

# “PLASMAMODIFIZIERUNG VON POLYETHYLEN”

## DISSERTATION



**ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES  
DOKTOR-INGENIEUR (DR.-ING.)**

VORGELEGT DER

**- Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät -  
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)  
- der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg -**

von Frau Katrin Rieß  
geb. am: 26. 06. 1967 in: Annaberg-Buchholz

**Gutachter:**

Prof. Dr. Marinow  
Prof. Dr. Leps  
Prof. Dr. Fritz

Halle (Saale), 01.02.2001

Dipl.-Ing. Katrin Rieß

Neustadt 13

06369 Prosigk

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit zum Thema:

### **“Plasmamodifizierung von Polyethylen”**

selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und alle Stellen, die mit dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 31. Mai 2000

---

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b> 7
<b>2</b>	<b>Analyse des Entwicklungsstandes</b> 11
2.1	Das Plasma und seine Eigenschaften 11
2.2	Niederdruck (ND) - Plasma 13
2.2.1	Plasmaerzeugung 13
2.2.2	Elementarvorgänge im Plasma 15
2.2.3	Reaktionen an der Oberfläche plasmabehandelter Teile 17
2.2.4	Plasmaaktivierung von Kunststoffoberflächen im ND - Plasma 18
2.2.4.1	Prozeßgase und ihre Wirkung 18
2.2.4.2	Prozeßzeit 26
2.2.4.3	Anregungsfrequenz und ihrer Leistung 27
2.2.4.4	Prozeßdruck 28
2.2.4.5	Gasdurchsatz 29
2.2.4.6	Zusammenfassung der Plasmaaktivierung und ihrer Anwendung 29
2.2.5	Plasmapolymerisation und ihre Anwendung 31
2.2.5.1	Mechanismen der Plasmapolymerisation 32
2.2.5.2	Monomer, Monomerdurchfluß, Trägergas und ihre Wirkung 34
2.2.5.3	Prozeßdruck 36
2.2.5.4	Anregungsfrequenz und ihrer Leistung 36
2.2.5.5	Plasmapolymerisation und ihre Anwendung im Überblick 36
2.2.6	Plasmabehandlung von pulverförmigen Materialien 38
2.2.7	Charakterisierung von plasmabehandelten Oberflächen 41
<b>3.</b>	<b>Untersuchungen zur Plasmaaktivierung und Plasmapolymerisation von Polyethylen</b> 42
3.1	Wissenschaftlich - technische Konzeption und Aufgabenstellung 42
3.2	Plasmaanlage, konstruktive Anpassung und Prozeßführung 43
3.3	Versuchsmaterialien und ihre Eigenschaften 45
3.4	Analysemethoden 46
3.4.1	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) 46
3.4.2	Infrarotspektroskopie 47
3.4.3	Oberflächenspannung 48
3.4.4	Haftungsverhalten 50
3.4.5	Weitere Analysemethoden 50

	Seite	
<b>3.5</b>	<b>Plasmaaktivierung</b>	52
3.5.1	Versuchsdurchführung und Ziel	52
3.5.2	ESCA - Untersuchungen an plasmaaktivierten LDPE-Pulvern	53
3.5.3	FTIR - Untersuchungen an plasmaaktivierten Polyethylenpulvern	55
3.5.3.1	ATR - Analysen	55
3.5.3.2	Beurteilung der Alterungsstabilität	59
3.5.3.3	Beurteilung der Bewitterungsstabilität	61
3.5.4	Kontaktwinkelmessungen an plasmaaktivierten PE-Oberflächen	62
3.5.4.1	Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung	69
3.5.5	Bestimmung der Klebfestigkeit	71
3.5.6	Weitere Analysen zur Charakterisierung der Oberflächenmodifizierung	75
3.5.7	Diskussion der Versuchsergebnisse	80
<b>3.6</b>	<b>Plasmapolymerisation</b>	83
3.6.1	Ziel der Untersuchungen	83
3.6.2	Verwendete Materialien und Versuchsdurchführung	83
3.6.3	ESCA - Untersuchungen an acrylsäurepolymerisiertem LDPE-Pulver	85
3.6.4	IR - Spektroskopie an acrylsäurepolymerisiertem LDPE-Pulver	86
3.6.5	Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	90
3.6.6	Kontaktwinkelmessungen an plasmapolymerisierten PE-Oberflächen	92
3.6.7	Klebfestigkeit von plasmapolymerisiertem LDPE-Pulver	93
3.6.8	Schmelz- und Kristallisationsverhalten von plasmapolymerisiertem PE-Pulver	94
3.6.9	Diskussion der Ergebnisse der Plasmapolymerisation	95
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung und Schlußfolgerungen</b>	97

## **Summery and Conclusion**

Literaturverzeichnis

Anhang

## Formelzeichen und Indizes

<b>Symbol</b>	<b>Erläuterung</b>
BE	Bindungsenergie
C KKL	Kohlenstofflinien des Augerspektrums
C 1s	Kohlenstofflinien des Photospektrums
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
F	Gasfluß
F (E)	Energieverteilung der Elektronen
f (p, L)	Potentialdifferenz gegenüber dem Plasma
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
K	Kristallinitätsgrad
$K_K$	Klebfestigkeit
L	elektrische Leitfähigkeit
$M_n$	zahlenmäßige Molmasse
$M_p$	Peakmolmasse
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
$N_g$	Dichte der Gasteilchen
N 1s	Stickstofflinien des Photospektrums
n	Trägerdichte
$n_e$	Anzahl der Elektronen
$n_i$	Anzahl der Ionen
$n_n$	Anzahl der Neutralteilchen
O KKL	Sauerstofflinien des Augerspektrums
O 1s	Sauerstofflinien des Photospektrums
p	Druck
T	Transmission
$T_e$	Elektronentemperatur
$T_i$	Ionentemperatur
$T_n$	Neutralteilchentemperatur
$T_{\text{Raum}}$	Raumtemperatur
$\alpha$	Ionisierungsgrad
$\beta$	Konstante ( $\beta = 0,0001247 \text{ (mN/m}^2\text{)}$ )
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\gamma^d$	disperser Anteil der Oberflächenspannung
$\gamma_{lv}$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma^p$	polarer Anteil der Oberflächenspannung
$\gamma_{sl}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper
$\gamma_{sv}$	Oberflächenspannung des Festkörpers
$\eta^*$	komplexe Viskosität
$\Theta$	Kontaktwinkel
$\lambda$	mittlere freie Weglänge bzw. Wellenlänge

## Abkürzungen

A27 MA	Polymere und Copolymere des Äthylens mit höchstens 5 % Alpha-olefinischen Copolymeren oder polymeren Zusätzen (ohne funktionelle Gruppen), ohne Zusätze, Verwendung als Spritzgußmaterial
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styren
Al	Aluminium
AI22 FA	Polymere und Copolymere des Äthylens mit höchstens 5 % Alpha-olefinischen Copolymeren oder polymeren Zusätzen (ohne funktionelle Gruppen), ohne Zusätze, Verwendung als Folienmaterial
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ECR	Electron-Zyclotron-Resonanz
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ESCA	Elektronenspektroskopie für chemische Analyse
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
FTIR	Fourier- Transformierte Infrarotspektroskopie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
HF	Hochfrequenz
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarotspektroskopie
LDPE	Polyethylen niederer Dichte
LLDPE	Polyethylen niederer Dichte und linearer Struktur
MFI	Schmelzindex
MW	Mikrowelle
ND	Niederdruck
PA	Polyamid
PA 6	Homopolykondensat aus Polycaprolactam
PA 6.6	Homopolykondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmetacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVA	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz
St	Stahl
UBS	PVC-Plastisol für den Unterbodenschutz
UV	ultraviolett
XPS	X - Ray Photoelectron Spectroscopy

## 1 Einleitung und Zielstellung

Bei modernen Werkstoffen besteht oft der Wunsch, Volumen- und Oberflächeneigenschaften unabhängig voneinander zu wählen und so ein optimales wirtschaftlich interessantes Produkt zu kreieren. Oft muß darum ein kostspieliger Werkstoff gewählt werden, weil ein anderer preiswerter Werkstoff die geforderten Oberflächeneigenschaften nicht bieten kann.

Polyethylen ist ein kostengünstiger Kunststoff, der viele positive Eigenschaften wie z.B. hohe Zähigkeit und Reißdehnung, sehr geringe Wasseraufnahme und Wasserdampfdurchlässigkeit, hohe Beständigkeit gegen den Angriff von Chemikalien, physiologische Unbedenklichkeit und gute Ver- und Bearbeitbarkeit besitzt. Polyethylen bietet deshalb von allen Thermoplasten den breitesten Anwendungsbereich, angefangen bei der Folienherstellung, der Rohrextusion für den Trinkwasser- und Abwasserbereich, dem Spritzgießen von Haushaltswaren bis hin zur Verwendung als Beschichtungsmaterial. Demgegenüber steht der Nachteil des unpolaren Charakters, wodurch sich Produkte aus Polyethylen schlecht lackieren, bedrucken und verkleben lassen. Um diesen Nachteil zu beseitigen, werden in der Technik die verschiedensten Wege beschritten. Durch eine Pfropfcopolymerisation mit Vinylacetat oder Acrylsäure werden die Haftungseigenschaften von Polyolefinen wesentlich verbessert /1/. Eine weitere Möglichkeit bieten die chemischen Oberflächenbehandlungen zu denen das Beizen in Chromschwefel- oder Phosphorsäure bzw. das Vorbehandeln mit Lösungsmitteln gehören. Diese Behandlungen bewirken eine starke Haftverbesserung, bereiten jedoch auch Entsorgungsprobleme /2-5/. Durch mechanisches Aufrauen (Strahlen, Schmirgeln) oder durch eine thermische Vorbehandlung (Beflammen) können Kunststoffoberflächen ebenfalls modifiziert werden /6/. Die Coronabehandlung ist sehr verbreitet für die Vorbehandlung von Polyethylenfolien, um Druck- bzw. Lackierfarben zu applizieren. Die dadurch entstehenden Effekte klingen jedoch innerhalb kürzester Zeit ab, so daß die Teile sofort nach dem Coronaprozeß weiterverarbeitet werden müssen /2/.

### Plasmamodifizierung

Wie dieses letzte Beispiel zeigt, werden zur Modifizierung von Oberflächeneigenschaften zunehmend umweltfreundliche physikalische Methoden verwendet. Unter den physikalischen Verfahren sind solche Verfahren zu verstehen, die trocken und berührungslos eine Oberfläche modifizieren oder beschichten können. Der gewünschte Effekt wird dabei auf physikalischem Weg ausgelöst und die Oberfläche bleibt "kalt". Es werden Oberflächenmodifizierungen durchgeführt, ohne die positiven Basiseigenschaften der Kunststoffe zu verändern. Zu diesen Verfahren zählt die Niederdruckplasma-Technologie. Der wesentliche Vorteil des Niederdruckplasma-Verfahrens liegt darin, daß auch kompliziert geformte Bauteile mit Hinterschneidungen, engen Spalten und Bohrungen behandelt werden können. Aufgrund des im Vakuum ablaufenden Prozesses ist ein hohes Maß an Arbeitssicherheit und Umweltschutz gegeben. Die bei der Behandlung eventuell entstehenden gesundheitsschädlichen Reaktionsprodukte lassen sich kontrolliert absaugen und entsorgen bzw. wieder aufbereiten. Durch die niedrigen Prozeßtemperaturen von etwa 30 - 100 °C ist die Niederdruckplasma-Behandlung besonders für Kunststoffe geeignet, da eine thermische Schädigung der zu behandelnden

Teile nahezu ausgeschlossen ist. Eine Vielzahl von prozeßtechnischen Parametern (elektrische Anregung, Prozeßdruck, Prozeßgas) ermöglichen eine auf den Anwendungsfall zugeschnittene Oberflächenbehandlung (Bild 1). Durch die Wahl des Prozeßgases können z.B. gezielt sauerstoff- oder stickstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Kunststoffoberfläche eingebaut werden. Eine andere Möglichkeit ist die definierte Abscheidung von hydrophilen oder hydrophoben Schichten durch die Plasmapolymerisation.

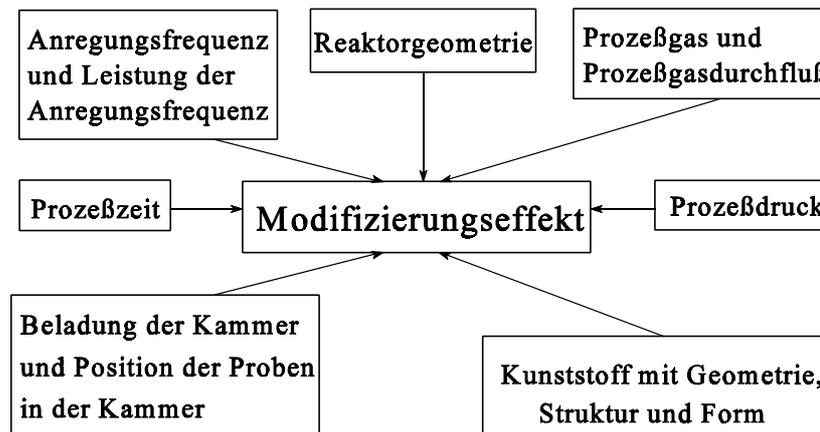


Bild 1: Parameterkennfeld bei der Plasmabehandlung

Durch die genannten Vorteile und ihren umweltfreundlichen Charakter hat die Niederdruckplasma-Technologie in den letzten Jahrzehnten einen deutlichen Aufschwung erfahren und befindet sich weiter in einer starken Expansion. Ihre größte Bedeutung hat die Plasmatechnologie bei der Aktivierung von Kunststoffen erreicht, mit dem Ziel der Reinigung und der Verbesserung der Adhäsions- und Benetzungseigenschaften für ein anschließendes Verkleben, Lackieren oder Bedrucken von Folien und Behältern aller Art. Sie erschließt sich aber ein immer breiter werdendes Anwendungsspektrum, zu denen die folgenden Industriezweige gehören:

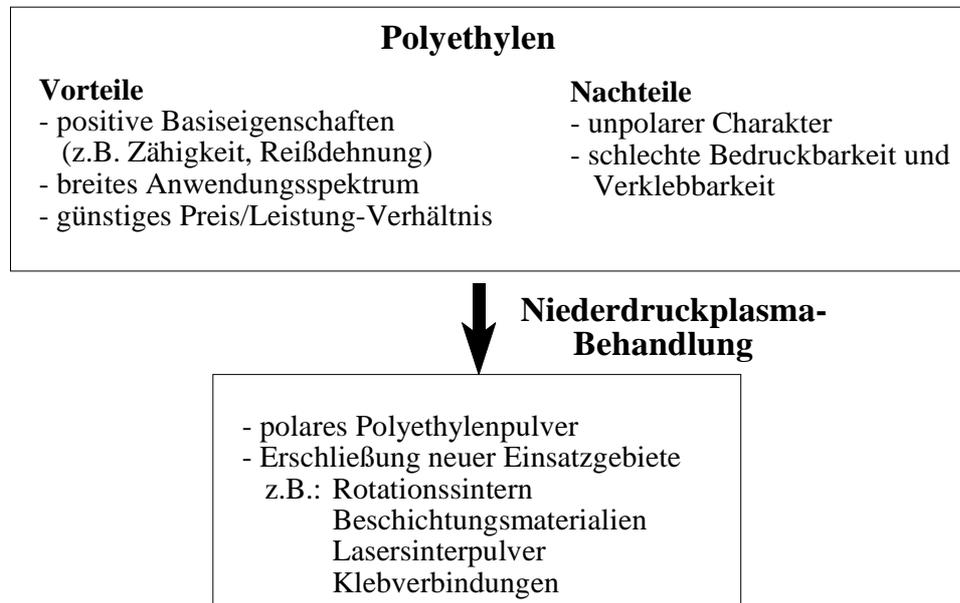
- Textilindustrie: Oberflächenmodifizierung von Fasern und Textilien zur Verbesserung der Wasserabweisung und Verschmutzungsneigung,
- Medizin: Plasmasterilisation von medizinischen Geräten, Verbesserung der Bioverträglichkeit von Implantatmaterialien,
- Verpackungsindustrie: Innenbeschichtungen von Kunststoffflaschen mit Barrierematerialien zur Verminderung der Durchlässigkeit von z.B. Lösungsmitteln,
- optische Industrie: Auftrag von transparenten, kratzfesten Schichten auf Linsen.

Diese Beispiele zeigen das große anwendungstechnische Potential der Niederdruckplasma-Technologie und den steigenden Bedarf an leistungsfähigen, industriell anwendbaren Lösungen zur Oberflächenaktivierung von Kunststoffen aller Art.

### Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Plasmatechnologie zur Modifizierung von pulverförmigen Materialien eingesetzt. Als Ausgangsprodukte wurden Standardkunststoffe, insbesondere LDPE,

mit dem Augenmerk auf ökologische Verträglichkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gewählt. Durch die Oberflächenmodifizierung von Polyethylenpulvern werden das Anwendungsspektrum der Plasmatechnologie und die Einsatzmöglichkeiten von Polyethylen erweitert.



Einzelne Beispiele in der Literatur beschreiben die Plasmabehandlung von pulverförmigen Materialien. Einige Gramm Material werden über mehrere Stunden im Plasma behandelt, was für einen technischen Einsatz völlig unwirtschaftlich ist. Voraussetzung für den verstärkten großtechnischen Einsatz der Plasmatechnologie bei der Behandlung von Kunststoffpulvern ist die Kenntnis über den Zusammenhang der Wirkung der einzelnen Prozeßparameter auf die Oberflächenaktivierung. Aus diesen Kenntnissen heraus läßt sich die Oberflächenaktivierung durch geeignete Wahl der Prozeßparameter auf eine konkrete Anwendung applizieren. In der Patentliteratur sind Ansätze zur speziellen Prozeßführung des Plasmaprozesses zur Behandlung von Pulvern zu finden.

**Aus diesen Überlegungen heraus resultiert das Ziel der Arbeit, einen Beitrag zur Aufklärung des Zusammenhanges der Wirkung der Prozeßparameter auf die Oberflächenaktivierung von Kunststoffpulvern zu leisten und diese auf die Anwendung von Polyethylenpulver zuzuschneiden.** Die einzelnen Prozeßparameter (Prozeßzeit, Prozeßgas und -durchfluß, elektrische Leistung, Prozeßdruck) besitzen einen unterschiedlichen Einfluß auf die Veränderung der Polarität der Pulveroberfläche. Ein komplexer Zusammenhang bei der Oberflächenfunktionalisierung besteht zwischen Prozeßzeit und eingesetztem Prozeßgas (Sauerstoff, Stickstoff, Argon). Einen geringeren Einfluß haben dagegen die Durchflußrate und der Prozeßdruck.

Die eingesetzten Pulvermengen von 100 g liegen deutlich über den Literaturangaben und Plasmabehandlungszeiten von maximal 15 min machen das Verfahren wirtschaftlich. Eigene konstruktive Veränderungen an der verwendeten Laboranlage sollen für eine verbesserte Verwirbelung des Pulvers

im Plasmazentrum sorgen. Der konzipierte Drehtrommelrezipient aus Polyethylen ist mit seitlichen Stegen ausgerüstet.

Die Struktur-Eigenschafts-Analyse an den plasmabehandelten Pulverproben soll Aufschluß über den Zusammenhang zwischen Plasmaparameter und Oberflächeneffekt geben. Bei diesen Untersuchungen wurden die verschiedensten analytischen Methoden (z.B. ESCA, FT-IR, Bestimmung der Oberflächenspannung u.a.) zur qualitativen und quantitativen Beurteilung der plasmaintitierten Oberflächeneffekte angewendet. Einige Analysemethoden wurden auf die Spezifik, die sich aus den Eigenschaften feinpulvriger Produkte ergibt, angepaßt.

**In einem zweiten Teil wird die Plasmapolymersation als eine weitere Form der Oberflächenmodifizierung für Polyethylenpulver erschlossen.** Das Hauptaugenmerk liegt hier ebenfalls auf dem Zusammenhang zwischen Plasmaparameter und Oberflächeneffekt. Die Identifizierung der entstandenen polaren Gruppen und der Veränderung der Polarität des Polyethylenpulvers ist hierfür eine wichtige Voraussetzung. Durch die Bestimmung des "Säureindex" soll die Wirkung der einzelnen Prozeßparameter bei der Plasmapolymersation auf die Pulveroberfläche untersucht werden. Auch hierfür wurden konstruktive Arbeiten an der Anlage vorgenommen, um ein optimales Behandlungsergebnis zu erreichen. Die Einspeisung des Monomerdampfes erfolgt direkt in die Drehtrommel. Als Polymerisationsmonomer kam Acrylsäure zum Einsatz, da ein an sauerstoffhaltigen Gruppen reiches Plasmapolymers zu erwarten ist.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Entwicklung eines umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahrens zu Modifizierung von Polyethylen geleistet werden. Es werden Voraussetzungen zur Auffindung von Struktur-Eigenschafts-Korrelation im weitesten Sinne geschaffen. Ein Kosten/Leistungs - Vergleich unter Berücksichtigung der Ökologie zeigt die Anwendbarkeit dieser Technologie z.B. für Nischenprodukte (Lasersinterpulver, spezielle Beschichtungspulver, Klebverbindungen) auf.

## 2 Analyse des Entwicklungsstandes

### 2.1 Plasma und seine Eigenschaften

Unter einem Plasma versteht man ein Gemisch aus freien Elektronen, positiven Ionen und Neutralteilchen eines Gases, die sich durch ständige Wechselwirkung untereinander und mit Photonen in verschiedenen Energie - und Anregungszuständen befinden /7-9/. Folgende Merkmale charakterisieren das Plasma und unterscheiden es von einem Gas:

- ein erhöhter Gehalt an Ladungsträgern, der so hoch sein muß, daß ein Plasma gegenüber dem Gas neue Eigenschaften aufweist, z.B. indem es Strom leitet, ein Magnetfeld um sich aufbaut oder elektromagnetische Wellen emittiert,
- gleiche Konzentration an positiven und negativen Ladungsträgern,
- ein erhöhter Energiegehalt als Folge des Umstandes, daß ein Plasma durch Energiezufuhr entsteht,
- die Ausbildung von Gleichgewichtszuständen insbesondere die eines stationären Zustandes von Ladungsträgerbildung und Rekombination sowie
- die Existenz von Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungsfunktionen der Plasmabestandteile und damit die Möglichkeit der Charakterisierung des Plasmas durch die Temperatur.

Der überwiegende Teil der Materie liegt in dieser, oft auch als "4. Aggregatzustand" bezeichneten Form vor. Bild 2 stellt die Einordnung des Plasmas zu den anderen Materiezuständen dar.

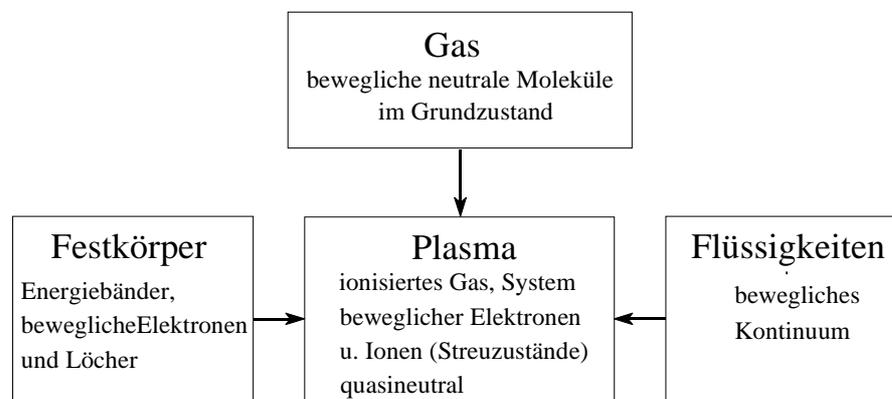


Bild 2: Die vier Aggregatzustände der Materie

Technisch lassen sich Plasmen allgemein durch Zufuhr genügend hoher Energie, z.B. in Form von Lichtbögen, Glimmentladungen, Lasern, Flammen oder Stoffwellen erzeugen. Das Plasma wird durch die folgenden wichtigsten Kenngrößen charakterisiert:

#### 1. Trägerdichte und Ionisierungsgrad:

Enthält das Plasma pro Volumeneinheit  $n_e$  Elektronen und  $n_i$  einfach positiv geladene Ionen, so lautet die Bedingung für Quasineutralität:

$$n_e = n_i \equiv n . \quad (1)$$

wobei man  $n$  als die Trägerdichte, d.h. die Anzahl der Trägerpaare pro  $\text{m}^{-3}$  bezeichnet. In Glimmentladungen ist  $n = 10^{14} - 10^{17} \text{ m}^{-3}$ .

Der Ionisierungsgrad  $\alpha$  ist definiert durch:

$$\alpha = \frac{n}{(n + n_n)} \quad (2)$$

wobei  $n_n$  die Anzahl der Neutralteilchen ist. Plasmen mit  $\alpha \geq 10^{-4}$  werden als "dicht" bezeichnet.

## 2. Mittlere freie Weglänge:

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  ist die Wegstrecke, die ein Teilchen zurücklegt, bevor es mit einem anderen zusammenstößt. Sie steht mit dem Druck in folgendem Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{K}{p} \quad [mm] \quad (3)$$

K: von der Gasart unabhängige Konstante [Torr · mm]  
K (für Luft) =  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr · mm  
p: Druck [Torr]

Die beschriebenen Vorgänge sind jedoch statistischer Art und daher erleiden viele Atome bereits Zusammenstöße, obwohl sie noch nicht die Distanz der für den Druck gegebenen mittleren freien Weglänge zurückgelegt haben /10, 11/.

## 3. Elektronen- und Iontemperatur:

Wie schon bemerkt, kann ein Plasma durch Energiezufuhr erhalten werden, was gleichbedeutend einer Temperaturerhöhung seiner Bestandteile ist. Den einzelnen Teilchensorten im Plasma: Ionen, Elektronen und Neutralteilchen (in Form von Atomen, Molekülen und Radikalen) lassen sich unterschiedliche Temperaturen zuordnen /8/. Je nach Verhältnis der Elektronentemperatur  $T_e$  zur Iontemperatur  $T_i$  und der Neutralteilchentemperatur  $T_n$  sind zwei verschiedene Plasmen mit unterschiedlicher Chemie zu unterscheiden:

**a)  $T_e \gg T_i; T_n$ :** Bei niedrigen Drücken bis zu einigen hundert Pa ist die freie Weglänge der Elektronen auf der sie von einem äußeren elektrischen Feld beschleunigt werden können groß, und die Zahl energieübertragender Stöße mit anderen Teilchen gering. Die Elektronentemperatur kann in diesem Fall Werte von einigen 10.000 bis 100.000 K erreichen, während die Temperatur der Ionen und Neutralteilchen mit einigen 100 bis 1.000 K relativ niedrig bleibt. Dieser Zustand wird deshalb als "Niederdruck-, Niedertemperatur- oder Nichtgleichgewichtsplasma" bezeichnet. Technisch wird es üblicherweise durch elektrische Glim-

- b)  $T_e \sim T_i, T_n$ : mentladung realisiert. Bei höheren Drücken und größerer Energiezufuhr gleichen sich die Temperaturen der Teilchen aufgrund der größeren Stoßhäufigkeit einander an. Diese sogenannten "Hochtemperatur- oder Gleichgewichtsplasmen" werden meist im Lichtbogen oder Plasmabrenner erzeugt.

Der Übergang zwischen den thermischen und nichtthermischen Plasmen wird, diesen Überlegungen folgend, im wesentlichen durch die Stoßfrequenz bestimmt /12, 13/.

Hochtemperaturplasmen dienen vor allem zur Herstellung von anorganischen Schichten und Pulvern aus hochschmelzenden Metalloxiden und -nitriden /14/.

Für die Behandlung organischer Materialien werden die Niederdruckplasmen verwendet. Durch die Verwendung von Plasmagasen kann die Oberfläche der Substratmaterialien sowohl funktionalisiert als auch vernetzt oder abgetragen werden (Plasmaaktivierung). Verwendet man dagegen organische Verbindungen als Plasmagas, so kommt es in der Regel zur Abscheidung polymerer Schichten (Plasmapolymerisation). In der vorliegenden Arbeit wird nur auf die Prozesse im Niederdruckplasma, im folgenden meist nur als "ND-Plasma" bezeichnet, näher eingegangen.

## 2.2 Niederdruck (ND)-Plasma

### 2.2.1 Plasmaerzeugung

Für die technische Anwendung von ND-Plasmen kommen als elektrische Entladung zum Einsatz:

- Coronaentladung /15-17/
- Gleichstrom (DC) - Glimmentladung /9, 18/,
- Hochfrequenz-(HF) bzw. Radiofrequenz-(RF) Entladung /9, 19, 20/ und
- Mikrowellenentladung und Mikrowellenentladung mit ECR-Magnetfeldunterstützung /21-25/.

Die wichtigsten Kenngrößen und die Vor- und Nachteile der einzelnen Entladungsformen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: ND-Plasmaentladungsformen (nach Angaben aus /7-9, 23, 26-28, 31/)

	Niederfrequenz-Anregung	Gleichstrom-Anregung	Radiofrequenz-Anregung	Mikrowellenfrequenz-Anregung	
	(Coronaentl.)	(DC-Glimmentl.)	(HF-Entladung)	ohne Magnetfeld	mit Magnetfeld
<b>Anregungsfrequenz</b>	60...100 KHz	Gleichstrom	13,56 MHz oder 27,00 MHz	2,45 GHz	2,45 GHz
<b>Druckbereich</b>	Normaldruck	100 Pa	~ 10 Pa	≤ 1 Pa	≤ 0,1 Pa
<b>Dissoziationsgrad</b>	niedrig	niedrig	niedrig/moderat	hoch	hoch
<b>Ionisationsgrad</b>	≤ 0,01	0,0001	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>

	Niederfrequenz-Anregung (Coronaentl.)	Gleichstrom-Anregung (DC-Glimmentl.)	Radiofrequenz-Anregung (HF-Entladung)	Mikrowellenfrequenz-Anregung	
				ohne Magnetfeld	mit Magnetfeld
<b>Elektroenergie</b>	2 - 8 eV	einige eV	einige eV	1 - 10 eV	1 - 10 eV
<b>Vorteile</b>	leicht automatisierbarer kontinuierlicher Prozeß	apparativ leicht zu realisieren	sehr stabiles und homogenes Plasma Ankopplung elektrodentlos möglich gute Spaltengängigkeit	geringer apparativer Aufwand elektrodenlose Einkopplung geringe Wärmebelastung, da geringere Leistungsdichte kurze Prozeßzeiten aufgrund des hohen Ionisierungsgrades des Plasmas	
<b>Nachteile</b>	teilespezifische Elektroden notwendig Vorbehandlungseffekt nur für kurze Zeit	Prozeßtemperatur bei empfindlichen Materialien zu hoch	komplizierte Generatoren und Abschirmnetzwerke Prozeßtemperatur teilweise sehr hoch	Plasmaentladung gegenüber der HF-Entladung ungleichmäßiger diskontinuierlicher, schwer automatisierbarer Prozeß	

Für die vorliegende Arbeit wurde zum einen die Hochfrequenz-Entladung und zum anderen die Mikrowellen-Entladung verwendet. Die HF-Energie wurde in diesem Fall mittels zweier Plattenelektroden, ähnlich wie bei einer Glimmentladung, dem Entladungsraum zugeführt. Das Reaktionsgefäß besteht aus Quarzglas, einem elektrisch nicht leitenden Werkstoff, so daß die Elektroden außerhalb des Reaktor angeordnet sind (Bild 3a). Das hat den Vorteil, daß keine unerwünschten Wechselwirkungen, wie z.B. Korrosionserscheinungen, zwischen Plasma und Elektroden entstehen. Ein weiterer Vorteil dieses Plasmas ist seine homogene Entladung, wodurch auch große Teile gleichmäßig behandelt werden können /28, 29/.

