

BAM-Dissertationsreihe, Band 59

M. Sc. Ranjit Sharad Joshi

**Polymer surface modification using novel underwater plasma (UWP) technique**

2010, ISBN 978-3-9813550-2-4

Plasmachemische Methoden sind geeignet, um chemisch inerte Polyolefinoberflächen zu funktionalisieren. Meist entsteht jedoch dabei eine große Vielfalt verschiedener funktioneller Gruppen. Für Pfropfreaktionen an diesen Gruppen, aber auch für höherwertige Anwendungen ist die Existenz einer hochdicht mit einer einzigen Sorte funktioneller Gruppen versehenen Polymeroberfläche Voraussetzung. Dementsprechend sollte in dieser Arbeit versucht werden, einen solch einen selektiven Funktionalisierungsprozeß zu entwickeln, der möglichst nur eine Art funktioneller Gruppe in hoher Konzentration liefert. Innerhalb mehrerer neuentwickelter selektiver Plasmaprozesse erschien das Unterwasserplasma (UWP) besonders aus technischer Sicht zur Lösung dieses Problems geeignet.

Das UWP ist Quelle von Ionen, Elektronen, UV-Strahlung, Schockwellen, Radikalen, wie Hydroxyl-, sowie reaktiven Neutralkmolekülen, wie Wasserstoffperoxid, Wasserstoff und Sauerstoff. Das UWP und die nahverwandte Glimmentladungselektrolyse (GDE) stellen interessante neue Methoden für die Polymeroberflächenmodifizierung dar. Die Polymeroberfläche wird durch Wirken von Elektrochemie, Naßchemie, Plasma- und Strahlenchemie sowie durch Schockwellen umgestaltet. Das UWP ist naheliegenderweise besonders zur Polymeroberflächenmodifizierung mit OH-Gruppen geeignet. Es ist wegen der Art der Erzeugung (Kapillarentladung und Schockwellenerzeugung) ein strömungsbestimmtes Plasma. Je nach Entladungsbedingungen hatten die OH-Gruppen einen Anteil von 25-40% von allen durch das Plasma eingeführten sauerstoffhaltigen Gruppen. Dieser Anteil reicht nicht aus, um von einem selektiven Plasma zu sprechen, ist aber deutlich höher als bei der Modifizierung im Sauerstoffniederdruckplasma, wo weniger als 10% aller O-Funktionalitäten OH-Gruppen sind. Die genaue Bestimmung der OH-Gruppenkonzentration erfordert deren Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA), um über die Fluorbestimmung mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) diese Konzentration berechnen zu können.

Im Unterschied zu der etablierten Niederdruckplasmatechnik moderiert die Wasserphase im UWP die hochenergetischen Spezies sehr schnell auf ein energetisch niedriges Niveau, was den Energieeintrag und die damit verbundenen Veränderungen im Polymer begrenzt. Intensive Oxidation, starker Abbau, Vernetzung und Radikalbildung im Polymer werden weitgehend zurückgedrängt. Möglicherweise dennoch entstehende Abbauprodukte werden durch die umgebende Wasserphase sofort aufgelöst. Die Produktpalette an funktionellen Gruppen auf der im UWP modifizierten Polypropylenfolie beschränkt sich auf C-O-Spezies mit einer Sauerstoffeinfachbindung und wenigen mit zwei Sauerstoffbindungen. Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ist, dass eine Vielfalt an chemischen Additiven zum UWP zumischbar ist, wodurch sich die Reaktionsrichtung beeinflussen lässt.

Wasserstoffperoxid- und Katalysatorzugabe (Fe-ZSM5) sollten die Reaktivität des UWP beeinflussen, indem die Konzentration der für die OH-Funktionalisierung verantwortlich gemachten OH-Radikale als Produkte der homolytischen Wasserstoffperoxiddissoziation erhöht wird. Der Katalysator beschleunigte die Gleichgewichtseinstellung zwischen OH-Gruppenbildung durch Dissoziation und Rekombination, was sich vor allem in einer erhöhten Oxidationsrate widerspiegelte. Entsprechend den analytischen Möglichkeiten der XPS konnten als Schnellbestimmung lediglich die Summe aller C-O einfach gebundenen Spezies gemessen werden, wie C-OH, C-O-C oder Hydroperoxide. Diese „C-O-Selektivität“ betrug im UWP 47 C-O/100 O-Atome und konnte durch Mitwirkung des Katalysators (Fe-ZSM5) auf 81 C-O/100 O-Atome verbessert werden, was zunächst einen bemerkenswerten Fortschritt

darstellte. Die TFAA-Derivatisierung ergab jedoch, daß der Anteil an OH-Gruppen innerhalb der C-O-Spezies nicht erhöht werden konnte.

Eine andere Möglichkeit bestand in der Erzeugung von Carboxylgruppen an der Polypropylenoberfläche. Dazu wurden Essigsäure, Acryl-, Malein- und Itaconsäure als Modifikatoren bzw. Monomere für die Polymerbildung eingesetzt. Die erwartete bevorzugte Bildung von COOH-Gruppen an der Polymeroberfläche war jedoch niedrig bei Einsatz polymerbildender Säuren. Diese Tatsache war nicht weiter verwunderlich, weil die gebildeten COOH- enthaltenden Polymere wasserlöslich sind. Nur die durch das UWP fragmentierten Monomere konnten eine im Wasser nicht lösliche Polymerabscheidung ergeben, die aber nur noch einen gewissen Bruchteil der ursprünglichen COOH-Gruppen besaß. Essigsäure muss diesen Fragmentierungsweg gehen, wobei gehofft wurde, dass überlebende COOH-Spezies an der Polypropylenoberfläche die gewünschten Säuregruppen in der vernetzten Schicht bilden würden. Die XPS wurde zur Identifizierung und Konzentrationsbestimmung der COOH(R)-Spezies benutzt. Zur zweifelsfreien Konzentrationsbestimmung wurde die Gasphasenderivatisierung mit Trifluorethanol eingesetzt. Eine wesentlich höhere COOH Ausbeute ergab der Einsatz von Acrylsäure in der GDE.