

Schlussbericht

zu Nr. 8.2 NKBF 98 bzw. §9 Abs. 2 BEBF-ZE 98

Darstellung der Ergebnisse des Lehrstuhls für Materialverbunde/Uni Kiel

Vorhabensbezeichnung: Steuerung von Haftmechanismen in Verbundsystemen

Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2002 bis 31.07.2005, verlängert bis 31.12.2005

Berichtszeitraum: 01.08.2002 bis 31.12.2005

FKZ: 03C0350E

Projektleiter: Prof. Dr. Franz Faupel

I Einführung

I.1 Aufgabenstellung

Das Projekt befasst sich mit der Herstellung und physikalisch-chemischen Charakterisierung neuartiger, flexibler Haftvermittlersysteme sowie der Beurteilung ihrer Einsetzbarkeit für verschiedene industrielle Anwendungen.

Im Vordergrund der Zielsetzungen des Vorhabens stehen wenige Nanometer dicke Oberflächenschichten mit hoher Dichte funktioneller Gruppen, die durch Ionenstrahl- oder Plasmabehandlung, die bei Atmosphärendruck durch Plasmadeposition hergestellt oder modifiziert werden können und deren Vernetzungsgrad und chemische Funktionalität in weiten Grenzen gesteuert und dadurch für den jeweiligen Anwendungszweck angepasst werden können. In dem hier beschriebenen Vorhaben soll grundlegendes Wissen über die Struktur dieser Schichten und über die Bedeutung wichtiger Strukturparameter (Vernetzungsgrad, Art und Dichte von funktionellen Gruppen) für die Haftung bzw. Enthaftung gegenüber technisch relevanten Materialien erarbeitet werden.

Die Aktivitäten des Lehrstuhls für Materialverbunde (LfM) der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel sollten sich auf das System Metallschicht/Polymersubstrat konzentrieren. Mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Tracermethoden und Positronenlebenszeitspektroskopie mit durchstimmbarem Positronenstrahl sollte die physikalisch-chemische

Charakterisierung der Substratoberflächen durchgeführt sowie Kondensation, Keimbildung und Wachstums von Metallschichten auf den modifizierten Substraten untersucht werden.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Lehrstuhl beschäftigt sich seit vielen Jahren mit Metall-Polymer-Grenzflächen. Im Vordergrund der Aktivitäten steht die Korrelation zwischen Herstellungsparametern, mikroskopischem Aufbau und den resultierenden Eigenschaften. Im Vordergrund der Aktivitäten des Lehrstuhls für Materialverbunde (LfM) der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel steht das System Metallschicht/Polymersubstrat. Schwerpunkt der aktuellen Untersuchungen sind Prozesse wie Kondensation des Metalls auf der Polymeroberfläche, Keimbildung, Filmwachstum und Diffusion. Darüber hinaus arbeitet der Lehrstuhl an der Ionenstrahlmodifizierung von Polymeroberflächen und dem Sputtern von Polymeren. Weitere für das vorliegende Projekt relevante Forschungsthemen sind: Glasübergang an Polymeroberflächen, Alterung von Polymeren, Gas- und Feuchtepermeation sowie Gasphasenabscheidung von Polymeren und Metall-Polymer-Funktionsschichten. Die Arbeiten haben in einer Vielzahl von Publikationen und eingeladenen Vorträgen auf internationalen Tagungen Niederschlag gefunden. An experimentellen Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen und Aufwachsvorgängen auf Oberflächen verfügt der Lehrstuhl neben Standardverfahren wie Photoelektronenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie und Querschnittselektronenmikroskopie auch über eine neue photoelektronenspektroskopische Methode zur Messung von Kondensationskoeffizienten und Glasübergängen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Vorhabens erfolgte entsprechend der im Antrag dargelegten Arbeitsteilung und Zeitplanung.