Durch das Mikrowellen-Plasma werden höhere Plasmadichten bzw. Ionisierungsgrade erreicht. Dies führt zu einem entsprechend hohen Fluß von geladenen Teilchen auf das Substrat. Zugleich werden im MW-Plasma aufgrund seiner Elektronenenergieverteilung mehr freie Radikalteilchen gebildet, d.h. die Behandlungszeiten werden kürzer /30/. Attraktiv ist die Mikrowellen-Anregung auch durch seine elektrodenlose Einkopplung in die Prozeßkammer. In Bild 3b ist die Mikrowelleneinspeisung schematisch dargestellt. Die Mikrowellenleistung wird durch ein Quarzfenster in das Vakuumgefäß eingestrahlt. Dies erleichtert die Anpassung des Systems an unterschiedliche Aufgaben und Teilegeometrien /31/. Allerdings weist das mittels Mikrowellenanregung erzeugte Plasma in der Regel eine geringere Homogenität auf, wodurch die Behandlung weniger gleichmäßig wird /32/.

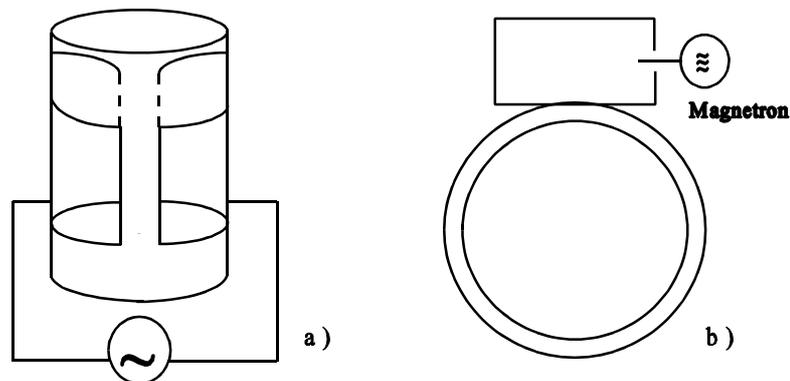


Bild 3: Schematischer Aufbau der Plasmaeinkopplung  
a: Hochfrequenz /33/, b: Mikrowelle /30/

Dieser Nachteil wird durch die bereits erwähnte Nutzung einer Mikrowellenentladung mit Magnetfeldunterstützung, die in modernen Anlagen genutzt werden, minimiert. Die eigenen Untersuchungen sollen Aufschluß über die Vor- und Nachteile der beiden Entladungsformen bei der Behandlung von Polyolefinpulvern geben.

### 2.2.2 Elementarvorgänge im Plasma

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die im Reaktorraum vorhandenen Ionen und freien Elektronen beschleunigt. Bei einer hinreichend großen freien Weglänge der Elektronen (durch das Vakuum realisiert) und durch die Spannung können die leicht beweglichen Elektronen genügend Energie aufnehmen, um Gasteilchen durch Stoß zu ionisieren /13/. Die dadurch freigewordenen Elektronen werden ihrerseits im Feld beschleunigt und zur Ionisation befähigt. Die Ladungsträgerzahl und mit ihr der Entladungsstrom wachsen in Sekunden stark an, und die Entladung zündet. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem Ladungsträger erzeugt und durch Rekombination vernichtet werden. Die hohe Energie der Plasmateilchen, insbesondere der leicht beweglichen Elektronen, ermöglicht das Aufbrechen von chemischen Bindungen auf oder in der Nähe der Werkstoffoberfläche (bis in eine Tiefe von ca. 10 µm). Entsprechend den Anregungszuständen der Gasteilchen emittiert das ND-Plasma ein Lichtspektrum mit Komponenten im infraroten, im sichtbaren und im UV-Bereich. Die Leuchterscheinungen sind für jedes Prozeßgas charakteristisch und liefern für die Prozeßerkennung und -kontrolle wertvolle Hinweise.

Die Plasmabestandteile reagieren untereinander, mit den Reaktorwänden und den Werkstoffoberflächen und lösen dabei die unterschiedlichsten Reaktionen aus (Bild 4).

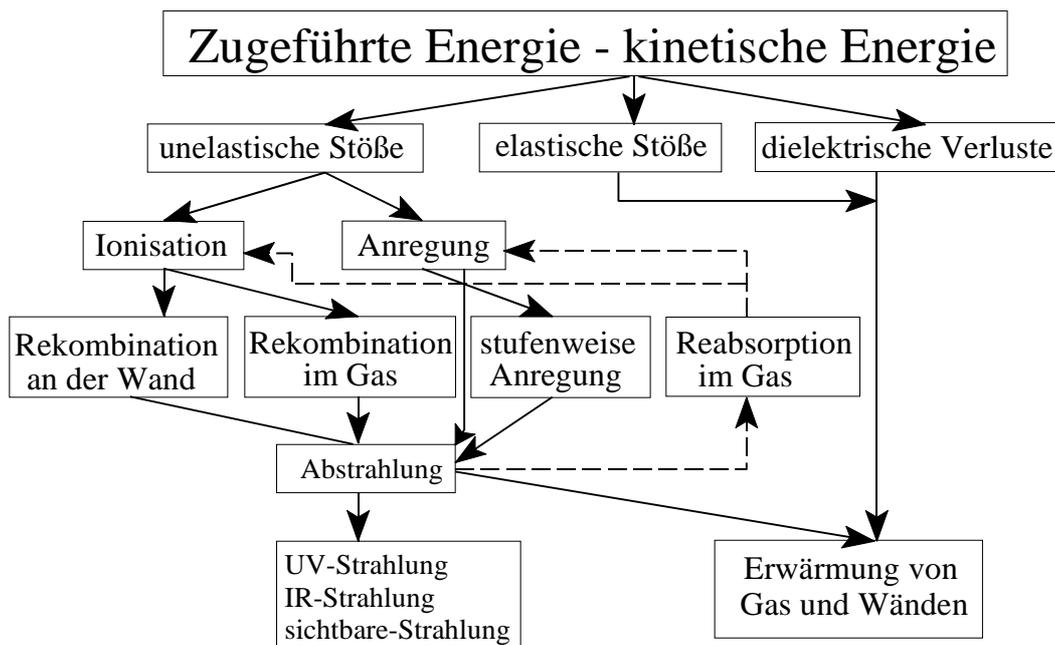


Bild 4: Stoßprozesse und Energieumwandlung im ND-Plasma an Hand des Plasmas der positiven Säule einer Glimmentladung (nach /37/)

Diese Elementarprozesse werden unterschiedlich klassifiziert, so z.B. in energetischer Hinsicht in elastische und inelastische Stöße. Für die Aufrechterhaltung eines ND-Plasmas sind die durch Ladungsträger ausgelösten Prozesse sowie Reaktionen an der Phasengrenze verantwortlich. Die zwischen den Plasmateilchen häufigen elastischen Stöße laufen ohne einen nennenswerten Energieaustausch ab. Sie tragen nicht zur Bildung von reaktiven Plasmateilchen bei, sondern führen nur zur Temperaturerhöhung in der Gasphase und an den Reaktorwänden. Die stattfindenden inelastischen Stößen zwischen den hochenergetischen Elektronen und den vorhandenen Gasatomen und -molekülen bewirken einen Austausch von kinetischer Energie zwischen den Stoßpartnern. Die Gasatome und -moleküle werden zu Rotations- und Schwingungsbewegungen und zu elektronischen Übergängen angeregt, während die Elektronen einen großen Verlust an kinetischer Energie erleiden. Die elektronischen Übergänge sind für die Bildung von positiven und negativen Ionen, Elektronen, metastabilen Teilchen, Atomen, freien Radikale und Photonen verantwortlich. Diese Teilchen setzen eine Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen auf der Substratoberfläche in Gang /34-36/. Im folgenden werden die Eigenschaften der elastischen Stöße kurz erläutert /7, 9/:

### **1. Stoßionisation:**

- für die Entstehung und Aufrechterhaltung eines Plasmas wohl wichtigster Elementarprozess
- Bildung von Ladungsträgern durch inelastische Teilchenwechselwirkung
- äußere elektrische Energie wird in innere "Plasmaenergie" übertragen, als Trägergas fungieren freie Elektronen, die im elektrischen Feld der Spannungsquelle kinetische Energie aufnehmen und so in die Lage versetzt werden, die mit ihnen in Wechselwirkung tretenden Neutralteilchen anzuregen

### **2. Elektronenstoß-Anregung:**

- parallel zur Ionisation werden Atome bzw. Moleküle durch Elektronenstoß angeregt
- Teilchenanregung, wenn die vom Elektron auf das Teilchen übertragene Energie der Energiedifferenz von Anregungs- und Grundzustand entspricht

### **3. Ladungsträger-Rekombination:**

- zu jedem Elementarprozess im Plasma gibt es einen inversen Elementarprozess, bei dem Teilchen vernichtet werden
- unter "Rekombination" versteht man die Neutralisation eines positiven Ions durch Vereinigung mit einem Elektron bzw. die gegenseitige Neutralisation eines positiven und eines negativen Ions

### **4. Sekundärenergietransfer-Prozesse:**

- Prozesse zwischen zwei Stoßpartnern, bei denen innere Energie von einem Partner auf den anderen übertragen wird
- bedeutungsvoll sind diese Prozesse für die plasmachemischen Reaktions- bzw. Stoffwandlungsvorgänge

### **5. Bildung negativer Ionen:**

- entstehen durch zusätzlichen Einbau eines Elektrons in die ladungsmäßig abgesättigte

Elektronenhülle eines Neutralatoms bzw. -Moleküls, d.h. im weitesten Sinne durch Elektronenanlagerung

### 6. Ionen-Molekül-Reaktion:

- binärer Stoßprozeß zwischen einem Ion, dem sog. Primärion, und einem neutralen Molekül bei annähernd thermischen Stoßenergien, in dessen Verlauf sie eine Änderung ihres Ladungszustandes, ihrer Energie und ihrer Identität erfahren
- Es entsteht ein - Sekundärion - mit einer im Hinblick auf die Stoßpartner geänderten Zusammensetzung und Struktur, d.h. es werden intramolekulare Bindungen gelöst und neu geknüpft.
- Neben Sekundärionen entstehen meist ein oder mehrere Neutralteilchen, die die bei der Reaktion frei werdende "Reaktionsenergie" aufnehmen und so das Sekundärion vor einem Zerfall bewahren.

### 2.2.3 Reaktionen an der Oberfläche plasmabehandelter Teile

Die im Plasma auftretenden reaktiven Spezies setzen eine Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen auf dem Werkstück in Gang. Diese Wechselwirkungen ermöglichen eine intensive Änderung der morphologischen und chemischen Eigenschaften der Substratoberflächen. Die Haupteigenschaften des behandelten Polymers bleiben dabei unverändert. Die Effekte der Plasmabehandlung finden in einer Schicht bis zu 10 µm Tiefe statt /7, 34/. Nach *Friedrich* /38, 39/ werden die Behandlungseffekte in "Oberflächeneffekte" (in einer ca. 5 nm starken Oberflächenschicht zu finden) und in "Tiefeneffekte" (in einer bis zu 5 µm starken Schicht zu finden) eingeteilt. Die Reaktionen auf der Substratoberfläche werden in erster Linie durch die chemisch sehr aktiven Radikale initiiert und sind von der Art des eingesetzten Prozeßgases abhängig (ätzgasspezifische Funktionalisierung). Die "Tiefeneffekte" werden dagegen durch die kurzweilige, intensive Plasma-UV-Strahlung hervorgerufen und führen zu Radikalbildung, Vernetzung, Dehydrierung und zur Veränderung der Kristallinität. Diese Modifizierungseffekte treten nicht bei allen Polymeren gleichermaßen auf. So läßt sich z.B. bei PP der Tiefeneffekt kaum nachweisen. Andere polymere Verbindungen, wie PMMA oder PVA zersetzen sich dagegen unter vergleichbaren Prozeßbedingungen /38, 39/.

Die Reaktionen in der Gasphase und im Substrat werden sofort gestoppt, wenn das elektrische Feld abgeschaltet wird. Es entstehen keinerlei Nachwirkungen, da das Arbeitgas in seinen neutralen Zustand zurückkehrt und nicht mehr reaktiv ist /40/. Zusammenfassend können während einer ND-Plasmabehandlung auf einer Kunststoffoberfläche folgende Effekte auftreten /29/:

- Reinigung der Substratoberfläche von Fetten, Wachsen, Ölen und anderen Verunreinigungen /72/,
- Abtrag bzw. physikalisches Aufrauen der Substratoberfläche durch den Teilchenbeschuß (Mikroätzen) /72/,
- Modifizierung der Oberflächeneigenschaften (Verbesserung der Benetzbar-, Lackierbar- und Verklebbarkeit) durch Einbau von chemischen Gruppen in die Oberfläche /40, 72/,

- Reaktionen der Oberfläche mit freien Radikalen /72/,
- Vernetzungserscheinungen /41, 72/,
- Oxidation der Werkstoffoberfläche /42/,
- Degradation von Polymerketten /43/ und
- Erzeugung neuer Werkstoffeigenschaften durch Auftrag dünner Schichten (Plasmapolymerisation).

## 2.2.4 Plasmaaktivierung von Kunststoffoberflächen im ND - Plasma

Die ND-Plasmabehandlung ist ein einfaches, sicheres und gleichzeitig sehr vielseitiges Verfahren, um Oberflächen der verschiedensten Materialien zu reinigen, zu modifizieren oder zu konditionieren. In der Literatur wird die Applikation der Plasmatechnologie für die unterschiedlichsten Anwendungsfälle dargestellt.

Eines der ältesten Anwendungsgebiete ist die Leiterplattenherstellung. Hier ist das Reinigen der Bohrlöcher mittels Plasma zu einem Standardprozeß geworden /44/. In der Automobilindustrie werden z.B. Stoßfänger (PP/EPDM), Reflektorteile im Sichtbereich und Teile der Bodengruppen für eine nachfolgende Lackierung im Plasma vorbehandelt /2, 45-48/. Kunststoffteile für Meß-, Schreib- und EDV-Geräte, Brillengestelle oder Behälter für Kosmetikartikel etc. werden im Plasma behandelt, um das Aufdrucken von Beschriftungen oder dekorative Muster zu ermöglichen. Kunststoffolien setzt man dem Plasma aus, um ein Bedrucken, Einfärben, ein Verkleben bei Verbundfolien oder um die Lösemittelbeständigkeit zu verbessern /23/. Im biologisch-medizinischen Bereich wird die Plasmatechnologie zur Verbesserung der Verträglichkeit von Implantatmaterial /49/ oder zur Sterilisation von Geräten z.B. aus der Zahntechnik verwendet /50/. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Textilindustrie. Hier wird die Plasmatechnik zur Verbesserung der Färbbarkeit, des Antischmutzverhaltens oder der Waschbeständigkeit eingesetzt. Erwähnenswert ist abschließend der Einsatz von Plasma bei der Reinigung von Glas- oder Keramikoberflächen und die Behandlung von Metallteilen für eine Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit /23/.

### 2.2.4.1 Prozeßgase und ihre Wirkung

Die bei der Plasmabehandlung verwendeten Gase können in drei Kategorien eingeteilt werden:

- Edelgase (Ar, He, Ne),
- reaktive Gase (z.B. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> u.a.) und
- organische Gase (bei Plasmapolymerisationsprozessen).

Neben der Anwendung von Einzelgasen, kommen aber auch Gasgemische zum Einsatz.

### Edelgase

Die Modifizierung der Polymeroberfläche hängt im entscheidenden Maße von dem verwendeten

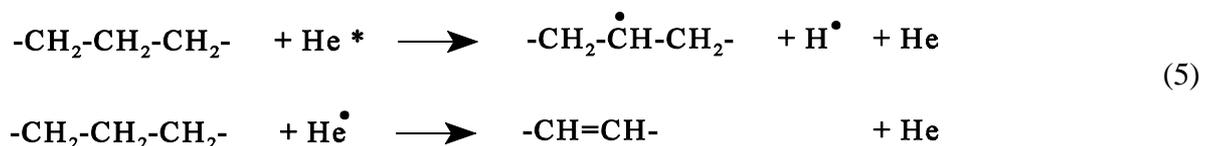
Plasmaträrgas ab. In Edelgasplasmen entstehen chemische Veränderungen auf der Substratoberfläche durch Stöße mit atomaren angeregten Spezies, Elektronenstöße und unter Umständen durch Photonen. Atome und niedermolekulare Teilchen werden durch Stöße von der Oberfläche entfernt (Sputtering). Für Argon kann dies wie folgt dargestellt werden:



Solche Prozesse sind mit einer Massenänderung verbunden. Am Beispiel von Argon untersuchte *Poll /51/* die Wirkung von Edelgasplasmen und stellte folgendes fest:

- Durch die Stoßwirkung der energiereichen Teilchen aus dem Plasma werden Atome, Moleküle und Molekülbruchstücke von der Polymeroberfläche entfernt. Sie gelangen in den Gasraum und für das Kunststoffteil resultiert daraus ein Masseverlust.
- Die vom Plasma auf die Oberfläche übertragene Energie (Anregungsenergie im Falle von Ar etwa 11 eV /14/) führt zum Aufbruch von Bindungen im oberflächennahen Bereich, dessen Tiefe von dem Durchdringungsvermögen der Energieträger abhängt. In die entsprechenden Haftplätze werden Teilchen aus dem Gasraum angelagert. Sie bewirken eine Massezunahme der Probe.

Untersuchungen an Polyolefin-Folien bestätigten die durch Edelgas-Plasma hervorgerufenen Veränderung der Oberflächenmorphologie. Es wurden Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen beobachtet, die durch die ionisierte Strahlung oder durch Wechselwirkung mit den hochenergetischen metastabilen Edelgasatomen entstanden sind. Die Erhöhung der Oberflächenspannung wird nicht durch eine chemische Modifizierung erzeugt, sondern durch die Aufrauung der Polymeroberfläche /52, 53/. ESCA-Untersuchungen (Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis) zeigten, daß im Ar-Plasma keine neuen Spezies auf PE-Oberflächen gebildet werden. Es kommt aber zum Bruch von Polymerketten /54, 55/. Andere Autoren bestätigen diese Untersuchungsergebnisse /56-58/. Die verbesserten Adhesionseigenschaften waren das Ergebnis von Vernetzungen. *Hansen* spricht in diesem Zusammenhang von einem "CASING" - Vernetzung, hervorgerufen durch aktivierte Spezies des Inertgases. Es fand eine Verzweigung unter Abspaltung von H<sub>2</sub> statt. Diese Reaktionen können z.B. für Helium wie folgt dargestellt werden:



So konnte die Haftfestigkeit von in He-Plasma (10 s) behandelten Polymerfolien verbessert werden. Die Vernetzungserscheinungen sind zum einen von den Prozeßparametern abhängig und zum anderen von den Eigenschaften des Polymeren /60-62/. Nach Beendigung des Plasmaprozesses können einige Radikale auf der Materialoberfläche bleiben und beim Öffnen der Plasmakammer mit dem Sauerstoff aus der Luft reagieren. Dieser Effekt führte nach /63/ zu einem größeren O<sub>2</sub>-Einbau im Argonplasma als im Sauerstoffplasma. Auch die Oberflächenspannungsergebnisse erreichte im Argonplasma (56 mN/m) höhere Werte als im Sauerstoffplasma (42 mN/m). Mittels ESCA-Messungen konnten

ungesättigte Trans-Ethylen-Bindungen nachgewiesen werden, die für Vernetzungsreaktionen sprechen. Die Untersuchungen von *Hall /64/* zeigen außerdem, daß die Vernetzungserscheinungen hervorgerufen durch Edelgasplasmen von folgenden Kunststoffeigenschaften abhängig sind:

- Kristallinitätsgrad,
- Gegenwart von Sauerstoff im Kunststoff,
- Molekulargewichtsverteilung,
- Vinyl-Endgruppengehalt und Temperatur.

## Reaktive Gase

Im Plasma der reaktiven Gase treten neben den physikalischen Stoßprozessen Vorgänge auf, die zur Verbindung von Plasmateilchen mit dem Polymermaterial führen. Das Plasma dient jetzt als Quelle für chemisch hochaktive Spezies /51/. Durch Stoßvorgänge der Teilchen im Plasma werden z.B. in erheblichen Maße atomare Teilchen oder energetisch angeregte, geladene und ungeladene Moleküle gebildet. Diese können die Bindungen direkt aufbrechen und neue niedermolekulare Produkte erzeugen. Die Reaktionen spielen sich in oberflächennahen Bereichen ab und führen sowohl zur Einlagerung von Molekülen als auch zur Bildung flüchtiger Verbindungen. Somit ergibt sich in der Anfangsphase der Plasmaeinwirkung eine Massenzunahme, die ähnlich wie bei Edelgasen mit der Ausbildung einer Oberflächenschicht mit veränderten Eigenschaften verbunden ist. Entsprechend der Lebensdauer und der Diffusionsgeschwindigkeit der einwirkenden Teilchen verbreitert sich die Oberflächenschicht ins Polymerinnere. Gleichzeitig geht durch die Bildung gasförmiger Produkte Material verloren, welches über ein Vakuumpumpensystem aus dem Plasmaraum abgepumpt wird. Im Anschluß wird auf die wesentlichen molekularen, reaktiven Plasmagase näher eingegangen.

## Sauerstoff als Plasmagas

Im Sauerstoffplasma werden in erheblichem Maße atomarer Sauerstoff oder energetisch angeregte Sauerstoffmoleküle gebildet /34, 51/. Diese Sauerstoffatome bzw. -moleküle können Bindungen direkt aufbrechen und neue Produkte bilden. Der Einbau der im Gasraum gebildeten chemisch aktiven Teilchen erfolgt auf der gesamten Oberfläche, da die Teilchen zum größten Teil elektrisch neutral sind, ungerichtet auftreffen und an alle Oberflächenbereiche diffundieren können. In Bild 5 sind die Reaktionsmöglichkeiten einer PE-Oberfläche im Sauerstoff-Plasma schematisch dargestellt /65/.

1. Die Reaktionen von atomarem Sauerstoff mit Wasserstoff oder Kohlenstoff führen zu typischen Reaktionsprodukten wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die beide unter den gegebenen Vakuumbedingungen des Plasmas leicht flüchtige Gase sind und mit dem durch laufenden Gasstrom des Arbeitsgases aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Die nur aus C- und H-Atomen bestehende PE-Oberfläche wird somit gezielt abgetragen.
2. Durch plasmachemische Reaktion mit aktiviertem Sauerstoff aus dem Plasma kann das unpolare PE mit funktionellen Gruppen wie Hydroxyl- (OH), Carbonyl- (C=O) oder Carboxylgruppen (COO) auf der Oberfläche versehen werden.
3. Es erfolgt eine Aktivierung der Oberfläche durch den Aufprall von Plasmateilchen auf die oberflächennahen Atome oder die Einwirkung energiereicher Strahlung. Bei diesen Vorgängen werden Atome oder Moleküle bzw. Bindungsstellen in einen chemisch reaktionsfähigen Zustand versetzt. Durch die Anregung

in einen höherenergetischen Zustand ist die Abspaltung einzelner Elektronen oder die Bildung von Radikalen durch Bindungstrennung möglich. Es wird die Vernetzung von Polymerketten untereinander möglich, es können aber auch benachbarte Radikale durch Kettenverlagerung reagieren, oder es kommt zu Reaktionen mit Stoffen, die an die aktivierte solche Oberfläche gebracht werden /27, 51, 66/.

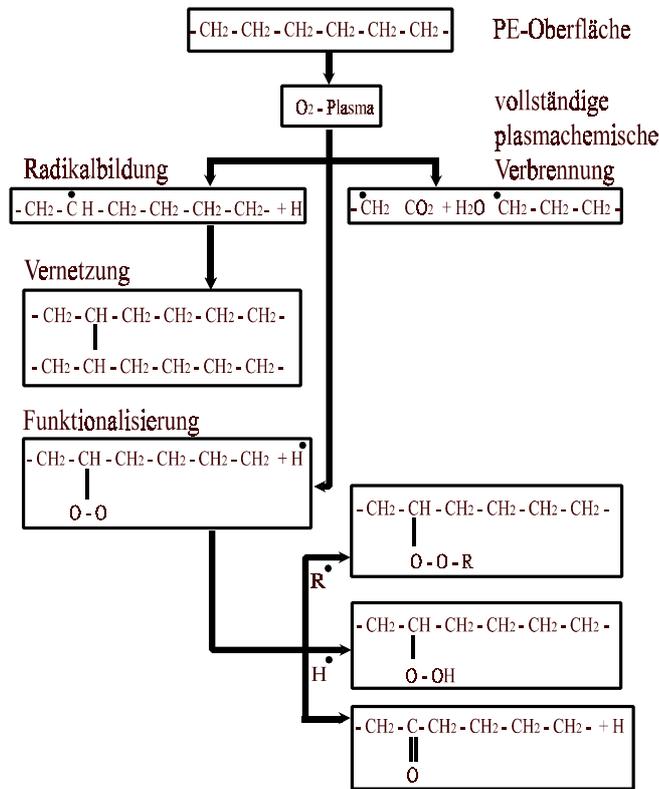


Bild 5: Reaktionsmöglichkeiten einer PE-Oberfläche in einem Sauerstoffplasma (nach /65/)

Die Reaktionen sind auf die äußere Schicht der Polymeroberfläche begrenzt und reichen in eine Tiefe von ca. 100 Å /67/. Sie verändern die Oberfläche des Polymeren und geben ihm damit neue Eigenschaften, die mit denen des Ausgangsmaterials nicht mehr vergleichbar sind /68/. Untersuchungen von Park /69/ an PE-Pulver zeigen einen Ätzprozeß an der Polymeroberfläche, der durch Reaktionen des atomaren Sauerstoffes mit dem Kohlenstoff des Polyethylens hervorgerufen wurde. Eine weitere Möglichkeit des Ätzen kann der Ionenbeschuß der Polymeroberfläche mit hochenergetischen Teilchen sein. Die Balance dieser Prozesse hängt von den experimentellen Parametern ab und kann bei längeren Prozeßzeiten einen stabilen Zustand erreichen. Durch eine Erhöhung z.B. der Prozeßleistung, erhöht sich die Elektronenenergie und die -dichte, d.h. die reaktiven Teilchen bekommen mehr Energie. ESCA-Messungen bestätigten diesen theoretischen Ansatz. Durch die Erhöhung der Prozeßleistung erhöhte sich die Sauerstofffunktionalisierung auf der Probenoberfläche. Bereits nach wenigen Sekunden O<sub>2</sub>-Plasmbehandlung sind ca. 18 % Sauerstoff auf der LDPE-Oberfläche vorhanden /70/. Im ESCA-Spektrum ruft der eingebaute Sauerstoff zu einer Verschiebung des C 1s-Peaks zu höheren Bindungsenergien und zum anderen die Entstehung eines O 1s-Peaks hervor. Funktionelle Gruppen in Form von C-O, C=O, O-C=O und O<sub>2</sub>C=O können für diese Energieverschiebungen verantwortlich sein. Tabelle 2 zeigt einen Überblick der im O<sub>2</sub>-Plasma ermittelten funktionellen

Gruppen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Einstrahlwinkel können Rückschlüsse auf die Tiefe der Modifizierung gezogen werden. Carbonyl- und Carboxylgruppen befinden sich danach in den obersten Atomlagen, während in größeren Tiefen eine erhöhte Prozentzahl von Alkohol- und Ester-spezies ermittelt wurden. Eine Verlängerung der Prozeßzeit erreichte keine weiteren wesentlichen Veränderungen im C 1s-Profil.

Tabelle 2: Durch ESCA-Untersuchungen ermittelte funktionelle Gruppen im O<sub>2</sub>-Plasma

Bindungsenergie des C 1s-Peaks [eV]	Struktur	mögliche funktionelle Gruppen	Autoren
284,6	C-C		/54, 55, 70, 71/
285,2	C-CO <sub>2</sub> R	$\alpha$ -Stellung eines Carboxylkohlenstoffes	/71/
286,1 - 286,6	C-O	Alkohol-, Ether-, Peroxid-, Epoxidgruppe	/54, 55, 70-72/
287,5 - 288,0	C=O, O-C-O	Carbonyl-, Aldehyd-, Ketogruppe	/54, 55, 70-72/
288,9 - 289,0	O-C=O	Säure, Ester	/54, 55, 70-72/

Untersuchungen an PE-Fasern deckten drei mögliche Reaktionsmechanismen im O<sub>2</sub>-Plasma auf, die wie folgt eingeteilt werden:

1. Oxydation
2. Vernetzung
3. Oberflächenätzung /73/.

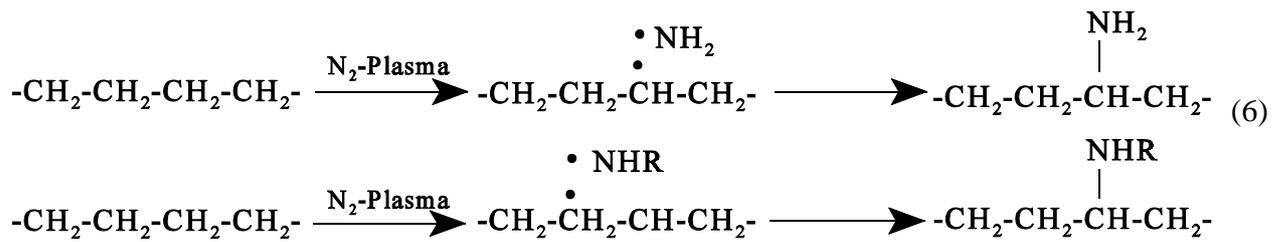
Die Arbeiten von *Tissington* zeigen, daß diese Reaktionsmechanismen in einer zeitlichen Reihenfolge ablaufen /74/:

- kurze Plasmabehandlung: Oxidation der PE-Oberfläche
- mittlere Plasmabehandlung: Vernetzung der PE-Oberfläche durch UV-Strahlung bis in eine Tiefe  $\sim 0.1 \mu\text{m}$
- lange Plasmabehandlung: Aufrauung der PE-Oberfläche und weitere Vernetzung bis in eine Tiefe  $> 0,1 \mu\text{m}$ .

Die Behandlung von PP-Folien im Sauerstoff-Plasma führte bei langen Prozeßzeiten ( $> 60 \text{ s}$ ) zu einer Strukturierung der Kunststoffoberfläche /75/. Dabei werden zum Teil kraterförmige Bereiche herausgeätzt. Bei einer Behandlungszeit von 600 s ist die Oberfläche mit punktförmigen Inseln übersät, die vermutlich aus kristallinen Kunststoffbereichen bestehen. Diese Bereiche verhalten sich chemisch resistenter als die amorphen Bereiche.

### Stickstoff als Plasmagas

Die Grundprozesse im N<sub>2</sub>-Plasma laufen in ähnlicher Weise, wie im O<sub>2</sub>-Plasma ab. Es kommt zum Einbau von Spezies aus dem Plasma in den Polymerverband. Im N<sub>2</sub>-Plasma können primäre und sekundäre Aminogruppen entstehen /51/:



Die ablaufenden Reaktionen werden von *Foerch* /77/ wie folgt beschrieben:

Eine der Hauptreaktionen ist die Rekombination von  $\text{N}_2^+$ -Ionen mit vorhandenen Elektronen. Sie sind die Hauptquelle für die Stickstoffatome, die rekombinieren und Stickstoffmoleküle bilden. Diese Reaktionen werden am orange/roten-Plasmaleuchten erkannt. Die Rekombinationsrate ist von den Plasmaparametern abhängig, wobei die wesentlichen Einflußgrößen der Prozeßdruck und die Reaktorgeometrie sind.

Bei einer optimalen Probenposition in einem "Remote-Plasmareaktor" (Hauptbestandteil ist ein Downstream-Plasmadrift-Rohr) konnten maximal  $26 \pm 1$  % Stickstoff in einer LLDPE-Folie nachgewiesen werden. Es wird aber auch Sauerstoff in die Kunststoffoberfläche eingebaut. Der vorhandene Sauerstoff auf der Polymeroberfläche ist eine Folge der Reaktionen der aktivierten Spezies mit dem atomaren Sauerstoff aus der Luft nach dem Öffnen der Prozeßkammer /78/.

