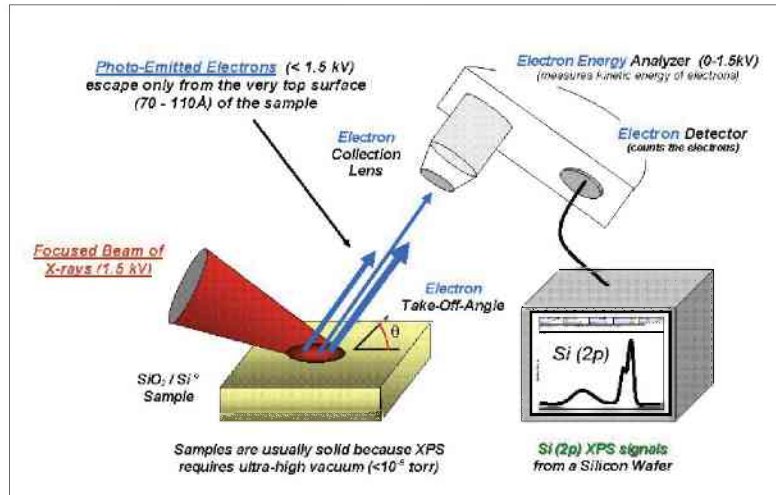


Abbildung 2.18.: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Photoelektronenspektrometers [4]

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die kinetische Energie E_{kin} der durch die Energie der Röntgenstrahlen emittierten Elektronen gemessen, man macht sich hier den äußeren Photoeffekt zu Nutze. XPS ist eine schonende Methode zur Charakterisierung der Oberfläche, da die Beschädigung der Oberfläche dabei gering ist, dies gilt speziell für anorganische Oberflächen. Das Ergebnis einer XPS-Analyse ist ein Spektrum, welches die Intensität der detektierten Photoelektronenstrahlung der Bindungsenergie der emittierten Elektronen gegenüberstellt. Die folgende Abbildung 2.19 zeigt ein Beispiel eines Spektrums einer nicht näher definierten Oberfläche.

Durch die Bindungsenergien der jeweiligen Atome ergeben sich unterschiedliche Anziehungskräfte der Valenzelektronen zum Kern. Damit können nicht nur atom-spezifische Energien detektiert werden, es ist sogar möglich die Energieniveaus bis auf die Ebene der Atomorbitale aufzulösen. Das Verhältnis zwischen der eingestrahlten Photoenergie und der gemessenen kinetischen Energie der austretenden Elektronen beschreibt bereits Einstein in der lichtelektrischen Gleichung: $E_{kin} = E_{Photon} - E_B - \Phi$. Mit der Photoenergie $E_{Photon} = h \times \nu$ und der Bindungsenergie E_B , welche das chemische Potenzial des Atoms beschreibt und Φ als materialcharakteristische Austrittsarbeit der Probe. Nach dem Austritt dieser Elektronen aus der Probe wird im Analysator über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen sichergestellt, dass nur Elektronen mit exakt definierten

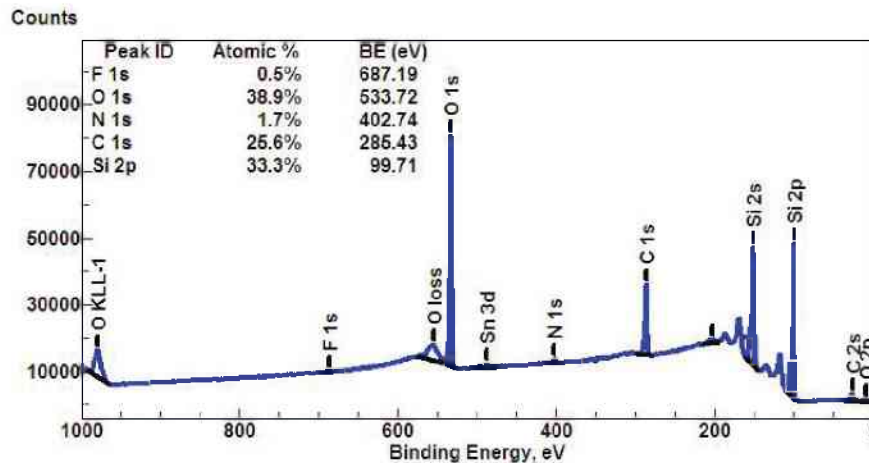


Abbildung 2.19.: Beispiel des XPS-Scans einer nicht näher definierten Oberfläche [4]

Energiewerten einen Detektor erreichen können, welcher gleichzeitig über einen Zähler die Intensität erfasst. Bei der Auswertung von XPS-Spektren ist darauf zu achten, dass Elektronen beim Austritt aus einem Festkörper einen gewissen Teil ihrer kinetischen Energie an so genannte Sekundärelektronen abgeben. Da diese Elektronen keine diskrete Energieverteilung besitzen, tragen sie zum Anwachsen des Untergrunds in einem XPS-Spektrum bei. Dieser Untergrund muss mit mathematischen Hilfen vom eigentlichen Spektrum abgezogen werden. Die hierbei am häufigsten eingesetzte Methode ist die Shirley-Untergrund-Korrektur. Zudem gibt es noch eine Vielzahl weiterer Effekte, welche die Auswertung von Photoelektronenspektren beeinflussen. Diese werden jedoch mittels empirisch ermittelter Daten korrigiert. Es sind dies Effekte, welche die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Photoelektrons beeinflussen, die elementspezifisch, energieabhängig, orbitalabhängig und von der Röntgenstrahlung abhängig sind. In der Probenvorbereitung ist auf eine sorgsame Handhabung zu achten, da bereits geringfügige Verunreinigung des zu messenden Substrats ein verfälschtes Ergebnis bringen.

2.3.4. Rasterelektronenmikroskopie REM

[24, 39] Die Rasterelektronenmikroskopie (REM), auch Scanning Electron Microscopy (SEM) genannt, bedient sich eines gebündelten Elektronenstrahls, welcher die zu untersuchende Oberfläche abrastert. An der im Hochvakuum befindlichen Elektronenquelle werden Elektronen emittiert und über ein System aus elektromagnetischen Linsen und Wehneltzylinder auf die Oberfläche fokussiert und zeilenweise über diese geführt. Im Zuge des Abrasterns der Probe treten die emittierten Elektronen in Wechselwirkung mit der Oberfläche. So wird Strahlung freigesetzt und von einem Detektor hochauflösend ge-

messen. Den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskop zeigt Abbildung 2.20.

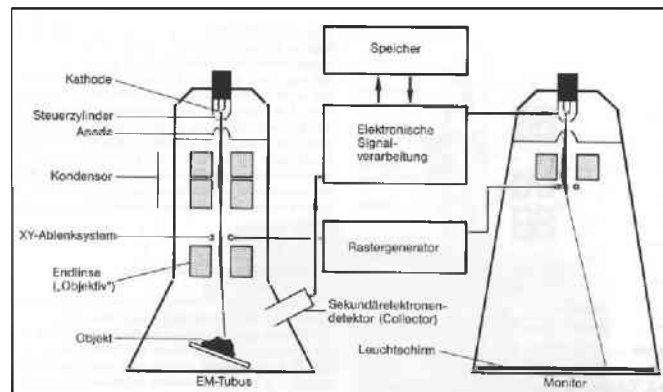


Abbildung 2.20.: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [39]

Um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu unterbinden, muss der gesamte Messvorgang im Hochvakuum stattfinden. In den meisten Fällen dient die Anzahl der durch Elektronenbeschuss aus der Oberfläche emittierten Sekundärelektronen als Detektionsgrundlage. Treffen viele Sekundärelektronen am Detektor auf, so erscheint dieser Punkt am Monitor hell. Die Rasterelektronenmikroskopie eignet sich besonders zur topographischen Untersuchung von Oberflächen, da durch die hohe Schärfentiefe ein dreidimensionaler Bildeindruck entsteht.

Kapitel 3.

Experimenteller Teil

3.1. Eingesetzte Materialien

3.1.1. Senosan[®] AM1500X

Bei dem verwendeten Produkt der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH handelt es sich um eine coextrudierte ABS-PMMA mehrschicht Folie mit kratzfester, chemisch beständiger PMMA-Deckschicht und schlagzäher ABS-Basissschicht. Der Oberflächenschutz wird durch eine PE-Folie mit spezieller Haftschiicht gewährleistet. Empfohlen wird das Produkt für Flächenbeschichtung (1D) sowie Postforming und Ummantelung (2D).



Abbildung 3.1.: Einsatzbeispiel für Senosan[®] hochglanz Möbeloberflächen

Das seit über zehn Jahren bestehende Produkt wird von den Kunden vor allem aufgrund der hochglänzenden Oberfläche mit enormer Tiefenwirkung und makelloser opti-

scher Oberflächenqualität geschätzt. Das in der Deckschicht eingesetzte PMMA ist ein Standardpolymer, speziell geeignet zur Extrusion.



Abbildung 3.2.: Anwendungsbeispiel für Senosan® AM1500X

3.1.2. n-Hexadecyltrimethoxysilan

In den Beschichtungsversuchen am häufigsten eingesetzt wurde das Hexadecyltrimethoxysilan, geliefert von der Firma ABCR GmbH & Co KG in Karlsruhe, Deutschland. Eine Darstellung des Moleküls ist unter Abbildung 3.3 gegeben, die Summenformel lautet $C_{19}H_{42}O_3Si$ und die CAS-Nr. [16415-12-6]. Die in 97%iger Reinheit vorliegende Flüssigkeit weist einen Siedepunkt von $155^{\circ}C$, eine Dichte von $0.9 \frac{g}{cm^3}$ und ein Molekulargewicht von $346.63 \frac{g}{mol}$ auf.

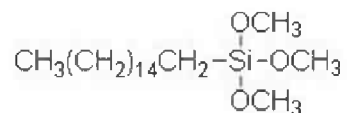


Abbildung 3.3.: n-Hexadecyltrimethoxysilan

3.1.3. n-Octadecyltrimethoxysilan

Beim verwendeten n-Octadecyltrimethoxysilan handelt es sich um ein Produkt der Firma ABCR GmbH & Co KG in Karlsruhe, Deutschland. Es trägt die CAS-Nr.: [3069-42-9] und die Summenformel $C_{21}H_{46}O_3Si$. Die Strukturformel ist unter Abbildung 3.4 dargestellt. Das Produkt liegt in 95%iger Reinheit vor, wobei 85% das n-Isomer ausmacht. Die Flüssigkeit hat einen Siedepunkt von $170^{\circ}C$ und eine Dichte von $0.885 \frac{g}{cm^3}$. Das Molekulargewicht beträgt $374.68 \frac{g}{mol}$.

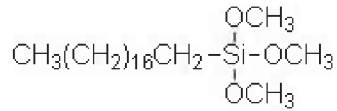


Abbildung 3.4.: n-Octadecyltrimethoxysilan

3.1.4. n-Octyltrimethoxysilan

Das hier eingesetzte Reagens wurde von der Firma Sigma Aldrich Handels GmbH in Wien geliefert und von Fluka hergestellt. Die CAS-Nr. lautet [3069-40-7], die Summenformel $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$ und das Molekulargewicht liegt bei $234,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Das Molekül ist unter 3.5 dargestellt. Über den Siedepunkt und die Dichte liegen keine exakten Angaben vor.

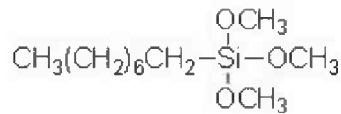


Abbildung 3.5.: n-Octyltrimethoxysilan

3.1.5. Dynasilan®F8261 Tridecafluorooctyltriethoxysilan

Bei Dynasilan®F8261 handelt es sich um ein Fluoralkylsilan der Firma Evonik Degussa GmbH, Essen, Deutschland, welches als hydro- und oleophobisierender Oberflächenmodifizierer eingesetzt wird. Hauptbestandteil bildet das in Abbildung 3.6 dargestellte Tridecafluorooctyltriethoxysilan. Das Produkt ist mit der CAS-Nr. [78-10-4] bezeichnet, hat einen Siedepunkt von 220°C und eine Dichte von $1,334 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

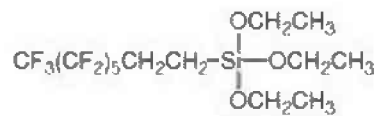


Abbildung 3.6.: Tridecafluorooctyltriethoxysilan

3.1.6. Dynasilan®VTEO Vinyltriethoxysilan

Dieses Vinyltriethoxysilan wird von der Firma Evonik Degussa GmbH, Essen, Deutschland, unter dem Produktnamen Dynasilan®VTEO vertrieben. Abbildung 3.7 zeigt das Vinyltriethoxysilan mit der CAS-Nr.: [78-08-0]. Der Siedepunkt ist mit 156°C angegeben und die Dichte mit circa $0,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

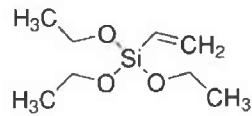


Abbildung 3.7.: Vinyltriethoxysilan

3.1.7. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Die Strukturformel des 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan der ABCR GmbH & Co KG in Karlsruhe, Deutschland, zeigt Abbildung 3.8. Die in 98%iger Konzentration vorliegende Flüssigkeit ist unter der CAS-Nr. [2530-85-0] bekannt, die Summenformel lautet $C_{10}H_{20}O_5Si$, der Siedepunkt liegt bei $190^{\circ}C$ und das Molekulargewicht beträgt $248.35 \frac{g}{mol}$. Die Dichte wird mit $1.045 \frac{g}{cm^3}$ angegeben.

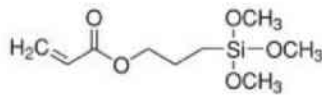


Abbildung 3.8.: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan

3.1.8. Ethanol

Es wurde hier ein absolutes Ethanol der Firma Riedel-de-Haën, Seelze, Deutschland, verwendet. Die Eigenschaften sind im Folgenden angegeben, die Strukturformel ist unter Abbildung 3.9 gezeigt.

- Reinheit $\leq 99.8\%$
- Gefahrensymbole *leichtentzündlich*
- Dichte $0.790 - 0.791 \frac{g}{ml}$
- Molekulargewicht $46.07 \frac{g}{mol}$
- Siedebereich $78 - 79^{\circ}C$

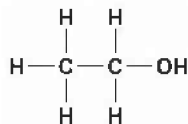


Abbildung 3.9.: Ethanol

3.1.9. Salzsäure

Zur Katalyse der Vernetzungsreaktion wurde eine 37%ige Salzsäure, $H - Cl$, der Firma Carl Roth GmbH & Co KG in Karlsruhe, Deutschland, mit einem Molekulargewicht von $36.46 \frac{g}{mol}$ und einer Dichte von circa $1.19 \frac{g}{cm^3}$ verwendet. Das Reagens trägt die Gefahren- und Sicherheitssätze R 34-37 und S 26-45, sowie die CAS-Nummer [7647-01-0].

3.1.10. Hochreines PMMA

Zusätzlich zum Material Senosan[®]AM1500X, wurde zur Analyse und für Graftversuche ein reines PMMA der Sigma-Aldrich Inc. mit einem Molekulargewicht von $350.000 \frac{g}{mol}$ und einer Glasübergangstemperatur von $122^{\circ}C$ benutzt.

3.1.11. Weiter Chemikalien für Graftversuche

Bei den Graftversuchen wurden neben den vorab bereits angeführten Produkten noch folgende Reagenzien der Sigma-Aldrich Inc. eingesetzt:

- Styrol
- 2-Hydroxyethylmethacrylat
- Acrylamid

3.2. Verwendete Geräte

3.2.1. Inline-Elektrodencorona

Die in der Produktion der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH eingesetzten Corona-Vorbehandlungsanlagen sind Geräte der Firma Ahlbrandt System GmbH in Lauterbach, Deutschland, vertrieben durch die Firma Jungwirth Industrievertretungen GmbH in Steyr. Die Hauptkomponente derartiger Geräte ist ein Hochfrequenzgenerator, der zur Erzeugung einer hohen Frequenz für den Hochspannungstransformator dient. Im Gerät wird die Netzspannung in eine Rechteckspannung im Frequenzbereich von 16 bis 33 kHz umgewandelt. Der angesprochene Hochspannungstransformator besitzt die Aufgabe, die Leistung vom Generator zur Entladestation zu übertragen und eine genügend

hohe Spannung, circa 17 bis 20 kV, für die Coronaentladung zu erzeugen. Die Coronaentladestation schließlich, dargestellt in Abbildung 3.10, mit der Gegenwalze und einer oder mehrerer mit Quarz oder Keramik isolierten Hochspannungselektroden hat den Zweck, zwischen den Elektroden und der Gegenwalze ein Luftplasma zu bilden. Die zu behandelnden Kunststoffbahnen werden sodann durch den Entladungsspalt geführt und je nach Kunststoff aktiviert.

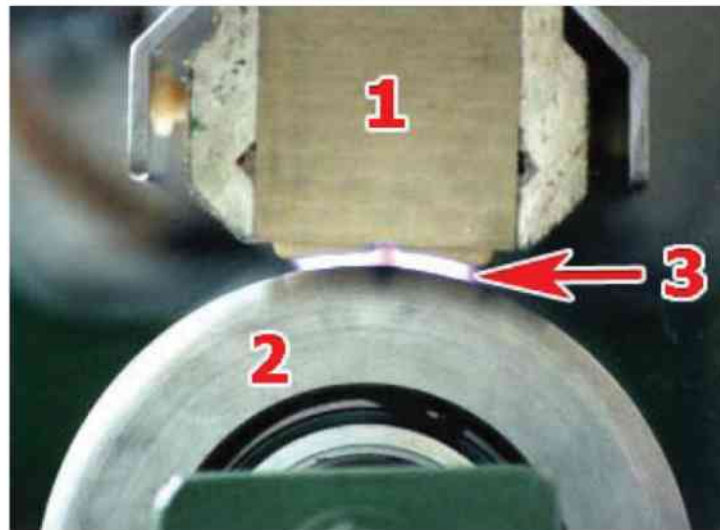


Abbildung 3.10.: Aufbau einer Corona-Entladestation: 1...Elektrode, 2...Gegenwalze, 3...Coronaentladung

Die Leistung des Geräts an der Entladestation ist variabel, wird durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt und bei den einzelnen Versuchen gesondert angeführt. Der Abstand zwischen Walze und Elektrode darf bei diesen Geräten 1.5 mm nicht überschreiten um eine konstante Coronaentladung auch bei minimaler Leistung zu gewährleisten.

3.2.2. Labor-Coronagerät „3D-Treater“

Das eingesetzte Gerät trägt den Namen „3-D Treater“ und wird ebenfalls von der Firma Ahlbrandt System GmbH hergestellt und von der Firma Jungwirth Industrievertretungen GmbH vertrieben. Dieses Labor-Coronagerät trägt die Typennummer 9401 und ist Baujahr 2008. Es wurde speziell zur Vorbehandlung dreidimensionaler Objekte gebaut und bedarf keiner Gegenelektrode unter dem Substrat. Zwei speziell geformte Metall-Elektroden stehen sich in einem Abstand von 8-10 mm gegenüber und an ihnen wird eine Spannung angelegt, wodurch sich eine elektrische Entladung an der engsten Stelle zwischen den Elektroden entzündet. Dieser Entladungskanal wird durch einen durch den

Kopf ziehenden Luftstrom, der Durchzug kann natürlich auch mit anderen Gasen erzeugt werden, aus dem Kopf mitgezerrt und mit dem vorzubehandelnden Material in Berührung gebracht. Dabei wird der Kanal immer länger und die Elektrodenspannung immer größer. Übersteigt die Elektrodenspannung die Zündspannung, entsteht an der Elektrode ein neuer Kanal und wird wieder ausgeblasen. Dieser Prozess findet einige tausend mal pro Sekunde statt, wodurch der Eindruck eines kontinuierlichen Feuers entsteht. Die Ausgangsleistung entspricht in etwa einem Kilowatt. Den schematischen Aufbau des „3D-Treaters“ zeigt die Abbildung 3.11.

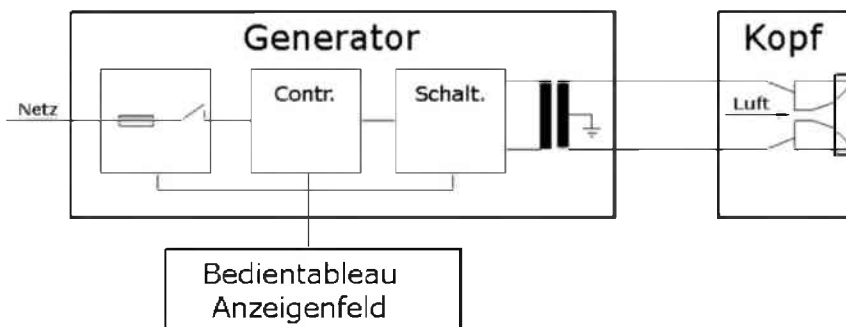


Abbildung 3.11.: Schematischer Aufbau des „3D-Treaters“

3.2.3. Labor-Coronastation

Dieses Gerät entspricht im Wesentlichen der vorab angeführten Corona-Aktivierungsanlage, welche bei der Senoplast Klepsch & Co GmbH verwendet wird. Es handelt sich dabei jedoch um kleinere Elektroden, welche händisch auf einem geerdeten Gegenpotential geführt werden. Der Abstand zwischen Elektroden und Gegenpotential beträgt hier zwischen 1 und 1.5 mm. Die maximale abgegebene Leistung wird mit circa 1 kW angegeben. Um eine erhöhte Sauerstoffkonzentration zu erreichen, wurde der Absaugstutzen als Einlassöffnung für Sauerstoff modifiziert.