1.4 Stand der Technik zu Beginn des Projektes

Im Falle der Produktion von PE- oder PP-Folien für die Herstellung metallisierter Etiketten wird z.B., um die notwendige Haftfestigkeit der Al-Aufdampfschicht zu gewährleisten, zunächst ein Primer in Form einer weniger als 1 μm dicken Acrylatschicht in einem off-line-Druckprozess (Roll-Coater) aufgebracht. Dieser Prozess findet im Allgemeinen nicht bei dem Folienhersteller selbst, sondern bei seinem Kunden statt; der Folienhersteller vertreibt die Folie Korona-

behandelt, um die Haftfestigkeit des Primers zu verbessern. Um die mit dem Lackierprozess verbundenen Prozesskosten einzusparen, sind Metallisierer zunehmend am Einsatz speziell oberflächenveredelter Folien interessiert, die ohne weitere Vorbehandlung bedampft werden können.

Zur Zeit kann eine direkte Metallisierbarkeit durch Aufbringen einer etwa 10 µm dicken, coextrudierten COC-Schicht (Cyclo-Olefin-Copolymer, z.B. Topas^R) erreicht werden, die sich auch günstig auf den Glanz des metallisierten Produkts auswirkt. Nachteile dieser Lösung sind relativ hohe Kosten, zur Zeit 0,05 €, langfristig 0,03 € pro m² Folie, sowie gewisse technische Mängel (*curling* der Folie infolge der Eigenspannung der COC-Schicht, Neigung zur Bildung von Defekten im Folienverbund durch gecrackte Anteile, Sprödigkeit der Schicht).

Vakuumgestützte Plasmaverfahren werden bereits in vielen Bereichen zur Modifizierung und Beschichtung von Oberflächen eingesetzt und unter anderem auch als „trockene“ Ersatzprozesse für nasschemische, haftvermittelnde Vorbehandlungsverfahren verwendet oder untersucht. Auch die Abscheidung von Plasmapolymerschichten auf vielfältigen Oberflächen gehört zum Stand der Technik; dagegen ist die gezielte chemische Funktionalisierung von Oberflächen durch die Abscheidung von Plasmopolymeren mit hoher Dichte funktioneller Gruppen im Niederdruckbereich heute noch Gegenstand von Untersuchungen. Ein prinzipieller Nachteil von Niederdruck-Plasmaverfahren, der die Einsatzbreite erheblich einschränkt, sind die hohen Investitions- bzw. Betriebskosten, die mit diesen Verfahren immer verbunden sind.

Auch Plasmaverfahren, die bei Atmosphärendruck betrieben werden können, werden bereits zur chemischen Oberflächenfunktionalisierung verwendet. So werden Barrieren-Entladungen – oft auch als Korona-Entladungen bezeichnet – seit vielen Jahren eingesetzt, um durch Oxidation polare Gruppen in polymere Oberflächen einzubauen. Dadurch wird eine verbesserte Benetzung der ansonsten wenig benetzbaren Polymeroberflächen erzielt, insbesondere eine verbesserte Benetzung mit wasserbasierten Beschichtungen (Lacke, Klebstoffe, Druckfarben). Allerdings läßt sich mit dem Betrieb der Barrieren-Entladung an Umgebungsluft keine monofunktionale chemische Oberflächenmodifizierung erreichen; es entsteht gewöhnlich – wenn an Luft gearbeitet wird – ein Gemisch unterschiedlicher sauerstoffhaltiger Funktionen (Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxy-, Epoxy-, Ether-...), so dass es auf diese Weise nicht möglich ist, optimale Haftung gezielt einzustellen. Für viele Anwendungsfälle ist daher eine einfache Koronabehandlung nicht ausreichend.