Bereits nach kurzen Prozeßzeiten ist eine Stickstofffunktionalisierung auf der Polymeroberfläche zu erkennen, die sich auch durch eine Verlängerung der Prozeßzeit nicht mehr wesentlich ändert. Eine optimale Oberflächenfunktionalisierung ist stark vom Kunststoff abhängig. So werden z.B. bei Polystyren bereits nach 10 s Prozeßzeit 18 % Stickstoff in die Oberfläche eingebaut, wogegen bei Polyethylen dies erst nach 20 s Plasmabehandlung erreicht wird /79/. Bild 6 zeigt einen Überblick der Stickstofffunktionalisierung von unterschiedlichen Kunststoffen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit.

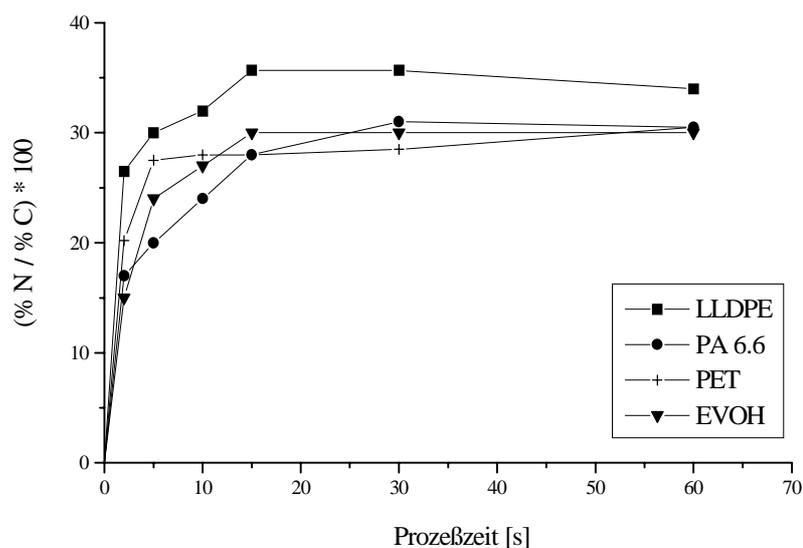


Bild 6: ESCA- Ergebnisse des relativen Stickstoffeinbaus in unterschiedliche Kunststoffoberflächen bei Variation der Prozeßzeit /80/

Der Abschluß des Einbaus von Stickstoff nach kurzen Prozeßzeiten ist ein Zeichen dafür, daß C-N-Einzelbanden in C=N- oder C≡N-Banden unter Abspaltung von H<sub>2</sub> umgewandelt werden. Die Reaktionsraten sind bei den Polymeren unterschiedlich, aber die gebildeten Spezies sind ähnlich. Die Interpretation der gebildeten Stickstoff-Spezies ist schwierig, da auch sauerstoffhaltige Gruppen auf der Polymeroberfläche vorhanden sind. Tabelle 3 zeigt einen Überblick der mittels ESCA im N<sub>2</sub>-Plasma auf Polymeroberflächen analysierten funktionellen Gruppen.

Tabelle 3: Durch ESCA-Untersuchungen ermittelte funktionelle Gruppen im N<sub>2</sub>-Plasma

Bindungsenergie des C 1s-Peaks [eV]	Struktur	Autoren
284,6 - 285,0	C-C	/54, 55, 70-72, 79-81/
285,5 - 285,9 286,1	C-N, C-NH <sub>2</sub> , C-NHR	/72, 79-81/ /54/
286,5 - 287,4	C=N, N-C-N, C-O	/54, 72, 79-81/
287,3	C≡N	/71, 79/
288,0	C=O, O-C-O	/81/
287,6 - 287,9	R <sub>2</sub> N-CO-NR <sub>2</sub> , RCOOR	/80/
289,5	O=C-OH	/81/

### Weitere Reaktive Prozeßgase

Werden **Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid** als Plasmagase verwendet, kommt es z.B. auf Polyolefinoberflächen zu einer Vielzahl von Reaktionen, die in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Zuerst erfolgt ein Abbau der Oberfläche, hervorgerufen durch die in der UV-Strahlung angeregten Teilchen. Die zweite Gruppe beinhaltet die Reaktionen, die durch den Ionenbeschuß hervorgerufen werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Vorgänge auf PP-Oberflächen gibt Poncin /82/. Allgemein werden folgende funktionelle Gruppen in die Kunststoffoberfläche eingebaut: -OH, >C=O und -COOH /83/. Kontaktwinkelmessungen ermittelten eine deutliche Verbesserung der Benetzbarkeit (Tabelle 4). Die Untersuchungen zeigten aber auch, daß die Langzeitstabilität von in CO<sub>2</sub>-Plasma behandelten PE-Oberflächen besser ist als von in NO- oder O<sub>2</sub>-Plasma behandelten.

Im **NH<sub>3</sub>-Plasma** werden stickstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen eingebaut, die folgende Strukturen haben können: C-C, C-N, C=N, C=O oder O-C-O. Untersuchungen des Oberflächencharakters in Abhängigkeit von der Prozeßzeit zeigen, daß sich bei sehr kurzen Prozeßzeiten (0.115 s) basische und saure Gruppen auf der Oberfläche befinden (N<sub>2</sub>: 8,5 %; O<sub>2</sub>: 4 %). Bei einer Verlängerung der Behandlungszeit (1 s) erhöht sich der N<sub>2</sub>-Anteil auf 12 %, d.h. die Oberfläche bekommt einen mehr basischen Charakter. Nach 20 s Plasmabehandlung bekommt die Oberfläche einen amphotheren Charakter /83/.

Im **NO- und NO<sub>2</sub>-Plasma** wurden Untersuchungen zum einen im Hinblick einer verbesserten Hydrophobie und zum anderen hinsichtlich einer Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt /85/. Es

zeigte sich, daß in diesen Plasmen eine deutlich Hydrophilierung stattfindet (siehe Tabelle 4). Es kommt weiterhin zum Einbau verschiedener funktioneller Gruppen, die hinsichtlich ihrer Konzentration wie folgt eingestuft werden: Carbonyl- > Hydroxyl- > Amino- >> Carbonsäuregruppen, wobei die Konzentration der im NO-Plasma gebildeten Gruppen 3-7 mal höher ist, als im NO<sub>2</sub>-Plasma. Weiterhin besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Funktionalisierung, d.h. mit steigender Oberflächenspannung steigt auch die Funktionalisierung der Oberfläche /85/.

Tabelle 4: Kontaktwinkel von plasmabehandelten Polyethylenplatten /83/

Prozeßgas	Kontaktwinkel von Wasser [°]
PE-Ausgangsmaterial	102
<b>CO</b>	<b>16</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>8</b>
NO	25
NO <sub>2</sub>	37
O <sub>2</sub>	35

Intensive Untersuchungen zur Wirkung von **Luft-Plasmen** sind in /86/ beschrieben. Die Oberflächenreaktionen wurden mittels ESCA, ATR-IR und mittels Elektronenmikroskop auf LDPE-Folien analysiert. Im Luft-Plasma kommt es zum Einbau von Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen sowie zur Bildung von C=C-Bindungen. Im Elektronenmikroskop wurden auf plasmabehandelten Oberflächen Mikrodomänen mit einem Durchmesser von 0,5 µm gefunden. Diese Beobachtungen deuten auf eine Ätzung der amorphen Regionen durch Luftplasma hin. Untersuchungen an Polyethylenfasern bestätigen den Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen in Form von Hydroxyl-, Carbonyl- und Carbonsäuregruppen /87/. Die eingebauten funktionellen Gruppen verbesserten das Haftverhalten von Polyethylenfasern in Epoxidharz wesentlich. Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit von der Lagerzeit an Luft zeigen, daß die Oberflächenaktivierung in Luftplasma über mehrere Wochen stabil bleibt /88/.

Die Oberflächeneffekte, die durch **Wasserstoff-Plasma** hervorgerufen werden, sind relativ gering. Auf PE-Folien wurde eine geringfügige Abnahme des Kontaktwinkels beobachtet /89/. Geringfügige Mengen von sauerstoffhaltigen Gruppen in Form von C-O bzw. C=O waren nachweisbar. Die Konzentration dieser Gruppen ist sehr stark vom verwendeten Kunststofftyp abhängig /67/.

Zum Einsatz kommen weiterhin auch verschieden Gasgemische, die die unterschiedlichsten Oberflächeneffekte erzeugen. Eingesetzt werden hier **F/He-, He/O-, O/H-, O/N- und O/H<sub>2</sub>O-Gemische**. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Oberflächeneffekte und die verwendeten Kunststoffe für diese Plasmabehandlungen. Zur Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen mit weiteren funktionellen Gruppen, bzw. zur Verbesserung der Benetzbarkeit, kommen außerdem chlor- und fluorhaltige Prozeßgase zum Einsatz, die ebenfalls in Tabelle 5 zusammengefaßt dargestellt sind.

Tabelle 5: Oberflächeneffekte bei Plasmabehandlung in Gasgemischen, chlor- und fluorhaltigen Prozeßgasen und ihr Einsatz bei der Oberflächenaktivierung

Gasgemisch	Effekte	Kunststoff	Literatur
<b>F/He</b>	Einbau von CF <sub>3</sub> -Gruppen bis zur einer Tiefe von 50 Å Oberfläche ist vernetzt, aufgrund des Edelgases amorphe Bereiche des Kunststoffes werden angegriffen	LDPE- Folie	/89/
<b>He/O</b>	starke Vernetzungen durch den Edelgasanteil Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen in Abhängigkeit vom Kunststoff	PE, PP, PS	/90/
<b>O/H</b>	an sauerstoffhaltigen Spezies wird Wasserstoff angelagert durch das Vorhandensein von Wasserstoff wird der Einbau der Spezies minimiert	LDPE	/91/
<b>O/N</b>	Benetzbarkeit verbessert sich durch Stickstoffzugabe Benetzbarkeit bleibt bei Lagerung an Luft bis zu 7 Tage konstant bei 20 % Stickstoff erfolgt der größte Sauerstoffeinbau Funktionalisierung erfolgt bis in eine Tiefe von 200 Å bei Mikrowellenbehandlung	PP	/92/
<b>O/H<sub>2</sub>O</b>	Kontaktwinkelverringering von 70,5 ° auf 45,5 ° Einbau von C-O- und O-C=O-Gruppen	PMMA	/93/
<b>CCl<sub>4</sub></b>	Verbesserung der Oberflächenspannung von 27,2 auf 67,7 mN/m Einbau von chlor- und sauerstoffhaltigen Gruppen bis in eine Tiefe von 36 Å	PP-Folien	/94/
<b>SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub></b>	im SF <sub>6</sub> -Plasma wird PP schneller fluorisiert als im C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -Plasma Bildung von fluorhaltigen Gruppen in der Reihenfolge: CF, CF <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> sowie geringer Einbau von Sauerstoff deutliche Verbesserung der Benetzbarkeit bereits nach wenigen Sekunden	PP-Folien	/95/
<b>CF<sub>4</sub></b>	Einbau von fluor-und sauerstoffhaltigen Gruppen Wechselwirkung zwischen Fluorierung nach kurzer Prozeßzeit und Abbau nach längeren Prozeßzeiten Fluorierung hängt von der Probenposition im Reaktor ab Hydrophobierung von Oberflächen	HDPE, LDPE, PA 6 - Fasern	/96/ /97/
<b>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Br</b>	es erfolgt eine Fluorierung bzw. eine Bromierung Spezies werden in der Reihenfolge: Cl>Br>CF <sub>3</sub> bis in eine Tiefe von ca. 70 Å gebildet	PP	/98/

### 2.2.4.2 Prozeßzeit

Übliche Behandlungszeiten für die Vorbehandlung von Kunststoffen mit MW- bzw. HF-Plasma liegen im Bereich von wenigen Sekunden bis hin zu 30 Minuten. In den meisten Fällen reichen aber schon Sekunden aus, um die Oberfläche zu modifizieren. Mit welcher Geschwindigkeit und in welchen Mengen funktionelle Gruppen eingebaut werden, hängt zum einen vom Kunststofftyp und zum anderen vom Prozeßgas ab /63/. Die Oberflächenspannung wird nach /63/ in der Reihenfolge: Polymer mit Estergruppen (O<sub>2</sub>) < teilkristallines Polymer (O<sub>2</sub>) < Polymer mit Estergruppen (Ar) < teilkristallines Polymer (Ar) erhöht. Die Prozeßzeit hat einen starken Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der im Plasma erzielten Substratmodifizierungen. Örtliche Benetzungsuntersuchungen zeigten, daß

bei kurzen Prozeßzeiten im Sekundenbereich (5 - 15 s) die Oberfläche nur partiell modifiziert wurde. Mit zunehmender Behandlungszeit kam es zu einer gleichmäßigen und flächendeckenden Aktivierung der Kunststoffoberflächen /99/.

### 2.2.4.3 Anregungsfrequenz und ihrer Leistung

In den heute gängigen Plasmasystemen zur Oberflächenmodifizierung sind die, wie eingangs erwähnt, verschiedensten Arten der Anregung zu finden. Die leicht zu realisierende Gleichspannung ist in ihrer Wirkung verhältnismäßig schwach. Soll eine höhere Effizienz der Entladung erreicht werden, muß zur Hochfrequenz- oder zur Mikrowellenentladung übergegangen werden. Die Vorteile der Mikrowellenentladung (Tabelle 1) liegen in der niedrigeren Wärmebelastung, da generell mit geringeren Leistungsdichten gearbeitet wird. Untersuchungen zur Temperaturverteilung im Mikrowellenplasma zeigen, daß Prozeßzeit, -leistung und -gas einen wesentlichen Einfluß auf die Substrattemperatur haben /100/. Bei einer 15 min Luftplasmabehandlung im Mikrowellenplasma (Prozeßleistung: 400 W) wurden Temperaturen von 153 °C ermittelt.

Shi /63/ untersuchte an Modellsubstanzen bei Hochfrequenzanregung den Einfluß der Prozeßleistung auf den Modifizierungseffekt. Eine Erhöhung der Plasmaleistung führt zur Erhöhung der Zahl der aktivierten Spezies und deshalb ist hier eine höhere Reaktionsrate an chemischen Modifizierungen, wie Funktionalisierung, Abbau und Vernetzung möglich /69/. Im O<sub>2</sub>-Plasma erhöht sich die Emission von atomaren Sauerstoffspezies mit der Leistung. Der Kurvenverlauf (Bild 7) zeigt, daß die Spezies nicht von der Qualität der Leistung abhängig sind.

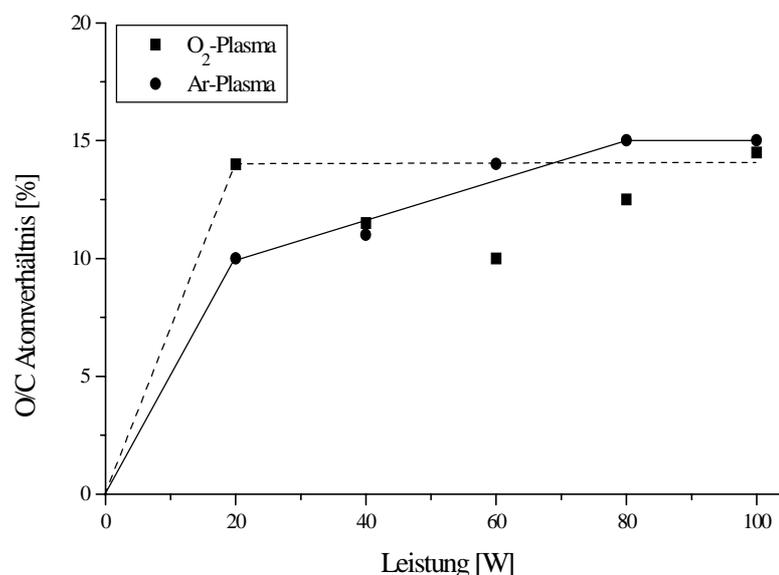


Bild 7: C/O-Verhältnis (ermittelt durch ESCA) bei verschiedenen Leistungen von im O<sub>2</sub>- und Ar-Plasma behandeltem C<sub>36</sub>O<sub>74</sub> /63/

Der steile Anstieg und die Ausbildung des Maximums sind aber wahrscheinlich leistungsabhängig. Diese Studien von Shi zeigen, daß sich das Gleichgewicht zwischen Bildung von funktionellen

Gruppen und deren Abbau unabhängig von der Prozeßleistung einstellt. Im Ar-Plasma ergibt sich ein anderes Bild. Hier ist die Entwicklung schwächer, aber ein Plateau wird mit steigender Leistung erreicht. Die in Argon angeregte Spezieemission ist langsamer als im Sauerstoff. Deshalb ist es möglich, daß mit einer Leistungserhöhung auch das Niveau der Radikalwanderung erhöht wird, bis es einen konstanten Wert erreicht. Andere Autoren untersuchten den Einfluß der Leistung auf die Veränderung des Haft- bzw. des Benetzungsverhaltens /99, 101, 102/. Schon bei geringen Leistungen werden diese Eigenschaften deutlich verbessert.

Die Prozeßtemperatur ist sehr stark von der Leistung abhängig. Man verschenkt demnach bei zu hoch gewählter Leistung nicht nur Energie, sondern kann auch eine Zerstörung der Polymeroberfläche hervorrufen.

Durch eine Kombination von Mikrowellen- und Hochfrequenzanregung wird eine neue Stufe der Plasmabehandlung erreicht. Bei diesem Verfahren wird der Substrathalter mit einer HF-Spannung ("Bias-Spannung") belegt /24, 103, 104/. Der Energiefluß in diesen gemischten Plasmen ist deutlich höher als im reinem HF-Plasma.

#### 2.2.4.4 Prozeßdruck

Mit zunehmenden Prozeßdruck steigt die Anzahl der Gasmoleküle im Reaktor. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich Plasmateilchen durch Zusammenstöße untereinander abbremsen und dabei einen Teil ihrer Energie in Wärme umsetzen, steigt /99/. Diese energieärmeren Teilchen treffen anschließend auf die Substratoberfläche und aktivieren sie. Durch Absenkung des Prozeßdruckes werden die ionisierten Teilchen weniger, die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes wird geringer und die auf die Substratoberfläche auftreffenden Plasmateilchen besitzen eine höhere kinetische Energie. Die Effizienz der Plasmabehandlung und die Temperatur auf der Polymeroberfläche erhöhen sich.

Der Einfluß des Prozeßdruckes auf den Modifizierungseffekt wurde von *Shi* /63, 105/ durch Untersuchungen zum Gewichtsverlust, optische Emissionsspektroskopie und ESCA an im HF-Plasma behandelten Proben untersucht. Im Ar-Plasma besitzt der Prozeßdruck keinen Einfluß auf den Modifizierungseffekt im Gegensatz zum O<sub>2</sub>-Plasma. Hier steigt der Sauerstoffeinbau mit steigendem Prozeßdruck, bis er ein Maximum erreicht ( $p = 0,86$  mbar). Wenn die vorhandenen Spezies die Energie verbraucht haben, werden keine Radikale mehr gebildet, d.h. der Sauerstoffeinbau sinkt wieder. Untersuchungen der Klebfestigkeit ergaben keine Abhängigkeit vom Prozeßdruck /101, 102/. Der Einfluß des Prozeßdruckes auf die Stickstofffunktionalisierung wurde von *Foerch* /79/ an Polyethylen und Polystyren analysiert. Die größte Anzahl von Stickstoff-Atomen konnte mit dem niedrigsten Druck ( $p = 10^{-8}$  Torr) bei einer Prozeßzeit von 20 s erzielt werden. Dieser Wert wurde bei höheren Drücken auch durch eine dreifache Verlängerung der Prozeßzeit nicht erreicht.

Der Einfluß des Prozeßdruckes auf den Modifizierungseffekt besitzt auch eine wirtschaftliche Bedeutung. Ein relativ niedriger Prozeßdruck bedingt (je nach Volumenstrom der eingesetzten Vakuumpumpe) "lange" Evakuierzeiten und somit eine Verlängerung der gesamten Zykluszeit der Plasmabehandlung. Vorteilhaft sind niedrige Prozeßdrücke zum "Auswaschen" der Prozeßkammer

von Restpartikeln von vorangegangenen Behandlungen. Hohe Prozeßdrücke verkürzen durch geringe Evakuierzeiten die gesamte Prozeßzeit, erhöhen aber den Prozeßgasdurchsatz (durch stetiges Absaugen der Vakuumpumpe) und die Kosten für Betriebsmittel. Der Prozeßdruck ist neben der Prozeßzeit eine wichtige Größe bei der Prozeßoptimierung.

### 2.2.4.5 Gasdurchsatz

Der Gasdurchsatz ändert die Elektronendichte, die -energie und die Verweilzeit der aktivierten Teilchen im Plasma. Mit steigendem Durchsatz sinkt die Verweilzeit der Teilchen im Plasma, d. h. die Oberflächenreaktionen zwischen Polymer und reaktiven Teilchen werden weniger /69/. An im O<sub>2</sub>-Plasma behandeltem HDPE-Pulver wurde mit Erhöhung des Gasdurchsatzes ebenfalls der Kontaktwinkel erhöht, d.h. das HDPE-Pulver wurde wieder hydrophob /69/. Im Ar-Plasma beobachtete man ähnliche Effekte, hier sinkt die Sauerstofffunktionalisierung mit steigendem Ar-Durchsatz. Eine Erhöhung des Gasdurchsatzes senkt die Verweilzeit der Spezies im Plasma und auf der Probenoberfläche. Es können deshalb keine Reaktion auf der Probenoberfläche hervorrufen werden. Um die Oberfläche zu modifizieren, muß eine Spezies in sie hinein diffundieren und bevor dies geschieht, muß sie von der Oberfläche adsorbiert werden. Diese Adsorptionsprozesse werden durch die Veränderung der Gasflußrate hervorgerufen. Wenn sich der Gasfluß erhöht, wird die Adsorption in einem gewissen Grad behindert. Das erklärt die Abnahme der Funktionalisierung im Ar-Plasma, die in einer Schichttiefe von 70 Å ermittelt wurde.

### 2.2.4.6 Zusammenfassung der Plasmaaktivierung und ihrer Anwendung

Die folgende Tabelle zeigt einen zusammenfassenden Überblick der wichtigsten Prozeßgase mit ihren Oberflächeneffekten. Die wesentlichen Anwendungen der Plasmaaktivierung in der Kunststoffmodifizierung mit den entsprechenden Autorenhinweisen sollen einen Überblick über die Vielseitigkeit dieser Technologie geben.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Prozesse bei der Plasmaaktivierung

Prozeßgas	Oberflächeneffekte	Anwendung/Eigenschaften	Literatur
<b>Edelgase</b> <b>Argon</b> <b>Helium</b> <b>Neon</b>	stark vernetzend durch UV-Strahlung Kettenbruch Einbau von O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen durch Kontakt mit Luft Ausbildung von C=C-Bindungen Verbesserung der Benetzbarkeit Entfernung von haftmindernden Belägen	POM für dekorative Gestaltung und Verbesserung der Benetzbarkeit von PE-,PP-,PS-,PET-,PTFE-Folien Kunststoffasern HDPE-Pulver zur Speicherung von Wärmeenergie Verbesserung der Diffusionseigenschaften von PP- und PE-Folien	/38, 47, 55, 59/ /107/ /106/ /108/ /57/
<b>Wasser</b>	stark abbauend, Einbau von O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen durch Kontakt mit Luft Verbesserung der Benetzbarkeit	PMMA	/38, 65/

Prozeßgas	Oberflächeneffekte	Anwendung/Eigenschaften	Literatur
<b>Sauerstoff</b>	Vernetzungserscheinungen Einbau von O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen bis in eine Tiefe von 25 Å Ausbildung von C=C-Bindungen stark abbauend, Abtrag von Schichten Veränderungen der Kristallinität durch selektives Ätzen der amorphen Bereiche Verbesserung der Benetzbarkeit	PP, PP-EPDM, ABS, PEEK und PE für dekorative Gestaltung bzw. Verklebungen Beschichtungen von Al und Stahl mit PE Verbesserung der Adhäsionsfestigkeit von Fasern in Epoxid- bzw. Polyesterharzen Verbesserung der Verbundfestigkeit von PP-PUR PE-Pulver	/38, 55, 65, 71/ /75, 76, 80, 101, 109/ /110/  /106, 111, 112, 113/  /114, 115/  /69, 116/
<b>Stickstoff</b>	stark vernetzend durch UV-Strahlung Einbau von N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen Ausbildung von C=C-Bindungen schwach abbauend leichte Zunahme von amorphen Anteilen Verbesserung der Benetzbarkeit Entfernung haftmindernder Beläge	Verbesserung der Benetzbarkeit von PP-Folie und Membranen, Von PE, PS, PET, PA 6.6, EVOH kontinuierliche Behandlung von HDPE-Folien	/55, 71, 75, 78/ /79, 89, 117/  /118/
<b>Wasserstoff</b>	stark vernetzend durch UV-Strahlung Einbau von O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen durch Kontakt mit Luft Ausbildung von C=C-Bindungen schwach abbauend leichte Zunahme von amorphen Anteilen Verbesserung der Benetzbarkeit Entfernung haftmindernder Beläge	LDPE-Folien	/38, 39/
<b>CO und CO<sub>2</sub></b>	Einbau von O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen Ausbildung von C=C-Bindungen schwach abbauend langzeitstabile Oberflächeneffekte Verbesserung der Benetzbarkeit Entfernung haftmindernder Beläge	Verbesserung der Haftung von Fasern in einer PMMA-Matrix PP- und PE-Folien- und Plattenmaterialien	/106/  /82, 83/
<b>NO und NO<sub>2</sub></b>	Einbau von N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen Verbesserung der Benetzbarkeit	HDPE- und LDPE-Folien	/85/
<b>NH<sub>3</sub> und NH<sub>2</sub></b>	Oxidations- und Vernetzungserscheinung Einbau von N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen Ausbildung von C=C-Bindungen schwach abbauend leichte Zunahme der amorphen Bereiche Verbesserung der Benetzungs- und Haftungseigenschaften	Verbesserung der Haftung von PE-Fasern in einer Epoxidharzmatrix Verbesserung der Benetzung und Haftung von PP, PVC, PUR, PC, PTFE und PE-Rohren Aufdampfen von Al auf PP oder PE Verbesserung der Bioverträglichkeit von PE und PTFE	/113/  /87, 119-122/  /124/ /123, 125/
<b>Luft</b>	Einbau von N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -haltigen Gruppen Ausbildung von C=C-Bindungen Einbau von mikrodomänen Strukturen bis in eine Tiefe von 0,5 µm Verbesserung der Benetzbarkeit mit Langzeitwirkung, Verbesserung der Adhäsionseigenschaften	LDPE-Folien PTFE	/86, 88/ /87, 119/

### 2.2.5 Plasmapolymerisation und ihre Anwendung

Die "Plasmapolymerisation" (auch "Glimmpolymerisation") ist keine Polymerisation im konventionellen Sinne, bei der durch Vernetzung von Monomermolekülen ein Polymer entsteht (z.B. Polyethylen aus Ethylen). Es entsteht vielmehr eine Polymerstruktur, bei der das Ausgangsmaterial nicht erhalten bleibt, sondern als Quelle für Fragmente dient, aus denen größere Moleküle aufgebaut werden. Im Prinzip läuft die Plasmapolymerisation ähnlich wie die Plasmabehandlung ab. Auch hier wird in einem Vakuumrezipienten bei vermindertem Gasdruck eine elektrische Entladung gezündet. Nun wird aber an Stelle des Prozeßgases ein polymerisierbares Gas oder ein Dampf (Monomer), gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines inerten Trägergases, in den Entladungsraum geleitet. Die Moleküle dieses Monomeren werden in der Gasentladung angeregt und durch den Beschuß mit energiereichen Ionen fragmentiert. Die entstandenen Radikale und radikalischen Bruchstücke reagieren im Gasraum miteinander und kondensieren wegen der stetig steigenden Molekülmasse auf den zu beschichtenden Teilen. Auf diese kondensierte Schicht wirkt die elektrische Entladung mit ihrem intensiven Ionen- und Elektronenbombardement ständig weiter ein. Im Kondensat werden Reaktionen untereinander ausgelöst, was letztendlich zu einer sehr hochgradigen Verknüpfung des Kondensates und zu einem stark vernetzten Polymerisat führt /11, 126/. Der Polymerisationsprozeß verläuft in folgenden Schritten:

1. **Reaktionen in der Gasphase:** Bildung reaktiver Spezies in Form von anregten und ionisierten Molekülen und Molekülfragmenten, die sich zu Ketten, Clustern und freien Radikalen zusammenlagern (Gasphasenpolymerisation oder Oligomerisation)
2. **Adsorption:** reaktive Spezies und Monomermoleküle werden an der Substratoberfläche adsorbiert und es erfolgt
3. die **Polymerisation** aller Teilchen und Fragmente auf der Substratoberfläche.

Die im Niederdruckplasma abgeschiedenen, makromolekularen Schichten ( auch "Plasmapolymere" bzw. "Glimmpolymere" genannt) haben eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften /127-129/ :

- Sie können aus nahezu jeder organischen Substanz, die in die Gasphase überführbar ist, hergestellt werden, gerade auch aus solchen, die mit konventionellen Methoden nicht polymerisiert werden können, z.B. Methan, Hexamethyldisiloxan.
- Die abgeschiedenen Schichten sind (abhängig von den Verfahrensbedingungen) meist hoch vernetzt, damit unlöslich, wenig oder nicht quellend und üblicherweise gute Diffusionsbarrieren. Sie besitzen eine hohe Härte und eine vergleichsweise hohe Temperaturbeständigkeit.
- Plasmapolymere sind verglichen mit konventionell hergestellten Polymeren thermisch ungewöhnlich stabil.
- Es lassen sich dünne (z.B. 10 nm), porenfreie Schichten mit sehr gutem Korrosionsschutz auf beliebig geformten Substraten herstellen. Die Schichtdicke kann leicht über die Beschichtungsdauer eingestellt werden.

- Die Schichten zeigen im allgemeinen bei geeigneter Prozeßführung auf den meisten Substratmaterialien gute Haftung.

### 2.2.5.1 Mechanismen der Plasmapolymerisation

Die Plasmapolymerisation eines Monomeren ist völlig anders als die konventionelle Polymerisation von Monomeren. Sie ist stark von den Bedingungen in Plasma abhängig, wie z.B. vom Typ der elektrischen Entladung, der Reaktorgeometrie u.a.. Deshalb gestaltet sich der Mechanismus dieser Polymerisation komplexer und eine Beschreibung von allgemeinen Prozessen ist schwierig. Die folgende Einteilung der Prozesse kann als allgemeingültig angesehen werden, obwohl ihre Wichtigkeit von den jeweiligen Bedingungen abhängig ist .

- “Plasma-induzierte Polymerisation” (= Molekül-Polymerisation) durch aktive Spezies des Plasmas,
- “Plasma-Polymerisation” (Fragmentpolymerisation),
- Abtrag (“Ätzen”) des Substrates bzw. der abgeschiedenen Polymerschicht,
- Reaktionen innerhalb des abgeschiedenen Polymeren unter Einfluß des Plasmas.

In Bild 8 sind die wesentlichen Mechanismen der Plasmapolymerisation schematisch dargestellt. Im folgenden soll auf die einzelnen Vorgänge kurz eingegangen werden. Zur weiteren Vertiefung und umfassenderen Erläuterung dieser Prozesse sei hier auf die Literatur verwiesen /126-133/.