3.2.4. Labor-Plasmareaktoren

Plasmaanlage der Austrian Research Centers GmbH

Die Laborplasmaanlage in Seibersdorf ist ein Prototypgerät der Firma Diener electronic GmbH & Co KG. Die technischen Daten sind aufgelistet, und Abbildung 3.12 zeigt ein Bild des Geräts.

- Frequenz 40 kHz
- Druck 0.1 mbar bis 1.0 mbar
- Leistung HF-Generator 300 Watt
- Kammervolumen ca 24 L



Abbildung 3.12.: Plasmaanlage der ARC GmbH in Seibersdorf

Plasmaanlage bei PC Schamesberger

Bei dieser Anlage handelt es sich ebenfalls um ein Produkt der Firma Diener electronic GmbH & Co KG mit der Bezeichnung FEMTO. Das Kammervolumen beträgt hier nur etwa zwei Liter und der Generator ermöglicht eine Leistung von 100 W. Als Prozessgas konnte hier nur Umgebungsluft eingespeist werden.

Plasmaanlage der Polymer Competence Center Leoben (PCCL) GmbH

Zu den beiden vorab genannten Geräten wurde auch an der Montanuniversität Leoben eine Plasmaanlage, die im Eigentum der PCCL GmbH steht, verwendet. Die größte Herausforderung hierbei war es, die Anlage generell in Betrieb zu nehmen und anschließend die geeigneten Werte zur idealen Vorbehandlung zu finden. Bei der Anlage handelt es sich um ein Gerät der Oxford Instruments GmbH in Wiesbaden, Deutschland mit der

Bezeichnung Plasmalab 80 plus. Eine Abbildung ist unter 3.13 zu sehen. Nachdem die Anlage funktionsfähig montiert wurde, galt es, anhand einiger Vorversuche die bestmöglichen Parameter zur Aktivierung zu finden. Neben der Behandlungsdauer wurde der Druck des Prozessgases, sowie die Durchflussmenge an Prozessgas während der Plasma-behandlung variiert.



Abbildung 3.13.: Plasmaanlage der PCCL GmbH

Die Leistung wurde vorab mit dem Maximum von 300 W festgelegt. Ein weiterer fixer Parameter war der Druck vor der Entladung, welcher mit $9.4 \times 10^{-5}\text{ bar}$ definiert wurde. Nachdem die Plasmakammer auf diesen Druck gebracht wurde, begann der Druckaufbau des Prozessgases, in diesem Fall Sauerstoff, in der Kammer. Die Vorversuche zeigten, dass dieser einen eher geringen Einfluss auf die Polarität der Oberfläche nach der Vorbehandlung hat und wurde daher mit 0.53 mbar festgelegt, da dies die besten Ergebnisse zeigte. Die Durchflussrate an Prozessgas wirkte sich bei zu hohen Werten negativ auf die Prozessstabilität aus und wurde daher mit dem eher geringen Wert von $0.0622\frac{\text{g}}{\text{min}}$ festgelegt. Mit diesen Werten und der Erkenntnis, dass eine Behandlungszeit von über drei Minuten keine markante Veränderung der Polarität brachte, wurden die Versuche an der Plasmaanlage in Leoben durchgeführt.

3.2.5. Kontaktwinkelmessgerät

Bei dem eingesetzten Kontaktwinkelmessgerät handelt es sich um ein Tropfenkonturanalyse-System DSA100 der Firma Krüss GmbH in Hamburg, Deutschland, gezeigt in Abbildung

3.14. Dieses Gerät misst Kontaktwinkel im Bereich von 0° bis 180° bei einer Messgenauigkeit von $\pm 0.1^\circ$. Die Oberflächenspannung kann in einem Bereich von 0.01 bis 1000 $\frac{mN}{m}$ dargestellt werden. Die Auswertung erfolgt über die dazugehörige Software.



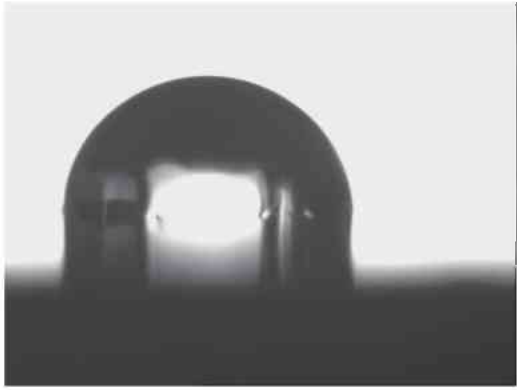
Abbildung 3.14.: Kontaktwinkelmessgerät an der Montanuniversität Leoben

Als Messmedien wurden Wasser, Diiodmethan und Glycerin, auch als Glycerol bezeichnet, eingesetzt, wobei letzteres manuell dosiert werden musste, während für Wasser und Diiodmethan eine automatische Dosiereinrichtung vorhanden war. Wasser ist eine sehr polare Flüssigkeit, während Diiodmethan unpolar ist. Beispiele für das Benetzungsverhalten der einzelnen Flüssigkeiten sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Um bei der Berechnung der Oberflächenspannung Fehler auszuschließen, wurde eine dritte Messflüssigkeit verwendet. Die angegebenen Messwerte basieren jeweils auf vier Einzelmessungen. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Owens-Wendt-Rabel Methode [3]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Oberflächenspannung (IFT „interfacial tension“) und die polaren und dispersen Anteile in der Einheit $\frac{mN}{m}$ angegeben.

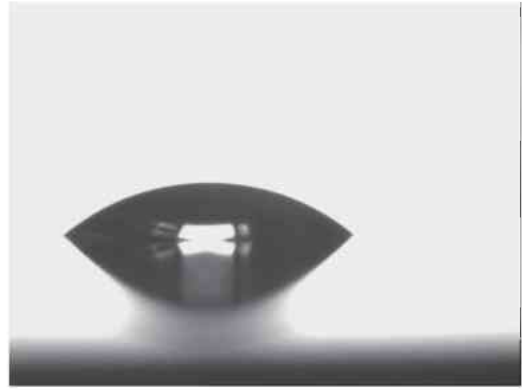
3.2.6. FTIR

Die IR-Spektren wurden mit folgenden Apparaturen des Institutes für Chemie der Kunststoffe der Montanuniversität gemessen:

- FTIR Mikroskop AutoIMAGE, Perkin Elmer Instruments



(a) ca 90 Grad



(b) ca 40 Grad

Abbildung 3.15.: Beispielbilder für Kontaktwinkel: a) 90 Grad, b) 40 Grad

- FTIR Spectrum One Spektrometer, Perkin Elmer Instruments
- Software: AutoIMAGE version 4.1, Perkin Elmer Inc. Spectrum v3.02, Perkin Elmer Inc.

Folgende Scan-Parameter wurden für die Messungen gewählt:

Background-Messungen:

- Start: 4000 cm^{-1}
- Ende: 700 cm^{-1}
- Intervall: 1.00 cm^{-1}
- Anzahl der Scans: 16

ATR-Messungen:

- Start: 4000 cm^{-1}
- Ende: 800 cm^{-1}
- Intervall: 1.00 cm^{-1}
- Anzahl der Scans: 16

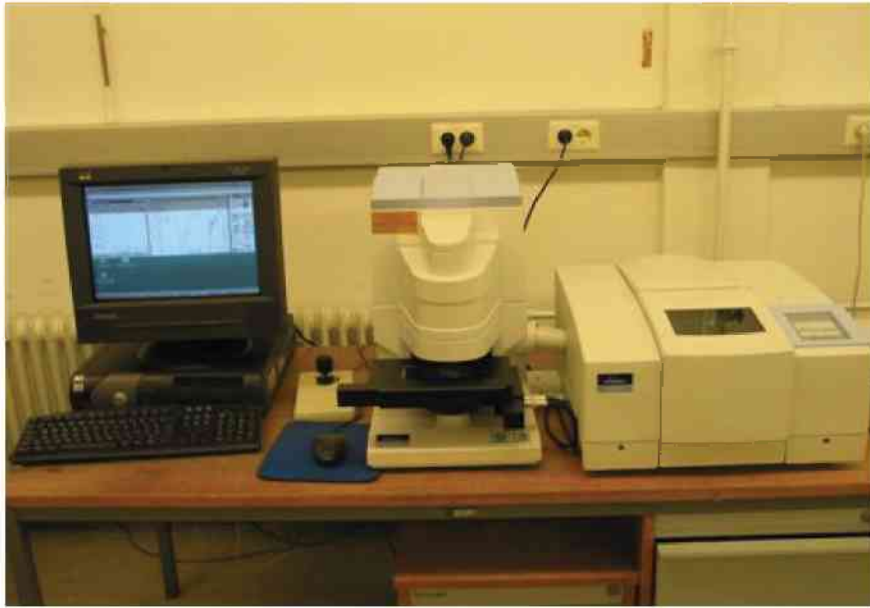


Abbildung 3.16.: FTIR-Spektroskop, FTIR-Mikroskop und Auswerte-PC

3.2.7. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Hier wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Oxford Instruments GmbH in Wiesbaden, Deutschland verwendet, welches in Besitz des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben ist. Es wurden einerseits Bilder mit einer Vergrößerungsrate von 3000, andererseits Bilder mit einer 10000-fachen Vergrößerung gemacht. Der Aufbau des Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3.17 gezeigt.

3.2.8. Röntgen-Photoelektronenspektrometer (XPS)

Die Messungen am XPS wurden an der Karl-Franzens-Universität in Graz am Institut für Physik durchgeführt. Das Fabrikat Specs-System wurde mit einer Magnesium $K\alpha$ Röntgenquelle mit einer maximalen Emissionsenergie von 1252 eV betrieben. Die Leistung dieser Quelle liegt bei 200 W. Als Analysator wurde ein Hemispherical Analyser HSA 3500 mit einer Auflösungsgenauigkeit von 1 eV verwendet.

Die XPS-Messungen wurden von Frau Dipl.-Ing. Anna Track ausgeführt.



Abbildung 3.17.: Rasterelektronenmikroskop des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

3.3. Eingesetzte Techniken

3.3.1. Kondensation und Veresterung von Organosilanen an der Oberfläche [3]

Neben den angeführten Graft-Reaktionen sind noch weitere Reaktionen an der vorbehandelten Substratoberfläche denkbar. Ein möglicher Reaktionsmechanismus führt über relativ instabile Hydroxy-Gruppen auf der vorbehandelten Oberfläche. Im Zuge einer Kondensationsreaktion zwischen den Hydroxygruppen der Oberfläche und den Methoxy- oder Ethoxygruppen des Trialkoxysilans wird Alkohol abgespalten und das Silan an die Oberfläche gebunden. Der ungefähre Ablauf sei in Abbildung 3.18 dargestellt.

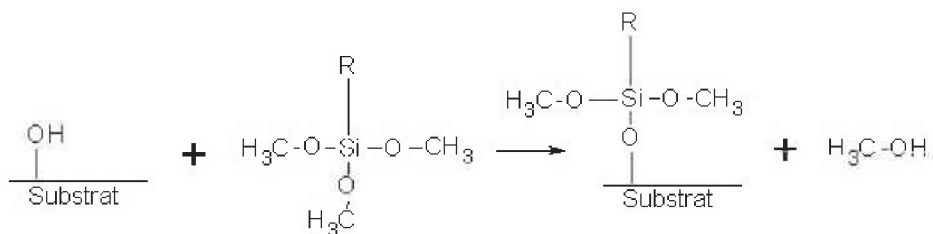


Abbildung 3.18.: Kondensation an der Oberfläche über Hydroxygruppen

Wenngleich dieser Reaktionsmechanismus als wahrscheinlich gilt, ist über den definitiven Ablauf und die dazu nötigen Bedingungen sehr wenig bekannt. Weiters kann davon ausgegangen werden, dass die restlichen am Silizium verbleibenden Alkoxygruppen zur Vernetzung genützt werden können. Diese Vernetzungsreaktion wird durch Zufuhr thermischer Energie initiiert und mit Hilfe einer Säure katalysiert. In diesem Fall muss jedoch auch davon ausgegangen werden, dass die Reaktion als wahrscheinlich gilt und in manchen Fällen erfolgreich sein kann, doch sind hier die Details ebensowenig bekannt.

Neben der Reaktion über die Hydroxygruppen ist auch eine Reaktion über Carboxygruppen an der Oberfläche denkbar. Der wahrscheinlichste Weg einer derartigen Reaktion ist eine Veresterung unter Abspaltung von Methanol oder Ethanol, wie Abbildung 3.19 zeigt.

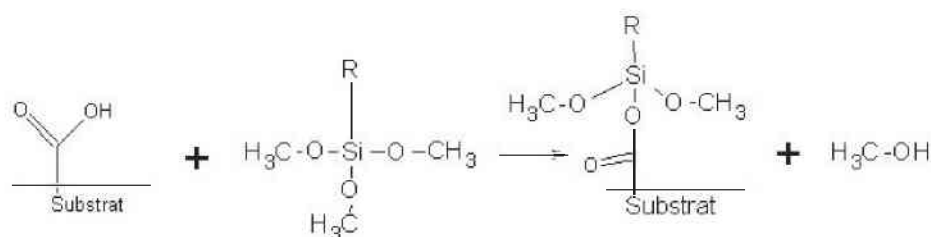


Abbildung 3.19.: Kondensation an der Oberfläche über Carboxylgruppen

Generell wird eine Veresterung über die Protonierung einer Carbonsäure im sauren Milieu, der nachfolgenden Reaktion mit dem Alkohol und einer nachfolgenden Abspaltung von Wasser und Deprotonierung nach Fischer erklärt. Für diesen Reaktionsmechanismus gilt Ähnliches wie bereits bei der Kondensation angeführt. Grundvoraussetzung ist jedoch in beiden Fällen, dass die benötigten reaktiven Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind und zur Reaktion gebracht werden können. Die Säurekatalyse kann hier hilfreich sein, speziell bei der Veresterung ist davon auszugehen, dass die Reaktion ohne Katalysator nur äußerst langsam abläuft, es ist aber darauf zu achten, dass die Organosilane nicht bereits vor dem Aufbringen auf die Oberfläche in den Gel-Zustand übergehen.

3.3.2. Radikalisches Surface Grafting von Monomeren [3]

Eine bekannte Möglichkeit zur Modifikation von polymeren Oberflächen ist die so genannte radikalische Grafting-Reaktion. Einige weit verbreitete Grafting Reaktionen sind in Abbildung 3.20 dargestellt.

In der Literatur unterscheidet man zwischen Oberflächengrafting, darauf beschränken sich die Aktivitäten dieser Arbeit, und homogenem Grafting, hierbei werden die

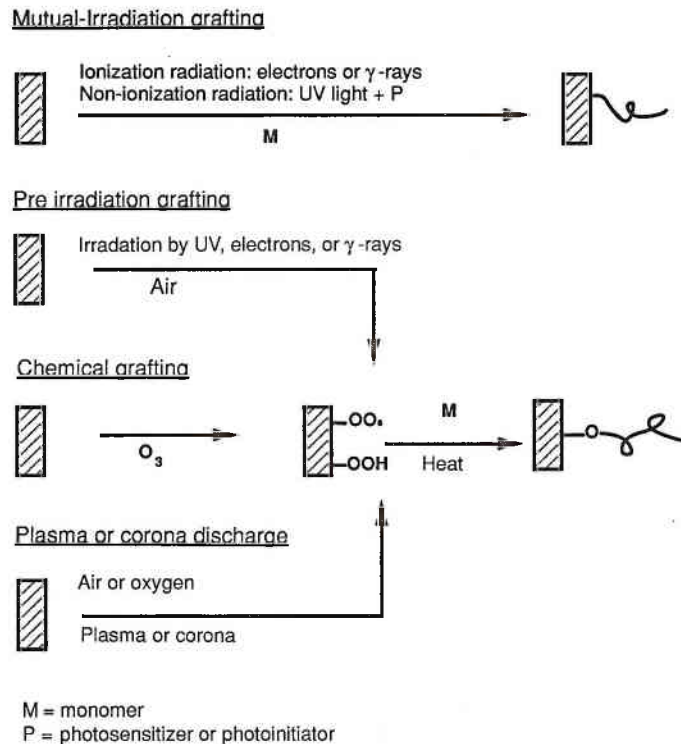


Abbildung 3.20.: Unterschiedliche Surface Grafting Methoden [3]

Monomere nicht nur auf die Oberflächenschichten aufgepfropft, sondern auch auf tieferliegende Polymerschichten. Mit dieser spezifischen Behandlungsmethode können polymere Oberflächen gezielt modifiziert werden. Das jeweils eingesetzte Graftmonomer bestimmt diese Eigenschaften. Grundlage für die Pfropfreaktion bilden peroxidische Radikalstellen an der Polymeroberfläche. Diese können durch Beschuss mit hochenergetischen Elektronen beziehungsweise Photonen aus energiereicher Strahlung, UV-, Röntgen- oder γ -Strahlung gebildet werden. Weitere Möglichkeiten bilden die Oberflächenvorbehandlungen mittels Coronaentladung oder Plasmabehandlung. Die eigentliche Graftreaktion kann sowohl in Gasphase als auch in Flüssigphase stattfinden. Die Auswahl des jeweiligen Verfahrens ist stark abhängig von den Eigenschaften der Pfropfmonomere und des verwendeten Lösungsmittels.

Generell ist bei den Graftreaktionen, genauso bei anderen Oberflächenmodifikationen mit monomeren Reaktanden, nicht davon auszugehen, dass sich reine homopolymere Monolagen ausbilden. Vielmehr werden sich copolymerische Zwischenlagen aus Oberflächenpolymer und Pfropfmonomeren bilden, auf welchen dann die eigentlichen homopolymeren Substratschichten aufpfropfen. Beispielhaft hierfür ist die Abbildung 3.21,

welche eine Graftreaktion von Methylacrylaten auf aktivierten Polyethylenoberflächen zeigt [34, 31, 44, 16, 8, 15, 7].

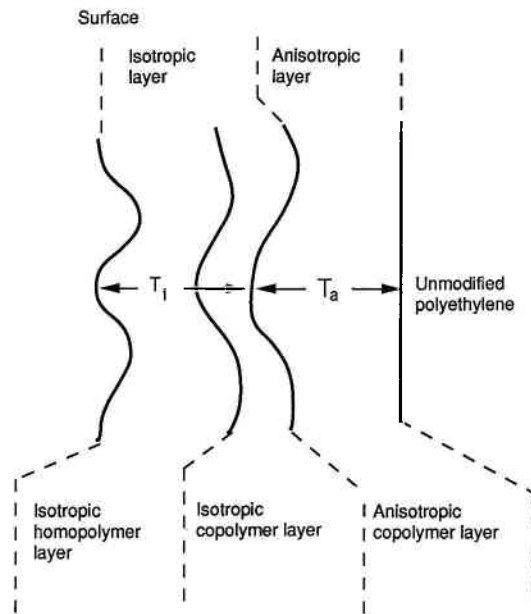


Abbildung 3.21.: Oberflächenstruktur eines Methyl-Acrylat-Grafts

Kapitel 4.

Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vorbereitung der PMMA-Folie

Die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Folie wurde hinsichtlich der Eigenschaften, welche zur Analyse der Beschichtungen herangezogen wurden, untersucht. In diesem Punkt wurde auch der Einfluss der Oberflächenschutzfolie auf die Ergebnisse mit berücksichtigt. Es muss davon ausgegangen werden, dass durch das Ablösen der PE-Schutzfolie Kleberreste auf der PMMA-Oberfläche zurück bleiben. Um dem vorzubeugen, wurde in einem Teil der Versuche die Probe vor den weiteren Behandlungsschritten für fünf Minuten in einer Schale mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Bei den anderen Proben wurde die Probe weiterbehandelt, unmittelbar nach dem Abziehen der Schutzfolie. Es wurden jeweils vier Einzelmessungen des Kontaktwinkels gemittelt. Bei den gemessenen Proben handelte es sich um Muster von Senosan[®]AM1500X in Beige 7315, einer Stärke von 0.75mm, produziert unter der VA-Nummer 60-61616 Position 10.

4.1.1. Folie nach Abziehen der Schutzfolie

Die Ausgangswerte des Substrats unmittelbar nach Abziehen der Schutzfolie wurden rein durch die Messung des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung definiert, da dies bereits eine ausreichende Aussage über die Polaritätsänderung der Folie nach Vorbehandlung liefert. Über die Polaritätsänderung nach Vorbehandlung wurde einerseits

die Benetzbarkeit mit den Beschichtungssubstraten sichergestellt, und andererseits auf indirektem Weg auf vorhandene reaktive Gruppen auf der Oberfläche geschlossen.