Das Vorhaben knüpft an kürzlich im Fraunhofer-IST durchgeführte Untersuchungen an, nach denen es möglich ist, mittels bei Atmosphärendruck arbeitenden Barrieren-Entladungen bei geeigneter Prozessführung und Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen praktisch monofunktionale Plasmapolymerschichten auf beliebigen Oberflächen (Metalle, Keramiken, Polymere) „trocken“ abzuscheiden. Es handelt sich dabei um Schichtmaterialien, die bezüglich ihrer Struktur zwischen klassischen aufgepfropften Polymerschichten ohne Vernetzung und mit maximaler Dichte spezifischer funktioneller Gruppen einerseits und herkömmlichen Plasmapolymerschichten als quasi-statistische, kovalente Netzwerke ohne Dominanz einzelner funktioneller Gruppen andererseits stehen. Der Grad der Vernetzung kann insbesondere durch die Verwendung gepulster Barrieren-Entladungen gesteuert werden. So konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von Glycidylmethacrylat (GMA) als Modell-Monomer Schichten mit einer sehr hohen Konzentration an Epoxidgruppen abgeschieden werden können (GMA-Plasmaschicht). Die Konzentration an Epoxidgruppen kann bis zu 90% betragen, bezogen auf eine Polymerschicht, die im Tauchverfahren aus einer Polymerlösung (GMA-Polymerschicht) hergestellt wurde. (Im Gegensatz zu GMA-Polymerschichten lösen sich GMA-Plasmaschichten bei Auslagerung in Lösungsmitteln nicht auf.) Während die eingehendsten Untersuchungen zur Plasmadeposition an Schichten mit Epoxygruppen durchgeführt wurden, die wegen ihrer chemischen Reaktivität besonders gute Kandidaten für haftvermittelnde Funktionen darstellen, ist in jüngster Zeit aber auch für verschiedene andere funktionelle Gruppen (Carboxy-, Hydroxy-, Amino-, Trimethylsilyl-..) gezeigt worden, dass das Verfahren allgemeiner anwendbar ist.

Das Verfahren ist grundsätzlich nicht an ein bestimmtes Grundmaterial gebunden, sofern sich auf diesem Grundmaterial Radikalstellen erzeugen lassen. Bei nicht-polymeren Materialien kann beispielsweise eine sehr dünne, nur wenige Nanometer dicke Plasmapolymerschicht abgeschieden werden, die an der Oberfläche Radikalstellen aufweist. Als Grundmaterial kommen deshalb neben allen Polymerwerkstoffen auch Metalle oder sonstige organische oder anorganische Materialien in Frage.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern sollte auf die bereits bestens bewährte Kooperation mit der Bundeswehrhochschule in München zurückgegriffen werden, um den

dortigen energetisch durchstimmbaren Positronenstrahl für tiefenaufgelöste Untersuchungen mittels der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie zu nutzen. Leider war der Strahl aber nicht verfügbar, da er von der Bundeswehrhochschule an den neuen Reaktor in Garching verlegt wurde, was deutlich längere Zeit in Anspruch genommen hat, als von den Betreibern geplant.

II Wissenschaftliche Ergebnisse

II.1 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Die Haftungseigenschaften von Metallen auf behandelten und unbehandelten Polymeren sollten am Lehrstuhl für Materialverbunde durch Bestimmung von Kondensationskoeffizienten und Durchführung von Peeltests untersucht werden. Der Vernetzungsgrad und die Oberflächenglastemperatur sollen mit einem am Lehrstuhl entwickelten Verfahren untersucht werden.

Polymerfolien der Firma Renolit wurden mit Ionenstrahlung behandelt (Energie=1 kV, Ionendosis 10^{12} - 10^{14} ions/cm²). An diesen Polymeren, an unbehandelten und an koronabehandelten Polymeren der Firma Renolit wurden Kondensationskoeffizienten bestimmt, und Peeltests durchgeführt. Zusätzlich wurden die Elementkonzentrationen an der Oberfläche von vom IST bereitgestellten Polymerfolien mittels XPS bestimmt. Die Änderung der Oberflächenglastemperatur T_G von Polystyrol nach Ar⁺-Ionenbestrahlung wurde mittels eines Metallcluster-Einbettungsverfahren durch XPS-Messungen bestimmt.

Die Metall-Kondensationskoeffizienten (Au, Ag, Cu) steigen von den unbehandelten, über die koronabehandelten bis zu den Ionenstrahlbehandelten Polymerfolien stark an (Fig.1). Ebenso steigt die Abzugskraft, die bei den Peeltests zum Abziehen der Metallfilme benötigt wird, in gleicher Weise von unbehandelten zu Ionenbestrahlten Polymeren an (Fig.2). Durch die Behandlung wird also eine deutliche Haftungssteigerung bewirkt. Durch XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei den behandelten Proben sich die Abrissfläche im Polymer befindet. Die Oberflächenglastemperatur des Polystyrols steigt bei der Ionenbestrahlung mit zunehmender Ionendosis durch die steigende Vernetzung im Polymer. Eine weitere Steigerung der Oberflächen- T_G und eine Zunahme von Sauerstoff-enthaltenden, funktionalen Gruppen wird nach einer Auslagerung an Luft beobachtet (Fig.3).