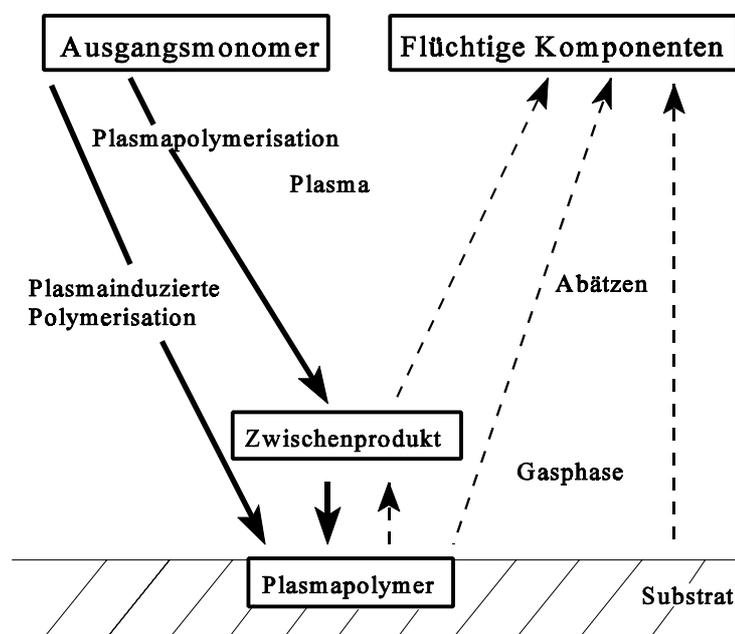


Bild 8: Schematische Darstellung der Plasmapolymerisationsmechanismen /131/

#### “Plasma-induzierte Polymerisation”

- Das Plasma bewirkt den Reaktionsstart, z.B. durch Elektronenstoß entstehen Radikalbruchstücke. Die polymerisierbaren Moleküle werden durch das Plasma zu einer Re-

aktion gebracht (im Sinne konventioneller Chemie).

- Diese Reaktion liegt vor, wenn die Plasmaentladung eine normale chemische Polymerisation (z.B. in einem Doppelbindungssystem) initiiert. Sie findet im Bereich niedriger Leistungen als Konkurrenz zur Plasmapolymerisation statt.
- Die plasmainduzierte Reaktion ist nahezu der einzige Reaktionsweg, wenn die Monomere nicht mit dem Plasma reagieren und die Polymerisation durch aus dem Plasma heraus tretende Teilchen (Photonen, Radikale oder metastabil angeregte Atome bzw. Moleküle) initiiert wird. Dies wird experimentell durch die Plasmazündung eines Gasstromes (z.B. Ar) und einer Einleitung des Monomeren in diesen Gasstrom realisiert.

### **Plasmapolymerisation**

- Es können Monomere polymerisiert werden, die keinerlei ungesättigten Charakter aufweisen (Hexan, HMDSO).
- Durch die Plasmaeinwirkung kommt es zur Fragmentierung des Monomergases. Es bilden sich Bruchstücke, die von verschiedener Art sein können (Atome, Radikale, positive und negative Radikale). Diese Zwischenprodukte können in der Gasphase miteinander reagieren. Dabei kondensieren größere Agglomerate auf der Substratoberfläche, diese polymerisieren und vernetzen unter dem Bombardement weiterer Teilchen aus dem Plasma.
- Da die Schichtbildung mit einer mehr oder weniger spezifischen Fragmentierung der Ausgangssubstanz verbunden ist, fehlt dem abgeschiedenen makromolekularen Material eine typische Eigenschaft der Polymere. Sie bestehen nicht aus immer wiederkehrenden Grundbausteinen einer Kette. In diesem Sinne ist die historisch geprägte Bezeichnung "Plasmapolymerisation" irreführend.

### **Abtrag (= Ätzen)**

- Die oben beschriebenen Prozesse finden nicht nur in der Gasphase, sondern auch am abgeschiedenen Monomer statt. Es können, durch Abätzen des Polymeren oder von reaktiven Zwischenprodukten, flüchtige Komponenten entweichen. Das Reaktionsgeschehen entspricht also der Summe der drei konkurrierenden Prozesse und hängt entscheidend von den Verfahrensparametern ab.

### **Reaktionen innerhalb der abgeschiedenen Polymerschicht**

- Die aufwachsende Polymerschicht wird nicht nur an der Oberfläche von den beschriebenen Prozessen beeinflusst. Durch die UV-Strahlung des Plasmas können Reaktionen bis in eine Tiefe von einigen  $\mu\text{m}$  hervorgerufen werden. Des Weiteren kann es zu einer Erwärmung insbesondere bei hohen Prozeßleistungen kommen.

Es ist zwar möglich, fast alle organischen Verbindungen mit genügend hohem Dampfdruck im Plasma zu polymerisieren, aber der Reaktionsmechanismus von in der Gasphase und an der Substratober-

fläche stattfindenden Prozessen wird von vielen Parametern beeinflusst und ist schwer verständlich (Bild 9).

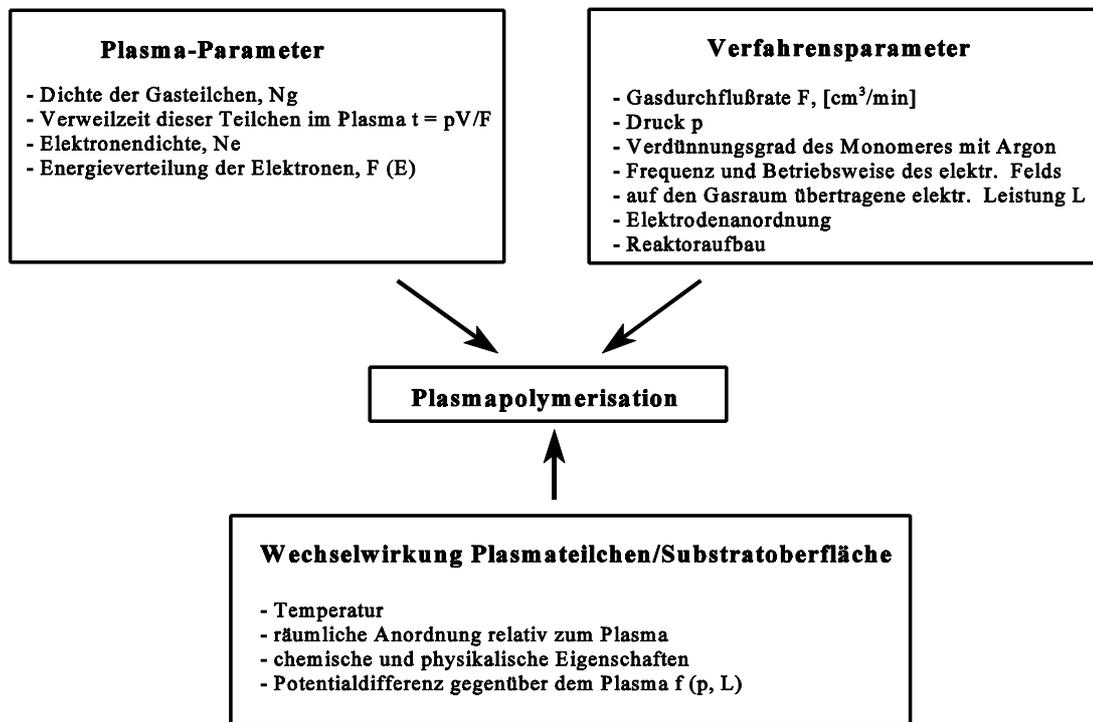


Bild 9: Schematisch dargestellter Zusammenhang zwischen Plasmaparametern und Prozeßparametern

Die Prozeßparameter beeinflussen sich auch untereinander. Druck und Gasfluß lassen sich unabhängig voneinander regeln. Sie sind aber in soweit von einander abhängig, als daß es nicht möglich ist, bei einem sehr hohen Fluß einen niedrigen Prozeßdruck zu erreichen. Der niedrigste Druck ist durch das Saugvermögen der Vakuumpumpe begrenzt. Des weiteren erfolgt eine stabile Plasmaentladung in Abhängigkeit von der Leistung und vom Druck. Die Unter- und Obergrenzen der Prozeßparameter werden meist aus Erfahrungswerten gewählt oder empirisch ermittelt.

Durch die Prozeßparameter kann die Bildung der plasmapolymersierten Schicht beeinflusst werden, doch bisher ausgearbeitete Modellvorschläge sind von einem untersuchten System nur schwer auf ein anderes zu übertragen. Die genauen chemischen und physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten müssen deshalb für jedes System empirisch gefunden werden. Der gegenwärtige Stand dieser Untersuchungen soll im folgenden kurz umrissen werden.

### 2.2.5.2. Monomer, Monomerdurchfluß, Trägergas und ihre Wirkung

Die Abscheiderate der polymeren Schicht ist linear proportional zum Monomerdurchsatz und ihre Bildung ist von der Entladungsleistung abhängig. Das fanden *Yasuda* /131/ und Mitarbeiter durch umfangreiche experimentelle Untersuchungen heraus. Ein Vergleich der verschiedenen Ausgangssub-

stanzen bei Plasmapolymerisationsprozessen zeigt folgende Tendenz:

1. Die Abscheidrate ist um so höher, je ungesättigter die Ausgangsverbindung ist.  
Alkane < Alkene < Alkine /132/; Buten < Butadien /131, 132/
2. Ringverbindungen polymerisieren leichter als offenkettige Verbindungen:  
Aliphate < Alizyklen < Aromaten /131, 133/.
3. Die Plasmapolymerisationsrate von homologen Verbindungen fällt mit steigender Molekülmasse: Methan > Ethan > Propan /132/.
4. Verbindungen mit Stickstoff (z.B. >NH, -NH<sub>2</sub>, -CN) und Silizium bilden mittlere bis hohe Abscheidraten. Dagegen neigen sauerstoffhaltige (z. B. C=O, -O-C=O, -O-, -OH-) und chlorhaltige Monomere zur Zersetzung und scheiden nur langsam Schichten ab /133, 134/.

*Tibbitt* /135/ untersuchte anhand der Plasmapolymerisation von Ethylen auf Aluminiumfolien den Einfluß der Monomerflußrate und anderer Prozeßparameter. Durch die Kollision von freien Elektronen aus dem Plasma mit Monomermolekülen wird die Plasmapolymerisation in Gang gebracht. Als Resultat dieser Prozesse werden freie Radikale gebildet. Die Primärradikale diffundieren zur Substratoberfläche, lagern sich an und werden adsorbiert. Gleichzeitig diffundieren Monomere aus der Gasphase, reagieren mit den adsorbierten Primärradikalen und produzieren Radikale mit höherer Molekülmasse. Durch weitere Addition von Monomeren wachsen die Polymerketten. Das Kettenwachstum ist beendet, wenn die an der Substratoberfläche gebundenen Radikale rekombinieren oder in die gebildete Schicht wandern. In Gegensatz zur herkömmlichen Polymerisation kann eine Radikal-Radikal-Rekombination nicht ausgeschlossen werden, die ebenfalls zur Beendigung des Schichtwachstums führt. Die gebildete polymere Schicht unterliegt einem ständigen Beschuß von aus dem Plasma emittierten Photonen und von energiereichen Elektronen und Ionen, die aus dem Plasma diffundieren. Durch die Wechselwirkung zwischen der gebildeten Polymerschicht und den angeregten Teilchen können neue Radikalstellen bei den vorhandenen Polymerketten gebildet werden. Diese neu gebildeten Stellen sind dann das Zentrum für eine weitere Polymerisation. Verzweigungen entstehen, wenn ein Radikal in eine Polymerkette rekombiniert. Vernetzungen entstehen, wenn ein Radikal zwischen zwei Verzweigungen rekombiniert. Das Verhältnis zwischen beiden Prozessen hängt von den produzierten Radikalstellen ab. Durch eine Variation der Monomerflußrate konnten nach Untersuchungen von *Tibbitt* /135/ keine wesentlichen Veränderungen der Konzentration der funktionellen Gruppen und der Vernetzungsdichte festgestellt werden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß die Monomerflußrate einen geringeren Einfluß hat als Prozeßdruck und Prozeßleistung. Untersuchungen an Silikonverbindungen bestätigen diese Ergebnisse. Die Abscheidrate ist stark vom Monomertyp abhängig, aber der Einfluß der Monomerflußrate ist vernachlässigbar /136/.

Als Trägergase werden sowohl inerte - z.B. Ar /129, 137, 138/ - als auch reaktive Gase - z.B. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> /138/- verwendet.

### 2.2.5.3 Prozeßdruck

Der Prozeßdruck beeinflußt die Plasmapolymerisationsprozesse auf folgende Weise /139/:

- Einfluß auf die Aufenthaltszeit der Moleküle und Fragmente im Plasma, d.h. die Aufenthaltszeit ist direkt proportional zum Druck,
- Einfluß auf die durchschnittliche Elektronenenergie und
- Einfluß auf die mittlere freie Weglänge der Moleküle.

Bei niedrigen Prozeßdrücken sind noch nicht genügend Moleküle mit freien Bindungen auf der Substratoberfläche vorhanden, so daß mehr Anbindungen der Moleküle in der Gasphase stattfinden. Mit zunehmenden Prozeßdruck werden diese Prozesse auf die Substratoberfläche verlagert. Ist der Prozeßdruck jedoch zu hoch, werden die Radikale und Monomere so schnell auf der Oberfläche abgelagert, daß die Vernetzung zu einer homogenen Schicht nicht nachkommt. Untersuchungen zur Druckabhängigkeit wurden z.B. an plasmapolymerisierten Acrylnitril- /140/, Ethylen- /129, 135/ oder Ethanschichten /141/ durchgeführt.

### 2.2.5.4 Anregungsfrequenz und ihrer Leistung

Bei der Plasmapolymerisation werden MHz- und GHz-Anregungen verwendet. Bei kompliziert geformten Teilen und bei Innenbeschichtungen wird die Mikrowellenentladung bevorzugt. Sie bietet im Gegensatz zu HF-Plasmen den Vorteil der elektrodenlosen Einkopplung (siehe auch 2.2.1).

Generell wird das Plasma oberhalb einer bestimmten Leistung gezündet (systemabhängig) und das Monomergas wird dadurch fragmentiert. Es bilden sich Bruchstücke, die bei Leistungserhöhung fortschreitend zerkleinert werden. *Tian* /142/ zeigt an Untersuchungen im HF-Plasma mit PE-Pulver, daß eine Leistungserhöhung zur Erhöhung des Pfropfungsgrades auf der Pulveroberfläche führt. Ähnlich sind die Untersuchungsergebnisse der Polymerisation von Ethan /141/. Für die Polymerisation von  $C_4F_4$  wurden MHz- und GHz-Anregung verwendet /143/. Die im MW-Plasma erzeugte Dünnschicht entsprach weitgehend dem konventionell hergestellten PTFE. Deutlich verschieden dazu war das mit HF-Entladung hergestellte Plasmapolymerisat. Die Lage und Form der Hauptbanden ließ erkennen, daß diese Schicht nicht dem Standard-PTFE entsprach, sondern vielmehr aus CF-Strukturen mit Quervernetzungen bestand. Mit steigender Leistung wird auch im MW-Plasma die Abscheiderate erhöht, wie z.B. an HMDSO gezeigt wurde /138/.

### 2.2.5.5 Plasmapolymerisation und ihre Anwendung im Überblick

Die hier zitierte Literatur gibt einen typischen Ausschnitt aus den veröffentlichten Arbeiten wieder. Angesichts der komplexen Abhängigkeit der polymerisierten Schichten von den Verfahrensparametern sind die im Rahmen der einzelnen Arbeiten gefundenen Tendenzen nicht ohne weiteres zu verallgemeinern. Sie gelten streng für das jeweils untersuchte System.

Hervorzuheben sind einige Publikationen, die das Polymerisationsverhalten innerhalb eines bestimmten Parameterraumes aus Druck, Leistung und Monomerdurchsatz an Ethen /135, 144/ und Ethin /132/ untersuchten. Je nach Einstellung der Parameter wurden ölige Kondensate, harte oder weiche Filme sowie Pulver abgeschieden. Die unterschiedlichen Strukturen konnten mittels IR-Spektroskopie näher bestimmt werden.

Verschiedene Autoren nutzen des weiteren die "Plasma-induzierte Polymerisation" für eine Oberflächenaktivierung und polymerisieren anschließend unter Normalbedingungen - plasmainduzierte Pflöpfungspolymerisation. So wurde z.B. PE im Ar-Plasma behandelt, in O<sub>2</sub> gespült und anschließend in einer Acrylsäurelösung gelagert. Acrylsäuremonomere werden auf die PE-Oberfläche aufgepfropft, weil sich durch diese Prozedur auf der Oberfläche Peroxide bilden, die sehr reaktionsfreudig sind /145/. Eine andere Vorgehensweise beschreibt *Terlingen* /146/. Hier wurden PE-Proben zuerst in einer Acrylsäurelösung gelagert und anschließend in einem Ar- bzw. CF<sub>4</sub>-Plasma behandelt. Es konnten Polyacrylsäuregruppen auf der PE-Oberfläche nachgewiesen werden. Durch die plasmainduzierte Pflöpfung mit Acrylsäure ist es weiterhin möglich, auf eine PE-Oberfläche Polyoxyethylen kovalent anzubinden /147/. Es werden aber auch andere Monomere, wie z.B. Methylmethacrylat, aufgepfropft. Durch diese Pflöpfungreaktion wurde die Festigkeit zwischen PE-Platten und Epoxidharz wesentlich verbessert /148/. Die beschriebenen Reaktionen sind aber nur bei ausreichend hohem Dampfdruck möglich.

In Tabelle 7 sind die derzeit wichtigsten Monomere für die Plasmapolymersation mit ihren entsprechenden Applikationen zusammengefaßt. Eine Beschreibung der verwendeten Monomere, den Plasmabedingungen und der Anwendung der plasmapolymersierten Schichten gibt *Millard* /149/.

Tabelle 7: Überblick zur Plasmapolymersation: Monomere, Eigenschaften, Anwendungen, Literatur

Monomer	Anwendung/Eigenschaften	Literatur
<b>Hexamethyldisiloxan (HMDSO)</b> <b>Vinyltriethoxysilan (VTES)</b> <b>3-Aminopropyltriethoxysilan (HBDS)</b> <b>Tetramethyldisiloxan</b>	PE kratzfeste, hydrophobe Schicht, biologisch verträglich Verbesserung der Barriereigenschaften PC, PMMA haftfester Kratzschutz, gute optische und mechanische Eigenschaften PTFE Verbesserung der Blutverträglichkeit	/123, 136, 150, 151/ /25, 152/ /128, 138, 153/ /154/
<b>Methan</b> <b>Ethylen</b> <b>Acethylen</b>	PE, PTFE Verbesserung der Stoßfestigkeit PVC Verringerung der Weichmacherflüchtigkeit PE, PP, PA Diffusionsbarrieren gegenüber Wasserstoff, Sauerstoff, Toluol und Benzin Silastic Verbesserung der Blut- und Gewebeverträglichkeit	/155/ /155/ /151, 157/ /154/
<b>N<sub>2</sub>-haltige Monomere</b>	PET-Gewebe Verbesserung der Wasserabweisung	/163/
<b>Hexafluoraceton (HFA)</b>	PE-Folie fest haftender, hydrophober Film	/161/

Monomer	Anwendung/Eigenschaften	Literatur
<b>fluorierte Kohlenwasserstoffe</b> (z.B. Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen)	Textilfasern Verbesserung der Wasserabweisung und der Verschmutzungsneigung PE, PTFE Verminderung der Lösungsmittelaufnahme Pulver Verbesserung der triboelektrischen Eigenschaften	/158/ /159/ /159/
<b>Acrylsäure</b>	Textilfasern Verbesserung der Wasserabweisung und der Verschmutzungsneigung Kunststoff fest haftende, hydrophobe oder hydro- phile Schicht (z. B. PE) Verbesserung der Adhesion zu aufge- dampften Al-Schichten	/158, 162/ /163/ /124/
<b>Glycidylmethacrylat (GMA)</b>	PP-Folie hydrophiler Film, der langzeitstabil ist	/165/
<b>2-Jodmethan</b>	Glas Abscheidung elektrisch leitfähiger Plasmapolymere	/137/
<b>Acrylate</b>	Wolle Verminderung des Einlaufens, Ver- besserung der Verschmutzungsneigung	/166/

## 2.2.6 Plasmabehandlung von pulverförmigen Materialien

Zur Plasmabehandlung von pulverförmigen Materialien gibt es in der Literatur nur wenige Hinweise. Als einer der ersten behandelte *Loh* in einem rotierenden Vakuumrezipienten HDPE-Pulver bzw. POM- und PA-Kugeln /108/. Die Behandlung erfolgte in reinem He-Plasma, in He-F-Plasma und im He-CF<sub>4</sub>-Plasma bei unterschiedlichen Prozeßparametern. Auf den plasmabehandelten Proben wurden die unterschiedlichsten fluorhaltigen Gruppen analysiert, ähnlich wie auf Folien, und die Basiseigenschaften (Kristallinität und Schmelztemperatur) blieben unverändert. Die Materialien wurden oberflächlich so vernetzt, daß sie oberhalb ihrer Schmelztemperatur nicht mehr miteinander verkleben. Diese oberflächenvernetzten Kunststoffe finden ihre Anwendung als "thermische Energiespeicher-Materialien" für Haushalt und Industrie bei heißen oder kalten Prozessen. Sie sind unter US 4.626.473 patentiert /167/. In /168/ wird ein Plasmareaktor zur Pulverbearbeitung patentiert, der das Pulver mit Hilfe eines Spiralrührers bewegt. Durch eine Motorsteuerung kann der Rührer mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gedreht werden und bewegt dadurch das Pulver. Zur Behandlung von PS- und PMMA-Kugeln verwendete *Kodama* /169/ einen "Wirbel-Reaktor", dem N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> als Prozeßgase zugeführt wurden. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Magnetrührers während der Behandlung bewegt. Durch die Plasmabehandlung konnten N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-haltige Gruppen in die Pulveroberflächen eingebaut werden, wobei das Verfahren mit einer Pulvereinwaage von 0,3 - 1,2 g nicht sehr effektiv arbeitet. Einen ähnlichen Reaktor verwendete *Minamihashi* /170/ für die Behandlung von vernetztem Acryl-Styren-Pulver im O<sub>2</sub>-Plasma. In Abhängigkeit von den Prozeßparametern wurden OH-, COO- und C=O-Gruppen ermittelt. *Inagaki* /116/ entwickelte einen Plasmareaktor mit einem Wirbelbett zur Behandlung von Polyethylenpulvern im O<sub>2</sub>-Plasma. Das Pulver wird auf einer porösen Platte positio-

niert und das Prozeßgas von unten durch die Platte geleitet. Es wird so in den schwebenden Zustand versetzt und im Plasmafeld "verwirbelt" (Bild 10).

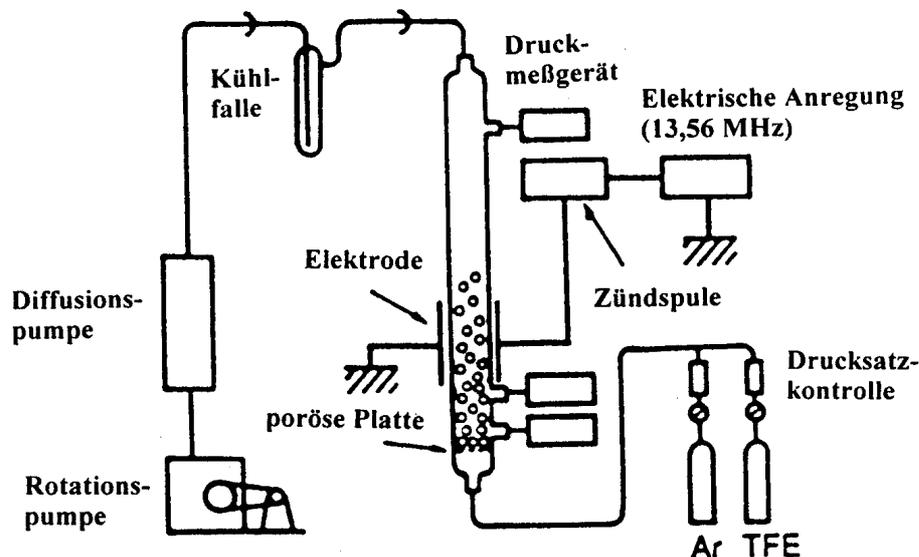


Bild 10: Schematische Darstellung des Wirbelbett-Reaktors /116/

Bei einer Pulvereinwaage von 5 g konnten nach 6 h Prozeßzeit C=O-Gruppen auf der Pulveroberfläche nachgewiesen werden. Weiterführende Untersuchungen wurden bei der Plasmapolymersation von Tetrafluorethylen (TFE) auf LDPE- und magnetischem Pulver durchgeführt /159/. Es konnten F-haltige Gruppen auf den behandelten Pulveroberflächen nachgewiesen werden.

Einen ähnlichen Reaktor verwendete *Park* bei der O<sub>2</sub>-Aktivierung /69/ bzw. CF<sub>4</sub>-Aktivierung /190/ von HDPE-Pulvern. Bei einer Pulvereinwaage von 14,2 g wurde nach 4 h Prozeßzeit der Kontaktwinkel auf die Hälfte gesenkt. Einen wesentlichen Einfluß auf den Kontaktwinkel hatten weiterhin die Prozeßleistung und der Gasdurchsatz. Folgende Abhängigkeiten von den Prozeßparametern, ähnlich denen der Folienbehandlung, konnten anhand der Ergebnisse formuliert werden:

- 1. Prozeßzeit:** Während der Plasmabehandlung laufen gleichzeitig zwei konkurrierende Prozesse ab. Durch die Plasmaeinwirkung kommt es 1. zu Ablagerungs- und Oberflächenreaktionen durch die Kombination der Spezies aus dem Plasma mit Atomen von der Pulveroberfläche. Durch die Reaktion von atomaren Sauerstoff aus dem Plasma mit dem Kohlenstoff des HDPE's zum einen und durch Ionenbeschuß zum anderen kommt es 2. zum Ätzen der Pulveroberfläche. Das Gleichgewicht dieser Prozesse hängt von den experimentellen Bedingungen ab. Anhand von Kontaktwinkelmessungen konnte ein Gleichgewicht zwischen den beiden konkurrierenden Prozessen nach 4 h Plasmabehandlung ermittelt werden.
- 2. Prozeßleistung:** Durch eine Erhöhung der Prozeßleistung erhöhen sich die Elektronenenergie

und -dichte, d.h. es entstehen mehr chemisch aktive Teilchen. Mit steigender Leistung sinkt der Kontaktwinkel.

**3. Gasdurchsatz:** Durch die Variation des Gasdurchsatzes ändern sich Elektronenenergie, -dichte und die Verweilzeit der Teilchen im Plasma. Mit steigendem Gasdurchsatz sinkt die Verweilzeit der reaktiven Teilchen im Plasma, die Oberflächenreaktionen zwischen Pulver und Plasma werden weniger, d.h. mit steigendem Gasdurchsatz steigt der Kontaktwinkel.

In Abhängigkeit von den Prozeßparametern konnte durch dieses Verfahren hydrophiles oder hydrophobes HDPE-Pulver hergestellt werden. Eine ausführliche Darstellung weiterer Ergebnisse von *Park* sind in /191/ zu finden.

Die Technik des Wirbelbettes ist als eine sinnvolle Modifizierungsmethode von Pulvermaterialien einzuschätzen. Beim derzeitigen Stand der Technik ist sie jedoch deutlich uneffektiver als vergleichbare Foliebehandlungen.

Mit Hilfe der plasmainduzierten Pfropfpolymerisation behandelte *Iriyama* /171/ organische und anorganische Pigmentpulver. Er verwendete zum einen flaschenförmige Rotationsreaktoren und zum anderen flaschenförmige Vibrationsreaktoren. 200 ml Pigmentpulver wurden nach folgender Prozedur behandelt:

- Aktivierung im O<sub>2</sub>-Plasma
- Vermischung des aktivierten Pulvers mit einer Monomermixtur
- 3 Tage Lagerung des Monomer-Pulvergemisches unter Vakuum bei T<sub>Raum</sub>.

Eine deutliche Abhängigkeit der Polymerisationsrate von den Prozeßbedingungen war zu erkennen. Für eine ausreichende Polymerisation muß das Pigmentpulver mindestens 60 min im O<sub>2</sub>-Plasma aktiviert werden.

In einem deutschen Patent wird die Plasmabehandlung von pulver- oder granulatförmigen Materialien in einer drehbaren Trommel, die innerhalb einer Vakuumkammer angeordnet ist, beschrieben /172/. Diese Anlage soll sowohl Plasmaaktivierungsprozesse als auch Plasmapolymerisationsprozesse ermöglichen. Mit einer Pulvereinwaage von 2 - 10 kg und einer Behandlungszeit zwischen 1 - 120 min arbeitet diese Anlage bedeutend wirtschaftlicher als die bisher beschriebenen Anlagen. Ein weiteres Patent beschreibt eine ähnlich aufgebaute Anlage, die zur Behandlung von Polyethylenpulver verwendet wird /173/. Hier wird besonders auf die Wirkung von Prozeßgasgemischen (Intertgas/reaktives Gas) und Kombinationen verschiedener Anregungsfrequenzen hingewiesen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Plasmabehandlung von pulverförmigen Materialien seit ihren Anfängen (1986) einen Vorwärtstrend erfahren hat. Es wurden die Prozeßzeiten deutlich verringert und die behandelten Pulvermengen konnten deutlich erhöht werden. Anhand der gezeigten Beispiele wird die Vielfalt der möglichen Anwendungen für oberflächenaktivierte Pulver und der steigende Bedarf an verbesserten, wirtschaftlich arbeitenden Pulveraktivierungen deutlich.

### 2.2.7 Charakterisierung von plasmabehandelten Oberflächen

Im Zentrum des Interesses der technischen Anwendung von plasmabehandelten Oberflächen stehen **Haftungs-** und **Benetzungs**verhalten. Zur Prüfung der Haftfestigkeit von plasmabehandelten Oberflächen auf Substraten wie Metall, Kunststoff oder Glas werden Zugscherversuch /101/, Schälversuch /75/, Stirnabzugtest und Gitterschnitt verwendet. Zur Beurteilung der Benetzbarkeit werden als ein schnelles Verfahren Testtinten /99/ verwendet, oder für umfangreichere Untersuchungen kommt die Kontaktwinkelmessung /99, 174/ zum Einsatz. Aus den gemessenen Kontaktwinkeln kann die Oberflächenspannung nach verschiedenen Berechnungsmodellen ermittelt werden. Weiterführend geben diese Ergebnisse Aufschluß über die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung. Durch die Plasmabehandlung hervorgerufenen Veränderungen der **Oberflächentopographie** durch Abtrag von Schichten /38, 45/ oder durch Ablagerungen von plasmapolymersierten Schichten werden durch mikroskopische Methoden analysiert. Hier kommen das Rasterelektronen- /175/ und das Rastertunnelmikroskop /2, 6/ zum Einsatz. Mit diesen Methoden können außerdem Veränderungen der Schichtdicken und Rauigkeiten auf den Oberflächen beurteilt werden.

Die IR-Spektroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur Analyse der **chemischen Struktur** von Plasmapolymersfilmen. Entstehende Banden sind jedoch meist deutlich verbreitert, was keine eindeutige Interpretation der neu entstandenen Gruppen erlaubt. Mit der IR-Spektroskopie wird ein qualitativer Überblick über die in den Plasmapolymers vorhandenen funktionellen Gruppen gegeben /143, 144/. Bei plasmaaktivierten Oberflächen wird die IR-Spektroskopie wenig eingesetzt, wobei die ATR-IR Technik (ATR - Absorbierte Totalreflexion) bevorzugt verwendet wird. Die Tiefe der Modifizierung ist jedoch zu gering, um sie quantitativ auswerten zu können /6, 87, 90, 176/. Durch Inertgasplasmabehandlung hervorgerufene Vernetzungserscheinungen konnten mit der IR-Technik nachgewiesen werden /59/.