Unbehandelte Folie						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
001-A	$72.6^\circ \pm 1.5^\circ$	$41.7^\circ \pm 1.5^\circ$		45.27	6.51	38.75
002-A2	$77.3^\circ \pm 1.5^\circ$	$41.9^\circ \pm 2.0^\circ$	$78.0^\circ \pm 2.0^\circ$	36.77	4.32	32.45
004-A	$70.8^\circ \pm 1.0^\circ$	$42.6^\circ \pm 2.0^\circ$	$76.7^\circ \pm 1.0^\circ$	37.94	6.91	31.03
022-A	$68.9^\circ \pm 3.0^\circ$	$35.5^\circ \pm 2.5^\circ$	$75.9^\circ \pm 3.0^\circ$	40.32	6.78	33.54
022-B	$69.5^\circ \pm 0.5^\circ$	$34.0^\circ \pm 2.0^\circ$	$76.8^\circ \pm 2.0^\circ$	40.25	6.31	33.94
022-C	$69.8^\circ \pm 4.0^\circ$	$40.9^\circ \pm 2.0^\circ$	$78.5^\circ \pm 3.0^\circ$	37.99	7.09	30.91
022-D	$73.3^\circ \pm 3.0^\circ$	$38.2^\circ \pm 2.5^\circ$	$69.8^\circ \pm 2.0^\circ$	40.90	5.49	35.41

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen der unbehandelten Folie nach Abziehen der Schutzfolie

Die verhältnismäßig große Standardabweichung, siehe Tabelle 4.1, gibt bereits einen Hinweis darauf, dass sich nach dem Abziehen der Schutzfolie noch Kleberreste derselben auf der Oberfläche befinden.

4.1.2. Folie nach Abziehen der Schutzfolie und Reinigung im Ultraschallbad

Wie bereits eingangs in diesem Kapitel erklärt, wurde die Folie noch zusätzlich in einem Ultraschallbad gereinigt. Dazu wurde die Schutzfolie abgezogen, die Probenabschnitte in ein Becherglas mit Ethanol gelegt und für fünf Minuten mittels Ultraschall gereinigt. Bei diesen Proben wurden zusätzlich zu den Kontaktwinkelmessungen noch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, zur exakten Definition der Ausgangswerte bezüglich der Oberflächenrauigkeit und -struktur, sowie eine XPS-Messung als Vergleichswert zur plasmabehandelten Oberfläche um die Veränderung der Oberfläche hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung durch die Oberflächenvorbehandlung zu erkennen, gemacht.

Im Vergleich zur nicht gereinigten Oberfläche zeigt sich hier, wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, eine deutlich geringere Standardabweichung in den Messungen, wodurch der Verdacht aus den Messungen der nicht gereinigten Folie verstärkt wird. Ein weiteres Indiz, dass ohne Reinigung partiell noch Kleberreste auf der Oberfläche verbleiben, gibt der Kontaktwinkel von Wasser. Der Vergleich zeigt, dass das Benetzungsverhalten merkbar besser ist, wenn die Folie gereinigt wurde, bereits ohne Vorbehandlung des Substrats.

Unbehandelte gereinigte Folie						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
022-E	$66.6^\circ \pm 2.0^\circ$	$39.5^\circ \pm 1.0^\circ$	$74.1^\circ \pm 3.0^\circ$	40.42	8.39	32.03
022-F	$67.3^\circ \pm 2.0^\circ$	$42.1^\circ \pm 2.0^\circ$	$71.9^\circ \pm 1.5^\circ$	40.32	8.52	31.80
022-G	$67.8^\circ \pm 2.0^\circ$	$41.0^\circ \pm 2.0^\circ$	$72.3^\circ \pm 3.0^\circ$	40.35	8.12	32.23
022-H	$65.9^\circ \pm 3.0^\circ$	$41.2^\circ \pm 2.0^\circ$	$71.2^\circ \pm 1.5^\circ$	41.05	9.04	32.02
022-I	$66.7^\circ \pm 4.0^\circ$	$39.9^\circ \pm 2.5^\circ$	$68.7^\circ \pm 1.5^\circ$	41.96	8.51	33.45
022-J	$67.0^\circ \pm 2.0^\circ$	$41.3^\circ \pm 3.0^\circ$	$74.3^\circ \pm 2.0^\circ$	39.90	8.45	31.45

Tabelle 4.2.: Kontaktwinkelmessungen der unbehandelten Folie nach Reinigung im Ultraschallbad mit Ethanol

Ein weiterer Denkansatz ist, dass sich durch den Kontakt mit der apolaren Schutzfolie sich die polaren Gruppen an der Oberfläche zusätzlich von dort abwenden.

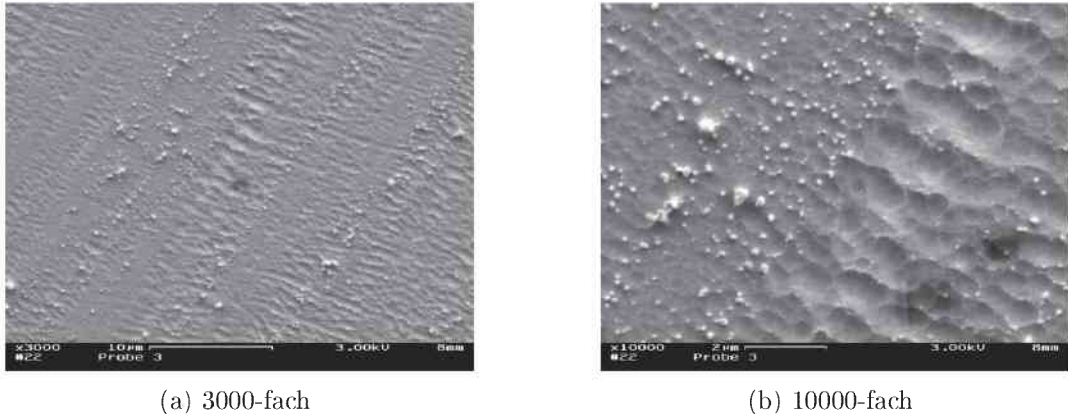


Abbildung 4.1.: REM-Fotos der gereinigten PMMA-Folie: a) 3000-fach, b) 10000-fach

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, siehe Abbildung 4.1, zeigen eine relativ raue Oberfläche. Diese Unebenheiten sind höchstwahrscheinlich durch den Verarbeitungsprozess zu erklären.

Zusätzlich wurde die gereinigte Folie mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht und mit einer hochreinen PMMA-Schicht verglichen. Die hochreine PMMA-Schicht wurde durch Spincoating einer Lösung von PMMA in Chloroform auf einem Siliziumwafer hergestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das eingesetzte Substrat keinerlei Verunreinigungen beinhaltet und somit ein Vergleich zu reinen PMMA-Oberflächen zulässig ist. Es wurden in beiden Fällen ausschließlich die Peaks der C1s- und O1s-Photonen detektiert, sowie die jeweiligen Banden der Auger-Elektronen für

diese Elemente. Im Vergleich der Intensität der jeweiligen Signale ist auch zu erkennen, dass es sich in beiden Fällen um ein Verhältnis von circa 30 Sauerstoffatomen zu 70 Kohlenstoffatomen handelt, was auch dem in der Literatur angeführten Wert entspricht.

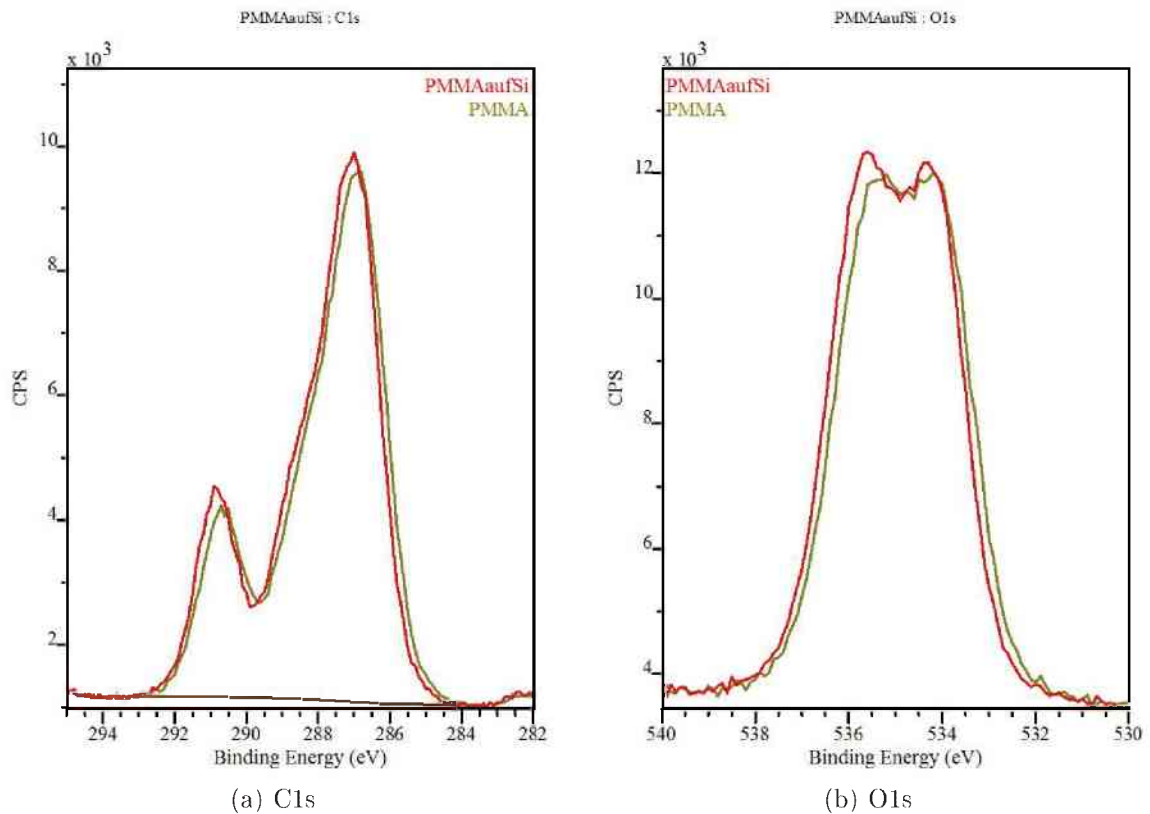


Abbildung 4.2.: XPS-Spektren von reinem PMMA (rot) und der Senosan[®]PMMA-Folie (braun): a) C1s, b) O1s

Die Abbildung 4.2 zeigt die Emissionsbanden der Photonen der C1s und O1s Atome im Vergleich zwischen dem gereinigten Senosan[®]AM1500X und der hochreinen PMMA-Schicht, gecoatet auf einen Silizium-Wafer. Die leichte Verschiebung zwischen den Kurven ist erklärbar durch die unterschiedliche Aufladung der Polymere durch den Beschuss mit der Röntgenstrahlung. Generell zeigen die Kurven jedoch keine signifikanten Unterschiede.

4.2. Oberflächenaktivierung, unterschiedliche Zugänge und Resultate

Bei den in diesem Kapitel verwendeten Mustern handelt es sich um Folien des Produktes Senosan[®]AM1500X in Beige 7315, mit einer Stärke von 0.75 mm. Es seien hier nochmals die Werte der gereinigten unbehandelten Folie aus Tabelle 4.2 in Erinnerung gerufen. Wasser bildet einen Kontaktwinkel von durchschnittlich 66.9°, Diiodmethan einen Kontaktwinkel von 40.8° und Glyzerin im Schnitt 72.1°. Die Oberflächenspannung (IFT) liegt bei 40.67 $\frac{mN}{m}$ mit polaren Anteilen von 8.51 $\frac{mN}{m}$ und dispersen Anteilen von 32.16 $\frac{mN}{m}$. Diese Werte sind in den folgenden Ergebnistabellen mit dem Probencode 000 explizit angeführt.

4.2.1. Coronaaktivierung

Inline-Coronaaktivierung bei der Firma Senoplast Klepsch & Co GmbH

Eines der Hauptprobleme bei der Quantifizierung der Aktivierung mit der Inline-Elektrodencoronaanlage war die räumliche Distanz zwischen der Firma Senoplast & Co GmbH in Piesendorf und dem Kontaktwinkelmessgerät an der Montanuniversität in Leoben. Es war daher nicht möglich die Aktivierung unmittelbar nach Vorbehandlung zu messen. Daher wurden zwei verschiedene Wege gewählt, um dennoch die Aktivierung zu messen. Einerseits wurde versucht durch Transport in Ethanol-Atmosphäre das hydrophobic-recovery zu unterbinden, wie es bei den Versuchen 004-A bis -F gemacht wurde. Der Zeitraum zwischen Aktivierung und Messung betrug circa zwölf Stunden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.3 und 4.4 dargestellt.

In zwei weiteren Versuchen, 010-A und -B wurde versucht, die Aktivierung der Inline-Elektrodencorona vor der Messung in Leoben mittels Labor-Coronagerät „3D-Treater“ nochmals aufzufrischen. Hierbei wurde das zweite Muster ohne Schutzfolie extrudiert, die Oberfläche wies durch die Lagerung und das Handling bereits einige Defekte auf. Alle weiteren hier angeführten Muster wurden unter der VA Nummer 60-61815 Position 10 gefertigt.

Aktivierung mit Inline-Elektrodcoronaanlage								
Code	Schritte	Energie	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
			Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
004-B	1	0.9kW	58.3°±2.0°	40.5°±1.5°	70.6°±2.0°	43.49	12.69	30.8
004-C	2	0.9kW	57.2°±1.0°	43.4°±2.0°	73.6°±0.5°	42.35	13.78	28.57
004-D	3	0.9kW	59.3°±1.5°	42.4°±1.5°	69.3°±1.5°	43.19	12.57	30.61
004-E	1	1.03kW	59.6°±0.5°	43.1°±1.0°	72.8°±1.5°	41.89	12.47	29.42
004-F	1	0.67kW	59.0°±1.5°	42.1°±1.0°	72.1°±1.0°	42.49	12.61	29.89
010-A	1+Auffr.	1kW	34.8°±4.0°	34.3°±0.5°	68.1°±2.0°	53.23	23.63	29.59
010-B	1+Auffr.	1kW	39.5°±1.5°	35.5°±2.0°	62.9°±2.0°	53.11	31.28	21.83

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen nach Aktivierung mit einer Inline-Elektrodcoronaanlage

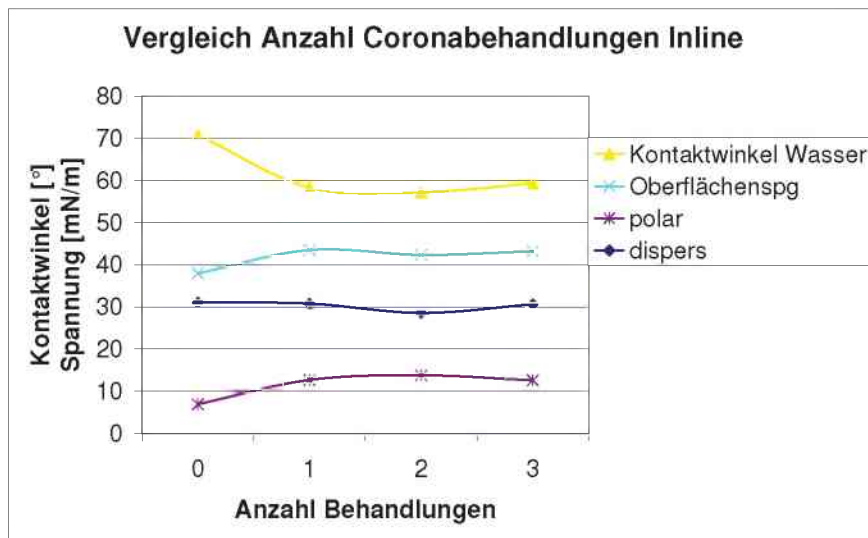


Abbildung 4.3.: Veränderung des Kontaktwinkels von Wasser und der Oberflächenspannung durch mehrmalige Inline-Coronaaktivierung und Transport in Ethanol-Atmosphäre

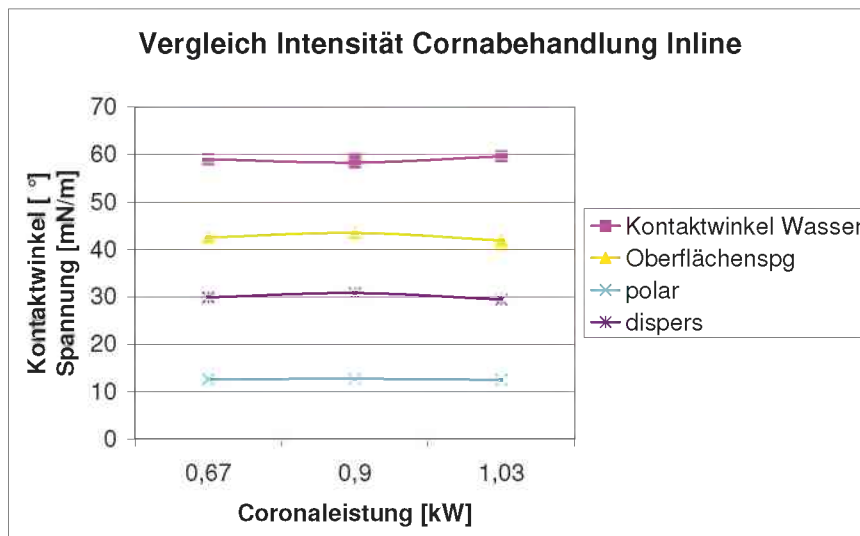


Abbildung 4.4.: Veränderung des Kontaktwinkels von Wasser und der Oberflächenspannung durch unterschiedliche Intensität der Inline-Coronavorbehandlung und Lagerung in Ethanol-Atmosphäre

Aus dieser Versuchsreihe ist deutlich ersichtlich, siehe Tabelle 4.3, dass die Aktivierung, egal welcher Wert unmittelbar nach der Vorbehandlung erreicht wurde, nach einer gewissen Lagerzeit nicht mehr nachweisbar ist. Selbst die Ethanol-Atmosphäre konnte das hydrophobic-recovery auf der aktivierten Oberfläche nicht verhindern. Es ist jedoch auch ersichtlich, dass durch erneutes Aktivieren der Oberfläche direkt vor der Messung die Polarität und das Benetzungsverhalten am Substrat deutlich verbessert werden kann.

Aktivierung mit Labor-Coronagerät „3D-Treater“

Dieser Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Vorbehandlung mit dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen „3D-Treater“. Sämtliche hier verwendeten Proben wurden der Produktion mit der VA-Nummer 60-61616 Position 10 entnommen.

Ziel dieser ersten Versuchsserie war es zu eruieren wie viele Behandlungsschritte für eine optimale Aktivierung notwendig sind.