Eine sehr wirkungsvolle Methode zur quantitativen Bestimmung der **elementaren Zusammensetzung** der plasmabehandelten Oberflächen, sowie deren **Bindungsverhältnisse** der Elemente zueinander, ist die "Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse - ESCA (auch XPS)". Sie erlaubt in der Regel eine zerstörungsfreie Analyse von Polymeroberflächenschichten mit einer Informationstiefe von 0,5...10 nm. Gemessen wird die kinetische Energie von Elektronen, die eine Substanz unter dem Einfluß von Röntgenstrahlung emittiert. Mit ESCA können alle Elemente nachgewiesen werden, mit Einschränkungen für Wasserstoff /54, 55, 145/. Eine weitere Methode für die Analyse der elementaren Zusammensetzung ist die "Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS". Mit dieser Methode sind alle Elemente (auch Wasserstoff) nebst Isotope bis in eine Tiefe von 5 - 10 nm nachweisbar. SIMS arbeitet im Gegensatz zu ESCA zerstörend, das bringt aber den Vorteil, daß Tiefenprofile der Atomkonzentration gemessen werden können /3, 177/.

DSC- und TG-Untersuchungen werden durchgeführt, um Veränderungen des **Schmelz- und Kristallisationsverhaltens** bzw. des **Zersetzungsverhaltens** zu untersuchen.

### **3 Untersuchungen zur Plasmaaktivierung und Plasmapolymerisation von Polyethylen**

#### **3.1 Wissenschaftlich - technische Konzeption und Aufgabenstellung**

Die Niederdruck-Plasmatechnologie ist ein vielseitiges Verfahren, um Oberflächen der verschiedensten Materialien zu reinigen, zu modifizieren oder zu konditionieren. In den letzten Jahren ist diese Technologie, wie in der Literatur dargestellt, in die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche vorgedrungen, zu denen die Kunststoffindustrie, die Textilindustrie oder die Biomedizintechnik zählen. Durch den Einsatz von Prozeßgasen können Werkstoffoberflächen gezielt für den gewünschten Anwendungsfall modifiziert werden. Üblicherweise werden die Prozeßgase in folgende Kategorien eingeteilt:

- Edelgase (Ar, He),
- reaktive Gase (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) und
- organische Gase (Hexamethyldisiloxan, Acrylsäure) bei Plasmapolymerisation.

Mit Hilfe dieser Prozeßgase können Substratoberflächen gereinigt, chemische Gruppen zur Verbesserung der Benetzbarkeit in die Werkstoffoberfläche eingebaut oder kratzfeste Schichten auf die Oberfläche aufgebracht werden. Die Tabellen 6 und 7 geben einen Überblick über die derzeit verwendeten Prozeßgase bzw. Monomere mit den dabei erzielten Oberflächeneffekten und den vielseitigen Anwendungsbeispielen. Weitere wichtige Parameter für den Plasmaprozeß sind Prozeßzeit, Anregungsfrequenz und Leistung, Prozeßdruck und Gasdurchsatz. Vom richtigen Zusammenspiel der einzelnen Parameter hängt die Wirkung des Modifizierungseffektes und die Wirtschaftlichkeit des gesamten Plasmaprozesses ab. Ein neues und interessantes Anwendungsgebiet der Plasmatechnik ist die Behandlung von pulverförmigen Materialien. Für diese Anwendung wurden die verschiedensten Plasmareaktoren entwickelt, wie z.B. Rotations- und Vibrationsreaktoren oder Wirbelbettreaktoren. Die entwickelten Anlagen sind mit Pulvereinwaagen von 0,3 - 14 g und Prozeßzeiten von bis zu 6 h nur für den Laboreinsatz geeignet. Bei diesen Versuchen konnten in Abhängigkeit von den Prozeßparametern unterschiedliche Modifizierungseffekte auf den Pulveroberflächen eingestellt werden, so daß sich ein breites Einsatzspektrum für diese Pulver ergibt.

Derzeit wird Polyethylenpulver im Beschichtungsbereich beim Wirbelsintern eingesetzt. Durch diese Technologie können die positiven Eigenschaften von Polyethylen, z.B. gute chemische Beständigkeit, gute Temperaturbeständigkeit, auf die Beschichtung übertragen werden /192/. Wesentlich bei dieser Technologie ist die Verbundfestigkeit Metall/Kunststoff. Durch die Erhöhung der Haftfestigkeit des Polyethylenpulvers auf dem Metall könnte sein Anwendungsspektrum wesentlich erweitert werden. In Bereichen mit hohen Anforderungen an die Verbundfestigkeit werden derzeit Pulver auf der Basis von Epoxidharzen bzw. Polyamid mit einem durchschnittlichen Marktpreis von 14,00 DM/kg eingesetzt. Wenn an dieser Stelle polares Polyethylenpulver zum Einsatz kommt, kostet das Beschichtungspulver durchschnittlich nur noch 9,00 DM/kg. Das bedeutet eine wesentliche Senkung der Rohstoffkosten. Polares Polyethylenpulver könnte weiterhin auch als Schmelzkleber eingesetzt werden.

Aus den Erkenntnissen der Literaturanalyse soll in der vorliegenden Arbeit eine vorhandene Plasmaanlage für die **reproduzierbare und wirtschaftlich effiziente Behandlung von Polyethylenpulvern** sowohl für die Plasmaaktivierung als auch für die Plasmapolymerisation genutzt und an die Pulverproblematik angepaßt werden.

Im Zusammenhang mit der großen spezifischen Oberfläche der Pulver wird dabei vorausgesetzt, daß neben den **Oberflächeneigenschaften** auch die **Volumeneigenschaften des jeweiligen Pulvers gezielt beeinflusst** werden können. Dies bezüglich sind die entstandenen Modifizierungseffekte während der Plasmaaktivierung und der Plasmapolymerisation und deren Beeinflussung durch die Prozeßparameter mittels geeigneter Methoden aufzuklären und zu erfassen.

Hierbei sollen auch **praxisrelevante Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Modifizierungseffekte** entwickelt werden, um dadurch eine entsprechende Optimierung der Prozeßparameter zu ermöglichen.

Diese Arbeit soll ein Beitrag zur Entwicklung eines umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahrens zur Modifizierung von Polyethylen leisten. Durch geeignete Analysemethoden werden Voraussetzungen zur Auffindung von Struktur-Eigenschafts-Korrelation geschaffen. Eine Kosten/Leistungs-Rechnung unter Berücksichtigung der Ökologie zeigt die Anwendbarkeit dieser Technologie z.B. für Nischenprodukte (Lasersinterpulver, spezielle Beschichtungspulver, Klebverbindungen) auf.

### 3.2 Plasmaanlage, konstruktive Anpassung und Prozeßführung

Die Plasmabehandlungen erfolgten in einer handelsüblichen Niederdruckplasma-Anlage für Laboruntersuchungen, Typ: MR 300, *Plasma Electronic*. Die Anlage verfügt über einen Hochfrequenz-(Anregungsfrequenz: 13,56 MHz) und einen Mikrowellengenerator (Anregungsfrequenz: 2,45 GHz), die wahlweise zugeschaltet, aber nicht zusammen verwendet werden können.

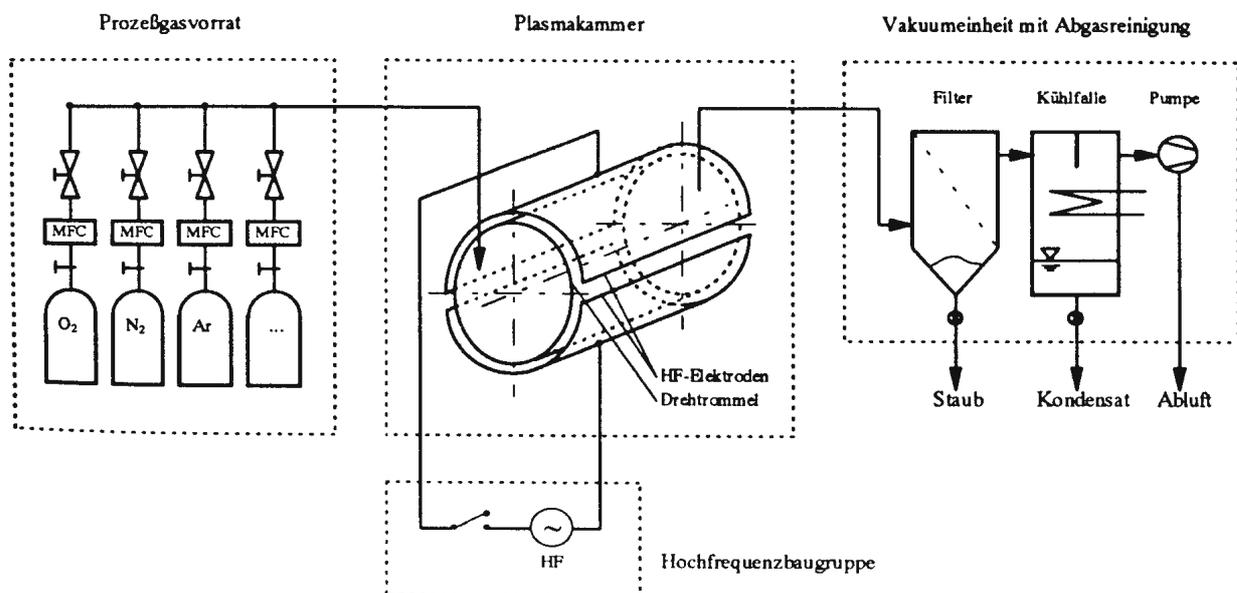


Bild 11: Schematische Darstellung der Plasmaanlage

Die Leistung der beiden Generatoren ist in einem Bereich von 10 - 300 W variierbar. Es stehen drei Gaskanäle mit einer maximalen Gasflußgeschwindigkeit von 200 ml/min für die Zuleitung der Prozeßgase zur Verfügung (Bild 11). Der Plasmareaktor ist aus Quarzglas und in ihm befindet sich eine auswechselbare, drehbare Kunststofftrommel (280 mm lang,  $\varnothing$  195 mm). Der vorhandene Trommelrezipient aus PTFE war für unsere Pulverbehandlungen ungeeignet, da sich bei allen Plasmaprozessen Fluor in sehr hohen Konzentrationen auf den Pulverproben abgelagerte. Bis zu 50 % Fluor wurden durch ESCA auf den Proben nachgewiesen (Bild 12).

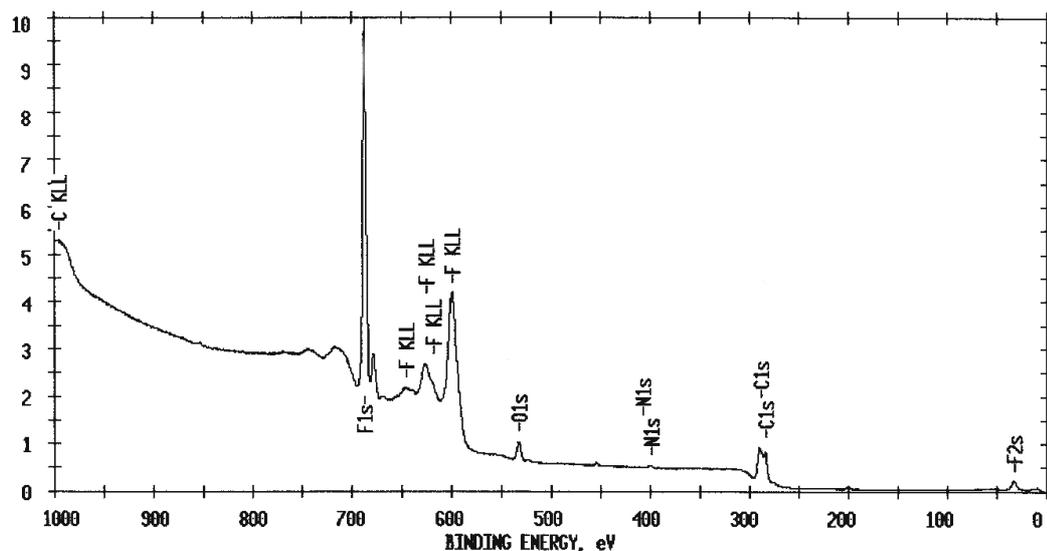


Bild 12: ESCA - Übersichtsspektrum von in der PTFE-Trommel behandeltem LDPE-Pulver

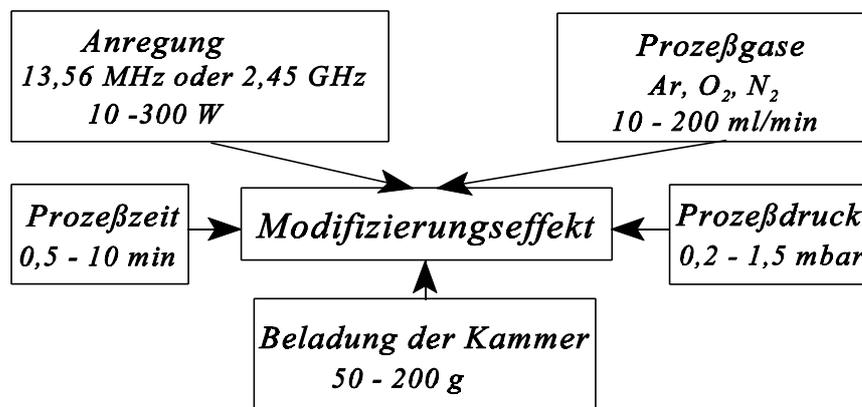
Aufgrund dieser Ergebnisse konstruierten wir eine PE-Trommel, durch die die Fluorkontamination verhindert wurde. Seitliche Stege in der Trommel garantieren eine kontinuierliche Umwälzung des Pulvers im Zentrum der Prozeßkammer und ermöglichen damit eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Plasmabehandlungen. Des weiteren wurde die Drehzahlregelung des Trommelrezipienten verändert. Eine stufenlose Drehzahlregelung im Bereich von 1 - 67 U/min führt zu einer weiteren Intensivierung des Modifizierungseffektes.

Nach der Trommelbeschickung mit Polyethylen erfolgte die Evakuierung des Rezipienten mittels einer Drehschiebervakuumpumpe auf einen Unterdruck von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar und der anschließenden Zuleitung des Prozeßgases bzw. des Monomeren, bis sich der gewünschte Arbeitsdruck einstellt. Die Prozeßgase wurden in einer Gasdusche direkt in den Trommelrezipienten eingeleitet. Als Prozeßgase kamen Ar, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> von Messer Griessheim mit folgenden Reinheitsgraden zum Einsatz:

- Argon 4.8 (99,998 %)
- Sauerstoff (99,95 %)
- Stickstoff 5.0 (99,999 %).

In der anschließenden Grafik sind alle Prozeßparameter für die Untersuchungen zusammengefaßt dargestellt. Die Anfangs- und Endwerte bilden die Grenzen des Plasmaprozesses in dieser Anlage

aufgrund des Zusammenhanges zwischen Leistung der Vakuumpumpe, Prozeßdruck und Prozeßgasdurchfluß.



Die Gasentladung zündet durch Anlegen der hochfrequenten Wechselspannung und versetzt das Gas bzw. das Monomer in den ionisierten Zustand. Für die Plasmapolymerisation wurde die Anlage durch eigene Konstruktionen erweitert. In Doppelmantelgefäßen wird das Monomer in den dampfförmigen Zustand versetzt und in definierter Menge über temperierbare Edelstahlleitungen in den Rezipienten eingeleitet. Eine stabilisierte Acrylsäure (Hersteller: *Merck-Suchard*) wurde als Monomer für die Plasmapolymerisation gewählt. Während des Plasmaprozesses kann für jedes Arbeitsgas in Abhängigkeit von den Prozeßparametern eine charakteristische Plasmafärbung beobachtet werden:

- Argon-Plasma: hell bis dunkles Violett
- Sauerstoff-Plasma: hell bis dunkles Blau
- Stickstoff-Plasma: hell bis dunkles Rot
- Acrylsäureplasma: intensives Rot.

Die Plasmafärbung kann als ein Merkmal für einen fehlerfreien Prozeßablauf verwendet werden.

### 3.3 Versuchsmaterialien und ihre Eigenschaften

Als Versuchsmaterial wurde Polyethylen niedriger Dichte verwendet. LDPE ist ein thermoplastischer Standardkunststoff mit einem günstigen Preis/Leistungs-Verhältnis, vielen positiven Basiseigenschaften und einem breiten Anwendungsspektrum. LDPE besitzt eine einfache Molekülstruktur mit verzweigten Seitenketten:



Verwendet wurden drei LDPE-Typen für unterschiedliche Anwendungen:

- Folienherstellung: (Mirathen Al22 FA, Leuna Werke GmbH),
- Spritzgußmaterial (Mirathen A27 MA, Leuna Werke GmbH) und
- Beschichtungspulver (Flamulit PE B 06 Natur, Herberts Polymer Powder GmbH).

In Tabelle 8 sind die wesentlichen Eigenschaften der einzelnen Versuchsmaterialien zusammengefaßt dargestellt. Die Untersuchungen zur Plasmapolymerisation beschränkten sich auf den LDPE-Typ Mirathen A27 MA.

Tabelle 8: Produktdaten zu den einzelnen LDPE-Typen

	<b>Mirathen Al22 FA</b>	<b>Mirathen A27 MA</b>	<b>Flamulit</b>
<b>Verwendung</b>	Folienherstellung	Spritzguß	Beschichtungen
<b>physikalische Eigenschaften</b>			
Dicht [g/cm <sup>3</sup> ]	0,919 - 0,925	0,919 - 0,922	0,915 - 0,918
Schmelzindex [g/10 min] 190/2,16	0,6 - 0,9	15,1 - 25,0	17,0 - 25,0
Schmelztemperatur [°C]	108,3	109,9	105
Korngrößenverteilung [µm]	100 - 500	100 - 500	100 - 500
<b>mechanische Eigenschaften</b>			
Zugfestigkeit bzw. Streckspannung [N/mm <sup>2</sup> ]	längs: 21 quer: 20	8,5	9,0
Reißdehnung [%]	längs: 450 quer: 600	> 300	ca. 45

### 3.4 Analysemethoden

Zur Charakterisierung der verursachten Eigenschaftsbeeinflussung durch Plasmaaktivierung und Plasmapolymerisation wurden folgende Analysemethoden verwendet:

- Oberflächeneffekte: ESCA, FTIR,
- Benetzungsverhalten: Kontaktwinkelmessung,
- Haftungsverhalten: Zugscherversuch,
- thermische Eigenschaften: DSC,
- rheologische Eigenschaften: Schmelzindex, Verhalten bei dynamischer Belastung.

#### 3.4.1 Elektronenspektroskopie für chemische Analyse (ESCA)

Die Abkürzung ESCA steht für Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Mit dieser Methode können alle chemischen Elemente nachgewiesen werden mit Einschränkungen für Wasserstoff. Er kann zwar als Element (z.B. adsorbiert an gekühlten Metalloberflächen), nicht aber in Verbindung erfaßt werden, da ein Elektron stets delokalisiert ist. ESCA hat sich in der Aufklärung der Chemie von Festkörperoberflächen bewährt und beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Zur Analyse wird ein Röntgenstrahl auf die Probe gerichtet (Energie meist 1253,6 eV - MgK<sub>α</sub>). Daher rührt die in der amerikanischen Literatur häufig gebrauchte Abkürzung XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), bei

der jedoch nicht zum Ausdruck kommt, daß ein ESCA-Spektrum grundsätzlich auch die Informationen des Augerspektrums einschließt. Mit einem speziellen Analysator wird die Verteilung der kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) der aus dem Probenmaterial freigesetzten Photoelektronen gemessen. Aus der Differenz von Photoenergie und  $E_{\text{kin}}$  wird die Energie, mit der die Elektronen in der Probe gebunden waren (Bindungsenergie) berechnet. Es wird ein Spektrum der Form: Anzahl der detektierten Sekundärelektronen pro Zeiteinheit [ $\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}$ ] in Abhängigkeit von der Bindungsenergie BE [eV] erhalten. Bei den Linien des Photospektrums hat sich die Kennzeichnung mit den Quantenzahlen (z.B. C 1s) bei den Augerlinien die Buchstabennotierung (z.B. O KKL) eingebürgert. Aus dem funktionellen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Atome auf der Probenoberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich ergibt sich die Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Elementen (Gleichung 8):

$$I(x) = n(x) \cdot \eta_p \cdot \delta(x, i, h \cdot \nu) \cdot \alpha(E_{\text{kin}}) \cdot \cos \Theta \cdot A \cdot T(E_{\text{kin}}) \quad (8)$$

$I(x)$  gemessene Photoelektronenintensität  
 $n(x)$  gesuchte Teilchenanzahldichte  
 $\eta_p$  Photonenflußdichte  
 $\delta(x, i, h \cdot \nu)$  Photoelektronenwirkungsquerschnitt  
 $\alpha(E_{\text{kin}})$  Elektronenaustrittstiefe  
 $\cos \Theta$  Elektronenabnahmewinkel  
 $A$  Akzeptanzfläche  
 $T(E_{\text{kin}})$  Transmission

Die Informationstiefe kann durch die Einstellung des Analysewinkels (take of angle) verändert werden. Bei Polymeren kann man Informationen zur Anwesenheit von Elementen und deren chemischen Bindungen aus Probentiefen zwischen 5 und 70 Å erhalten. Bedingt durch die hohe Oberflächenempfindlichkeit müssen bei ESCA-Messungen besondere Vorkehrungen bei der Probenbehandlung (Reinigung von Adsorptionsschichten, Ultrahochvakuum mit mind.  $10^{-9}$  mbar, damit die Proben während der Messung nicht von Restgas bedeckt wird) und bei der Interpretation der Ergebnisse getroffen werden /178-180/. Die ESCA-Messungen wurden als Dienstleistung im *Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* durchgeführt.

### 3.4.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eine allgemein bekannte Methode zur Charakterisierung und Identifizierung von Polymeren anhand der Gruppenfrequenzen und Gerüstschwingungen.

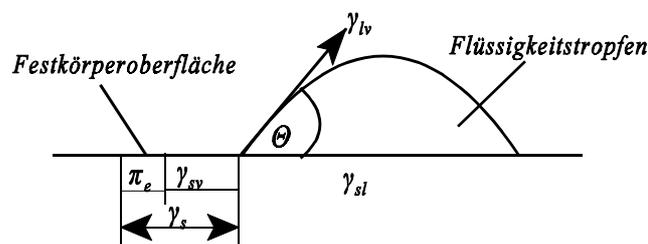
Zur Analyse der plasmaaktivierten Oberflächen wurde mit der ATR-Technik ("abgeschwächte Totalreflexion", engl.: Attenuated Total Reflectance) gearbeitet. Der wirksame Bereich der Absorption umfaßt bei dieser Methode nur wenige Moleküllagen in der Tiefe, so daß sie sich bevorzugt für die Analyse von Oberflächenphänomenen eignet.

Sie ist eine Reflexionsmethode, die sich die physikalische Erscheinung der Lichtreflexion an der Grenze zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze macht. Trifft ein Lichtstrahl in einem

Medium mit hohem Brechungsindex schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium auf, dann wird der Strahl in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt. Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt aber trotzdem einige Lichtwellenlängen tief in das optisch dünnere Medium ein. Kehrt die Energie dieses Anteils wieder völlig in das Medium mit höherem Brechungsindex zurück, dann spricht man von Totalreflexion. Die ATR-Technik beruht auf dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion. Hierbei wird ein Teil der Strahlung von der Probe absorbiert und fehlt im reflektierten Strahl. Diese Intensitätsveränderung des einfach bzw. mehrfach reflektierten Strahles in Abhängigkeit von der Wellenlänge/Wellenzahl wird dann als Adsorptionsspektrum aufgezeichnet. Quantitative Messungen sind in der Regel mit der ATR-Technik nicht möglich, da der Kontakt zwischen Probe und Reflexionselement vom Anpreßdruck bzw. von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängt /181/. Die Untersuchungen wurden mit einer Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit an einem FTIR-Spektrometer 16 PC von *Perkin Elmer* durchgeführt.

### 3.4.3 Oberflächenspannung

Die Arbeit, die benötigt wird, um eine Oberfläche um 1 cm<sup>2</sup> zu vergrößern, wird als Oberflächenspannung oder Oberflächenenergie bezeichnet. Als Einheit werden mJ/m oder mN/m verwendet. Um freie Oberflächenenergien von Festkörpern zu bestimmen, wird der Randwinkel (auch als Kontaktwinkel bezeichnet) als charakteristische Größe gemessen (Bild 13). Die Randwinkelmessung erfolgte nach der "Sessil Drop Methode" an einer computergesteuerten Meßanlage der Firma *KRÜSS GmbH*, in dem an das Profil eines Tropfens definierter Größe (0,03 ml) beidseitig Tangenten angelegt werden. Zur Auswertung wurden von jeweils 10 Tropfen die Vorrückwinkel bei 20 °C gemessen und ein Mittelwert gebildet.



- $\Theta$  - Kontaktwinkel [°]
- $\gamma_{sl}$  - Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper [mN/m]
- $\gamma_{sv}$  - Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf der Flüssigkeit [mN/m]
- $\gamma_{lv}$  - Oberflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf der Flüssigkeit [mN/m]
- $\gamma_s$  - entspricht bei Polymeren  $\gamma_{sv}$ , da  $\pi_e$  vernachlässigbar ist
- $\pi_e$  - Gleichgewichtsspreitungsdruck, kann bei Polymeren mit kleiner Oberflächenspannung vernachlässigt werden  
es gilt:  $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$

Bild 13: Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Oberflächenspannung

Grundlage für die Auswertung von Randwinkelmessungen im Hinblick auf die quantitative Be-

stimmung grenzflächenenergetischer Größen ist die Young'sche Gleichung (1805):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta \quad (9)$$

Nach der Umstellung erhält man für den Randwinkel folgenden Zusammenhang:

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (10)$$

Während in der Young'schen Gleichung dem Randwinkel die Stellung einer thermodynamischen Größe zukommt - als Gleichgewichtsrandwinkel auf einem idealen Festkörper mit einer, in atomaren Dimensionen glatten, planaren, chemisch homogenen und nichtdeformierbaren Festkörperoberfläche, der dem niedrigsten Energiezustand des Systems entspricht - werden die an realen Festkörperoberflächen gemessenen Randwinkel von vielen Nichtgleichgewichtserscheinungen beeinflusst (z.B. Rauigkeit der Probenoberfläche).

Trotz dieser Schwierigkeiten werden Benetzungsmessungen angewendet, weil der Randwinkel in den meisten Fällen relativ einfach und auf beliebig geformten Festkörpern meßtechnisch erfaßt werden kann. Für die Young'sche Gleichung können der Randwinkel  $\Theta$  und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_{lv}$  direkt aus Messungen ermittelt werden. Die ebenfalls unbekanntenen Größen Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl}$ , und Oberflächenspannung des Festkörpers  $\gamma_{sv}$  müssen über andere Gleichungen gefunden werden. Viele Autoren versuchten auf der Grundlage der Theorie der molekularen Wechselwirkung einen Ausdruck für die Grenzflächenspannung herzuleiten und somit die Bestimmung der Oberflächenspannung fester Körper zu ermöglichen. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung aus einer Testflüssigkeit wurde in dieser Arbeit das Verfahren nach *Neumann* verwendet /183/:

$$\sqrt{\gamma_{sv}} = \frac{\gamma_{lv} (\cos \Theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv}} \cdot e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}} \quad (11)$$

Wird  $\beta$  als Konstante ( $\beta = 0,0001247$  [(mN/m)<sup>2</sup>]) gesetzt, läßt sich diese Gleichung iterativ lösen. Die Ermittlung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung erfolgte geometrisch, basierend auf der Gleichung von *Owens, Wendt und Rabel*:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \Theta) \cdot \gamma_{lv}}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}}}_{Y\text{-Achse}} = \underbrace{\sqrt{\gamma_{sv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p} \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}}_{X\text{-Achse}} \quad (12)$$

Grafisch wird der linke Term  $\frac{(1 + \cos \Theta) \cdot \gamma_{lv}}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}}$  über dem Term  $\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}$  in einem Koordinatensystem aufgetragen. Durch lineare Regression ergibt sich eine Gerade, deren Anstieg den polaren und

deren Ordinatenschnittpunkt den dispersen Anteil der Oberflächenspannung darstellt /174, 182, 183/. Eine ausführliche Darstellung der einzelnen Oberflächenspannungsberechnungsmodelle ist im Anhang unter 3.1 und 4.1 zu finden.

### 3.4.4 Haftungsverhalten

Zur Bewertung der Haftung erfolgte die Ermittlung der Klebfestigkeit nach dem Zugscherversuch an einschnittig überlappten Klebungen von jeweils 5 bzw. 10 Prüfkörpern angelehnt an die DIN 53 281 (Bild 14).

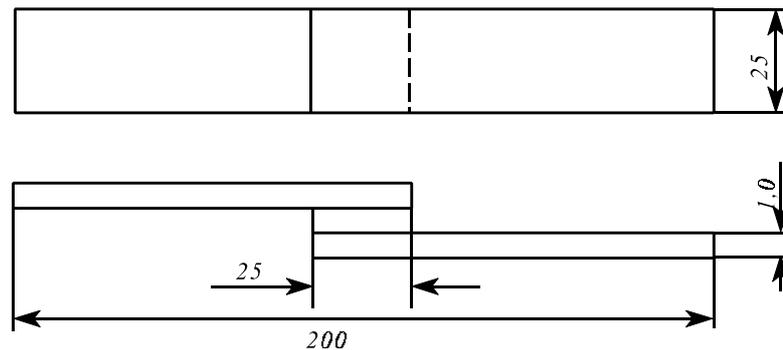


Bild 14: Einschnittig überlappte Proben für den Zugscherversuch

Plasmabehandelte Pulverproben wurden zwischen Blechstreifen (25 x 10 x 1 mm) aufgetragen und mit einer Halterung parallel fixiert. Durch die Wärmebehandlung bei 170 °C erfolgte unter konstantem Anpreßdruck über 60 min das Aufschmelzen des Pulvers und dadurch das Verkleben der Prüfkörper. Die Blechstreifen wurden aus Stahlblechen hergestellt (ST 1403), die einseitig verzinkt, anschließend phosphatiert und mit einem KTL-Decklack überzogen waren. Die Versuche wurden mit einem Festigkeitsprüfgerät der Firma Zwick bei einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über das Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Aus ihm wurde die Haftkraft  $F$  entnommen und die Klebfestigkeit  $[K_K]$  wie folgt berechnet:

$$K_K = \frac{F_{\max}}{b} \quad [N/mm^2] \quad \begin{array}{l} F_{\max}: \text{maximale Haftkraft [N]} \\ b: \text{Länge} \cdot \text{Breite der Verklebung [mm}^2\text{]} \end{array} \quad (13)$$

### 3.4.5 Weitere Analysemethoden

Um Veränderungen im Schmelz- und Kristallisationsverhalten durch die Plasmabehandlung zu untersuchen, erfolgten **DSC**-Analysen (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetrie) mit einem Gerät der Firma *Mettler*. Es wurden jeweils 3 Aufheiz- und 2 Abkühläufe mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min aufgenommen. Die Schmelztemperatur  $T_m$  und der Kristallinitätsgrad  $K$  über die Schmelzwärme wurden bestimmt. Die Fläche des Schmelzpeaks entspricht der Schmelzwärme.

$$K = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_K} \quad K: \quad \text{Kristallinitätsgrad, Anteil der Kristallite [\%]} \quad (14)$$

$\Delta H_1$ : gemessene Schmelzwärme der Probe [J/g]  
 $\Delta H_K$ : Schmelzwärme der vollständigen Kristallite [J/g]  
(Literaturwert: LDPE = 290 J/g)

Der Kristallinitätsgrad, d.h. der Anteil der Kristallite, kann durch Messen der Schmelzwärme bestimmt werden (Gleichung 14). Bei dieser Berechnung ist zu beachten, daß Ungenauigkeiten in der Bestimmung der kristallinen Anteile durch Verschiebungen der Basislinie hervorgerufen werden können /184/.