Aktivierung mit „3D-Treater“							
Code	Behandlungen	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
		Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
002-B	1	45.1°±4.0°	34.0°±2.0°	56.0°±4.0°	53.41	18.81	34.60
002-C	2	41.6°±1.5°	47.0°±1.5°	78.5°±5.0°	46.31	23.12	23.19
002-D	3	45.9°±1.0°	49.9°±3.0°	80.4°±3.0°	43.79	21.55	22.24

Tabelle 4.4.: Kontaktwinkelmessungen nach Oberflächenaktivierung mit dem „3D-Treater“

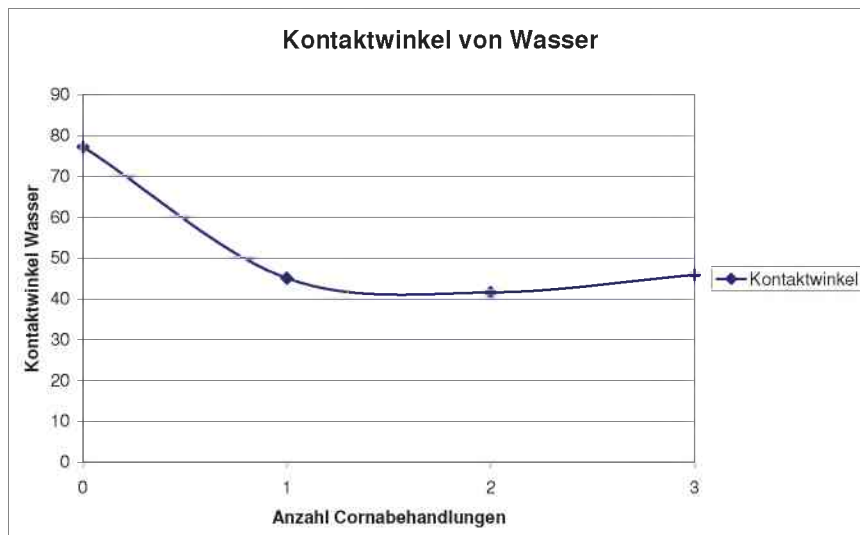


Abbildung 4.5.: Veränderung des Kontaktwinkels von Wasser durch mehrmalige Labor-Coronavorbehandlung

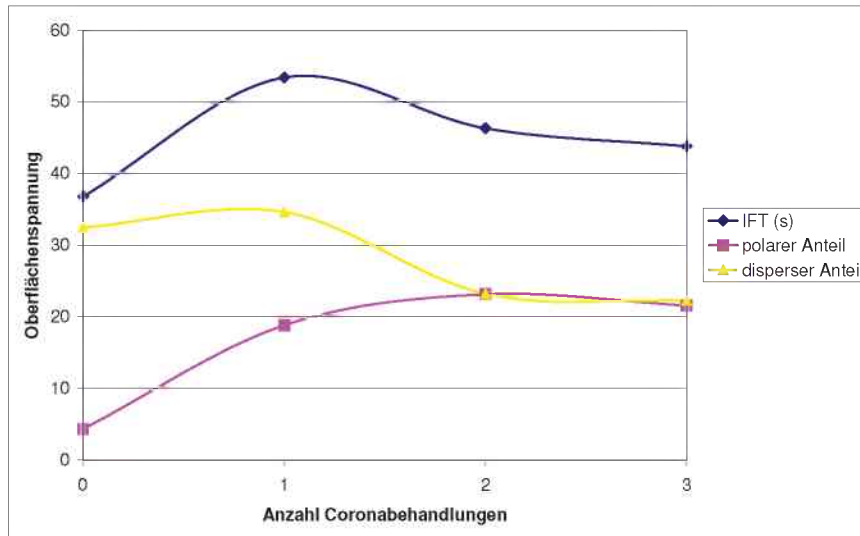


Abbildung 4.6.: Veränderung der Oberflächenspannung durch mehrmalige Labor-Coronavorbehandlung

Diese Messergebnisse in Tabelle 4.4 zeigen eine gewisse Sättigung des Aktivierungsgrads nach zwei Behandlungsschritten, siehe auch Abbildungen 4.5 und 4.6. Wenngleich die Gesamtoberflächenspannung im dritten Behandlungsschritt noch ein wenig sinkt, können im Vergleich nicht mehr polare Anteile an der Oberfläche erzeugt werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass damit ein Sättigungswert mit dieser Art der Vorbehandlung erreicht ist. Da die polaren Anteile als elementare Voraussetzung für die Kondensation beziehungsweise die Veresterung an der Oberfläche gesehen werden können, wurden für die weiteren Aktivitäten mit dieser Art der Vorbehandlung immer zwei Behandlungsschritte festgelegt.

In der nächsten Serie wurde versucht den Transport der Inline behandelten Proben zum Kontaktwinkelmessgerät nach Leoben nachzustellen. Dazu wurden Proben in zwei Behandlungsschritten mit dem „3D-Treater“ aktiviert und anschließend in Ethanol-Atmosphäre gelagert. Es wurden stündlich Proben entnommen und gemessen, bis zur maximalen Lagerungszeit von zwölf Stunden, analog der Versuche mit den Nummern 004-A bis -F, siehe 4.2.1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgelistet

Aktivierung mit „3D-Treater“, Lagerung in Ethanol							
Code	Lagerung (h)	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
		Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
006-A-1	1	62.9°±1.0°	41.2°±2.0°	72.6°±2.5°	41.36	10.44	30.93
006-B-1	2	68.0°±1.5°	39.7°±1.0°	70.6°±4.0°	41.16	7.84	33.31
006-C-1	3	53.9°±2.0°	38.3°±1.0°	81.0°±2.0°	42.02	14.24	27.78
006-D-1	4	72.4°±2.0°	38.6°±1.0°	74.9°±3.0°	39.29	5.78	33.51
006-E-1	5	62.0°±1.5°	42.6°±2.0°	77.3°±1.5°	39.89	11.01	28.88
006-F-1	6	62.8°±1.5°	41.3°±2.0°	75.2°±2.0°	40.59	10.43	30.16
006-G-1	7	63.2°±2.0°	38.2°±1.0°	77.3°±2.0°	40.49	9.66	30.83
006-H-1	8	60.7°±2.0°	41.8°±2.5°	71.4°±2.0°	42.28	11.68	30.59
006-I-1	9	56.7°±2.0°	41.0°±1.0°	71.9°±1.0°	43.51	13.61	29.90
006-J-1	10	57.1°±3.0°	38.2°±2.0°	72.8°±1.0°	43.61	12.79	30.82
006-K-1	11	67.7°±1.0°	42.2°±2.0°	81.1°±3.0°	37.30	8.14	29.16
006-L-1	12	59.5°±2.0°	41.5°±2.0°	70.9°±2.0°	42.84	12.28	30.57

Tabelle 4.5.: Kontaktwinkelmessungen nach Oberflächenaktivierung mit dem „3D-Treater“ und Lagerung der Proben in Ethanol-Atmosphäre

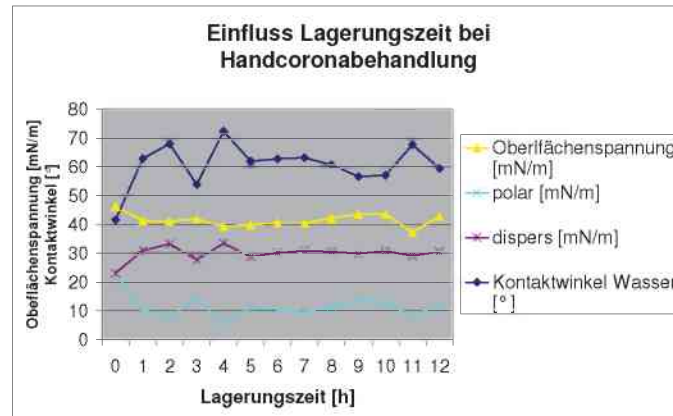


Abbildung 4.7.: Einfluss der Lagerungsdauer in Ethanol auf die Aktivierung bei Vorbehandlung mit dem „3D-Treater“

Dieser Kurvenverlauf, 4.7, zeigt sehr deutlich, dass die Lagerung in Ethanol-Atmosphäre auch über kürzere Zeitspannen nicht den gewünschten Erfolg bringt. Das „hydrophobic recovery“ an der aktivierten Oberfläche geht dem entsprechend binnen kurzen Zeiten von sich. Es konnte damit der Beweis erbracht werden, dass ein erhöhter Grad an polaren Gruppen am PMMA nicht für Zeiten länger als eine Stunde bestehen bleibt.

In einem weiteren Versuch wurde versucht, durch die erhöhte Zufuhr von Sauerstoff ein besseres Beschichtungsverhalten zu erzielen. Dazu wurde reiner Sauerstoff verwendet um die Elektrode auszublasen, es wurden wieder zwei Behandlungsschritte hintereinander durchgeführt. Ein Ergebnis zeigt Tabelle 4.6.

Oberflächenaktivierung mit „3D-Treater“ unter Sauerstoffzufuhr						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
019-G	60.6°±5.0°	38.2°±4.0°	85.0°±2.0°	42.95	11.07	31.88

Tabelle 4.6.: Einfluss von erhöhtem Sauerstoffgehalt bei „3D-Treater“ Vorbehandlung

Mit diesem Coronagerät war die Vorbehandlung sehr kompliziert, da die Folie im Randbereich sehr leicht Feuer gefangen hat. Weiters musste festgestellt werden, dass die Polarität durch diesen Schritt nicht weiter erhöht werden konnte. Es ist sogar eine vermehrte Zerstörung der Oberfläche anzunehmen, als dies beim Ausblasen mit Luft der Fall ist.

Aktivierung mit Labor-Coronaanlage

Bei dieser Art der Aktivierung wurde auf Vergleichsmessungen verzichtet. Es konnte davon ausgegangen werden, dass mittels Messung des Benetzungsverhaltens von Wasser auf die Aktivierung geschlossen werden konnte. Unterschiede im Grad der Aktivierung sollten zwischen Labor-Coronaanlage „3D-Treater“ und Elektrodencorona marginal sein, einzig kann mit Hilfe der Laboranlage die Aktivierung regelmäßiger über die gesamte Oberfläche erreicht werden. Es konnte herausgefunden werden, dass nach zwanzigmaligem Überstreichen des Probenkörpers mit der Labor-Coronaanlage das beste Benetzungsverhalten erreicht wurde.

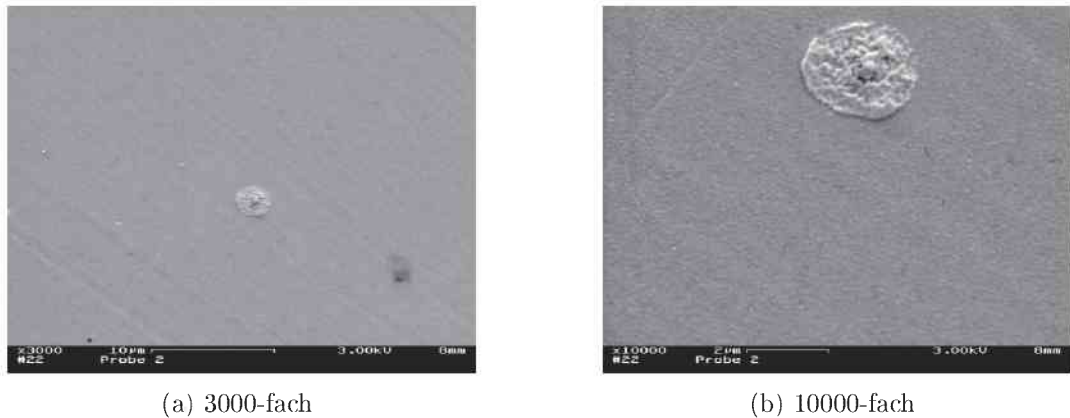


Abbildung 4.8.: REM-Aufnahmen einer coronabehandelten Folie: a) 3000-fach, b) 10000-fach

Von dieser Art der Vorbehandlung wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht und mit jenen der Ausgangsfolie verglichen. Wie die Abbildung 4.8 zeigt, wurden die Unebenheiten auf der Folie durch die Vorbehandlung ausgeglichen. Vergleicht man diese Bilder mit jenen der gereinigten Folie, sieht man deutlich den Unterschied. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Vorbehandlung die Unebenheiten aus der Produktion begradigt. Eine offensichtliche Schädigung der Oberfläche ist nicht erkennbar. Verunreinigungen stammen wahrscheinlich aus der Vorbereitung der Proben für die REM-Messungen, da diese vorab auf einen Träger aufgeklebt werden müssen und anschließend mit einer Goldschicht überzogen werden, um eine gleichmäßig leitende Oberfläche zu erhalten. Das verbesserte Benetzungsverhalten nach der Vorbehandlung ist möglicherweise auch durch den Abbau der Rauigkeit der Oberfläche zu erklären.

4.2.2. Plasmaaktivierung

Die ersten Versuche mit Plasma wurden auf der Labor-Plasmaanlage der Austrian Research Centers GmbH in Seibersdorf durchgeführt. Diese Versuche wurden von Herrn Dipl.-Ing. Andreas Schindel durchgeführt. Als Proben wurden abermals Muster mit der VA-Nummer 60-61616 Position 10 verwendet. Die Einstellparameter der Plasmaanlage waren eine Leistung von 300 W, eine Frequenz von 40 kHz, sowie ein Kammerdruck von 0.6 mbar bei der Vorbehandlung. Als Prozessgase wurden Sauerstoff und Argon getestet und die Behandlungszeit variiert. Als dritte Messflüssigkeit bei der Kontaktwinkelmessung wurde neben Wasser und Diiodmethan Ethylenglycol eingesetzt.

Aktivierung mittels Plasmaentladung								
Code	Zeit	Gas	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
			H_2O	CH_2I_2	Glycol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
015-A-1	3min	O_2	27.0°±2.0°	30.9°±2.0°	8.5°±0.0°	63.69	28.53	35.16
015-B-1	3min	1/1 O_2 Ar	41.4°±1.5°	34.7°±1.0°	10.4°±1.0°	58.05	22.03	36.01
015-C-1	1min	O_2	33.3°±1.0°	30.1°±1.0°	8.2°±1.5°	61.68	25.40	36.28

Tabelle 4.7.: Kontaktwinkelmessungen nach Oberflächenaktivierung mit einer Labor-Plasmaanlage der ARC GmbH in Seibersdorf

Die ersten Versuche mit Plasma zeigten bereits, dass der Grad der Aktivierung mit dieser Vorbehandlungsmethode deutlich über jenem der Coronavorbehandlung liegt. Es werden sowohl mehr polare Anteile an der Oberfläche detektiert, als auch eine deutlich höhere Gesamtoberflächenspannung.

In einem weiteren Schritt wurden Versuche mit einer Plasmaanlage an der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Wie bereits vorab erwähnt, handelte es sich dabei um ein Gerät, für welches noch keine Erfahrungswerte zur Aktivierung von Oberflächen vorlagen. Die bestmöglichen Parameter wurden ermittelt und damit die Messungen gestartet. Bei einer Leistung von 300 W und einem Prozessgasdruck von 0.53 mbar konnten die in Tabelle 4.8 angeführten Oberflächenspannungen erzielt werden. Das Prozessgas war in diesem Fall Sauerstoff.

Aktivierung mittels Plasmaentladung								
Code	Zeit	Gas	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
			H_2O	CH_2I_2	Glycol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
023-A	3min	O_2	43.7°±1.5°	37.3°±3.0°	64.7°±3.0°	50.82	19.99	30.83
023-B	3min	O_2	43.9°±1.0°	40.8°±2.0°	65.2°±2.0°	50.12	20.68	29.44
023-C	3min	O_2	43.9°±1.0°	40.5°±1.0°	65.6°±3.0°	50.04	20.61	29.43
023-D	1min	O_2	40.8°±2.0°	41.5°±0.5°	68.1°±1.0°	47.60	18.51	29.09
023-E	1min	O_2	49.0°±2.0°	42.5°±2.0°	68.2°±2.0°	47.07	18.21	28.86
023-F	1min	O_2	49.5°±2.0°	42.5°±2.0°	66.1°±1.0°	47.52	18.01	29.51
023-G	30sec	O_2	45.2°±2.5°	39.7°±4.0°	63.4°±3.0°	50.32	19.78	30.55
023-H	30sec	O_2	45.5°±2.0°	44.3°±2.0°	69.9°±1.5°	47.63	20.54	27.09
023-I	30sec	O_2	47.3°±1.0°	44.9°±2.0°	67.4°±1.0°	47.60	19.80	27.80
023-J	15sec	O_2	50.0°±2.5°	42.3°±3.5°	66.7°±3.0°	47.18	17.66	29.52
023-K	15sec	O_2	47.5°±2.0°	44.4°±0.5°	70.5°±1.5°	46.15	16.46	29.69
023-L	15sec	O_2	57.1°±4.0°	44.5°±1.0°	72.7°±1.0°	42.46	14.08	28.38

Tabelle 4.8.: Kontaktwinkelmessungen nach der Oberflächenaktivierung mit einer Labor-Plasmaanlage der PCCL GmbH Leoben

Die hervorragenden Werte für die Oberflächenspannungen sowie die Benetzungswinkel, welche in Seibersdorf erzielt wurden, konnten mit dieser Anlage leider nicht erreicht werden, obwohl generell die Aktivierung mit Plasma einen höheren Anteil polarer Oberflächenspannung sowie eine gesamt höhere Oberflächenspannung bringt als jene mit Corona.



(a) 3000-fach



(b) 10000-fach

Abbildung 4.9.: REM-Fotos einer plasmabehandelten Folie: a) 3000-fach, b) 10000-fach

Wie bereits bei der Aktivierung mit der Labor-Elektrodenkorona ersichtlich wurde, sieht man auch an den REM-Aufnahmen der plasmavorbehandelten Folie eine deutliche Reduktion der Rauigkeit der Oberfläche im Vergleich zum gereinigten Grundsubstrat. Es deutet abermals daraufhin, dass die geringere Rauigkeit ein besseres Benetzen von Flüssigkeiten ermöglicht. Ebenso wenig ist, wie Bild 4.9 zeigt, die Oberfläche augenscheinlich geschädigt.

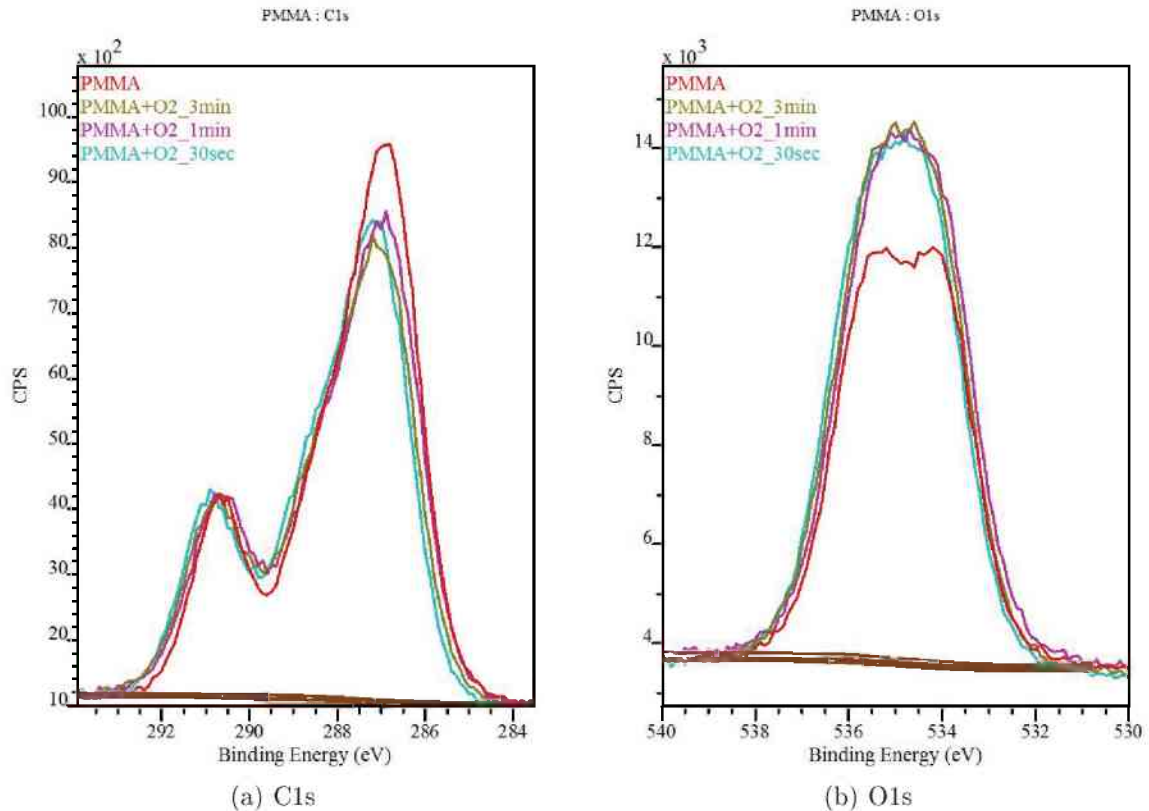


Abbildung 4.10.: XPS-Spektren unterschiedlicher Plasmabehandlungszeiten (3 Minuten in braun, 1 Minute in violett, 30 sec in blau dargestellt) im Vergleich zur Folie im Ausgangszustand (rot): a) C1s, b) O1s

Die XPS-Messungen, Abbildung 4.10, bestätigen die Messungen mit dem Kontaktwinkelmessgerät. Über den Vergleich der Sauerstoff- und Kohlenstoffbanden, sowie das Verhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoff ist die höhere Polarität der aktivierten Folie deutlich ersichtlich. Die beiden Banden zeigen einerseits eine Abnahme des Kohlenstoffs im Verhältnis zu einer Zunahme an Sauerstoff. Die Abnahme an Kohlenstoff auf ein bestimmtes Kohlenstoff-Atom des PMMA zu reduzieren, ist nur schwer realisierbar und würde zu einem großen Teil auf Mutmaßungen basieren, es wird daher darauf verzichtet. Es ist jedoch klar ersichtlich, dass der Anteil an Sauerstoff an der Oberfläche im Vergleich zum Ausgangsmaterial erhöht werden kann und ausgehend davon kann man annehmen, dass sich neue Hydroxy-, Carboxy- und oder Peroxy-Gruppen gebildet haben, welche als Reaktionspartner für eine Hydrolyse oder Veresterung dienen können. Prozentual gesehen liegt die Zunahme bei etwa 7.5 Atom-%. Verglichen zum reinen PMMA (hier liegen etwa 30 Atom-% Sauerstoff und 70 Atom-% Kohlenstoff vor) sind es nach drei Minuten Vorbehandlung mit Plasma etwa 37.5 Atom-% Sauerstoff zu 62.5 Atom-%

Kohlenstoff. Leider sind auch hier genaue Aussagen über das Aussehen der neu gebildeten Gruppen und den exakten Abbaumechanismus nicht möglich. Es bestätigen sich jedoch die Aussagen aus der Kontaktwinkelmessung, dass durch einen erhöhten Sauerstoffeintrag die Polarität gesteigert werden kann. Zusätzlich ist anzumerken, dass die Zeit zwischen Vorbehandlung und XPS-Messung über 24 Stunden betrug und damit nur Langzeiteffekte gemessen wurden. Weiters muss darauf hingewiesen werden, dass durch die XPS-Messungen der Gehalt an Wasserstoff nicht gemessen werden kann, deswegen umfasst die Auswertung nur die Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff.

4.3. Oberflächenreaktionen an PMMA

4.3.1. Einstufige Kondensations- und Veresterungsreaktionen mit Organosilanen

Die in diesem Kapitel angeführten Proben entstammen alle der Produktion mit der VA-Nummer 60-61616 Position 10, einige wenige Exemplare ausgenommen, diese sind in der Folge angeführt. Es sind dies Muster des Produktes Senosan[®]AM1500X in Beige 7315, mit einer Stärke von 0.75 mm. Die jeweiligen Beschichtungsreagenzien wurden mit Hilfe einer Lacksprühpistole aufgesprüht. Mit dieser Sprühpistole ist ein sehr fein zerstäubter Auftrag des Reagens über den gesamten Probenkörper realisierbar. Es wurde immer darauf geachtet, dass eine deutliche Benetzung der gesamten Oberfläche sichtbar war. Die Vernetzung der Beschichtung folgte in einem Temperofen bei einer Temperatur von 80°C, die Proben wurden für 60 Minuten bei diesen Bedingungen gelagert, Ausnahmen von diesen Bedingungen sind bei den Versuchen gesondert angeführt. Um sicher zu stellen, dass kovalent gebundene Beschichtungen mit dem Kontaktwinkelmessgerät gemessen werden, wurden die Probekörper vor der Messung für fünf Minuten in Ethanol gelagert und im Ultraschallbad gereinigt. So konnte garantiert werden, dass nicht kovalent gebundenes Reagens von der Oberfläche entfernt wurde. Um keine Effekte durch das Ethanol zu messen wurden die Proben sorgfältig gereinigt und mit Druckluft abgeblasen, bevor die Messungen durchgeführt wurden. Es wurde darauf geachtet, den Zeitraum

zwischen den einzelnen Schritten so kurz wie möglich zu halten.

Das zu erreichende Ziel war, eine Beschichtung zu finden, welche eine dauerhafte Absenkung der Polarität der Oberfläche bringt. Es sollte ein Kontaktwinkel von Wasser von zumindest 90° und polare Anteile der Oberflächenspannung von unter $2 \frac{mN}{m}$ erzielt werden. Als Grundlage für diese Beschichtungsreaktionen wurde herangezogen verwendet.

Einstufige Reaktion nach Aktivierung mit Inline-Elektrodencorona bei Senoplast Klepsch & Co GmbH

Bei dieser Serie wurden Muster der VA-Nummer 60-61815 Position 10 verwendet. Die Coronabehandlung erfolgte Inline mit einer Leistung von 1 kW. Anschließend wurden die Proben in das Technische Labor gebracht und mittels Rakelauftrag mit den jeweiligen Beschichtungslösungen versehen und vor Ort getempert. Anschließend folgte der Transport nach Leoben, dort wurden die Proben gereinigt und gemessen. Die Beschichtungen wurden mit folgenden Lösungen durchgeführt:

- 009-A und 009-E: 100% (m/V) Hexadecyltrimethoxysilan
- 009-B und 009-F: 80% (m/V) Hexadecyltrimethoxysilan mit 20% (m/V) Ethanol absolut
- 009-C und 009-G: 60% (m/V) Hexadecyltrimethoxysilan mit 40% (m/V) Ethanol absolut
- 009-D und 009-H: 100% (m/V) n-Octadecyltrimethoxysilan

Beschichtungen nach Inline-Corona						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
009-A	61.2°±2.0°	43.6°±1.5°	68.9°±1.0°	42.50	11.82	30.68
009-B	60.0°±2.0°	40.6°±1.5°	72.1°±3.0°	42.52	11.81	30.71
009-C	61.1°±1.5°	42.8°±1.0°	74.3°±0.5°	41.02	11.60	29.42
009-D	59.1°±1.5°	41.2°±2.0°	71.8°±1.0°	42.74	12.39	30.35
009-E	59.3°±1.5°	41.2°±2.0°	71.8°±1.0°	42.67	11.89	30.78
009-F	59.8°±2.0°	40.8°±2.0°	77.7°±2.0°	40.67	11.78	28.98
009-G	58.9°±2.0°	41.6°±3.0°	74.1°±2.0°	42.02	12.51	29.51
009-H	62.2°±2.0°	43.1°±1.0°	77.8°±2.5°	42.49	12.61	29.89

Tabelle 4.9.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Aktivierung mit Inline-Elektrodencorona

Aus den Messwerten in Tabelle 4.9 ist ersichtlich, dass hier keine Reaktion der Beschichtung mit der aktivierten Oberfläche stattgefunden hat. Es ist anzumerken, dass der Versuchsablauf hier nicht ideal war. Im Vergleich zu den Laborbedingungen konnte nicht komplett sauber gearbeitet werden, zudem musste die Beschichtung durch rakeln erfolgen. Es ist auch denkbar, dass nur ein Durchlauf durch die Coronaanlage nicht ausreichend war.

Einstufige Reaktion nach Aktivierung mit dem Labor-Coronagerät „3D-Treater“

Die Aktivierung mit dem „3D-Treater“ wurde in den Beschichtungsversuchen immer mit zwei Behandlungsschritten durchgeführt. Die Gründe dafür wurden vorab bereits erläutert.

Erste Serie. Bei dieser Serie wurde eine Verdünnungsreihe mit n-Octyltrimethoxysilan (TMOS) und Ethanol zur Beschichtung eingesetzt. Die Lösungen und die Ergebnisse zeigen die Tabellen 4.10 und 4.11.

Beschichtungslösung				
Code	g TMOS	g Ethanol	% (m/V) TMOS	% (m/V) Ethanol
003-B	-	-	100	0
003-C	2.9963	3.0108	49.88	50.12
003-A	0.9895	9.0214	9.88	90.12

Tabelle 4.10.: Beschichtungslösungen der ersten Serie mit Labor-Coronagerät

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 1						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
003-A	59.7°±2.0°	39.4°±1.5°	82.0°±1.5°	39.73	11.46	28.26
003-B	58.5°±0.5°	34.3°±4.0°	73.2°±2.0°	43.79	11.41	32.38
003-C	61.4°±3.0°	45.9°±2.0°	79.4°±2.0°	38.76	11.94	26.82

Tabelle 4.11.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät, erste Serie

Wie die Ergebnisse zeigen, konnte mit diesen Beschichtungslösungen nicht der gewünschte Erfolg erzielt werden. Die polaren Anteile der Oberflächenspannung liegen sogar noch über jenen der gereinigten Folie.

Zweite Serie. In dieser Serie wurden weitere Beschichtungen getestet, zusätzlich wurde ein Versuch mit reinem Ethanol gemacht.

- 005-A: Ethanol absolut
- 005-B: Dynasilan F8261 (Tridecafluorooctyltriethoxysilan)
- 005-C: Hexadecyltrimethoxysilan

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 2						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
005-A	61.3°±2.0°	37.5°±3.0°	87.1°±4.0°	38.01	10.23	27.78
005-B	60.8°±1.0°	43.5°±1.5°	87.6°±3.0°	36.94	11.53	25.41
005-C	88.5°±2.0°	39.5°±2.0°	82.2°±2.0°	36.14	1.09	35.05

Tabelle 4.12.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät, zweite Serie

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 4.12 fällt auf, dass die Verwendung von Ethanol keine signifikante Auswirkung auf das Messergebnis nach den Behandlungsschritten hat. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Ethanol, sofern die Reagenzien darin löslich sind, als Lösungsmittel für die Beschichtungen geeignet ist.

Die Ergebnisse der Probe mit dem Code 005-C zeigen einen markanten Anstieg des Kontaktwinkels von Wasser, sowie drastisch reduzierte polare Anteile der Oberflächenspannung. Man kann diesen Versuch daher als positiv beurteilen.

Dritte Serie. Aufbauend auf die Ergebnisse aus der zweiten Serie wurde nun untersucht, ob die Reaktion des Hexadecyltrimethoxysilan, in Folge HDTMS bezeichnet, auch nach gewissen Lagerungszeiten des aktivierten Reagens in Ethanol-Atmosphäre noch vonstatten geht.

Beschichtung nach Lagerung in Ethanol							
Code	Lagerung (h)	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
		Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
006-A-2	1	63.7°±1.0°	34.7°±2.0°	81.4°±2.0°	39.74	8.80	30.94
006-B-2	2	60.6°±3.0°	34.2°±1.0°	83.3°±2.0°	40.02	10.15	29.87
006-D-2	4	69.0°±1.5°	31.0°±2.5°	88.5°±3.0°	37.18	5.95	31.22
006-F-2	6	71.2°±3.0°	40.4°±3.0°	80.6°±3.0°	37.20	6.38	30.82
006-H-2	8	59.5°±1.0°	37.3°±1.0°	85.0°±3.0°	39.21	11.09	28.12
006-J-2	10	59.6°±2.5°	41.0°±0.5°	78.1°±2.0°	40.70	11.93	28.77
006-L-2	12	63.5°±2.0°	34.4°±2.0°	83.7°±3.0°	39.12	8.80	30.32

Tabelle 4.13.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung mit HDTMS nach Aktivierung mit dem Labor-Coronagerät und Lagerung der Proben in Ethanol-Atmosphäre

Die Ergebnisse aus Tabelle 4.13 zeigen, dass die Beschichtung von coronaaktiviertem PMMA nach der Lagerung in Ethanol nicht stattfindet, selbst unmittelbar nach der Vorbehandlung ist eine erfolgreiche Beschichtung statistisch unsicher.

Vierte Serie. Mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Serien wurde nun eine Versuchreihe mit Beschichtungslösungen aus Ethanol und HDTMS gemacht. Wie im vorigen Kapitel erläutert wurden ab sofort alle folgenden Beschichtungen unmittelbar nach der Vorbehandlung aufgebracht. Die einzelnen Beschichtungslösungen sind in Tabelle 4.14 angeführt.

Beschichtungslösung				
Code	g HDTMS	g Ethanol	% (m/V) HDTMS	% (m/V) Ethanol
007-A-2	-	-	100	0
007-B-2	0.92	0.28	76.7	23.3
007-C	0.82	0.40	69.0	31.0
007-D	0.50	0.69	42.0	58.0
007-E	0.4	1.0	28.6	71.4
007-F	0.15	1.33	10.1	89.9

Tabelle 4.14.: Beschichtungslösungen aus HDTMS und Ethanol der vierten Serie mit Labor-Coronagerät-Vorbehandlung

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 4						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
007-A-2	63.8°±1.5°	40.2°±2.0°	79.2°±3.0°	39.30	9.65	29.65
007-B-2	87.2°±7.0°	37.3°±0.5°	89.5°±5.0°	34.39	1.14	33.25
007-C	80.5°±2.0°	33.7°±2.0°	71.0°±3.0°	41.34	2.63	38.71
007-D	70.5°±0.5°	34.9°±2.0°	74.6°±2.0°	40.60	6.09	34.50
007-E	77.7°±2.0°	37.2°±0.5°	85.9°±2.0°	35.55	3.53	32.02
007-F	56.3°±1.0°	37.5°±2.0°	79.8°±3.0°	41.74	12.88	28.87

Tabelle 4.15.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät, vierte Serie, Verdünnungsreihe HDTMS in Ethanol

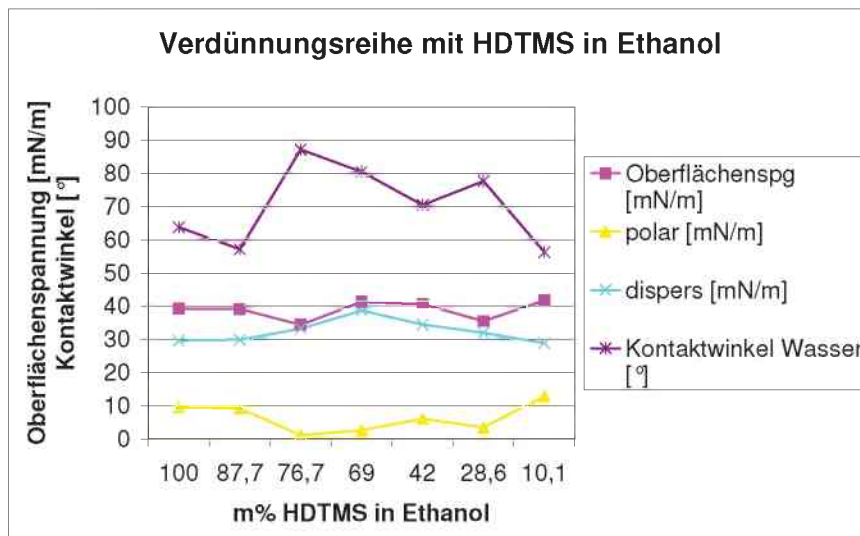


Abbildung 4.11.: Ergebnisse der Beschichtung nach Labor-Coronaaktivierung mit einer Verdünnungsreihe von HDTMS in Ethanol

Tabelle 4.15 und die Abbildung 4.11 zeigen einerseits bereits die schwere Reproduzierbarkeit des Prozesses, andererseits die Verdünnbarkeit des HDTMS mit Ethanol. So konnte mit Versuch 007-A-2 kein zufriedenstellendes Ergebnis als Reproduktion des Versuchs 005-C erbracht werden. Bei Probe 007-B-2 zeigt sich generell, dass die Beschichtung auch mit einer Lösung aus Ethanol und HDTMS funktionieren kann, bei näherer Betrachtung fällt jedoch eine hohe Schwankungsbreite der einzelnen Messwerte auf. Dies könnte durch eine nur partiell anreagierte Beschichtung erklärbar sein. Die Proben 007-C und 007-E zeigen im Vergleich zu den Ausgangswerten der unbehandelten Folien und vor allem im Vergleich zu der vorbehandelten Folie eine Verbesserung hinsichtlich der Polarität sowie des Benetzungsverhaltens von Wasser. Bei sämtlichen anderen Proben muss festgestellt werden, dass keine Reaktion zwischen Reagens und aktivierter Substratoberfläche stattgefunden hat.

Fünfte Serie. Diese Serie diente der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der vorangegangenen Beschichtungsversuche. Zudem wurde eine Blindprobe mitgemessen, welche ohne Beschichtung getempert und gereinigt wurde, Muster 008-A. Die Probe 008-C war ein A4-Muster welches bei erfolgreicher Beschichtung für weitere Tests vorgesehen war.

Aufgrund der Größe konnte das Muster jedoch nicht im Ultraschallbad gereinigt werden, es musste mit Ethanol ab gespült und durch gründliches Wischen mit Ethanol gereinigt werden. Die Beschichtungen wurden mit reinem HDTMS durchgeführt.

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 5						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
008-A	58.1°±1.0°	39.8°±2.0°	73.1°±1.0°	42.91	12.60	30.31
008-B	58.3°±2.0°	40.5°±1.5°	70.6°±2.0°	45.72	13.72	32.00
008-C	57.2°±1.0°	43.4°±2.0°	73.6°±0.5°	37.39	2.75	34.64

Tabelle 4.16.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung mit HDTMS nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät, fünfte Serie

Man sieht aus den Ergebnissen in Tabelle 4.16 deutlich, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Die niedrigen polaren Anteile der Oberflächenspannung bei Probe 008-C sind durch das offensichtlich nicht ideale Abreinen nicht reagierter Bestandteile erklärbar.

Sechste Serie. Im Zuge dieser Versuchsserie wurde versucht mit erhöhtem Energieeintrag beim Temperschritt den Erfolg der Beschichtungsreaktion mit reinem HDTMS zu erhöhen. So wurde die Probe 011-A bei 90°C für 60 Minuten im Temperschrank gelagert, Probe 011-B bei 100°C für 60 Minuten. Die Ergebnisse dieser Serie zeigt Tabelle 4.17.

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 6						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
011-A	60.1°±1.0°	41.5°±2.0°	76.9°±2.0°	40.76	11.78	28.98
011-B	74.3°±5.0°	37.3°±2.0°	83.7°±2.0°	36.56	4.75	31.81

Tabelle 4.17.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung mit HDTMS nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät, sechste Serie

Leider führten auch diese Modifikationen des Prozesses nicht zum gewünschten Erfolg. Die vergleichsmäßig geringen polaren Anteile der Oberflächenspannung bei Versuch 011-

B können mitunter in der hohen Temperatur beim Tempern begründet liegen und einer damit verbundenen Veränderung an der Polymeroberfläche.

Siebte Serie. Bei der siebten Versuchsserie wurde versucht durch Zugabe von Salzsäure (HCl 37%ig) eine Katalyse der Vernetzungsreaktion sowie der Reaktion mit der Oberfläche herbeizuführen. Die Salzsäure wurde hierzu in das HDTMS eingerührt, bei Versuch 014-A wurde zusätzlich noch mit Ethanol verdünnt, die Beschichtungslösung war wie folgt zusammengesetzt: 3g HDTMS (=95.5% (m/V)), 0.135g Ethanol (=4.3% (m/V)) und 0.008g HCl (=0.25% (m/V)), die Zusammensetzung der restlichen Beschichtungen ist in Tabelle 4.18 aufgelistet.

Beschichtungslösung				
Code	g HDTMS	g HCl	% (m/V) HDTMS	% (m/V) HCl
012-A	2.00	0.015	99.25	0.75
013-A	3.99	0.050	98.75	1.25
012-B	2.00	0.032	98.50	1.50
012-C	2.00	0.060	97.00	3.00

Tabelle 4.18.: Beschichtungslösungen aus HDTMS und Salzsäure der siebten Serie mit Labor-Coronagerät-Vorbehandlung

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 7						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
012-A	102.6°±2.5°	61.7°±3.0°	99.7°±1.5°	23.70	0.23	23.46
013-A	58.5°±1.0°	41.2°±1.0°	76.3°±3.0°	41.54	12.59	28.96
012-B	61.8°±2.5°	36.4°±1.5°	77.5°±3.0°	41.13	10.04	31.09
012-C	87.1°±2.5°	50.9°±3.0°	89.0°±2.0°	29.92	2.17	27.75
014-A	62.2°±2.0°	47.8°±2.0°	75.2°±2.0°	39.39	12.03	27.36

Tabelle 4.19.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung mit HDTMS und HCl-Katalyse nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät, siebte Serie

Diese Serie bestätigte den Trend der vorangegangenen Versuche, wie die Messungen

in Tabelle 4.19 zeigen. Die kovalente Anbindung des Beschichtungsreagens erfolgt nur in manchen Fällen, der Prozess ist trotz Säurekatalyse noch nicht reproduzierbar, wenngleich die Ergebnisse bezüglich Kontaktwinkel von Wasser und polaren Anteilen der Oberflächenspannung die bisher besten sind. Dies fällt speziell bei der Probe 012-A auf. Außerdem fiel bei diesen Versuchen auf, dass die Beschichtungslösung bei Zusatz größerer Mengen an Salzsäure trotz sorgfältigem Rühren sofort ausfällt und einen festen Film bildet. Diese Filmbildung ist eine Polykondensation in der das HDTMS untereinander vernetzt. Es ist daher darauf zu achten, eine zugesetzte Menge Salzsäure von einem Massenprozent nicht überschritten wird.

Achte Serie. Zur weiteren Erhöhung der Polarität der aktivierten Oberfläche wurde in dieser Serie versucht durch erhöhte Sauerstoffzufuhr mehr Reaktionspartner für das Silan auf der Oberfläche zu generieren. Im Normalbetrieb wurde die Coronelektrode mit Luft ausgeblasen. In diesem Fall wurde das Gerät derart modifiziert, dass mit reinem Sauerstoff ausgeblasen wurde. Die verwendeten Beschichtungslösungen sind folgend aufgelistet.

- 018-A: 1% (m/V) HCl in HDTMS
- 019-A: reines HDTMS, im Anschluss reines HCl aufgesprüht
- 019-B: 1% (m/V) HCl in HDTMS
- 019-C: reines HDTMS
- 019-D: reines Dynasilan F

Beschichtungen nach Labor-Coronagerät 8						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
018-A	97.2°±3.0°	46.9°±1.0°	85.2°±4.0°	33.41	0.25	33.16
019-A	60.9°±2.0°	40.9°±2.5°	72.4°±2.0°	42.07	11.38	30.69
019-B	65.4°±3.0°	41.0°±2.0°	77.0°±1.5°	39.41	9.08	30.33
019-C	73.7°±2.0°	36.4°±3.0°	78.0°±1.0°	37.26	4.89	32.37
019-D	64.0°±1.0°	50.7°±4.0°	82.4°±3.0°	36.17	11.51	24.66

Tabelle 4.20.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Aktivierung mit Labor-Coronagerät und reinem Sauerstoff, achte Serie

Die Ergebnisse in Tabelle 4.20 zeigen wiederum einen positiven Versuch, 018-A, in weiterer Folge war es aber analog der vorhergehenden Versuchsreihen nicht möglich, den erfolgreichen Durchgang zu reproduzieren. Generell kann jedoch festgestellt werden, dass die säurekatalysierte Beschichtung nach Corona-Behandlung hervorragende Ergebnisse bringen kann (siehe Proben 012-A und 018-A).