Das rheologische Verhalten der plasmabehandelten Polyethylene wurde zum einen durch die Bestimmung des **Schmelzindex** MFI (**Melt Flow Index**) und zum anderen durch das **Verhalten bei dynamischer Belastung** charakterisiert. Der MFI-Wert gibt an, wieviel Gramm des aufgeschmolzenen Kunststoffes in 10 min unter der Wirkung einer festgelegten Kraft durch eine genormte Düse extrudiert werden (DIN 53735; 2,16 kg; 190 °C). Das Meßprinzip ist eine Einpunktmessung, die das Fließverhalten von Schmelzen unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen charakterisiert. Innerhalb der Fließkurve belegt der MFI-Wert nur einen Punkt, d.h. der gesamte Fließkurvenverlauf wird bei dieser Messung nicht untersucht. Er ist aber als technologischer Wert ausreichend und problemlos zugänglich. Zur MFI-Messung wurde ein Gerät der Firma *Kayeness* verwendet. Die Charakterisierung des Verhaltens bei dynamischer Belastung erfolgte an einem Weissenberg-Rheogoniometer der Firma *Carri-Med*. Die Proben wurden dabei ohne jede Weiterverarbeitung in das Meßsystem eingebracht. Es wurde die komplexe Viskosität ( $\eta^*$ ), der Speichermodul ( $G'$ ) und der Verlustmodul ( $G''$ ) bei einer Temperatur von 190 °C ermittelt. Von je drei Messungen wurde der Mittelwert gebildet und zur Auswertung herangezogen.

An ausgewählten Pulverproben wurden **GPC-** (Gelpermeationschromatographie) **Untersuchungen** zur Bestimmung des Einflusses der Plasmabehandlung auf die Molmasse bzw. die Molmassenverteilung durchgeführt. Die zu untersuchende Substanz wird dazu in einem Lösungsmittel gelöst und mit Hilfe eines Elutionsmittels (beides 1,2,4 Trichlorbenzen) über eine Säule geführt. Das Säulenmaterial besteht aus einem Styren-Divinylbenzen-Copolymergel. Der Trenneffekt beruht darauf, daß die kleinen Moleküle häufiger in Poren diffundieren und länger dort verweilen als größere. Die Konzentration des Eluates wird als Funktion der Zeit über die Brechzahl (Differentialrefraktometer) registriert. Für die Untersuchungen wurde ein high-temperatur-size-exclusions Chromatograph vom Typ 150-C ALC/GPC der Firma *Waters Milipore* verwendet.

## 3.5 Plasmaaktivierung

### 3.5.1 Versuchsdurchführung und Ziel

Aus der im vorangegangenen Kapitel vollzogenen Analyse des Erkenntnisstandes zur Niederdruckplasma-Behandlung von Kunststoffen wird deutlich, daß sich die dominierende Betrachtungsweise auf die Oberflächenmodifizierung von Folien, Geweben und Halbzeugen bezieht. Ziel der eigenen Arbeit ist im Gegensatz dazu die Modifizierung von Kunststoffpulvern. Dazu wurde ein eigens dafür entwickelte Kunststoffdrehtrommel eingesetzt. Durch ein größeres Trommelvolumen und die Möglichkeit der Drehzahlregelung der Trommel ist dieses Verfahren effektiver als die in der Literatur beschriebenen Verfahren. In der vorliegenden Arbeit sollen Zusammenhänge zwischen der Einstellung der Prozeßparameter, der behandelten Pulvermenge und dem erzielten Modifizierungseffekt aufgedeckt werden. Als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchungen werden drei unterschiedliche Polyethylentypen verwendet (siehe 3.3). Aus dem Literaturstudium wurden Argon, Sauerstoff und Stickstoff als Prozeßgas gewählt, weil hier eine hohe Funktionalisierung der Pulveroberfläche in Form des Einbaus von sauerstoff- bzw. stickstoffhaltigen Gruppen zu erwarten ist. Die einzelnen Parameter (Prozeßzeit, Prozeßgas und -durchfluß, Anregungsfrequenz und -leistung, Prozeßdruck) werden in verschiedenen Kombinationen variiert, um daraus ein Optimum mit folgender Zielstellung festzulegen:

- maximale Oberflächenmodifizierung
- Wirtschaftlichkeit.

Durch die große spezifische Oberfläche des Kunststoffpulvers werden nicht nur die Oberflächeneigenschaften beeinflusst, sondern auch die Volumeneigenschaften. Die Volumeneigenschaften der Kunststoffpulver bilden die Voraussetzung für die Bewertung der Anwendungseigenschaften und den späteren Einsatz der "polaren" Polyethylenpulver. Folgende Aufgaben werden bei der Plasmaaktivierung von Polyethylenpulver untersucht:

- Erfassung und Bewertung der Modifizierungseffekte mit geeigneten Analysemethoden,
- kritische Betrachtung der Analysemethoden (ESCA, IR-Spektroskopie, Oberflächenspannung, rheologische Untersuchungen, Haftungsuntersuchungen, Mikroskopie) zur Charakterisierung der Modifizierungseffekte an Kunststoffpulvern,
- optimale Prozeßeinstellung und -führung mit dem Ziel maximale Modifizierungseffekte zu erreichen.

Zusammenfassend erfolgt eine kritische Bewertung der gewonnenen Erkenntnisse zum einen zur Oberflächen- und Volumenmodifizierung von Kunststoffpulvern und zum anderen zur Anwendbarkeit gängiger Analysemethoden bei modifizierten Pulvern.

Es soll ein ökonomisches und ökologisches Verfahren entwickelt werden, das Kunststoffpulver mit definiert aktivierter Oberfläche für einen konkreten Anwendungsfall herstellen kann.

### 3.5.2 ESCA-Untersuchungen an plasmaaktivierten LDPE-Pulvern

Die ESCA-Untersuchungen wurden als Auftragsmessungen am *Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* durchgeführt. Aufgrund der hohen Analysekosten war der Meßumfang auf ausgewählte Beispiele an A27 MA eingeschränkt, wobei die Messungen direkt am plasmabehandelten Pulver durchgeführt wurden. Die einzelnen Übersichtsspektren, die die elementare Zusammensetzung der Oberflächenregion der Probe veranschaulichen, sind in Bild 15 für die HF-Plasmabehandlung und in Bild 16 für die MW-Plasmabehandlung zusammengefaßt dargestellt.

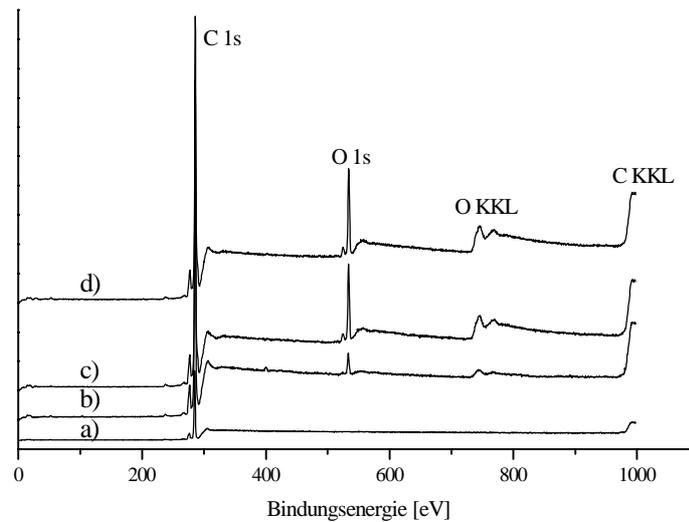


Bild 15: ESCA-Übersichtsspektrum von im HF-Plasma behandeltem A27 MA:  
a) Ausgangsmaterial, b) N<sub>2</sub>, c) O<sub>2</sub>, d) Ar (300 W; 0,7 mbar; 120 s; 60 ml/min)

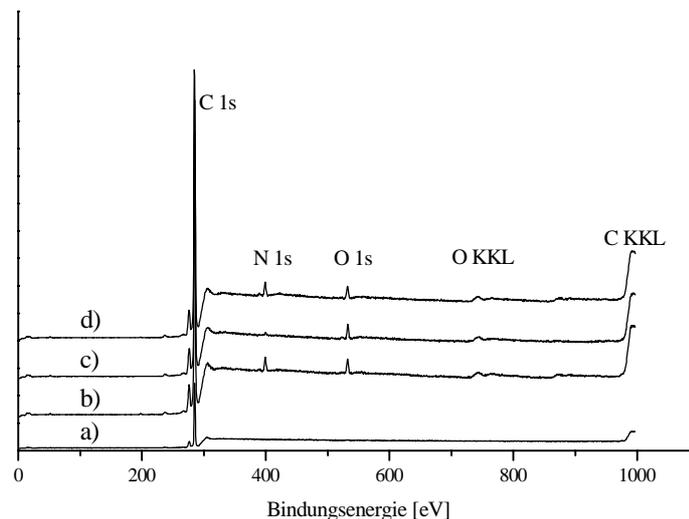


Bild 16: ESCA-Übersichtsspektrum von im MW-Plasma behandeltem A27 MA:  
a) Ausgangsmaterial, b) N<sub>2</sub>, c) O<sub>2</sub>, d) Ar (300 W; 0,7 mbar; 120 s; 60 ml/min)

Im Ausgangsmaterial konnte, typisch für Polyethylen, nur Kohlenstoff (C 1s-Peak) nachgewiesen werden. In den Oberflächenbereichen der plasmabehandelten Pulverproben konnten die Elemente Kohlenstoff (als C 1s- und C KKL-Peak), Sauerstoff (als O 1s- und O KKL-Peak) und Stickstoff (als

N 1s- und N KKL-Peak) nachgewiesen werden. Bei der HF-Anregung wird verstärkt Sauerstoff in die PE-Oberfläche eingebaut (Tabelle 9).

Tabelle 9: ESCA-Analyse des mit unterschiedlichen Prozeßgasen behandelten A27 MA (300 W; 0,7 mbar; 120 s; 60 ml/min)

Probe	C [Atom %]	O [Atom %]	N [Atom %]	$\Sigma$ O, C [Atom %]
unbehandelt	100,0	---	---	---
HF-Ar	86,20	13,80	---	13,80
HF-O <sub>2</sub>	88,27	11,73	---	11,73
HF-N <sub>2</sub>	95,66	3,55	0,79	4,34
MW-Ar	94,06	2,45	3,49	5,49
MW-O <sub>2</sub>	96,62	2,7	0,68	3,38
MW-N <sub>2</sub>	93,84	2,62	3,54	6,16

Im Ar-Plasma konnte eine höhere Sauerstoffmenge erreicht werden, als im direkten O<sub>2</sub>-Plasma. Einige Radikale auf der Pulveroberfläche reagieren nach dem Öffnen der Plasmakammer mit dem Sauerstoff der Luft und führen zu einem erhöhtem O<sub>2</sub>-Einbau bei im Ar-Plasma behandelten Proben. Diesen Effekt beobachtete auch *Shi* /63/ bei seinen Untersuchungen. Bei der MW-Behandlung tritt dieser Effekt nicht auf, wobei hier deutlich weniger Sauerstoff eingebaut wurde. Andererseits konnte mehr Stickstoff an der Pulveroberfläche nachgewiesen werden als im HF-Plasma. Der Anteil von N<sub>2</sub> bei der Ar- bzw. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung auf der Probenoberfläche muß auf Verunreinigungen der Plasmaanlage zurückgeführt werden. Zum Nachweis funktioneller Gruppen im Oberflächenbereich wurden die C 1s und O 1s Spektren aufgespalten. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang (unter 1) zu finden. Das Aufspalten der N 1s Spektren erscheint nicht sinnvoll, da zum einen die Zählrate zu klein war und sich zum anderen Stickstoffspezies anhand ihrer chemischen Verschiebung nicht eindeutig identifizieren lassen /79, 80/.

Das C 1s Spektrum der unbehandelten Probe zeigt eine unimodale Verteilung der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Zählrate. Der Peak A bei der Bindungsenergie (BE) = 285,00 eV rührt von Kohlenwasserstoffverbindungen der allgemeinen Struktur C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> her. Die C 1s Spektren aller plasmabehandelten Proben sind qualitativ gleich. Sie konnten in 5 Komponentenpeaks zerlegt werden (A, B, C, D, E). Entsprechend ihrer Bindungsenergie (BE) können diesen Peaks verschiedene Strukturen zugeordnet werden (Tabelle 10), die mit den Literaturaussagen gut übereinstimmen (Tabelle 2). Die Zerlegung der O 1s Spektren war nur für die im HF-Plasma behandelten Proben sinnvoll. Bei den im Ar- bzw. im O<sub>2</sub>-Plasma behandelten Proben wurde ein zusätzlicher Peak bei BE = 535,23 eV beobachtet. Diese außergewöhnlich hohe BE von Sauerstoff kann mit der Existenz von Peroxoverbindungen (z.B. Peroxocarbonsäuren O=C-O-O-H) erklärt werden. Im O 1s Spektrum kann weiterhin der Komponentenpeak mit BE = 533,48 eV alkoholischen (C-OH) bzw. Estergruppen (C-O-C) zugeordnet werden. Der Peak mit BE = 532,45 steht für Carbonyle (C=O).

Tabelle 10: Strukturvorschlag zur Interpretation der C 1s Spektren der plasmabehandelten Pulverproben

A	B	C	D	E
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{array}$	$\text{HO}-\begin{array}{c}   \\ \text{C} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\   \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\text{C}_x\text{H}_y$
BE = 289,22 eV	BE = 287,69 eV	BE = 286,61 eV	BE = 285,42 eV	BE = 285,00 eV

### 3.5.3 FTIR-Untersuchungen an plasmaaktivierten Polyethylenpulvern

#### 3.5.3.1 ATR-Analysen

Die Verwendung der Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit ermöglichte eine Spektrenaufnahme an den plasmabehandelten Pulverproben. Die Pulverproben konnten deshalb ohne Zwischenschritt direkt nach der Plasmabehandlung analysiert werden. Ein Drehmomentenschlüssel ermöglichte das gleichmäßige Anpressen des Pulvers an den Diamantkristall. Die ATR-Analysen wurden an A27 MA und Al22 FA durchgeführt. In Bild 17 sind die Übersichtsspektren der beiden Ausgangsmaterialien dargestellt.

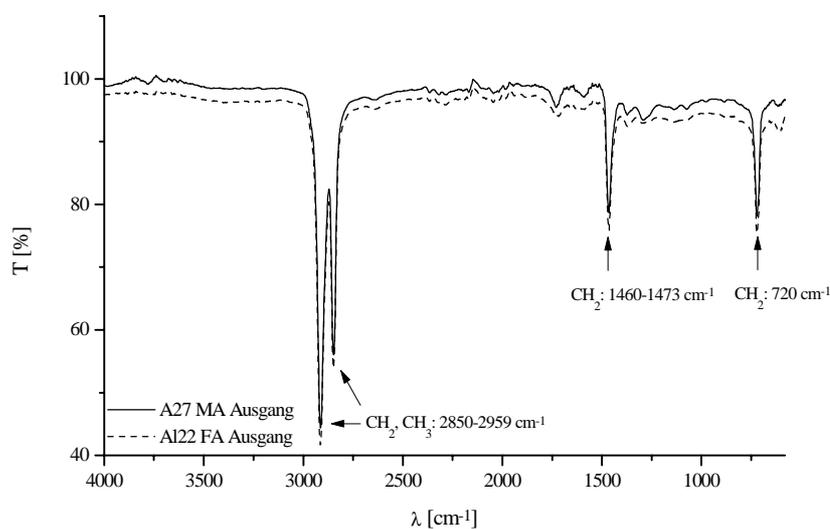


Bild 17: ATR-Übersichtsspektrum der Ausgangsmaterialien A27 MA und Al22 FA

Zwischen den beiden LDPE-Typen sind keine Unterschiede zu erkennen. Die typischen PE-Banden sind bei beiden Materialien vorhanden:

$$2850 - 2959 \text{ cm}^{-1}; \nu \text{ CH}_3, \text{ CH}_2$$

$$1460 - 1473 \text{ cm}^{-1}; \delta \text{ CH}_2$$

$$720 - 730 \text{ cm}^{-1}; \rho \text{ CH}_2.$$

Die Plasmabehandlungen wurden mit den Prozeßgasen Ar, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei verschiedenen Prozeßzeiten unter HF- bzw. MW-Anregung durchgeführt. Durch die Plasmabehandlung sind Veränderungen im

Bereich der Wellenlänge um  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen) und im Bereich um  $1580 - 1690\text{ cm}^{-1}$  (Einbau von stickstoffhaltigen Gruppen) zu erwarten.

Nachfolgend sind die Untersuchungsergebnisse von A27 MA als Spektrenausschnitte im Bereich zwischen  $1900 - 1500\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. In diesem Bereich sind die wesentlichen Veränderungen zu erwarten, deshalb wurde auf die Darstellung der Übersichtsspektren an dieser Stelle verzichtet. Die Ergebnisse von A122 FA sind im Anhang (unter 2) zu finden.

Bei einer Ar-Plasmabehandlung konnte kein Einbau von funktionellen Gruppen weder bei HF- (Bild 18) noch bei MW-Anregung (Bild 19) mit der ATR-IR Technik nachgewiesen werden.

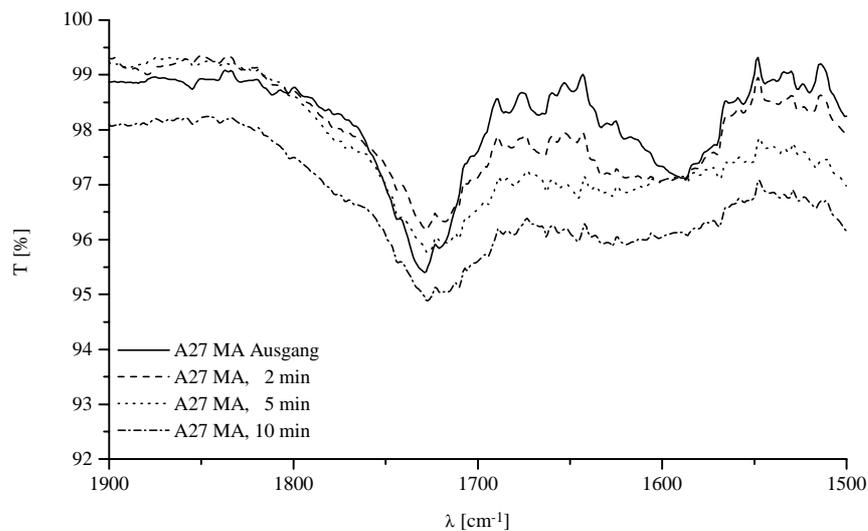


Bild 18: ATR-Spektrum von im Ar-Plasma bei HF-Anregung behandeltem A27 MA Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten (HF-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

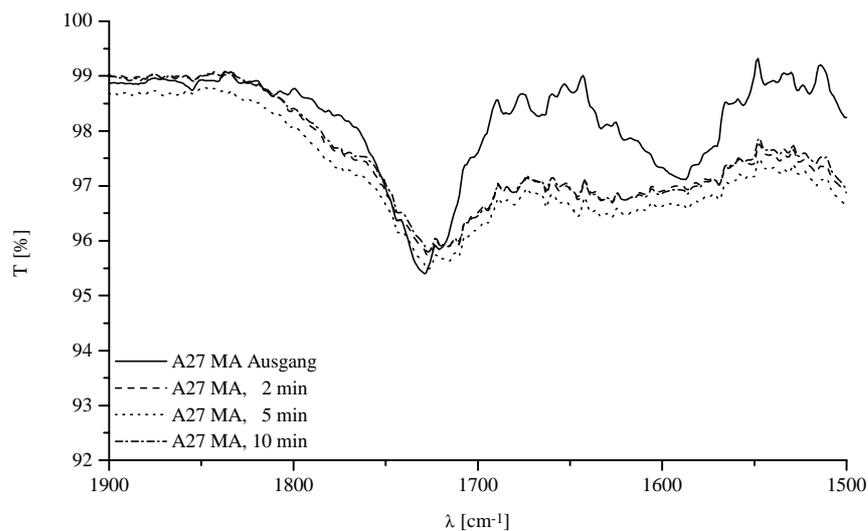


Bild 19: ATR-Spektrum von im Ar-Plasma bei MW-Anregung behandeltem A27 MA Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten (MW-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Auch bei einer drastischen Prozeßzeitverlängerung (10 min) war ein Nachweis von funktionellen Gruppen nicht möglich. Die in /59/ beschriebenen Vernetzungserscheinungen (Einbau von ungesättig-

ten Transethyleneverbindungen um  $964\text{ cm}^{-1}$ ) konnten im Ar-Plasma ebenfalls nicht beobachtet werden.

Bei der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet (Bilder 20 und 21). Eine schwache Bandenverbreiterung zwischen  $1750 - 1780\text{ cm}^{-1}$  deutet auf den Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen hin. Eine Intensivierung dieser Bande bei Verlängerung der Prozeßzeit war jedoch nicht nachweisbar.

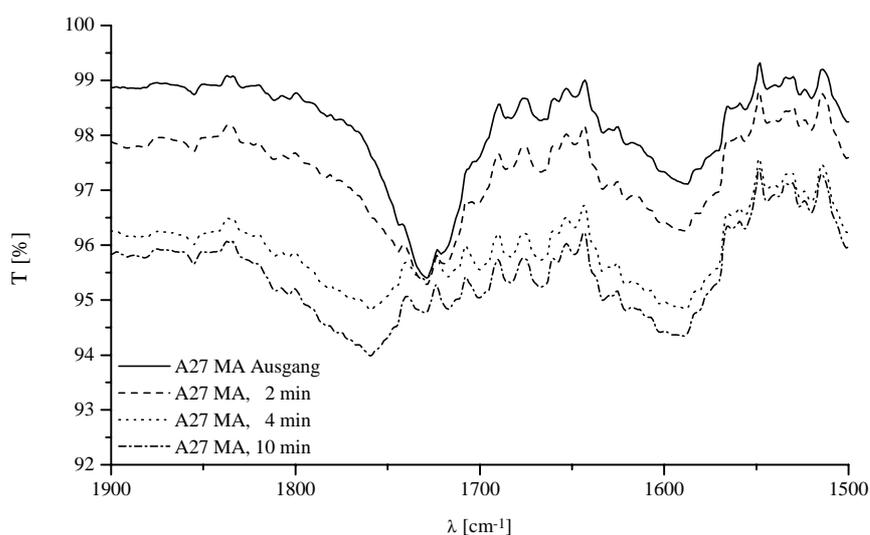


Bild 20: ATR-Spektrum von im  $\text{O}_2$ -Plasma bei HF-Anregung behandeltem A27 MA  
Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten (HF-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

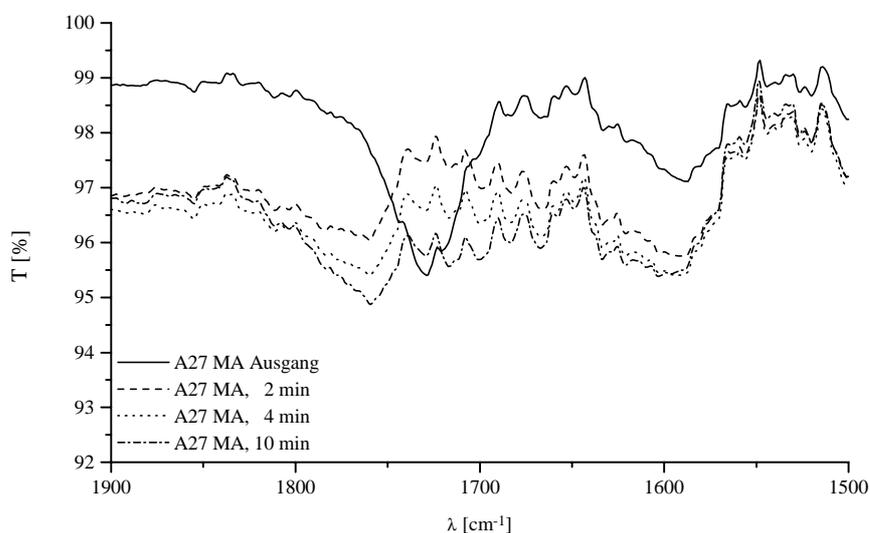


Bild 21: ATR-Spektrum von im  $\text{O}_2$ -Plasma bei MW-Anregung behandeltem A27 MA  
Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten (MW-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Ähnliche Beobachtungen an Modellsubstanzen werden von *Shi* in /63/ beschrieben. Hier erfolgte eine Peakverbreiterung zwischen  $1780 - 1680\text{ cm}^{-1}$  bei einer  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung. Hinter dieser Peakveränderung können sich die unterschiedlichsten Gruppen, wie z.B. Aldehyde, Ketone oder Säuregruppen, verbergen. Bei einer Ar-Plasmabehandlung konnten keine Veränderungen nachgewiesen

werden. Diese Ergebnisse untermauern die Richtigkeit der Aussagen zu unseren Untersuchungen. Bei der Behandlung im  $N_2$ -Plasma konnten schwache Veränderungen im Bereich zwischen  $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden (Bilder 22 und 23).

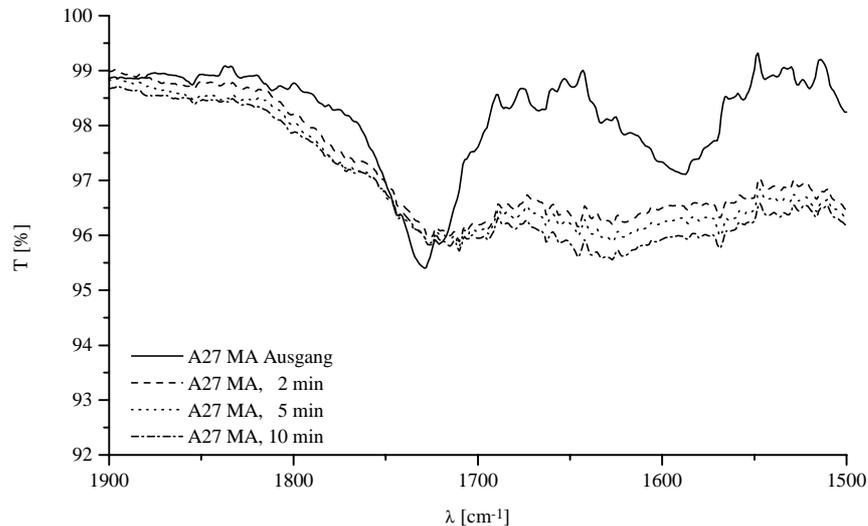


Bild 22: ATR-Spektrum von im  $N_2$ -Plasma bei HF-Anregung behandeltem A27 MA  
Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten (HF-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

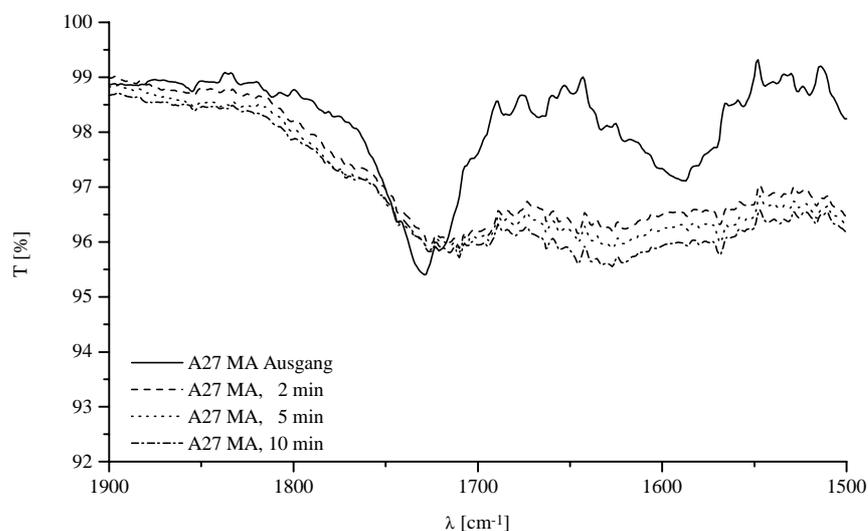


Bild 23: ATR-Spektrum von im  $N_2$ -Plasma bei MW-Anregung behandeltem A27 MA  
Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten (MW-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Diese Veränderungen können ein Zeichen für den Einbau von  $N_2$ - und  $O_2$ -haltigen Gruppen sein. Eine Verbreiterung dieser Bande mit Verlängerung der Prozeßzeit wurde nicht analysiert. Die hier beschriebenen Effekte der ATR-Analysen treffen ebenfalls für die Untersuchungen an Al22 FA zu. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die ATR-Technik zur Charakterisierung der Oberflächenveränderungen, hervorgerufen durch ND-Plasmaaktivierung nicht geeignet ist. Die Intensität der eingebauten Gruppen ist gegenüber dem Hintergrund zu gering, um sie qualitativ erfassen zu

können. Zur Unterstützung dieser Aussage sei hier auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen /60, 75/.

### 3.5.3.2 Beurteilung der Alterungsstabilität

Für einen späteren Außeneinsatz müssen Kunststoffe alterungsstabil sein. Die Alterungsstabilität als eine Materialeigenschaft bildet eine wichtige Voraussetzung für die Einsatzgebiete der aktivierten LDPE-Pulver. Im Zusammenhang mit der Plasmabehandlung wurde befürchtet, daß der Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Alterungsstabilität des LDPE-Pulvers führen wird. Zur Beurteilung der Alterungsstabilität erfolgte deshalb eine thermomechanische Beanspruchung des plasmabehandelten A27 MA-Pulvers in einem Plasti-Corder PL 2000 (*Brabender OHG*). Strukturschäden infolge Oxidation führen zu einer Erhöhung des Extinktionspeaks der Carbonylbande um  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Bild 24).

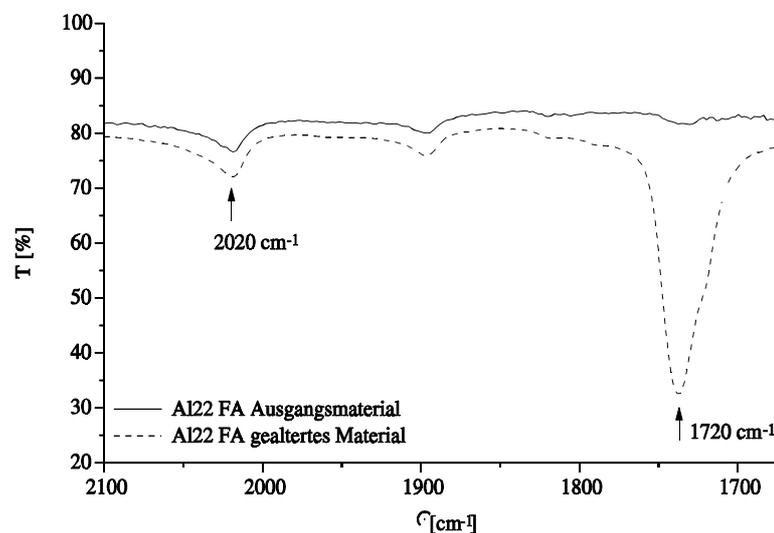


Bild 24: FTIR-Spektrenauschnitt einer durch Alterung geschädigten Al22 FA-Folie

Das Ausmaß der Strukturschäden wurde deshalb in Anlehnung an die DIN 53 383, Teil 2 durch die CO-Zahl bestimmt, die maßgebend für die Menge des von PE chemisch gebundenen Sauerstoffes ist. Die CO-Zahl für PE ist das Extinktionsverhältnis der sich während der Alterung ausbildenden IR-Absorptionsbande  $1720\text{ cm}^{-1}$  und der im PE stets anwesenden Bande um  $2020\text{ cm}^{-1}$ :

$$CO\text{-Zahl} = \frac{E_{1720}}{E_{2020}} \quad (15)$$

$E_{1720}$ : Extinktion der CO-Bande um  $1720\text{ cm}^{-1}$   
 $E_{2020}$ : Extinktion der Bande um  $2020\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Untersuchung der Alterungsstabilität wurden die LDPE-Pulver wie folgt präpariert:

- Plasmabehandlung der Pulverproben,
- Kneten der Proben im Plasticorder bei  $220\text{ °C}$ ,  $80\text{ U/min}$ ,
- Probenentnahme nach 30, 70, 150 und 300 min,

- Verpressen der Proben zu Folien bei 120 °C, 50 bar,
- Aufnahme des IR-Spektrums und Bestimmung der CO-Zahl.