Einstufige Reaktion nach Aktivierung mit Labor-Coronaanlage

Die Umstellung auf eine Labor-Coronaanlage erfolgte, um negative Einflüsse durch die eher unregelmäßige Aktivierung mit dem Labor-Coronagerät zu verringern. Bei diesen Versuchen wurde der zu beschichtende Probenkörper mit der Elektrode zwanzigmal überfahren. Dieser Ansatz wurde aus den Ergebnissen von Vorversuchen gewählt, es konnte dabei ein ideales Benetzungsverhalten festgestellt werden. Wie die folgende Beschreibung der durchgeführten Versuche zeigt, wurde hier noch zusätzlich versucht, die Zeit zwischen Aktivierung und Beschichtung zu minimieren, dazu wurden einige Proben direkt bei der Coronastation mit der Beschichtung in Kontakt gebracht. Außerdem wurden die Versuche bei erhöhter Sauerstoffkonzentration durchgeführt, einige Proben wurden zudem vorab gereinigt.

- 020-A: HDTMS standardmäßig aufgesprüht
- 020-B: HDTMS standardmäßig aufgesprüht
- 021-A: HDTMS standardmäßig aufgesprüht

- 021-B: HDTMS mit 1% (m/V) HCl standardmäßig aufgesprüht
- 021-C: HDTMS standardmäßig aufgesprüht
- 021-D: Probe vorab gereinigt, HDTMS standardmäßig aufgesprüht
- 021-E: HDTMS direkt nach Vorbehandlung aufgerakelt
- 021-F: Probe vorab gereinigt, HDTMS direkt nach Vorbehandlung aufgerakelt
- 021-G: HDTMS direkt nach Vorbehandlung aufgerakelt
- 021-H: Probe vorab gereinigt, HDTMS direkt nach Vorbehandlung aufgerakelt

Beschichtungen nach Labor-Coronaanlage 8						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
020-A	67.1°±2.0°	39.8°±1.0°	77.7°±1.5°	39.08	8.11	30.95
020-B	81.3°±3.0°	36.0°±0.5°	83.3°±3.0°	36.61	2.43	34.18
021-A	68.0°±3.0°	39.4°±1.0°	67.4°±2.0°	42.24	7.86	34.38
021-B	76.0°±3.0°	38.5°±4.0°	73.5°±3.0°	39.33	4.47	34.87
021-C	58.6°±2.0°	31.4°±3.5°	70.4°±2.5°	45.21	10.99	34.21
021-D	68.8°±2.5°	31.4°±2.0°	77.1°±2.5°	40.84	6.28	34.56
021-E	58.7°±1.0°	38.2°±3.0°	70.9°±3.5°	43.75	12.08	31.68
021-F	57.5°±3.0°	37.5°±2.5°	80.1°±1.0°	41.33	12.29	29.04
021-G	70.0°±1.0°	37.5°±2.0°	70.7°±2.5°	41.29	6.66	34.63
021-H	62.6°±2.0°	38.2°±0.5°	74.8°±2.0°	41.40	10.01	31.39

Tabelle 4.21.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Aktivierung mit Labor-Coronaanlage

Leider brachte auch die Umstellung auf eine Labor-Coronaanlage nicht den gewünschten Erfolg wie die Messungen in Tabelle 4.21 deutlich zeigen. Einzig der Versuch 020-B konnte die gewünschten Eigenschaften erzielen. Man muss daher festhalten, dass die Vorbehandlung mit Corona nicht geeignet ist um reproduzierbar Beschichtungen mit Trialkoxysilanen auf PMMA aufzubringen, sodass die Beschichtungssubstrate kovalent an die Oberfläche gebunden werden.

Einstufige Reaktion nach Aktivierung mit Labor-Plasmaanlage

Beschichtung nach Plasmavorbehandlung bei der ARC GmbH in Seibersdorf.

Die Einstellungen dieser Versuchsserie waren analog jener in 4.2.2. Da jedoch in Seibersdorf kein Gerät zur Ultraschallreinigung vorhanden war, mussten die Proben nach dem Tempern gründlich mit Ethanol abgewischt werden um sicherzustellen, dass kein nicht anreagiertes Reagens auf der Probe verbleibt, bevor diese gemessen wurde. Die Beschichtung war reines HDTMS.

Beschichtung nach Aktivierung mittels Plasma								
Code	Zeit	Gas	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
			H_2O	CH_2I_2	Glycol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
015-A-2	3min	O_2	79.1°±2.0°	30.3°±1.0°	38.9°±2.0°	45.80	2.98	42.83
015-B-2	3min	1/1 O_2 Ar	78.2°±1.0°	36.7°±2.0°	59.7°±2.0°	39.11	3.85	35.28
015-C-2	1min	O_2	73.6°±1.5°	32.2°±1.0°	57.8°±1.0°	41.23	5.10	36.13

Tabelle 4.22.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung nach Oberflächenaktivierung mit einer Labor-Plasmaanlage der ARC GmbH in Seibersdorf

Die Ergebnisse in Tabelle 4.22 zeigen zwar ein verbessertes Verhalten hinsichtlich der Polarität der Polymeroberfläche, jedoch ist im Vergleich zu als erfolgreich zu bezeichnenden Beschichtungen nach Coronabehandlung der Effekt hier deutlich geringer. Es ist davon auszugehen, dass eine Reaktion an der Oberfläche stattgefunden hat, doch nicht in einem ausreichenden Ausmaß um die Versuche als positiv zu bezeichnen.

Beschichtung nach Plasmavorbehandlung bei der Firma Polymer Consult Schamesberger in Eisenstadt.

Die hier verwendete Anlage ist von der selben Bauart wie jene in Seibersdorf, jedoch ist die Leistung um zwei Drittel geringer. Da die Behandlungszeiten in Seibersdorf eher lang waren, was einer möglichen großtechnischen Umsetzung widerspräche, wurden in dieser Serie Versuche mit kürzeren Bestrahlungszeiten angesetzt. Die Leistung betrug hier nur 100 Watt bei einer Frequenz von 40 kHz. Als Prozessgas wurde Umgebungsluft eingesetzt.

Beschichtung nach Aktivierung mittels Plasma 2							
Code	Dauer (sec)	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
		Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
016-A	90	68.3°±2.0°	40.2°±2.0°	72.7°±2.5°	40.30	7.77	32.53
016-B	90	69.4°±2.0°	42.3°±2.0°	73.9°±2.5°	39.19	7.58	31.61
016-C	60	59.6°±3.0°	40.4°±1.5°	77.2°±3.0°	41.04	11.84	29.21
016-D	60	72.4°±2.5°	44.0°±1.5°	71.8°±1.5°	38.80	6.59	32.22
016-E	30	65.0°±2.0°	42.6°±2.5°	79.9°±2.5°	38.26	9.47	28.78
016-F	30	56.6°±2.0°	42.0°±2.0°	83.5°±4.0°	39.75	13.50	26.25
016-G	20	76.3°±2.0°	41.3°±2.0°	82.4°±2.0°	35.66	4.50	31.16
016-H	20	78.5°±2.0°	40.5°±2.5°	82.2°±2.0°	35.34	3.81	31.52
016-I	10	78.7°±2.5°	40.5°±1.0°	83.7°±2.5°	35.25	3.58	31.67
016-J	10	75.1°±3.0°	41.3°±3.0°	79.8°±2.0°	36.61	5.01	31.60

Tabelle 4.23.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung mit HDTMS beziehungsweise Dynasilan F nach kurzer Aktivierung mit Plasma

Der Energieeintrag durch die kurzzeitige Vorbehandlung war offensichtlich nicht ausreichend um eine Reaktion an der Oberfläche hervorzurufen. Obwohl einige Versuche, wie Tabelle 4.23 zeigt, eine geringfügig niedrigere Polarität der Oberfläche im Vergleich zur unbehandelten PMMA-Folie zeigen, konnten die erfolgreichen Versuche mit Coronavorbehandlung nicht nachgestellt werden.

Beschichtung nach Aktivierung mit Plasmaanlage der PCCL GmbH in Leoben

Nach der Vorbereitung der Anlage und den Aktivierungsversuchen wurden mit den selben Parametern Beschichtungen durchgeführt. Die Versuchparameter waren eine Leistung von 300 W und ein Prozessgasdruck von 0.53 mbar O₂. Die Vorbehandlungszeiten wurden, wie aus Tabelle 4.24 ersichtlich, zwischen drei Minuten und 15 Sekunden variiert. Als Beschichtungsreagens wurde Hexadecyltrimethoxysilan mit 1%(m/V) Salzsäure als Katalysator zur Vernetzung eingesetzt.

Beschichtung nach Aktivierung mittels Plasma 3								
Code	Zeit	Gas	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
			H_2O	CH_2I_2	Glycol	IFT(s)	polar	dispers
000	-	-	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
024-A	3min	O ₂	62.7°±3.0°	39.6°±3.0°	82.5°±3.0°	38.66	10.01	28.65
024-B	3min	O ₂	70.9°±0.5°	39.8°±3.5°	76.9°±2.5°	38.57	6.49	32.08
024-C	3min	O ₂	81.4°±4.0°	46.6°±1.5°	88.6°±3.0°	31.70	3.32	28.38
024-D	1min	O ₂	73.4°±2.0°	44.5°±3.5°	78.6°±1.5°	36.35	6.08	30.27
024-E	1min	O ₂	85.3°±4.0°	44.3°±2.0°	82.9°±2.0°	34.09	2.10	31.99
024-F	1min	O ₂	70.6°±1.0°	39.4°±1.5°	73.5°±3.0°	39.79	6.63	33.16
024-G	30sec	O ₂	71.9°±5.0°	45.5°±0.5°	76.9°±2.0°	36.92	6.91	30.01
024-H	30sec	O ₂	72.9°±2.5°	42.8°±1.0°	71.3°±3.5°	39.22	6.20	33.03
024-I	30sec	O ₂	75.0°±6.0°	44.7°±1.5°	73.3°±2.0°	37.71	5.58	32.13
024-J	15sec	O ₂	66.0°±3.0°	40.3°±2.5°	83.6°±3.0°	37.36	8.53	28.83
024-K	15sec	O ₂	72.4°±2.5°	40.2°±2.0°	83.0°±1.5°	36.28	5.82	30.46
024-L	15sec	O ₂	69.0°±0.5°	32.7°±2.0°	77.2°±3.0°	40.49	6.34	34.15

Tabelle 4.24.: Kontaktwinkelmessungen der Beschichtung mit HDTMS nach Aktivierung mit Plasma in Leoben

Wie bereits die Ergebnisse nach der Beschichtung in Seibersdorf zeigten, ist in gewissen Fällen ein verbessertes Verhalten der beschichteten Folie im Vergleich zu den Ausgangswerten hinsichtlich Polarität und Benetzungsverhalten von Wasser zu sehen. Diese Verbesserung ist jedoch nicht ausreichend um als komplett positiv bewertet werden zu können. Es finden wiederum nur in einigen Fällen gleicher Vorbehandlungsdauer Reaktionen an der Oberfläche statt, somit ist auch hier keine vollständige Reproduzierbarkeit gegeben.

4.3.2. Graftreaktionen über Radikale an der aktivierten Oberfläche

Diese Reaktion sollte, wie bereits vorab beschrieben, über Radikalstellen an der aktivierten Oberfläche vonstatten gehen. Diese Radikalstellen treten in Reaktion mit der Vinylbeziehungsweise der Methacrylgruppe der Haftvermittler. Anschließend sollen die dabei frei bleibenden Ethoxy-Gruppen mit den Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen des Oberflä-

chenmodifikators über eine Hydrolyse oder Umesterung weiterreagieren. Bei den ersten Graftversuchen wurde versucht, die charakteristischen Banden der Siloxane zu sehen. Für die abschließenden Graft-Versuche wurde dann Styrol, mit dem markanten Benzolring, 2-Hydroxyethylmethacrylat, mit den leicht zu detektierenden OH-Gruppen und Acrylamid mit der Amidgruppe gewählt. Sämtliche dieser Versuche wurden mit Proben der VA-Nummer 60-61616 Position 10 durchgeführt. Die Reagenzien wurden unmittelbar nach der Vorbehandlung aufgebracht.

Erste Serie.

Als Aktivierungsschritt wurde bei der ersten Versuchsserie zwei mal mit dem Labor-Coronagerät „3D-Treater“ und Luftatmosphäre aktiviert, anschließend mit dem Haftvermittler in Kontakt gebracht und kurz bei Umgebungsbedingungen gelagert. Eigentlich sollten für den ersten Reaktionsschritt keine weiteren besonderen Bedingungen nötig sein, da die Radikale schnell zum Abreagieren tendieren. Anschließend wurde überschüssiger Haftvermittler mit Ethanol abgewischt, eine Lösung aus HDTMS mit 1% (m/V) HCl aufgesprüht und für 60 Minuten bei 80°C getempert. Diese Beschichtung brachte die in Tabelle 4.25 angeführten Ergebnisse.

Graftreaktion Serie 1						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
017-A	77.0°±1.0°	26.7°±2.0°	77.8°±3.0°	40.95	3.02	37.93
017-B	80.4°±1.0°	32.7°±2.0°	79.5°±1.0°	38.81	2.48	36.33

Tabelle 4.25.: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zweistufiger Graftreaktionen, Serie 1

Die Messungen zeigen eine deutliche Veränderung der Oberfläche, zwar wurden die gesetzten Ziele bezüglich Kontaktwinkel von Wasser und polarer Anteile der Oberflächenenergie nicht erreicht, doch eine Reaktion mit der Oberfläche hat stattgefunden. Ob es sich in diesem Fall um eine radikalische Reaktion im ersten Schritt handelt, oder auch dort bereits eine Kondensation beziehungsweise eine Veresterung mit der Oberfläche vorliegt, kann mit dieser Analytik nicht exakt bestimmt werden. Außerdem weisen die Schichten bereits nach dem Aufbringen des Haftvermittlers zu hohe Schichtdicken auf.

Zweite Serie.

Bei der zweiten Serie wurde versucht, die Haftvermittlerschicht nach dem Aufbringen zu vernetzen. Hierzu wurden die Muster mit der Haftvermittlerschicht für 30 Minuten bei 80°C gelagert, anschließend das überschüssige Reagens abgewaschen und mit der Modifikatorsubstanz, hier Dynasilan F, in Verbindung gebracht und diesmal für 60 Minuten bei 80°C gelagert, abschließend folgte wiederum die Reinigung in Ethanol im Ultraschallbad. Die Ergebnisse dazu finden sich in Tabelle 4.26.

Graftreaktion Serie 2						
Code	Kontaktwinkel			Oberflächenspannung $\frac{mN}{m}$		
	Wasser	Diiodmethan	Glycerol	IFT(s)	polar	dispers
000	66.9°±1.0°	40.8°±1.5°	72.1±3.5°	40.67	8.51	32.16
019-E	84.2°±2.0°	41.4°±3.0°	82.2°±2.0°	37.59	2.22	35.37
019-F	74.0°±1.5°	38.2°±4.0°	85.0°±2.0°	36.88	4.53	32.35

Tabelle 4.26.: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zweistufiger Graftreaktionen, Serie 2

Ähnlich der ersten Serie ist eine deutliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu Ausgangssubstrat und aktivierter Oberfläche erkennbar. Dennoch konnten auch hier die geforderten Werte nicht erreicht werden.

Dritte Serie

Weitere radikalische Graftingversuche wurden auf spincoat PMMA auf einem Calcium-Fluorid-Träger durchgeführt, um etwaige aufgegraftete Schichten mittels FTIR-Messungen detektieren zu können. Das reine PMMA-Spektrum ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die zur Reaktion benötigten Hydroperoxide und Peroxide zum Zeitpunkt der Beschichtung nicht im ausreichenden Ausmaß auf der Oberfläche vorhanden sind.

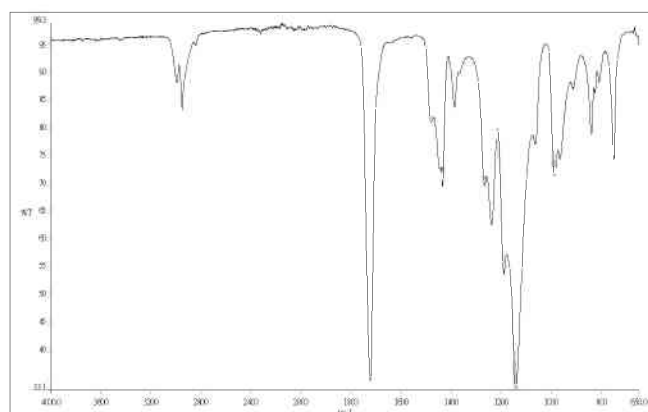


Abbildung 4.12.: IR-Spektrum von PMMA

Um einen deutlichen Erfolg des Graftens sehen zu können, wurde im ersten Schritt Styrol als Reagens verwendet. Die dabei erwünschten Absorptionsbanden sind jene von Benzol, speziell die Phenyl-Wasserstoffschwingung bei etwa 3035 cm^{-1} . Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von Styrol wurde versucht die Reaktion in der Dampfphase durchzuführen. Dazu wurden die Probenkörper in ein abgeschlossenes Gefäß gehängt, welches mit Stickstoff gespült wurde und mit Hilfe eines Wasserbades auf erhöhter Temperatur gehalten wurde. Die Proben wurden vorab für drei Minuten mit Sauerstoffplasma aktiviert. Das Wasserbad wurde im ersten Versuch auf eine Temperatur von 70°C gebracht und die Probe für 2.5 Stunden in der Kammer gelagert. Hierbei entstand das Problem, dass sich der Monomerdampf an vom Wasserbad entfernteren Stellen ablegte und verflüssigte, wodurch in weiterer Folge die Polymerschicht vom Calcium-Fluorid-Träger abgewaschen wurde. Es konnte im FTIR daher keine Absorption gemessen werden.

Daher wurden in weiterer Folge Versuche mit einer Temperatur von 40°C beziehungsweise 30°C im Wasserbad bei einer Stunde Lagerungsdauer angesetzt. In beiden Fällen wurde abermals das Kondensieren der Monomerdämpfe an den höheren Bereichen der Kammer beobachtet, jedoch war der Effekt in diesen Fällen so gering, dass das Polymer nicht vom Träger abgewaschen wurde. Bei diesen Versuchen musste festgestellt werden, dass keine Reaktion am aktivierten Polymer mit dem Styrol-Monomer stattgefunden hat.

Im nächsten Schritt wurden Grafting-Versuche mit wässrigen Monomerlösungen durchgeführt. Der erste Versuch wurde mit einer Lösung von 20% (m/V) 2-Hydroxyethyl-

methacrylat in destilliertem Wasser angesetzt. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff gespült, verschlossen und für etwa eine Stunde bei circa 70°C im Temperofen gelagert. Bei diesem Versuch wurde abermals kein erfolgreiches Grafting dedektiert. Im vorliegenden Fall hätte eine Absorption der OH-Gruppen bei in etwa $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen sein müssen, was hier nicht so war, das gemessene Spektrum entspricht dem von reinem PMMA. Den letzten Versuch bildet ein Graft mit Acrylamid, mit der charakteristischen Amidbande, jene der N-H-Gruppe, im Bereich von circa $3350 - 3180 \text{ cm}^{-1}$. Als Leitfaden für diesen Versuch galt ein Artikel von Ringrose und Kronfli [2]. Analog dazu wurde eine Beschichtungslösung mit 20% (m/V) Acrylamid in destilliertem Wasser und $5.6 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ Eisen(II)Sulfat verwendet. Die Lösung wurde vorab im Temperofen bei 70°C auf Temperatur gebracht, anschließend wurde die plasmaaktivierte Probe eingelegt und für eine Stunde im Ofen gelagert. Aus dem gemessenen Spektrum war wieder klar ersichtlich, dass keine Reaktion stattgefunden hat, da abermals nur das Spektrum von reinem PMMA gemessen werden konnte. Abschließend muss gesagt werden, dass die radikalischen Graftingversuche nur unter sehr speziellen Bedingungen mit exakt definierten Vorbehandlungen und Reaktionsparametern zu funktionieren scheinen.

Kapitel 5.

Zusammenfassung

5.1. Oberflächenaktivierung mit Corona- und Plasmavorbehandlung

Abschließend soll ein Gesamtüberblick über die gewonnenen Erkenntnisse dargestellt werden. Die erste Abbildung in diesem Kapitel zeigt den Vergleich zwischen unterschiedlichen Zugängen zur Aktivierung der Senosan[®]AM1500X PMMA-Folie. Es wurde die Vorbehandlung mit dem Labor-Coronagerät „3D-Treater“ und Luft, sowie dem Labor-Coronagerät „3D-Treater“ und Sauerstoff sowie die dreiminütige Vorbehandlung mit Plasma und Sauerstoff als Prozessgas verglichen.