Mit Zunahme der thermischen Belastungszeit konnte eine Zunahme der Absorption um  $1720\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, d.h. die CO-Zahl steigt an. Bei geringen Belastungszeiten ( $t = 30\text{ min}$ ) ist die CO-Zahl der plasmabehandelten Proben noch größer als die der unbehandelten Probe (Bild 25). Bei einer Verlängerung der thermischen Belastung ( $t > 30\text{ min}$ ) zeigte sich, daß die Zunahme der CO-Zahl bei den plasmabehandelten Proben deutlich niedriger war als die des unbehandelten Materials.

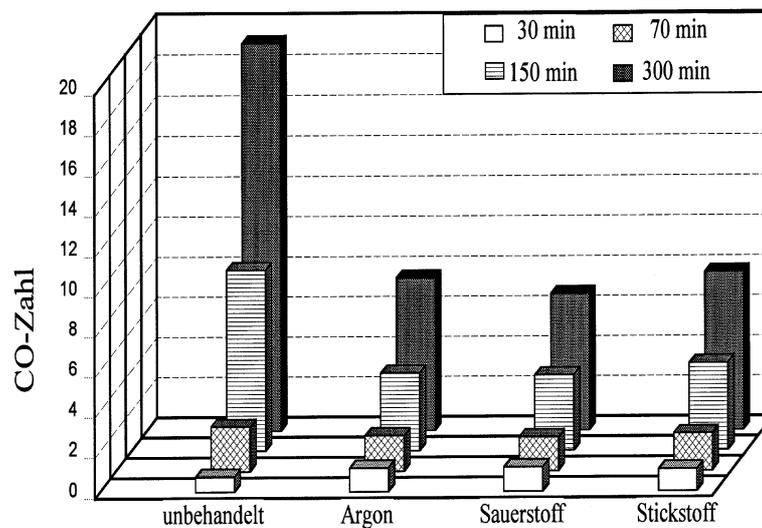


Bild 25: CO-Zahl des A27 MA unbehandelt und im Plasma behandelt bei unterschiedlichen thermischen Belastungen (MW-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Dieses überraschende Ergebnis bedeutet, daß durch die Plasmabehandlung eine Stabilitätsverbesserung des LDPE-Pulvers hinsichtlich thermischer Belastung erreicht wurde. Die durch die Plasmabehandlung erzeugten Gruppen werden, auf Grund der gefundenen Ergebnisse, zum einen im Schmelzmischprozeß homogen verteilt und zum anderen können Rekombinationsprozesse stattfinden. Diese Veränderungen können IR-spektroskopisch erfaßt werden. Mit Hilfe dieser Probenpräparation kann der Nachweis des Modifizierungseffektes mittels FTIR durchgeführt und durch die Ermittlung der CO-Zahl quantitativ ausgewertet werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Plasmabehandlung zu keiner Beeinträchtigung der Alterungsstabilität der LDPE-Pulver bei thermisch-mechanischer Belastung führt.

Diese gewonnenen Erkenntnisse korrelieren mit den ESCA-Ergebnissen. In das im  $\text{N}_2$ -Plasma behandelte PE-Pulver wurden bei der MW-Plasmabehandlung die meisten funktionellen Gruppen eingebaut (Tabelle 9) und es ist dadurch das stabilste gegenüber thermomechanischer Beanspruchung, gefolgt von im Ar- bzw. im  $\text{O}_2$ -Plasma behandelten LDPE-Pulver.

### 3.5.3.3 Beurteilung der Bewitterung

Um den Einfluß der Plasmabehandlung auf die Bewitterungsstabilität zu charakterisieren, erfolgte eine UV-Bestrahlung der plasmabehandelten Proben in Xenotest Alpha-Gerät der Firma *Heräus*. Es wurde

wurde ein Filtersystem zur Simulation der Freibewitterung (Wellenlänge  $\lambda > 300$ ) verwendet und nach folgendem Regime vorgegangen:

- Plasmabehandlung der Pulverproben, Verpressen der Proben zu Folien bei 120 °C, 50 bar,
- Bewitterung der Folien mit 1, 3 und 6 Bewitterungszyklen im Xenotest,  
(1 Bewitterungszyklus: 8 h UV-Bestrahlung bei 65 °C + 4 h Befeuchtung bei 45 °C)
- Aufnahme des IR-Spektrums und Bestimmung der CO-Zahl.

Es sind wiederum Veränderungen im Bereich der Absorption um  $1720\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die sich bei allen untersuchten Proben mit Zunahme der Bewitterungszyklen erhöhen (Bild 26). Bereits nach dem ersten Bewitterungszyklus steigt die CO-Zahl bei allen vier Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich an (von 0,14 auf 0,42). Bei einer Verlängerung der Bewitterungszyklen steigt die CO-Zahl noch drastischer an.

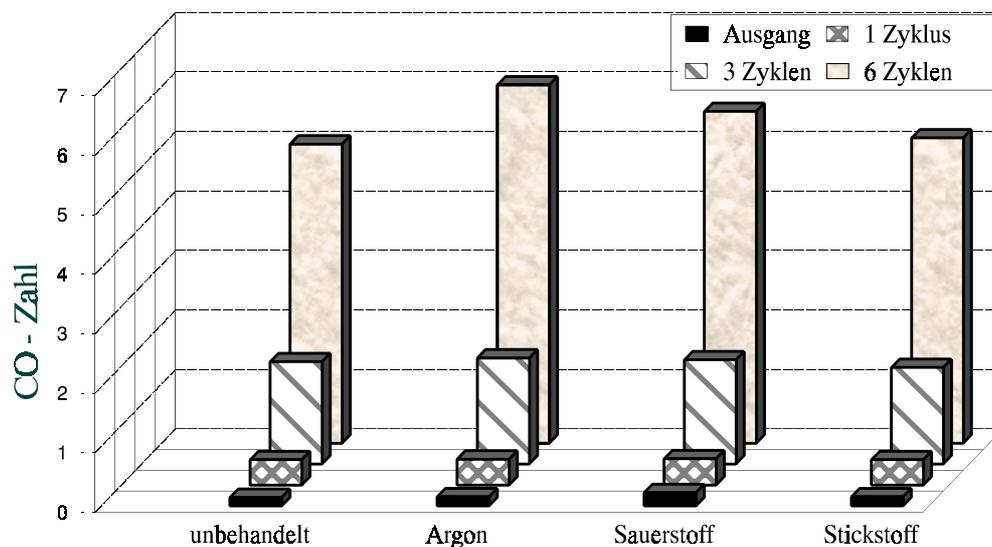


Bild 26: CO-Zahl des A27 MA unbehandelt und im Plasma behandelt bei unterschiedlichen Bewitterungszyklen (MW-300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Ein Unterschied zwischen den Proben ist jedoch erst nach 6 Bewitterungszyklen zu erkennen. Hier erhöht sich die CO-Zahl der im Ar- und im O<sub>2</sub>-Plasma behandelten Proben deutlich.

Bis zu 3 Bewitterungszyklen zeigen die im Plasma behandelten Proben ein ähnliches Verhalten wie das Ausgangsmaterial. Ein stabileres Verhalten der plasmabehandelten Proben gegenüber der Bewitterung konnte mit diesen Versuchen nicht nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Probenpräparation eine wichtige Rolle beim Nachweis der Modifizierungseffekte spielt. Da die Pulverproben gleich nach der Plasmabehandlung verpreßt und keinem Schmelzemischprozeß unterzo-

gen wurden, war eine homogene Verteilung und Rekombination der funktionellen Gruppen im Pulver nicht in jedem Fall möglich. Dies könnte die Ursache der höheren CO-Zahlen bei dem im Ar- und im O<sub>2</sub>-Plasma behandelten Proben nach 6 Bewitterungszyklen sein. Die im N<sub>2</sub>-Plasma behandelten Pulver sind auch bei diesen Versuchen die stabilsten gegenüber Bewitterung und liegen auf dem Niveau des Ausgangsmateriales.

### 3.5.4 Kontaktwinkelmessungen an plasmaaktivierten PE-Oberflächen

Für die Kontaktwinkelmessung wurden die PE-Pulver folgender Prozedur unterzogen:

- Verpressen zu Platten (40 x 20 x 4 mm),
- Reinigung im Ultraschallbad (15 min),
- Trocknung bei 80 °C, 24 h,
- 24 h Lagerung im Exsikkator,
- Plasmaaktivierung
- 12 h Lagerung im Exsikkator,
- Kontaktwinkelmessung und anschließende Berechnung der Oberflächenspannung.

Die Auswertung der Oberflächenspannung ist in Abschnitt 3.4.3 ausführlich beschrieben. Der Mittelwert wurde aus Einzelwerten ermittelt, die eine Abweichung von 2 % nicht überschritten. Die Bestimmung der Oberflächenspannung nach *Neumann* erfolgte mit bidestilliertem Wasser. Die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung nach *Owens, Wendt und Rabel* wurden mit mehreren Testflüssigkeiten, die in Tabelle 11 zusammengefaßt dargestellt sind, ermittelt.

Tabelle 11: Dichte, Polarität, Oberflächenspannung  $\gamma_{lv}$ , polare  $\gamma_{lv}^p$  und disperse  $\gamma_{lv}^d$  Anteile der Oberflächenspannung der verwendeten Testflüssigkeiten

Testflüssigkeit	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] bei 20 °C	Testflüssigkeit			
		$\gamma_{lv}$ [mN/m]	Polarität	$\gamma_{lv}^d$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^p$ [mN/m]
$\alpha$ -Bromnaphthalin	1,5350	44,60	0,00	44,60	0,00
Dijodmethan	3,3254	50,80	0,05	48,50	2,30
Formamid	1,1339	59,00	0,33	39,40	19,60
Ethylenglykol/Wasser = 30/70	1,0326	61,59	0,67	20,54	41,05
Ethylenglykol/Wasser = 10/90	1,0096	69,36	0,69	21,23	48,13
bidestilliertes Wasser	0,9980	72,80	0,70	21,80	51,00

Durch die Plasmabehandlung wird ein Einbau von funktionellen Gruppen in die PE-Oberfläche erwartet. Die Benetzung des unpolaren Polyethylens muß sich dadurch wesentlich ändern. Die entstandenen polaren Gruppen müßten den polaren Anteil der Oberflächenspannung erhöhen, im Gegensatz dazu wird der Einfluß auf die dispersen Anteile eher gering sein. Um den Einfluß der

Plasmaaktivierung auf die Oberflächenspannung der drei PE-Typen zu untersuchen, wurden folgende Prozeßparameter variiert:

- Prozeßgas und Gasdurchsatz,
- Prozeßzeit,
- Anregungsfrequenz (HF oder MW) und Leistung,
- Prozeßdruck.

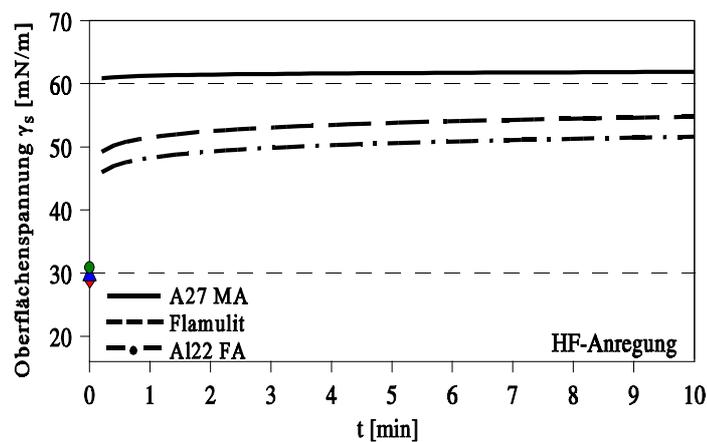
Die Oberflächenspannungen der Ausgangsmaterialien zeigen geringfügige Unterschiede. Folgende Werte wurden für die einzelnen PE-Typen gemessen:

**Flamulit: 30,87 mN/m**

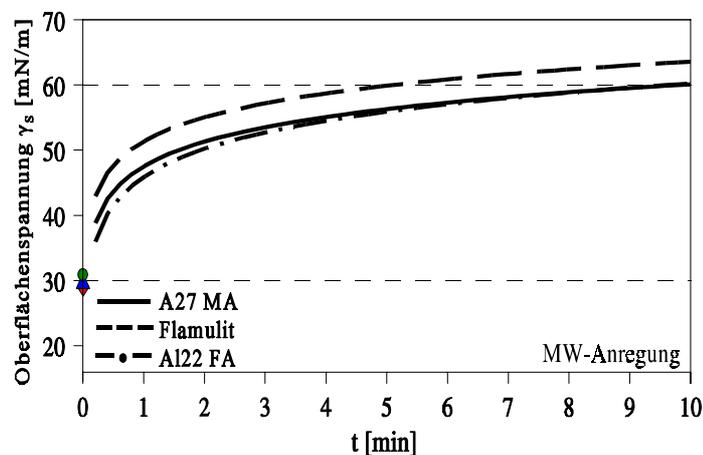
**A27 MA: 28,98 mN/m**

**Al22 FA: 28,60 mN/m.**

Im Folgenden sind alle Ergebnisse graphisch dargestellt, die jeweiligen Einzelmeßwerte sind im Anhang unter 3 zu finden. Bild 27 zeigt die Ergebnisse der Ar-Plasmabehandlung bei unterschiedlichen Prozeßzeiten. Bereits nach einer kurzzeitigen Plasmabehandlung (30 s) steigt die Oberflächenspannung sprunghaft von 29 mN/m auf 60 mN/m an. Bei einer Verlängerung der Prozeßzeit ist nur noch eine geringfügige Erhöhung der Oberflächenspannung festzustellen. Markante Unterschiede zwischen der HF- und der MW-Anregung sind bei Prozeßzeiten bis zu 3 min vorhanden.



a)



b)

Bild 27: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Prozeßzeit: Ar-Plasma; 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min  
a) MW-Anregung, b) HF-Anregung

Durch kurze Prozeßzeiten werden bei HF-Anregung höhere Oberflächenspannungen erreicht, die sich aber bei einer Verlängerung der Prozeßzeit angleichen. Die Versuch wurden nach 10 minütiger Behandlung abgebrochen, da hier das LDPE-Pulver aufgrund der Wärmeentwicklung zu schmelzen begann. Die Ergebnisse der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung sind in Bild 28 dargestellt. Bereits nach kurzen Prozeßzeiten steigt die Oberflächenspannung sprunghaft auf ca. 55 mN/m an. Sie bleibt bei einer Prozeßzeitverlängerung konstant bzw. sinkt aufgrund der abbauenden Wirkung des O<sub>2</sub>-Plasmas, deutlich bei der HF-Anregung zu erkennen, ab. Diese Untersuchungsergebnisse stimmen mit den Aussagen aus der Literatur überein. Auch hier wurde eine deutliche Erhöhung der Oberflächenspannung bei O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung beobachtet. Ein stabiler Wert konnte ebenfalls bei Prozeßzeitverlängerung beobachtet werden /109/. Vergleichende Untersuchungen zwischen HF- und MW-Anregung zeigen ein ähnliches Bild, wie die Ergebnisse im Ar-Plasma. Bei kurzen Prozeßzeiten bis zu 3 min ist die HF-Anregung der MW-Anregung überlegen.

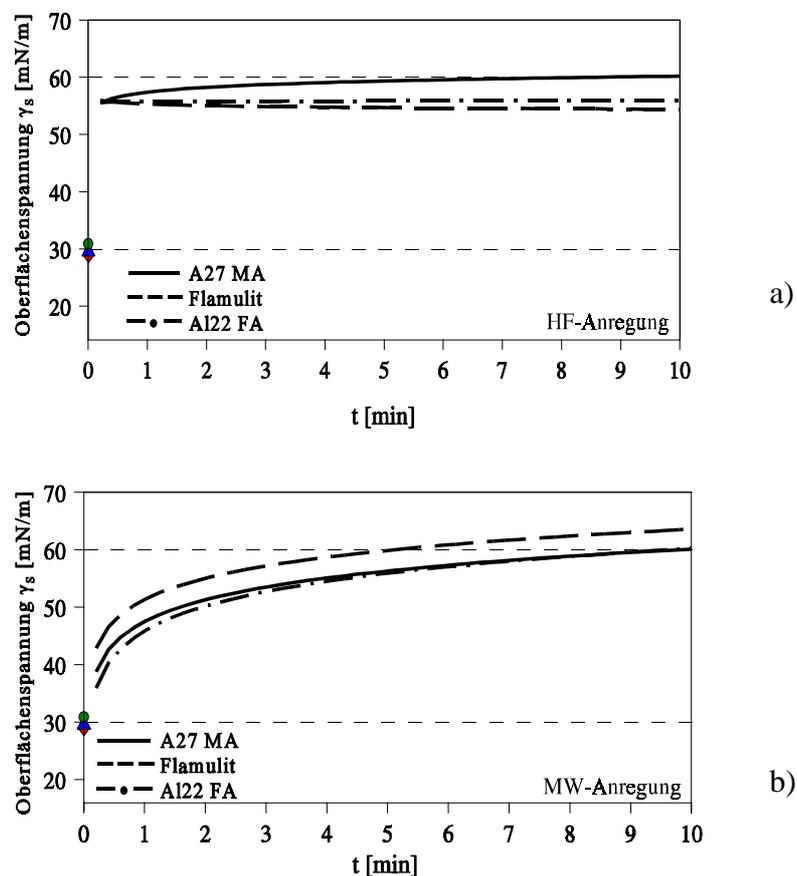


Bild 28: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Prozeßzeit: O<sub>2</sub>-Plasma; 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min  
a) HF-Anregung, b) MW-Anregung

Auch im N<sub>2</sub>-Plasma steigt die Oberflächenspannung nach kurzer Plasmabehandlungszeit deutlich auf 63 mN/m an (Bild 29). Bei einer Verlängerung der Prozeßzeit ist ein geringfügiger Anstieg der Oberflächenspannung bei beiden Anregungsfrequenzen zu beobachten. Diese Ergebnisse werden durch Literatursagen bestätigt /109/. Die Unterschiede zwischen HF- und MW-Anregung sind analog den Aussagen im Ar- und O<sub>2</sub>-Plasma zu sehen.

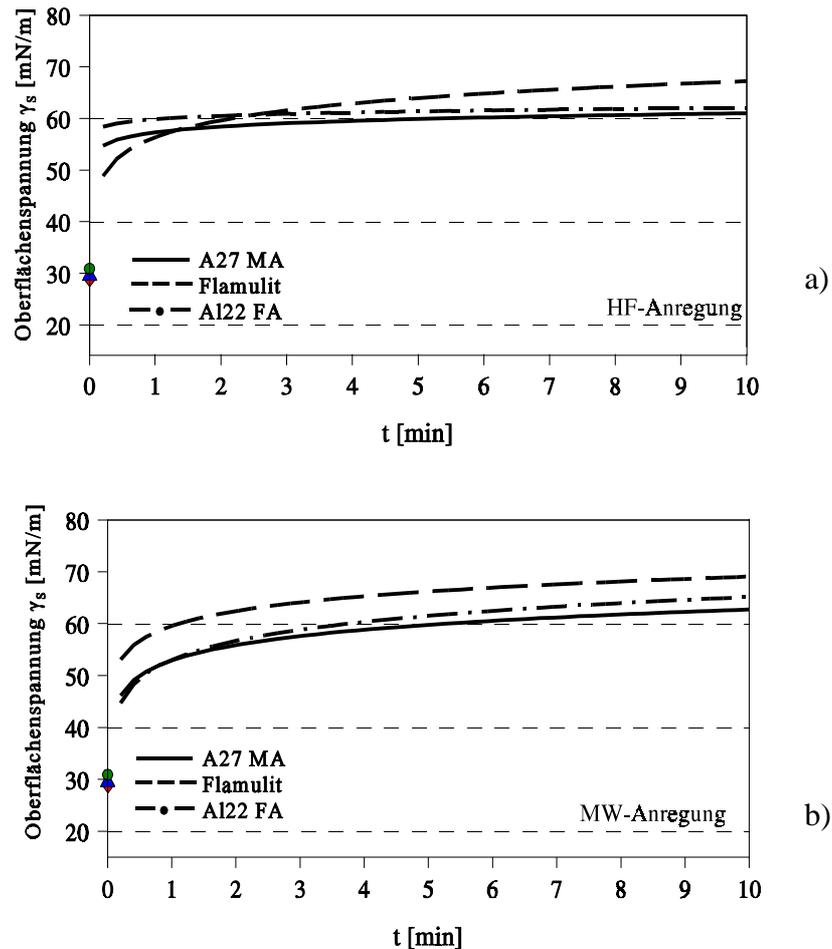


Bild 29: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Prozeßzeit:  $N_2$ -Plasma; 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min  
a) HF-Anregung, b) MW-Anregung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß kurze Plasmaaktivierungszeiten für eine wesentliche Erhöhung der Oberflächenspannung ausreichend sind. Signifikante Unterschiede zwischen den Anregungsarten Hochfrequenz bzw. Mikrowelle sind bei kurzen Prozeßzeiten vorhanden. Hier ist die HF-Entladung der MW-Entladung überlegen. Bei längeren Prozeßzeiten sind nur noch minimale Unterschiede zwischen den Entladungsformen vorhanden. Für die Wirkung der Prozeßgase auf die Oberflächenspannung ist bei den verwendeten LDPE-Typen unterschiedlich. Im  $N_2$ -Plasma werden bei Flamulit und Al22 FA die höchsten Oberflächenspannungen ermittelt, für A27 MA ist im Gegensatz dazu Argon das effektivste Plasmagas.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit von weiteren Prozeßparametern erfolgten bei einer Prozeßzeit von 3 min, da sie für eine gute Oberflächenaktivierung ausreichend ist und eine Verlängerung der Prozeßzeit nur unnötige Kosten verursacht. Da ab dieser Prozeßzeit kein Unterschied zwischen den Anregungsarten vorhanden ist, wurden die Versuche nur mit MW-Anregung durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Prozeßdruck an Flamulit sind in Bild 30 dargestellt. Beim Vergleich der Meßwerte (Anhang 3.3) besitzt der Prozeßdruck im Ar- und im  $N_2$ -Plasma keinen Einfluß und im  $O_2$ -Plasma einen minimalen Einfluß auf die Ober-

flächenspannung. Ähnliche Ergebnisse ermittelte auch *Shi* /63/ bei seinen Untersuchungen an Modellsubstanzen. Der Prozeßdruckes aber eine ökonomische Bedeutung. Ein relativ niedriger Prozeßdruck bedingt lange Evakuierzeiten und somit eine Verlängerung der gesamten Zykluszeit der Plasmabehandlung. Hohe Prozeßdrücke verkürzen durch geringe Evakuierzeiten die gesamte Prozeßzeit, erhöhen aber den Gasdurchsatz und somit die Kosten der Betriebsmittel. Für die weiteren Versuch wurde deshalb ein mittlerer Prozeßdruck von 0,7 mbar gewählt.

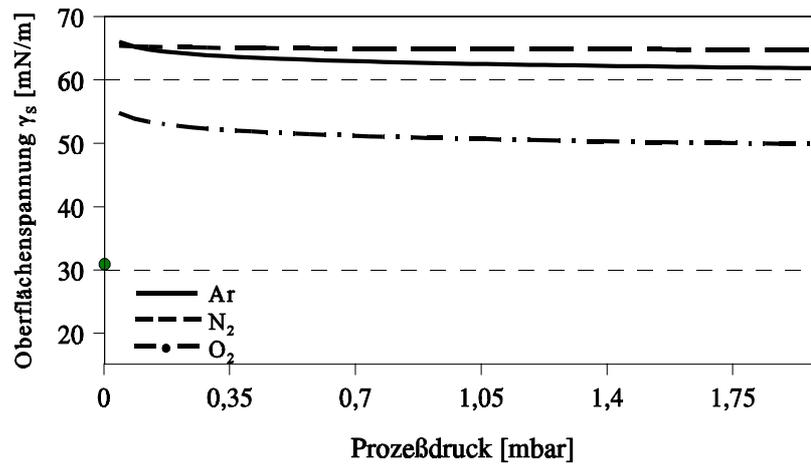
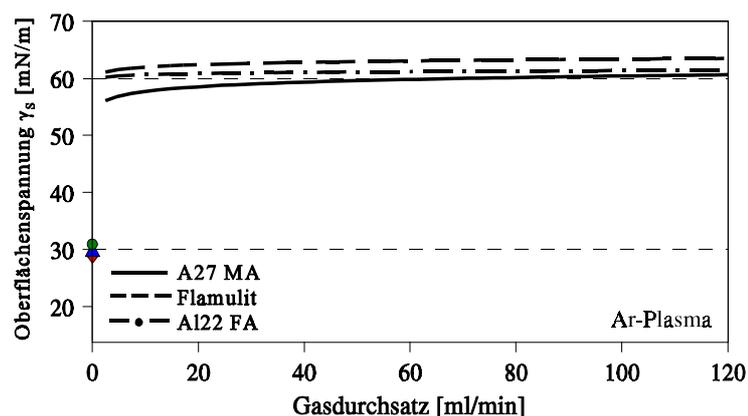


Bild 30: Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Prozeßdruck: Flamulit; MW-Anregung 300 W; 60 ml/min; 3 min

Der Einfluß des Gasdurchsatzes wurde im Bereich von 10 ml/min bis 120 ml/min untersucht. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes ist aus ökonomischen Gründen nicht sinnvoll. Die Wirkung des Gasdurchsatzes auf die Oberflächenspannung ist vom verwendeten Prozeßgas abhängig (Bild 31). Im Ar-Plasma konnte kein signifikanter Einfluß des Gasdurchflusses auf die Oberflächenspannung festgestellt werden. Im O<sub>2</sub>- und im N<sub>2</sub>-Plasma wurden durch die Erhöhung des Gasdurchflusses eine Verringerungen der Oberflächenspannung beobachtet. Durch die Erhöhung des Gasdurchsatzes ändert sich die Elektronendichte und die Verweilzeit der aktiven Teilchen im Plasma, d.h. die Reaktionen zwischen Polymer und reaktiven Teilchen werden weniger und die Oberflächenspannung sinkt ab. Diese Aussagen werden durch die Untersuchungen von *Parker* /69/ an HDPE-Pulver bestätigt. Die weiterführenden Versuche wurden mit einem Gasdurchsatz von 60 ml/min durchgeführt.



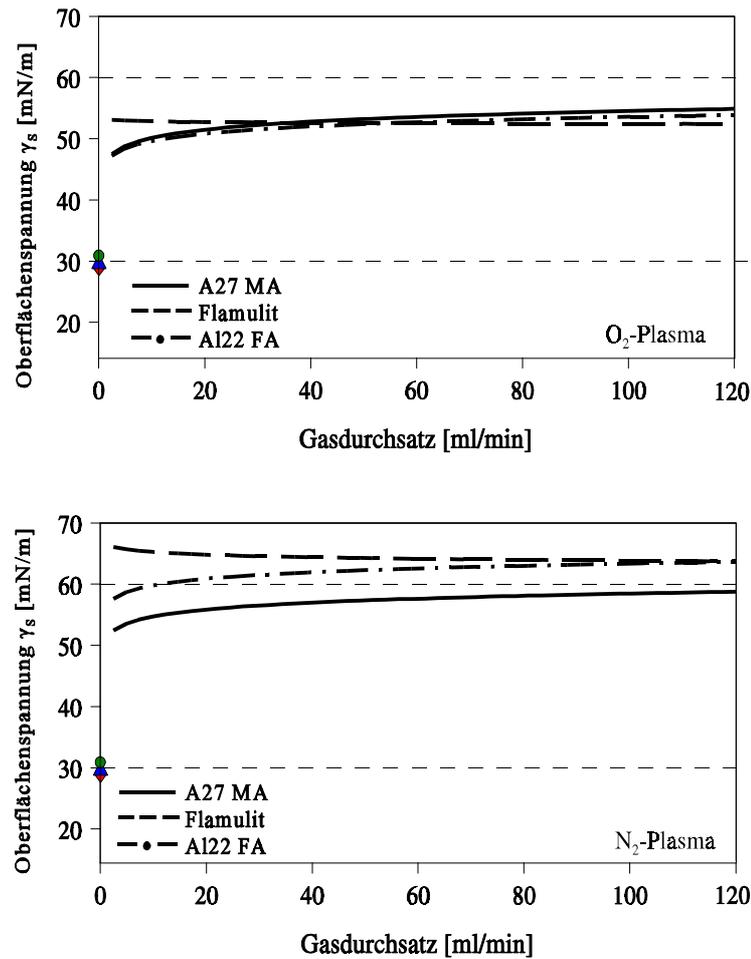


Bild 31: Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz: MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min

Eine Erhöhung der Plasmaleistung führt zur Erhöhung der Zahl der aktiven Spezies und deshalb ist eine höhere Rate an chemischen Modifizierungen möglich. Im Plasma erhöht sich die Emission von atomaren Spezies mit der Leistung, wie am steilen Anstieg der Kurven zu erkennen ist (Bild 32). Im O<sub>2</sub>-Plasma wird schnell ein Maximum erreicht im Gegensatz zum Ar- und N<sub>2</sub>-Plasma.

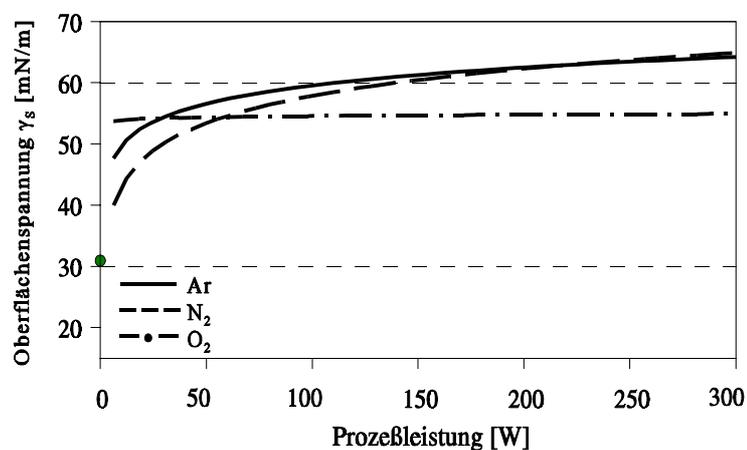


Bild 32: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Prozeßleistung: Flamulit; MW-Anregung; 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min

Hier ist die Entwicklung schwächer und ein Plateau wird mit steigender Leistung erreicht. Die im Argon und Stickstoff angeregte Speziesemission scheint langsamer als im Sauerstoff zu sein. Deshalb ist es möglich, daß mit einer Leistungserhöhung das Niveau der Radikalwanderung erhöht wird bis es einen konstanten Wert erreicht (siehe auch /63/). Die Prozeßtemperatur wird ebenfalls durch die Leistung beeinflusst. Durch zu hohe Leistungseinkopplung wird nicht nur Energie verschwendet sondern auch eine Zerstörung der Polymeroberfläche hervorgerufen.

Tabelle 12 gibt einen zusammenfassenden Überblick der ermittelten Oberflächenspannungen für alle drei LDPE-Materialien.