Betrachtet man zunächst die Folie im Grundzustand so fällt auf, dass die Streuung bei den Kontaktwinkelmessungen nach Abziehen der Schutzfolie und Reinigung im Ultraschallbad in Ethanol deutlich geringer ist als ohne diesen Reinigungsschritt. Das deutet auf verbleibende Kleberreste auf dem PMMA nach Abziehen der Schutzfolie hin. Betrachtet man rein die Oberflächenspannung, so sieht man die besten Ergebnisse bei Vorbehandlung mit Plasma. Geht man jedoch davon aus, dass hauptsächlich die polaren Anteile für Veresterungen und Kondensationen an der Oberfläche verantwortlich sind, so kann auch die Coronavorbehandlung mit Luft einen ausreichenden Grad der Aktivierung bringen. Das Benetzungsverhalten von polaren und unpolaren Messflüssigkeiten ist eindeutig bei der Vorbehandlung mit Plasma und Sauerstoff als Prozessgas am besten.

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen sämtliche untersuchte Vorbehandlungen im Ver-

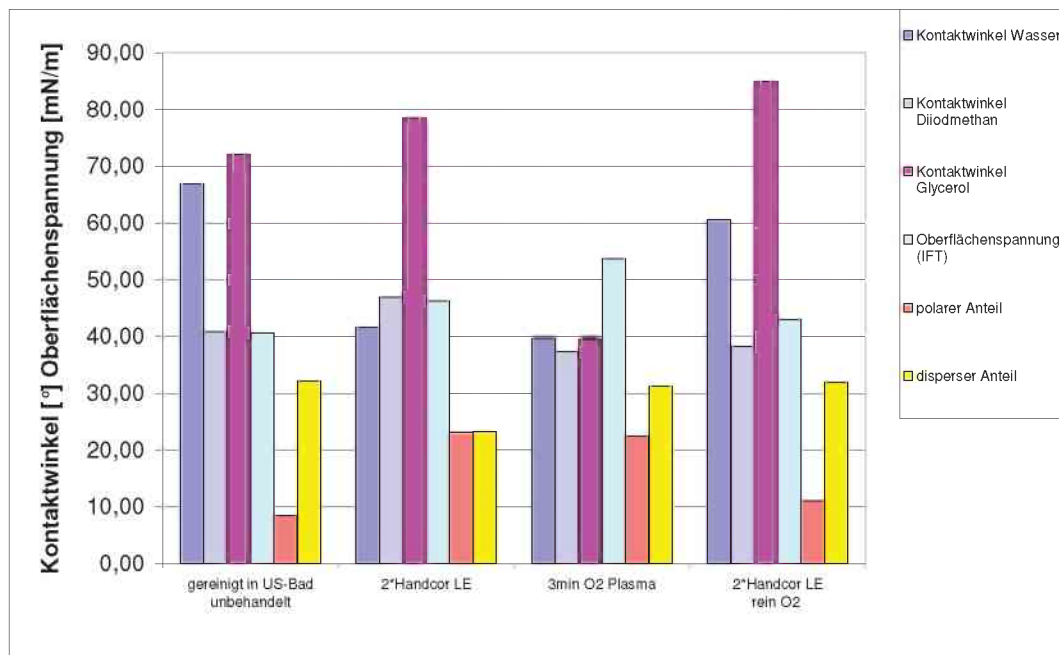


Abbildung 5.1.: Benetzungswinkel einzelner Prüfflüssigkeiten und Oberflächenspannung der unbehandelten PMMA-Folie und der nach verschiedenen Verfahren aktivierten PMMA-Folie. Benetzungswinkel von Wasser (blau), Diiodmethan (hellgrau), Glycerol (violett); Oberflächenspannung IFT (türkis), polarer Anteil der Oberflächenspannung (rot) und unpolarer Anteil der Oberflächenspannung (gelb).

gleich. Bei einigen Verfahren wurden mehrere Serien überprüft um einen Überblick über die Streuung der einzelnen Aktivierungen zu bekommen. Der Überblick zeigt, wie schon bei der vorhergehenden Abbildung ersichtlich, einen höheren Grad der Aktivierung mit Plasma im Vergleich zu Corona. Zudem ist ersichtlich, dass mit einer „Auffrischung“ einer vorangegangenen Aktivierung eine sehr hohe Oberflächenspannung erreicht wird. Bei Lagerung hingegen geht die Aktivierung binnen kurzer Zeit wieder nahezu auf die Ausgangswerte der Rohfolie zurück. Es ist also deutlich ein Zeitfaktor zu erkennen, die Dauer zwischen Aktivierung und Beschichtung muss möglichst gering gewählt werden. Bei den Kontaktwinkelmessungen ist anzumerken, dass das Ergebnis der dreiminütigen Vorbehandlung mit Sauerstoff und Argon als Prozessgas im Plasma nur vermeintlich

ein gutes Benetzungsverhalten von Glyzerin ergab, diese Serie musste mit Ethylenglycol gemessen werden. Es ist immer zu beachten, dass eine Vielzahl von Faktoren die Kontaktwinkelmessung in ihrer Genauigkeit beeinflussen kann. Einer dieser Faktoren ist die Oberflächenrauigkeit, deren Veränderung durch die Vorbehandlung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie gezeigt werden konnte. Geht man davon aus, dass eine gewisse Grundrauigkeit die Benetzung etwas behindert, so ist es denkbar, dass durch den Abbau der Unebenheit mit der Vorbehandlung die Flüssigkeiten besser benetzen und damit die Kontaktwinkel geringer werden. Die aus der Kontaktwinkelmessung gewonnenen Ergebnisse konnten durch die Messungen mit XPS bestätigt werden. Die im Plasmareaktor mit O₂ als Prozeßgas aktivierten PMMA Folien zeigten einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt an der Oberfläche (37.5 Atom-% O, 62.5 Atom-% C) als das unbehandelte PMMA (30 Atom-% O, 70 Atom-% C).

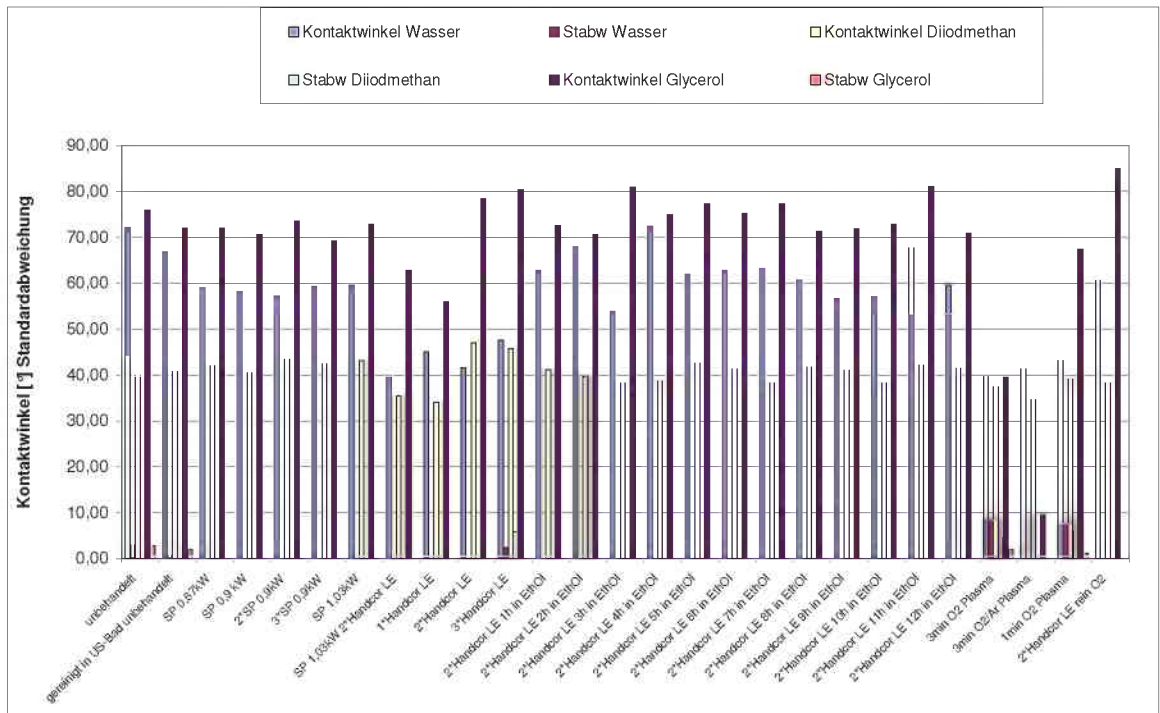


Abbildung 5.2.: Benetzungswinkel einzelner Prüfflüssigkeiten und deren Standardabweichungen der unbehandelten PMMA-Folie und der nach verschiedenen Verfahren aktivierten PMMA-Folie. Benetzungswinkel von Wasser (violett), Diiodmethan (gelb), Glycerol (dunkelviolett); Standardabweichung von Wasser (rot), Diiodmethan (türkis) und Glycerol (rosa).

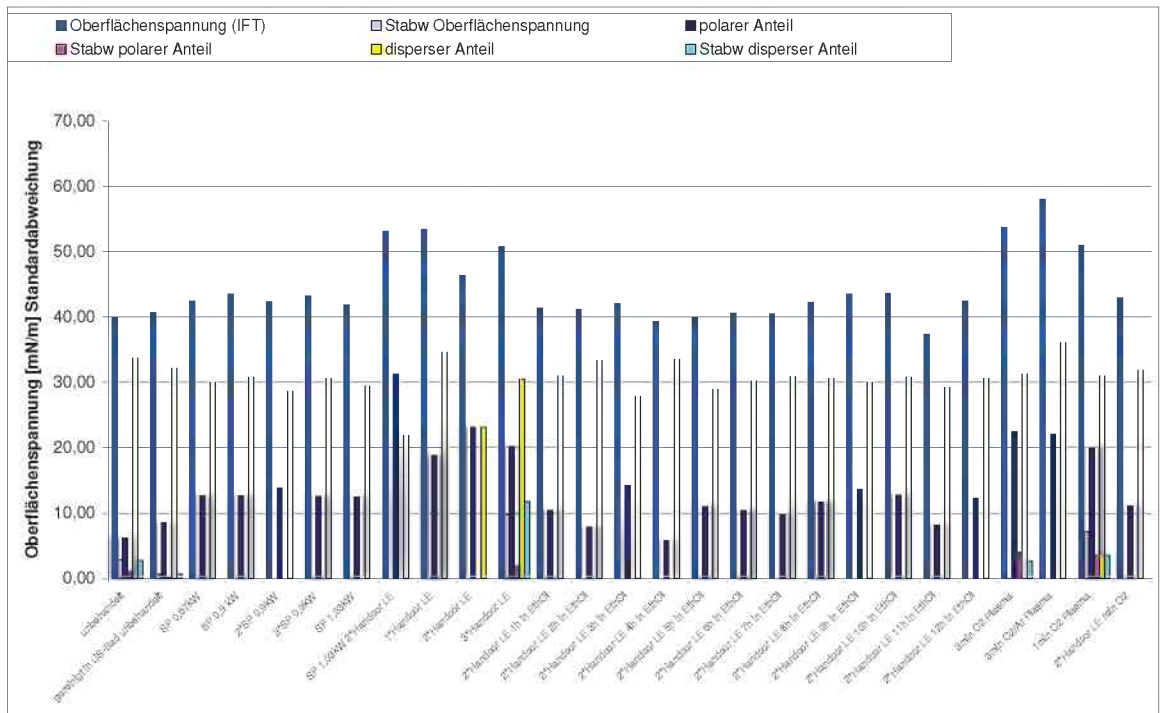


Abbildung 5.3.: Oberflächenspannung und deren Standardabweichung der unbehandelten PMMA-Folie und der nach verschiedenen Verfahren aktivierten PMMA-Folie. Oberflächenspannung IFT (blau), polarer Anteil der Oberflächenspannung (dunkelblau) und unpolarer Anteil der Oberflächenspannung (gelb); Standardabweichung der Oberflächenspannung IFT (violett), des polaren Anteils (rosa) und des unpolaren Anteils (türkis).

5.2. Kondensations und Veresterungsreaktionen mit Organosilanen auf aktiviertem PMMA

Um einen Überblick über die Erfolgswahrscheinlichkeit von Beschichtungen mit Hexadecyltrimethoxysilan nach Plasma- beziehungsweise Coronavorbehandlung zu bekommen dient Tabelle 5.1. Als positiv wurden Proben bewertet, die nach Aktivierung, Beschichtung mit Silan und nachfolgender Extraktion im Ultraschallbad polare Anteile der Oberflächenspannung von unter $2\frac{mN}{m}$, beziehungsweise einen Kontaktwinkel für Wasser von über 90° aufwiesen. Proben, die mit mittel bewertet wurden, waren Proben mit polaren Anteilen von unter $5\frac{mN}{m}$ und einem Kontaktwinkel von über 80° .

Statistische Auswertung der Beschichtungen							
Coronavorbehandlung				Plasmavorbehandlung			
pos	mittel	neg	ges	pos	mittel	neg	ges
4	3	32	39	0	5	25	30
Prozent pos:		10.26		Prozent pos:		0.00	
Prozent pos+mittel:		17.95		Prozent pos+mittel:		16.67	

Tabelle 5.1.: Statistische Auswertung der Beschichtungsversuche mit Organosilanen auf corona- bzw. plasmaaktivierten PMMA-Oberflächen

Wie man sieht entspricht nur ein geringer Prozentsatz der Proben den Zielvorgaben hinsichtlich der Kontaktwinkelmessungen. Insgesamt muss festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit keinesfalls ausreichend war.

5.3. Graftreaktionen an der aktivierten PMMA-Oberfläche

Hier wurde der Ansatz verfolgt, durch Corona bzw. Plasmaaktivierung generierte Peroxid- oder Hydroperoxidgruppen an der Oberfläche des PMMA zur Initiierung von radikalischen Grafting-Reaktionen zu nutzen. Die Versuche wurden an dünnen Filmen von hochreinem PMMA auf Calciumfluorid-Platten durchgeführt, wobei das Grafting sowohl

von Styrol als auch Acrylamid versucht wurde. Durch infrarotspektroskopische Messungen konnte jedoch in keinem Fall die Ausbildung eines Graft-Layers auf der PMMA-Oberfläche detektiert werden.

Daraus wird gefolgert, dass durch Corona- beziehungsweise Plasmavorbehandlung von PMMA eine ausreichende Konzentration von Peroxid- bzw. Hydroperoxidgruppen an der Oberfläche nicht erreicht werden kann.

5.4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Wenngleich die anfänglich gesteckten Ziele dieser Masterarbeit nicht erreicht werden konnten, so wurden doch einige Erkenntnisse für mögliche weitere Arbeiten ersichtlich. Einerseits kann man feststellen, dass Organosilizium-Verbindungen generell als Beschichtungsreagenzien verwendet werden können. Weiters ist durch die Aktivierung mit Plasma und Corona das Benetzungsverhalten für unterschiedlichste Reagenzien steuerbar. Bei den Beschichtungen gab es zwar einige positive Ergebnisse, doch wie bereits mehrmals angemerkt, waren diese nicht reproduzierbar. Da im Zuge dieser Arbeit sehr viele verschiedene Themengebiete angeschnitten wurden, entstand ein sehr weitläufiges Betätigungsfeld („Screening“). Durch dieses sehr breite Spektrum hätte eine vertiefte Untersuchung aller Punkte den Umfang der Arbeit gesprengt.

Im Hinblick auf mögliche auf diese Masterarbeit aufbauende Tätigkeiten, wäre folgende Vorgehensweise zielführend:

1. Detaillierte Untersuchung der Corona- und Plasmavorbehandlung an einer definierten PMMA-Oberfläche. Da der Aufwand bei der Coronavorbehandlung, im Vergleich zu Plasma geringer ist und die Anwendung praxisnäher, ist diese Methode meines Erachtens nach vorzuziehen. Die unterschiedlichen Einflussparameter auf die Coronavorbehandlung, siehe Kapitel 2.1.1, müssten dabei genau untersucht werden. Spezielles Augenmerk sollte auf den Einfluss der Feuchtigkeit bei der Vorbehandlung und die Temperatur des Substrats gelegt werden. Ein weiterer Ansatzpunkt ist der Einsatz eines chemisch vormodifizierten PMMA mit bereits in die Polymerkette eingebauten Hydroxygruppen.
2. Weitere Untersuchungen zum Einfluss und der Wirkungsweise des hydrophobic recovery bei PMMA.

3. Beschränkung auf ein Beschichtungsmedium zu welchem die Reaktionsbedingungen detailliert untersucht werden. Hierbei ist in der Auswahl die Reaktivität der Hydroxy- oder Alkoxygruppen am Siloxan zu beachten. Im Zuge dessen ist auch die Frage zu beantworten, ob die Reaktivität der Beschichtungssubstanz oder der Hydroxygruppen am aktivierten PMMA die Erfolgswahrscheinlichkeit einer kovalenten Bindung maßgeblicher beeinflusst. Außerdem sind die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, pH-Wert, etc.) bei den Beschichtungsversuchen genauestens zu beachten.

Abschließend muss gesagt werden, dass im Vorfeld dieser Masterarbeit der Aufwand für eine Aktivierung von PMMA durch Corona- beziehungsweise Plasmaverfahren bei weitem unterschätzt wurde.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Beispiel für eine Silanisierung durch eine Kondensation	3
1.2. Beispiel für eine radikalische Reaktion von Silanen an aktivierten Oberflächen	4
2.1. DSC-TG Analyse einer reinen PMMA-Probe	6
2.2. Schematische Darstellung einer Coronaanlage	8
2.3. Einflussgrößen auf die Coronavorbehandlungen	9
2.4. Schematische Darstellung eines Plasmaabscheiders	12
2.5. Stoßprozesse und Energieumwandlungen im Niederdruck-Plasma	12
2.6. Seitenkettenabspaltung in PMMA durch Ar-Ionen eines Plasmas	14
2.7. Hydrosilylierung eines Alkens (Gleichung 1)	14
2.8. Hydrosilylierung eines Alkins (Gleichung 2)	14
2.9. Alkoholyse von Chlorsilanen	15
2.10. Vernetzung von Alkoxysilanen	15
2.11. Übergang vom Sol- zum Gelzustand	16
2.12. Schematischer Ablauf des Sol-Gel-Verfahrens	17
2.13. pH-Wert Abhängigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktion	17
2.14. Gleichgewichtsbeziehung für einen Flüssigkeitstropfen	19
2.15. Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung	21
2.16. Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers	22
2.17. Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers	23
2.18. Schematischer Aufbau eines XPS	24
2.19. Beispiel eines XPS-Scans	25
2.20. Schematische Darstellung eines REM	26
3.1. Einsatzbeispiel für Senosan [®] hochglanz Möbeloberflächen	27
3.2. Anwendungsbeispiel für Senosan [®] AM1500X	28
3.3. Hexadecyltrimethoxysilan	28
3.4. Octadecyltrimethoxysilan	29

3.5. Octyltrimethoxysilan	29
3.6. Tridecafluorooctyltriethoxysilan	29
3.7. Vinyltriethoxysilan	30
3.8. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	30
3.9. Ethanol	30
3.10. Aufbau einer Corona-Entladestation	32
3.11. Schematischer Aufbau des „3D-Treaters“	33
3.12. Plasmaanlage der ARC GmbH in Seibersdorf	34
3.13. Plasmaanlage der PCCL GmbH	35
3.14. Kontaktwinkelmessgerät an der Montanuniversität Leoben	36
3.15. Beispielbilder für Kontaktwinkel: a) 90 Grad, b) 40 Grad	37
3.16. FTIR-Spektroskop, FTIR-Mikroskop und Auswerte-PC	38
3.17. Rasterelektronenmikroskop des IWpK	39
3.18. Kondensation an der Oberfläche über Hydroxygruppen	39
3.19. Kondensation an der Oberfläche über Carboxylgruppen	40
3.20. Unterschiedliche Surface Grafting Methoden	41
3.21. Oberflächenstruktur eines Methyl-Acrylat-Grafts	42
4.1. REM-Fotos der gereinigten PMMA-Folie: a) 3000-fach, b) 10000-fach	45
4.2. XPS-Spektren von reinem PMMA und der Senosan [®] PMMA-Folie: a) C1s, b) O1s	46
4.3. Veränderungen mit steigender Anzahl der Inline-Coronabehandlung	48
4.4. Veränderung mit steigender Intensität der Inline-Coronabehandlung	49
4.5. Wasserkontaktwinkel mit steigender Anzahl der Labor-Coronabehandlung	50
4.6. IFT mit steigender Anzahl der Labor-Coronabehandlungen	51
4.7. Einfluss Lagerungsdauer in Ethanol bei Labor-Coronavorbehandlung	52
4.8. REM-Aufnahmen einer coronabehandelten Folie: a) 3000-fach, b) 10000-fach	54
4.9. REM-Fotos einer plasmabehandelten Folie: a) 3000-fach, b) 10000-fach	57
4.10. XPS-Spektren unterschiedlicher Plasmabehandlungszeiten im Vergleich zur Folie im Ausgangszustand: a) C1s, b) O1s	58
4.11. Beschichtung nach Labor-Coronagerät mit HDTMS in Ethanol	66
4.12. IR-Spektrum von PMMA	77
5.1. Benetzungswinkel und Oberflächenspannung von PMMA nach unterschiedlichen Aktivierungen	80

5.2. Vergleich der Kontaktwinkel einzelner Versuchsserien	82
5.3. Vergleich der Oberflächenspannungen einzelner Versuchsserien	83
B.1. Technisches Datenblatt Senosan [®] AM1500X	103

Tabellenverzeichnis

2.1. Wichtige kommerziell erhältliche Silane	16
4.1. Unbehandelte Folie nach Abziehen der Schutzfolie	44
4.2. Unbehandelte Folie im Ultraschallbad gereinigt	45
4.3. Aktivierung mit Inline-Elektrodencorona	48
4.4. Aktivierung mit dem „3D-Treater“	50
4.5. Aktivierung mit dem „3D-Treater“, Lagerung in Ethanol	52
4.6. Einfluss erhöhter Sauerstoffgehalt bei „3D-Treater“ Vorbehandlung	53
4.7. Aktivierung mit Labor-Plasma in Seibersdorf	55
4.8. Aktivierung mit Labor-Plasma in Leoben	56
4.9. Beschichtung nach Inline-Corona	61
4.10. Beschichtungslösungen erste Serie mit Labor-Coronagerät	62
4.11. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 1	62
4.12. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 2	63
4.13. HDTMS Beschichtung nach Labor-Coronagerät und Lagerung in Ethanol	64
4.14. Beschichtungslösungen vierte Serie mit Labor-Coronagerät	65
4.15. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 4	65
4.16. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 5	67
4.17. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 6	67
4.18. Beschichtungslösungen siebte Serie mit Labor-Coronagerät	68
4.19. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 7	68
4.20. Beschichtung nach Labor-Coronagerät 8	70
4.21. Beschichtung nach Labor-Coronaanlage	71
4.22. Beschichtung nach Aktivierung mit Plasma in Seibersdorf	72
4.23. Beschichtung nach kurzzeitigen Plasmaaktivierungen	73
4.24. Beschichtung nach Aktivierung mit Plasma in Leoben	74
4.25. Graftreaktion, Serie 1	75
4.26. Graftreaktion, Serie 2	76

5.1. Statistische Auswertung	84
A.1. Versuchsauflistung	102

Literaturverzeichnis

- [1] A.D. KATNANI, A. KNOLL, M.A. MYCEK. *Journal Adhesion Science Technology*, 3(441), 1989.
- [2] B.J. RINGROSE, E. KRONFLI: *Preirradiation grafting of ethylene vinyl acetate copolymer resins*. *Radiation Physics and Chemistry*, (55):451–460, 1999.
- [3] CHAN, C.-M.: *Polymer Surface Modification and Characterization*, Kapitel 2 u. 5. Hanser Publishers, 1994.
- [4] CORPORATION, ANSWERS: *X-ray photoelectron spectroscopy*. New York, USA, 2009. <http://www.answers.com/topic/x-ray-photoelectron-spectroscopy>.
- [5] D. K. OWENS, R. C. WENDT. *Journal Applied Polymers*, 13(1741), 1969.
- [6] DELPRAT, P.: *PMMA thermal degradation*. Interne Notiz, 2004.
- [7] D.T. CLARK, A. DILKS. *Journal Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 15(2321), 1977.
- [8] EGITTO, F.D. *Pure Applied Chemistry*, 62(1699), 1990.
- [9] E.M. LISTON, L. MARTTINU, L.M.R. WERTHEIMER: *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*. *Journal Adhesion Science Technology*, 7(10):1091–1127, 1993.
- [10] FORTES, M. A.: *Physiochemical Aspects of Polymer Surfaces I*, Kapitel Wettability of Polymer Surfaces, Seiten 246–287. Plenum Press, 1983.
- [11] FOWKES, F.M.: *Contact Angle*. *Advances in Chemical Series*, 43:99, 1964.
- [12] G. SCHOTTNER, K. ROSE, U. POSSET: *Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses – State of the Art, Current Developments and Perspectives*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27:71–79, 2003.

- [13] GROUP, SINTEF: *Silanisation as pre-treatment for adhesive bonding of aluminium*. Trondheim, Norwegen, 2005. <http://www.sintef.no/Home/Materials-and-Chemistry/Synthesis-and-Properties/Surface-Engineering-Strategic-Institute-Program/Pre-treatment/Silanisation/>.
- [14] H. GÜNZLER, H.M. HEISE: *IR-Spektroskopie*, Seite 29 ff. VCH Verlagsgesellschaft, 1996.
- [15] H. SCHONHORN, R.H. HANSEN. *Journal Applied Polymer Science*, 11(1461), 1967.
- [16] H. YASUDA, C.E. LAMAZE, K. SAKAOKU. *Journal Applied Polymer Science*, 17(137), 1973.
- [17] HILD, S.: *Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polypropylen durch Coronabehandlung*. Doktorarbeit, TU Clausthal, 1993.
- [18] J. D. ANDRADE, L. M. SMITH, D. E. GREGONIS: *Surface and Interfacial Aspects on Biomedical Polymers I*, Kapitel The Contact Angle and Interface Energetics, Seiten 246–287. Plenum Publishing Corporation, 1983.
- [19] J. R. G. EVANS, R. BULPETT, M. GHEZEL. *Journal Adhesion Science Technology*, 1(291), 1987.
- [20] JAGUR-GRODZINSKI, J.: *Heterogeneous Modification of Polymers*, Seiten 181–183. John Wiley and Sons Ltd, 1997.
- [21] J.M. GODDARD, J.H. HOTCHKISS: *Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds*. *Progress in Polymer Science*, 32:698–725, 2007.
- [22] K.-H. HAAS, S. AMBERG-SCHWAB, K. ROSE: *Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers*. *Thin Solid Films*, 351:198–203, 1999.
- [23] KAEUBLE, D. H. *Journal Adhesion*, 2(66), 1970.
- [24] KALESS, A.: *Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasma-behandlung*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [25] M. KUHR, S. BAUER, U. ROTHHAAR: *Coatings on plastics with the PICVD technology*. *Thin Solid Films*, (442):107–116, 2003.
- [26] M. STROBEL, C. DUNATOV, J.M. STROBEL. *Journal Adhesion Science Technology*, 3(321), 1989.

- [27] N. INAGAKI, S. TASAKA, H. KAWAI. *Journal Adhesion Science Technology*, 4(99), 1990.
- [28] P. GROENING, O.M. KÜTTEL, M. COLLAUD-COEN: *Interaction of low-energy ions (< 10 eV) with polymethylmethacrylate during plasma treatment*. *Applied Surface Science*, (89):83–91, 1995.
- [29] P. HOMMES, B. SCHLEICH, M. OLES: *Verfahren zu Aufbringung einer fluoralkyl-funktionellen Organopolysiloxan-Beschichtung mit beständigen Wasser und Öl abweisenden Eigenschaften auf polymere Substrate*, 2001. DE 101 00 383 A1.
- [30] PLUEDDEMANN, E. P.: *Silane Coupling Agents*, Seiten 1–36, 99–101 und 221–223. Plenum Press, 2 Auflage, 1991.
- [31] R. FOERCH, J. IZAWA, G. SPEARS. *Journal Adhesion Science Technology*, 5(549), 1991.
- [32] R.E. MARCHANT, C.J. CHOU, C. KHOO. *Journal Applied Polymer Science Applied Polymer Symposium*, 42(125), 1988.
- [33] RIESS, K.: *Plasmamodifizierung von Polyethylen*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [34] S. TANIGAWA, M. ISHIKAWA, K. NAKAMAE. *Journal Adhesion Science Technology*, 5(543), 1991.
- [35] SILICONES, CENTRE EUROPEEN DES: *Chemical reactions on the finished silicone - Crosslinking and modification of Silicones*. Brüssel, Belgien, 2003. <http://www.silicones-science.com/chemistry-chemreaction.html>.
- [36] U. MEYER, S. KÖSTLER, V. RIBITSCH: *Photochemical Surface Modification of Polytetrafluoroethylene with Hydrazine:...* *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206:210–217, 2005.
- [37] U. SCHULZ, H. JÄNCHEN, N. KAISER: *Plasma pre-treatment and coating of PMMA Fresnel lenses*. *Proceedings SPIE*, (3738):511–516, 1999.
- [38] U. SCHULZ, P. MUNZERT, N. KAISER: *Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion*. *Surface and Coating Technology*, (142):507–511, 2001.

- [39] ULM, UNIVERSITÄT: *Das Rasterelektronenmikroskop*. Ulm, 2001. <http://www.uni-ulm.de/elektronenmikroskopie/REMHHerbst2001.html>.
- [40] W. GOTTWALD, G. WACHTER: *IR-Spektroskopie für Anwender*, Seite 1 ff. WILEY-VCH Verlag, 1997.
- [41] WERKSTOFFTECHNIK, STIFTUNG INSTITUT FÜR: *Sol-Gel-Verfahren*. Bremen, 2005. <http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren.php>.
- [42] WU, S.: *Polymer Interface and Adhesion*, Kapitel 1 u. 4. Decker INC, 1982.
- [43] X. WANG, H. NI, D. XUE: *Solvent effect on teh film formation and the stability of the surface properties of poly(methyl methacrylate) end-capped with fluorinated units*. *Journal of Colloid and Inerface Science*, 321:373–383, 2008.
- [44] Y.-L. HSIEH, D.A. TIMM, M. WU. *Journal Applied Polymer Science*, 38(1719), 1989.

Anhang A.

Versuchsübersicht

96

Code	VA-Nr.	Aktivierung	
001-A	60-61666/30	1× Corona SP	
001-B	60-61616/10	–	
001-C	60-61616/10	3× „3D-Treater“	
002-A	60-61616/10	–	
002-A-2	60-61616/10	–	
002-B	60-61616/10	1× „3D-Treater“	
002-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“	
002-D	60-61616/10	3× „3D-Treater“	
003-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	
003-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“	
003-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“	
004-A	60-61815/10	–	

Übersicht Versuche

Beschichtung	Tempern	Kommentar
–	–	schlechte OF-Qualität
–	–	–
–	–	–
–	–	schlechte Messung Glycerol
–	–	–
–	–	–
–	–	–
–	–	–
10% (m/V) TMOS in Ethanol	60min 80°C	–
100% (m/V) TMOS	60min 80°C	–
50% (m/V) TMOS in Ethanol	60min 80°C	–
–	–	Transport in Ethanol-Atm.

004-B	60-61815/10	1× Corona SP 0.9kW	–	–	Transport in Ethanol-Atm.
004-C	60-61815/10	2× Corona SP 0.9kW	–	–	Transport in Ethanol-Atm.
004-D	60-61815/10	3× Corona SP 0.9kW	–	–	Transport in Ethanol-Atm.
004-E	60-61815/10	1× Corona SP 1.0kW	–	–	Transport in Ethanol-Atm.
004-F	60-61815/10	1× Corona SP 0.7kW	–	–	Transport in Ethanol-Atm.
005-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) Ethanol	60min 80°C	–
005-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	–
005-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
006-A-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	1h in Ethanol-Atm.
006-A-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	1h in Ethanol-Atm.
006-B-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	2h in Ethanol-Atm.
006-B-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	2h in Ethanol-Atm.
006-C-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	3h in Ethanol-Atm.
006-D-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	4h in Ethanol-Atm.
006-D-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	4h in Ethanol-Atm.
006-E-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	5h in Ethanol-Atm.
006-F-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	6h in Ethanol-Atm.
006-F-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	6h in Ethanol-Atm.
006-G-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	7h in Ethanol-Atm.
006-H-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	8h in Ethanol-Atm.
006-H-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	8h in Ethanol-Atm.
006-I-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	9h in Ethanol-Atm.
006-J-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	10h in Ethanol-Atm.

006-J-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	10h in Ethanol-Atm.
006-K-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	11h in Ethanol-Atm.
006-L-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	–	12h in Ethanol-Atm.
006-L-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	12h in Ethanol-Atm.
007-A-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
007-A-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	007-A-1 wiederholt
007-B-1	60-61616/10	2× „3D-Treater“	87.7% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
007-B-2	60-61616/10	2× „3D-Treater“	76.7% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	007-B-1 wiederholt
007-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“	69.0% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
007-D	60-61616/10	2× „3D-Treater“	42.0% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
007-E	60-61616/10	2× „3D-Treater“	28.6% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
007-F	60-61616/10	2× „3D-Treater“	10.1% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
008-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	–	60min 80°C	Vergleichsmessung
008-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
008-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	A4-Muster
009-A	60-61616/10	1× Corona SP 1kW	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
009-B	60-61616/10	1× Corona SP 1kW	80% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
009-C	60-61616/10	1× Corona SP 1kW	60% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	–
009-D	60-61616/10	1× Corona SP 1kW	100% (m/V) ODTMS	60min 80°C	–
009-E	n.d.	1× Corona SP 1kW	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Muster ohne SF
009-F	n.d.	1× Corona SP 1kW	80% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	Muster ohne SF
009-G	n.d.	1× Corona SP 1kW	60% (m/V) HDTMS in Ethanol	60min 80°C	Muster ohne SF
009-H	n.d.	1× Corona SP 1kW	100% (m/V) ODTMS	60min 80°C	Muster ohne SF

010-A	n.d.	1× Corona SP 1kW	–	–	mit „3D-Treater“aufgefrischt
010-B	60-61815/10	1× Corona SP 1kW	–	–	mit „3D-Treater“aufgefrischt
011-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 90°C	–
011-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 100°C	–
012-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	HDTMS mit 0.75% (m/V) HCl	60min 80°C	–
012-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“	HDTMS mit 1.5% (m/V) HCl	60min 80°C	–
012-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“	HDTMS mit 3.0% (m/V) HCl	60min 80°C	–
013-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 90°C	–
014-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	100% (m/V) HDTMS	60min 100°C	–
015-A-1	60-61616/10	3min Plasma O_2	–	–	Plasma ARC
015-A-2	60-61616/10	3min Plasma O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma ARC
015-B-1	60-61616/10	3min Plasma O_2uAr	–	–	Plasma ARC
015-B-2	60-61616/10	3min Plasma O_2uAr	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma ARC
015-C-1	60-61616/10	1min Plasma O_2	–	–	Plasma ARC
015-C-2	60-61616/10	1min Plasma O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma ARC
016-A	60-61616/10	90sec Plasma Luft	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	Plasma PCS
016-B	60-61616/10	90sec Plasma Luft	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma PCS
016-C	60-61616/10	60sec Plasma Luft	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	Plasma PCS
016-D	60-61616/10	60sec Plasma Luft	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma PCS
016-E	60-61616/10	30sec Plasma Luft	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	Plasma PCS
016-F	60-61616/10	30sec Plasma Luft	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma PCS
016-G	60-61616/10	20sec Plasma Luft	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	Plasma PCS
016-H	60-61616/10	20sec Plasma Luft	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma PCS

016-I	60-61616/10	10sec Plasma Luft	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	Plasma PCS
016-J	60-61616/10	10sec Plasma Luft	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Plasma PCS
017-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“	Graftversuch	60min 80°C	–
017-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“	Graftversuch	60min 80°C	–
018-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	HDTMS mit 1% (m/V) HCl	60min 80°C	–
019-A	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	HDTMS mit HCl	60min 80°C	–
019-B	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	HDTMS mit 1% (m/V) HCl	60min 80°C	–
019-C	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
019-D	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	100% (m/V) Dynasilan F	60min 80°C	–
019-E	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	Graftversuch	60min 80°C	–
019-F	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	Graftversuch	60min 80°C	–
019-G	60-61616/10	2× „3D-Treater“ mit O_2	–	–	–
020-A	60-61616/10	20× Labor-Anlage	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
020-B	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
021-A	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
021-B	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	HDTMS mit 1% (m/V) HCl	60min 80°C	–
021-C	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
021-D	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Probe vorab im US-Bad
021-E	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
021-F	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Probe vorab im US-Bad
021-G	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	–
021-H	60-61616/10	20× Labor-Anlage mit O_2	100% (m/V) HDTMS	60min 80°C	Probe vorab im US-Bad
022-A	60-61616/10	–	–	–	–

022-B	60-61616/10	–	–	–	–
022-D	60-61616/10	–	–	–	–
022-E	60-61616/10	–	–	–	–
022-E	60-61616/10	–	–	–	Probe vorab im US-Bad
022-F	60-61616/10	–	–	–	Probe vorab im US-Bad
022-G	60-61616/10	–	–	–	Probe vorab im US-Bad
022-H	60-61616/10	–	–	–	Probe vorab im US-Bad
022-I	60-61616/10	–	–	–	Probe vorab im US-Bad
022-J	60-61616/10	–	–	–	Probe vorab im US-Bad
023-A	60-61616/10	3min Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-B	60-61616/10	3min Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-C	60-61616/10	3min Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-D	60-61616/10	1min Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-E	60-61616/10	1min Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-F	60-61616/10	1min Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-G	60-61616/10	30sec Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-H	60-61616/10	30sec Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-I	60-61616/10	30sec Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-J	60-61616/10	15sec Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-K	60-61616/10	15sec Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
023-L	60-61616/10	15sec Plasma O_2	–	–	Plasma Leoben
024-A	60-61616/10	3min Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-B	60-61616/10	3min Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben

024-C	60-61616/10	3min Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-D	60-61616/10	1min Plasma O_2	HDTMS mit 1%(mV/)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-E	60-61616/10	1min Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-F	60-61616/10	1min Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-G	60-61616/10	30sec Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-H	60-61616/10	30sec Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-I	60-61616/10	30sec Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-J	60-61616/10	15sec Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-K	60-61616/10	15sec Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben
024-L	60-61616/10	15sec Plasma O_2	HDTMS mit 1%(m/V)HCl	60min 80°C	Plasma Leoben

Tabelle A.1.: Auflistung aller durchgeführten Versuche mit Kontaktwinkelmessungen

HDTMS=Hexadecyltrimethoxysilan, TMOS=Trimethoxyoctylsilan, ODTMS=Octadecyltrimethoxysilan

Anhang B.

Datenblatt



senosan®		AM1500X	
TECHNISCHES DATENBLATT	AUSGABE:06	DATUM: 20.02.2009	AM1500X_D.doc

KONSTRUKTION: Koextrudierte ABS/PMMA-Platten mit hochglänzender, kratzfester Acryldeckschicht
Oberflächenschutz: PE-Folie mit spezieller Haftschicht

DIMENSIONEN:
Stärke: 0,75 mm bis 1,00 mm
Breite: 400 mm bis 1.450 mm

<u>MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN</u>	<u>PRÜFNORM</u>	<u>EINHEIT</u>	<u>MESSW.</u>
Abriebfestigkeit	DIN 53754	mg/50 U.	2
Kratzfestigkeit	DIN 6886 1/T4	N Beanspruchungsgruppe 4 E	0,6
Verhalten bei hartem Stoß	DIN 53799/T4.4.2	mm	8
Chemikalienbeständigkeit	DIN 6886 1/T1	Beanspruchungsgruppe 1 B	
Beständigkeit gegen trockene Hitze	DIN 6886 1/T7	°C Beanspruchungsgruppe 7 D	75
Beständigkeit gegen feuchte Hitze	DIN 6886 1/T8	°C Beanspruchungsgruppe 8 B	70
Verhalten gegenüber Wasserdampf	DIN 53799/T4.11	Keine sichtbaren Veränderungen	

OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Glanzgrad Oberfläche	SENO Werksnorm GLE (60 ° Glossmaster)		> 85 GLE hochglänzend
Farbechtheit, Witterungsbeständigkeit Delta E Möbelfronten - Innenanwendung	EN ISO 4892-2 Totale Farbdifferenz nach 200 h Xenon Prüfung		1,7

SONSTIGES

Dichte	DIN 53479	g/cm ³	1,09 +/- 0,02
Brandverhalten	UL Standard 94		94 HB

BESONDERE HINWEISE

Die angegebenen Werte beziehen sich auf flache, unverformte Folien. Durch den Einfluß der Weiterverarbeitung und der verwendeten Kernwerkstoffe können diese Werte von den am Fertigprodukt gemessenen geringfügig abweichen.

<small>Senoplast Klebtech & Co. GmbH Waldhof 9, 40699 Düsseldorf 40699 Düsseldorf www.senoplast.com</small>	<small>Telefon: +49 (0) 210 46 79 40-0 Fax: +49 (0) 210 46 79 40-42 e-Mail: senoplast@senoplast.com Senoplast Klebtech & Co. GmbH, Postfach 10 01 10, 40699 Düsseldorf</small>	<small>Fabrikation: Senoplast Klebtech & Co. GmbH, Postfach 10 01 10, 40699 Düsseldorf Senoplast Klebtech & Co. GmbH, Postfach 10 01 10, 40699 Düsseldorf</small>	<small>Vertrieb: Senoplast Klebtech & Co. GmbH, Postfach 10 01 10, 40699 Düsseldorf Senoplast Klebtech & Co. GmbH, Postfach 10 01 10, 40699 Düsseldorf</small>	<small>Senoplast Klebtech & Co. GmbH Senoplast Klebtech & Co. GmbH Senoplast Klebtech & Co. GmbH Senoplast Klebtech & Co. GmbH</small>
---	--	---	--	--

Abbildung B.1.: Technisches Datenblatt Senosan® AM1500X