Tabelle 12: Oberflächenspannung nach *Neumann* der mit ausgewählten Prozeßparametern behandelten PE-Typen

	Ausgang	Oberflächenspannung [mN/m]					
		N <sub>2</sub>		Ar		O <sub>2</sub>	
		MW	HF	MW	HF	MW	HF
Flamulit	30,87 ± 3,23	64,25 ± 2,95	63,87 ± 3,56	63,04 ± 3,23	61,61 ± 2,78	54,85 ± 1,77	50,56 ± 1,90
A27 MA	28,98 ± 1,69	58,54 ± 2,53	58,83 ± 1,40	56,26 ± 1,30	61,35 ± 1,45	53,41 ± 2,13	59,93 ± 1,94
Al22 FA	28,60 ± 1,00	59,14 ± 2,69	61,07 ± 0,77	55,69 ± 1,56	49,33 ± 3,20	48,94 ± 1,36	55,59 ± 4,53
weitere Parameter: 300 W; t = 3 min; p = 0,7 mbar; Durchsatz = 60 ml/min							

Aus den Untersuchungen kann geschlußfolgert werden:

- Die chemische und physikalische Struktur des Ausgangsmaterials hat einen wichtigen Einfluß auf das Ergebnis der Plasmabehandlung. Die Plasmabehandlung von Flamulit (Beschichtungspulver) erreichte durch N<sub>2</sub>-Behandlung die höchste Oberflächenspannung /siehe auch 186/. Im Gegensatz dazu wurde bei A27 MA (Spritzgußmaterial) die höchste Oberflächenspannung im Ar-Plasma erreicht.
- Den wesentlichsten Einfluß auf die Oberflächenspannung besitzen die verwendeten Prozeßgase und die Prozeßzeit. Kurze Prozeßzeiten von 3 min sind für die Oberflächenaktivierung ausreichend. Die Wirkung der Prozeßgase ist abhängig vom Versuchsmaterial. Im N<sub>2</sub>-Plasma wurden die höchsten Oberflächenspannungen für Flamulit und Al22 FA und für A27 MA im Ar-Plasma ermittelt.
- Der Vergleich von MW- und HF-Anregung zeigt, daß bei kurzen Prozeßzeiten die HF-Entladung der MW-Entladung überlegen ist. Bei längeren Prozeßzeiten sind nur noch minimale Unterschiede zwischen den Entladungsformen vorhanden.
- Die Prozeßparameter Druck, Gasdurchsatz und Leistung haben einen minimalen Einfluß auf die Oberflächenspannung, besitzen aber einen starken ökonomischen Einfluß. Durch eine optimale Einstellung dieser Parameter können die Pumpzeiten der Vakuumpumpe verkürzt, Kosten für Prozeßgase gespart und letztendlich die Stromkosten der Anlage gesenkt werden.

Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen die Aussagen der ESCA-Untersuchungen, bei denen ebenfalls durch HF-Anregung deutlich mehr polaren Gruppen in die Pulveroberfläche eingebaut wurden als durch MW-Anregung. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Prozeßgase stimmt im Gegensatz dazu bei beiden Untersuchungsmethoden nicht in jedem Fall überein. Im Gegensatz zu den ESCA-Aussagen werden bei der Oberflächenspannung im HF-N<sub>2</sub>-Plasma mehr polare Gruppen eingebaut. Die Ergebnisse im MW-Plasma stimmen bei beiden Analysemethoden überein: N<sub>2</sub>-Plasma gefolgt von Ar- und O<sub>2</sub>-Plasma. Die Erklärung für die abweichenden Ergebnisse liegt zum einen in der Genauigkeit der Untersuchungsmethoden und zum anderen in der Probenpräparation. Im Gegensatz zu den Kontaktwinkelmessungen wurden die ESCA-Ergebnisse direkt am Pulver ermittelt. Die wirksamere Modifizierung der Pulveroberfläche im HF-Ar-Plasma scheint nur bei einem direkten Nachweis am behandelten Pulver erkennbar zu sein.

### 3.5.4.1 Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung

Zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung wurde mit mehreren Testflüssigkeiten gearbeitet. In Bild 33 ist die graphische Auswertung der unbehandelten PE-Typen nach *Owens, Wendt und Rabel* (siehe 3.4.3) dargestellt.

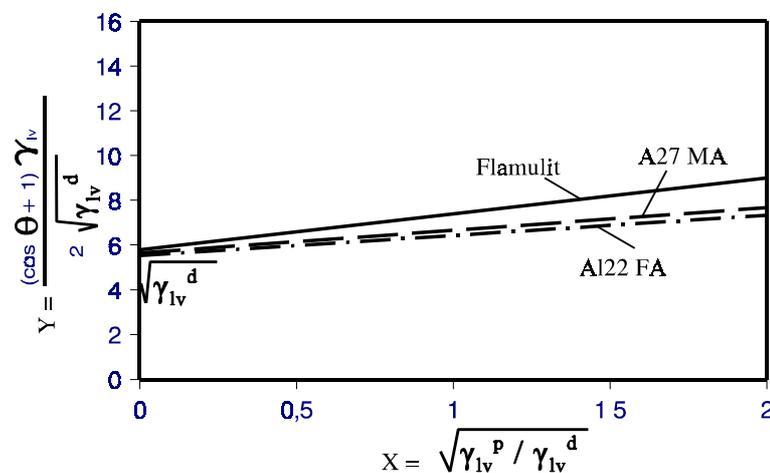


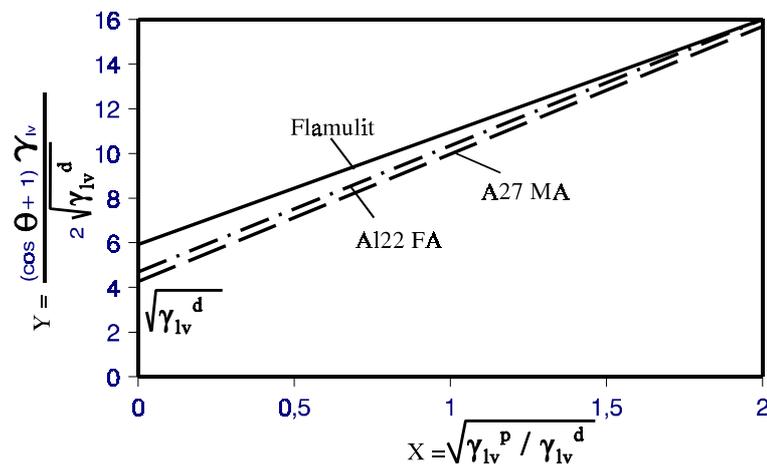
Bild 33: Oberflächenspannung  $\gamma_{sv}$ , polare  $\gamma_{sv}^p$  und disperse  $\gamma_{sv}^d$  Anteile nach *Owens, Wendt und Rabel* (Gl. 13) der Ausgangsmaterialien

In der Graphik stellt der Anstieg der Geraden den polaren Anteil und deren Ordinatenschnittpunkt den dispersen Anteil der Oberflächenspannung dar. Minimale Unterschiede zwischen den verschiedenen Ausgangsmaterialien sind analog den vorangegangenen Untersuchungen vorhanden (Tabelle 13). Wiederum besitzt Flamulit die höchste Oberflächenspannung gefolgt von A27 MA und A122 FA. Charakteristisch für das unpolare Polyethylen ist der geringe polare Anteil ( $\gamma_{sv}^p$ ) der Oberflächenspannung, der bei den untersuchten LDPE-Typen zwischen 1,20 und 2,12 mN/m schwankt.

Tabelle 13: Oberflächenspannung nach *Owens, Wendt und Rabel* der Ausgangsmaterialien und vom im N<sub>2</sub>-Plasma behandelten Materialien

	Ausgangsmaterial			N <sub>2</sub> -Plasma		
	$\gamma_{sv}$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^d$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^p$ [mN/m]	$\gamma_{sv}$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^d$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^p$ [mN/m]
Flamulit	34,71 ± 1,11	32,59	<b>2,12</b>	61,17 ± 3,31	34,78	<b>26,39</b>
A27 MA	33,09 ± 0,78	31,89	<b>1,20</b>	56,84 ± 3,08	35,07	<b>21,77</b>
Al22 FA	31,47 ± 0,89	29,96	<b>1,51</b>	57,26 ± 3,12	33,53	<b>23,73</b>

Durch die Aktivierung im Plasma werden funktionelle Gruppen auf der PE-Oberfläche gebildet, die zu einer drastischen Erhöhung der Oberflächenspannung führen. Für die Plasmabehandlung wurde Stickstoff als Prozeßgas ausgewählt, da hier bei den Untersuchungen nach *Neumann* die höchsten Oberflächenspannungen ermittelt wurden (Bild 34).

Bild 34: Oberflächenspannung  $\gamma_{sv}$ , polare  $\gamma_{sv}^p$  und disperse  $\gamma_{sv}^d$  Anteile nach *Owens, Wendt und Rabel* (Gl. 13) von im N<sub>2</sub>-Plasma behandeltem LDPE

Eine deutliche Erhöhung der Oberflächenspannung ist zu erkennen. Die Ursache für die Erhöhung sind die polaren Anteile, die sich auf das 10 - 30 fache, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, durch die Plasmabehandlung erhöht haben (Tabelle 13). Der Einfluß auf die dispersen Anteile ist dagegen sehr gering.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch die Ermittlung der Oberflächenspannung der Einfluß der Plasmaaktivierung auf die PE-Oberflächen nachgewiesen werden kann. Die einzelnen Prozeßgase sind in ihrer Wirkung auf die Oberflächenspannung, wie nach der Methode von *Neumann* ermittelt wurde, unterschiedlich. Die Prozeßgase besitzen eine unterschiedliche Wirkung auf die untersuchten LDPE-Typen. Hinsichtlich ihrer Wirksamkeit kann folgende Einstufung vorgenommen werden:

- **Stickstoff:** für Flamulit und Al22 FA
- **Argon:** für A27 MA.

Eine maximale Oberflächenspannung wird bereits bei kurzen Prozeßzeiten erreicht (3 min). Eine weitere Verlängerung der Prozeßzeit ist nicht notwendig und ökonomisch nicht sinnvoll. Unterschiede zwischen HF- und MW-Anregung sind bis zu einer Prozeßzeit von 3 min vorhanden, hier ist die HF-Anregung überlegener. Bei längeren Prozeßzeiten gibt es keinen Unterschied zwischen den Anregungsarten. Der Einfluß des Prozeßdruckes auf die Oberflächenspannung ist minimal, eher verschlechtern zu hohe Prozeßdrücke das Modifizierungsergebnis. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist ein Zusammenstoßen mehrerer Plasmateilchen (aufgrund zu kleiner mittlerer freier Weglänge), die sich dadurch abbremsen und einen Teil ihrer Energie in Wärme umsetzen. Wenn diese energieärmeren Teilchen auf die Oberfläche treffen, wird das Modifizierungsergebnis verschlechtert. Ein Einfluß des Gasdurchsatzes konnte im Ar-Plasma nicht festgestellt werden. Im O<sub>2</sub>- und im N<sub>2</sub>-Plasma wurden durch die Erhöhung des Gasdurchflusses eine Verringerungen der Oberflächenspannung beobachtet. Die Erhöhung der Prozeßleistung führt zur Erhöhung der Spezieemission und damit zur Erhöhung der Oberflächenspannung. Die Untersuchungen zeigen weiterhin, daß die polaren Anteile der Oberflächenspannung, ermittelt nach *Owens, Wendt und Rabel*, durch die Plasmabehandlung am drastischsten erhöht wurden. Dieser Effekt ist ein deutlicher Nachweis für das Vorhandensein von polaren Gruppen auf den PE-Oberflächen, die nur durch die Plasmaaktivierung entstanden sein können.

### 3.5.5 Bestimmung der Klebfestigkeit

Plasmabehandeltes Polyethylenpulver könnte als Beschichtungsmaterial z.B. als Korrosionsschutzschicht, Schmelzkleber oder Unterbodenschutz verwendet werden. Die Haftung auf metallischem Untergrund ist im Beschichtungsbereich eine wichtige Kenngröße, die hier durch die Bestimmung der Klebfestigkeit untersucht wurde. Die Probenpräparation und die Auswertung des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes erfolgte wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben. Zur Bewertung der eigenen Ergebnisse wurde weiterhin die Klebfestigkeit an einem handelsüblichen PVC-Plastisol (UBS *Firma Stankiewicz*) aus dem Bereich der Unterbodenbeschichtung bestimmt. Die Prozeßparameter Prozeßgas, Prozeßzeit, Anregungsfrequenz, Prozeßleistung und Gasdurchsatz wurden in der angegebenen Reihenfolge variiert.

Durch die infolge der Plasmabehandlung hervorgerufenen Oberflächenmodifizierungen wird eine Veränderung der Adhäsionseigenschaften des Polyethylens erwartet. Das geringe Haft- bzw. Klebverhalten des unpolaren Ausgangsmaterials muß sich, nach der Behandlung durch den Einbau von polaren Gruppen in die PE-Oberfläche, deutlich erhöhen. Die Untersuchungen wurden an A27 MA durchgeführt, das eine sehr geringe Klebfestigkeit von 0,8 N/mm<sup>2</sup> (ermittelt durch den Zugscher-versuch) besitzt. Die Untersuchungsergebnisse sind im folgenden graphisch dargestellt, die exakten Meßwerte sind im Anhang unter 5 zusammengefaßt.

In Bild 35 sind die Ergebnisse der Klebfestigkeitsuntersuchungen bei der Verwendung von Ar, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Prozeßgase bei HF- und MW-Anregung in Abhängigkeit von der Prozeßzeit dargestellt. Bereits nach einer kurzzeitigen Plasmabehandlung (1 min) ist eine deutliche Erhöhung der Klebfestigkeit bei

beiden Anregungsarten und bei allen drei Prozeßgasen zu beobachten. Durch die HF-Anregung wurden höhere Klebfestigkeiten als durch die MW-Anregung ermittelt. Bei einer Prozeßzeitverlängerung wird nach 3 min ein Plateauwert erreicht (HF-Anregung): O<sub>2</sub>-Plasma: 4,75 N/mm<sup>2</sup>, N<sub>2</sub>-Plasma: 3,80 N/mm<sup>2</sup>, Ar-Plasma: 2,87 N/mm<sup>2</sup>. Längere Behandlungszeiten führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während bei der Verwendung von Stickstoffplasma die Festigkeit relativ konstant bleibt, nimmt sie bei den beiden anderen Prozeßgasen stärker zu. Eine Ausnahme bilden die im O<sub>2</sub>-MW-Plasma behandelten Pulverproben. Hier nimmt die Klebfestigkeit mit Verlängerung der Prozeßzeit ab, was auf die abbauende Wirkung des O<sub>2</sub>-Plasmas zurückzuführen ist. Nach 10 min Plasmabehandlung wurden die Versuche abgebrochen, da es hier bereits zu einem Anschmelzen der Pulveroberfläche, besonders bei HF-Anregung, kam.

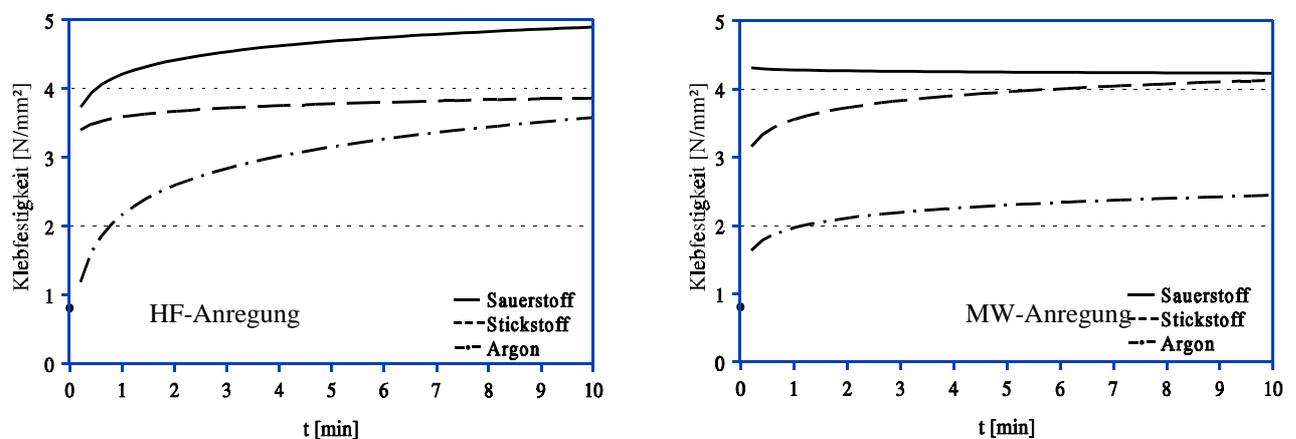


Bild 35: Klebfestigkeit in Abhängigkeit von der Prozeßzeit (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Die besten Ergebnisse wurden mit Sauerstoff als Prozeßgas erreicht, gefolgt von Stickstoff und Argon. Im O<sub>2</sub>-Plasma konnte die Klebfestigkeit auf das 6 fache des Ausgangswertes gesteigert werden. Ähnliche Untersuchungsergebnisse beobachtete *Dorn* bei der Untersuchung von plasmabehandelten PE-St-Kleilverbindungen mit Epoxidharz /4/. Der Vergleich der beiden Anregungsarten zeigte bei diesen Versuchen, daß durch HF-Anregung höhere Klebfestigkeiten erreicht wurden als durch die MW-Anregung. Diese Aussage stimmt mit den Ergebnissen der ESCA-Untersuchungen überein. Durch HF-Anregung konnten deutlich mehr funktionelle Gruppen in die Pulveroberfläche eingebaut werden und dadurch steigt die Klebfestigkeit an. Unterschiede in der Wirksamkeit der einzelnen Prozeßgase sind auf die Genauigkeit der Meßmethoden zurückzuführen. Diese Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluß der Probenpräparation auf die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse. Die ESCA-Untersuchungen und die Klebfestigkeit wurden beide direkt am Pulver durchgeführt und stimmen deshalb gut überein. Im Gegensatz dazu erfolgte die Kontaktwinkelmessung an im Plasma behandelten Platten. Diese Unterschiede in der Probenpräparation erklären die teilweise unterschiedlichen Aussagen in den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessung.

Zur Beurteilung der Bruchstellen wurden REM-Untersuchungen durchgeführt. Die Bruchbilder zeigen Unterschiede zwischen den Prozeßgasen. Bei den nach einer Ar-Plasmabehandlung verklebten PE-Proben traten Adhäsionsbrüche auf, mit einer Tendenz zu Brüchen in der PE-Randschicht bei längeren Prozeßzeiten (Bild 36a). N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung führten bereits bei kürzeren Prozeßzeiten zu

Brüchen in der PE-Oberfläche, allerdings wurden im N<sub>2</sub>-Plasma (Bild 36b) größere Oberflächenbereiche abgelöst. Im Gegensatz dazu stehen die im O<sub>2</sub>-Plasma (Bild 36c) vorbehandelten Proben, wo nur Teilbereiche einer dünnen Oberflächenschicht abgelöst wurden.

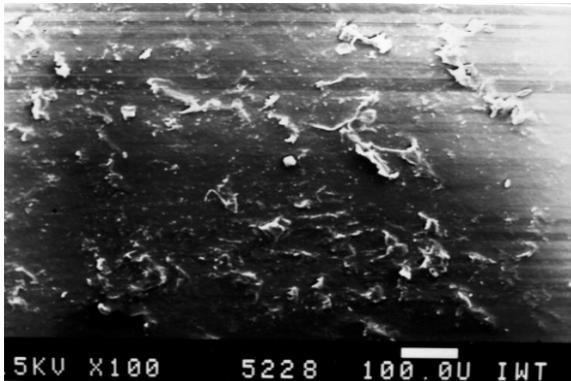


Bild 36a

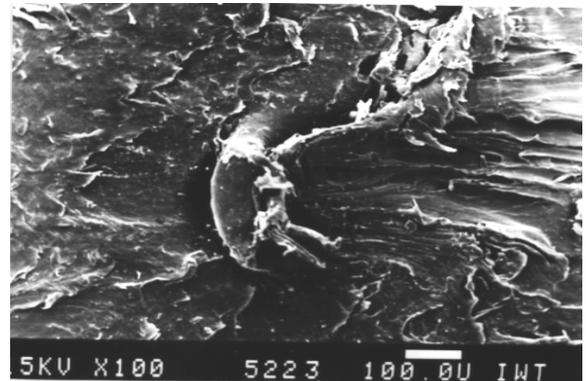


Bild 36b

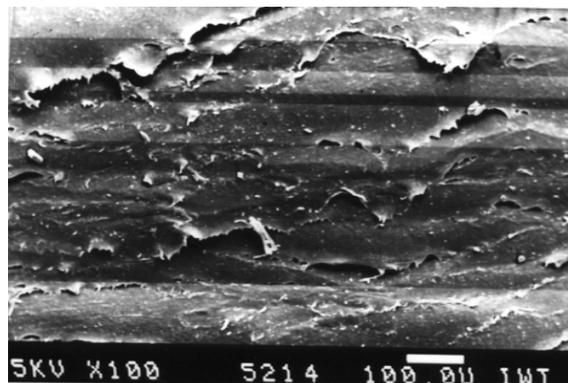


Bild 36c

Bild 36: REM-Aufnahmen von Verklebungen nach dem Zugscherversuch a: Ar-Plasma; b: N<sub>2</sub>-Plasma; c: O<sub>2</sub>-Plasma (HF-300 W; 60 ml/min; 0,7 mbar; 3 min)

Der dargestellte Zusammenhang läßt den Schluß zu, daß hier unterschiedliche Adhäsionsmechanismen wirksam werden. Durch die Plasmabehandlung sind in das Polyethylenpulver polare Gruppen eingebaut worden. Diese polaren Gruppen, wie Hydroxyl-, Carbonyl- oder Nitrilgruppen können im Materialverbund wie elektrische Dipole wirken. Sofern sich diese Dipole entsprechend ausrichten können, üben sie eine Anziehungskraft aus, die sich makroskopisch in einem guten Haftvermögen zum Metall äußert. Dieser Ansatz könnte die rapide Festigkeitssteigerung bei allen drei Prozeßgasen erklären. Bei der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung müßten danach zusätzlich reaktive Gruppen eingebaut werden, die zum Teil zu chemischen Bindungen in der Art Metall-O-C ermöglichen. Dadurch wird ein weiterer Anstieg der Klebfestigkeit erreicht. Die Erhöhung der Klebfestigkeit kann daraus schlußfolgend als Funktion der sich bildenden Dipolbindungen und der daraus entstehenden chemischen Bindungen verstanden werden. Bei längeren Prozeßzeiten kommt es dann zu einer Verfestigung der Oberfläche bzw. zu Reinigungseffekten. Dadurch ist ein weiterer Anstieg der Klebfestigkeit nicht möglich.

Zur Optimierung der Leistung der Anregungsfrequenz wurden die Proben 3 min im Plasma bei unterschiedlichen Leistungen behandelt, die ermittelten Klebfestigkeiten sind in Bild 37 dargestellt. Es ist ein leichter geradliniger Anstieg bei steigender Leistung sowohl bei der HF- als auch bei der MW-Anregung zu beobachten. Zwischen den einzelnen Prozeßgasen sind wiederum die oben beschriebenen Unterschiede zu erkennen. Eine Leistung von 300 W bietet bei dem hier verwendeten Polyethylen, im untersuchten Bereich von 50 - 300 W, die maximale Klebfestigkeit bei geringen Streubereichen von  $\pm 1\%$ . Diese Aussage trifft für beide Anregungsarten zu. Die Ergebnisse werden durch Literatursagen, welche ebenfalls ein leichtes Ansteigen der Klebfestigkeit mit der Prozeßleistung beobachteten /101, 102/ bestätigt. Die Art des Bruches beim Zugscherversuch war unabhängig von der Höhe der HF-Leistung. Es traten nur Brüche in der oberen Schicht des Polyethylens auf. Dies könnte bedeuten, daß sich auf dem Polyethylenpulver eine obere verfestigte Schicht ausgebildet hat, die durch die Zugbeanspruchung abgetrennt wurde.

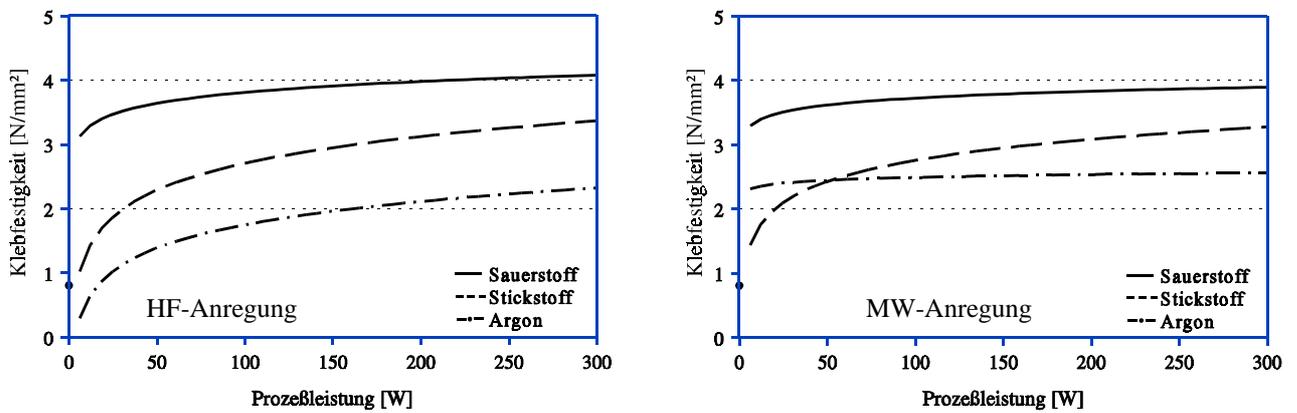


Bild 37: Klebfestigkeit in Abhängigkeit von der Leistung (3 min; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Die Parameter Prozeßdruck und Gasdurchsatz sind im Allgemeinen nicht unabhängig voneinander variierbar, da die Anlage mit einer Vakuumpumpe mit konstantem Fördervolumen betrieben wird. Mit dem Gasfluß steigt auch der Prozeßdruck an. Zur Untersuchung dieser Parameter wurden die Pulverproben wiederum einer 3-minütigen Plasmabehandlung unterzogen (Bild 38).

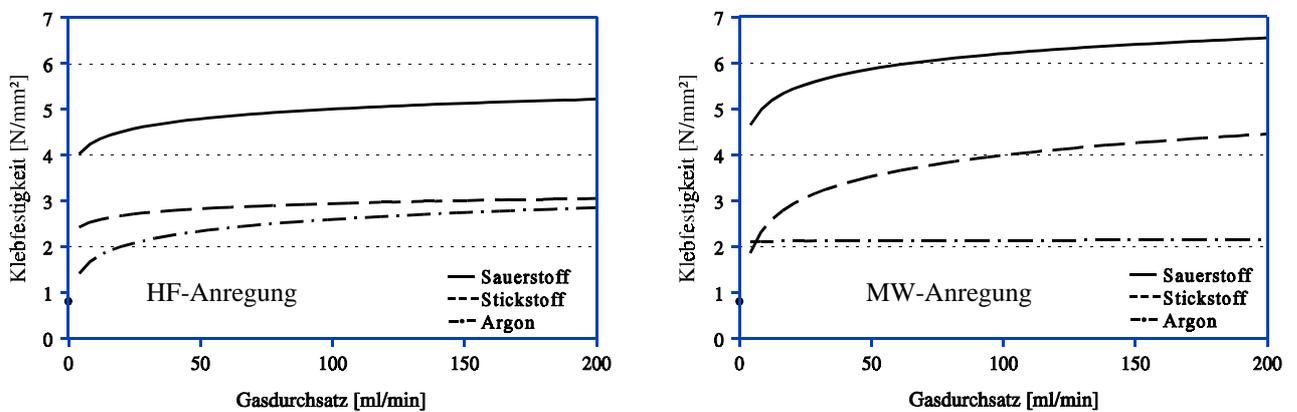


Bild 38: Klebfestigkeit in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz (3 min; 300 W; 0,7 mbar)

Mit steigendem Gasdurchsatz wurde ein leichtes geradliniges Ansteigen der Klebfestigkeit in Abhängigkeit vom Prozeßdruck für beide Anregungsarten beobachtet. Ein Gasdurchsatz von 200 ml/min bietet bei dem untersuchten Polyethylen im Bereich zwischen 30 - 200 ml/min die höchsten Klebfestigkeiten, die im Falle der O<sub>2</sub>-MW-Behandlung ein Maximum von 6,49 N/mm<sup>2</sup> erreicht.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Adhäsionseigenschaften des Polyethylenpulvers durch die Plasmaaktivierung wesentlich beeinflußt werden. Den größten Einfluß auf das Klebverhalten besitzen analog den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessungen, die Parameter: Prozeßgas und -zeit. Geringfügige geradlinige Veränderungen werden durch die Variation von Prozeßleistung und Gasdurchsatz erreicht. Die Verwendung der HF-Anregung beeinflußt das Klebverhalten stärker als die MW-Anregung, mit der Ausnahme der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung bei unterschiedlichem Gasdurchsatz. Eine Prozeßzeit von 3 min ist bei dem untersuchten Polyethylenpulver A27 MA für eine Verbesserung des Klebverhaltens für beide Anregungsarten ausreichend. Die Prozeßgase erhöhen die Klebfestigkeit in der Reihenfolge:

- O<sub>2</sub>-Plasma: 6,49 N/mm<sup>2</sup> ± 0,21**
- N<sub>2</sub>-Plasma: 3,64 N/mm<sup>2</sup> ± 0,96**
- Ar-Plasma: 2,87 N/mm<sup>2</sup> ± 0,90.**

Bei der Wahl der Prozeßparameter sollte der ökonomische Aspekt nicht unberücksichtigt bleiben. Zum einen führen hohe Prozeßleistungen zu einem hohen Energieverbrauch, und zum anderen zur Erwärmung des Kunststoffpulvers in Abhängigkeit von der Prozeßzeit. Auch der beschriebene Zusammenhang zwischen Prozeßdruck und Gasdurchsatz muß berücksichtigt werden. Man kann feststellen, daß die Plasmabehandlung eine hohe Verfahrenssicherheit aufweist, da sich Änderungen der Prozeßparameter oberhalb einer gewissen Behandlungszeit (oberhalb 3 min) nur noch minimal auswirken.

Für das PVC-Plastisol wurde eine Klebfestigkeit von 2,94 N/mm<sup>2</sup> ± 0,10 ermittelt. Das plasmabehandelte Polyethylenpulver erreicht im Vergleich dazu sogar höhere Klebfestigkeiten, d.h. die Haftung des Verbundes Metall/plasmabehandeltes PE-Pulver ist ausreichend. Der Einsatz des oberflächenbehandelten PE-Pulver im Bereich der Beschichtungstechnologie ist durchaus möglich.

### **3.5.6 Weitere Analysen zur Charakterisierung der Oberflächenmodifizierung**

#### **Schmelz- und Kristallisationsverhalten**

Zur Charakterisierung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens wurden umfangreiche DSC-Untersuchungen durchgeführt (detaillierte Versuchsbeschreibung in 3.4.5).

In den Bildern 39 und 40 ist jeweils ein Beispiel der Untersuchungsergebnisse für A27 MA und A122 FA dargestellt. Alle weiteren Ergebnisse sind im Anhang unter 6 in tabellarischer Form zusammengefaßt. Die Untersuchungen zeigen, daß durch die Plasmabehandlung das Schmelz- und Kristallisationsverhalten in keiner Weise beeinflußt wird, deshalb wurde an dieser Stelle auf die Untersuchung von

Flamulit verzichtet. Die eigenen Untersuchungen werden durch die Untersuchungen von *Anand /90/* an fluoriertem LDPE bestätigt. Er konnte ebenfalls keine Veränderungen im Schmelzverhalten, die auf die Plasmaaktivierung zurückzuführen wären, feststellen.

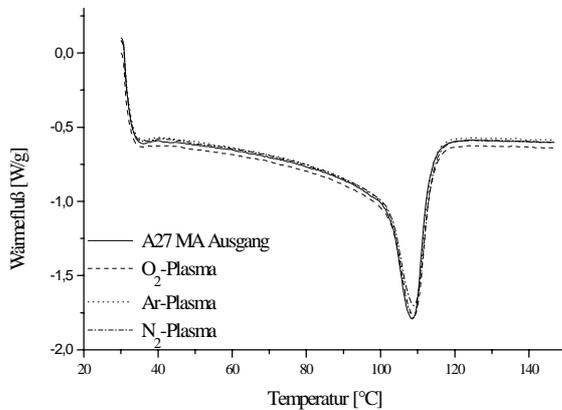


Bild 39: A27 MA

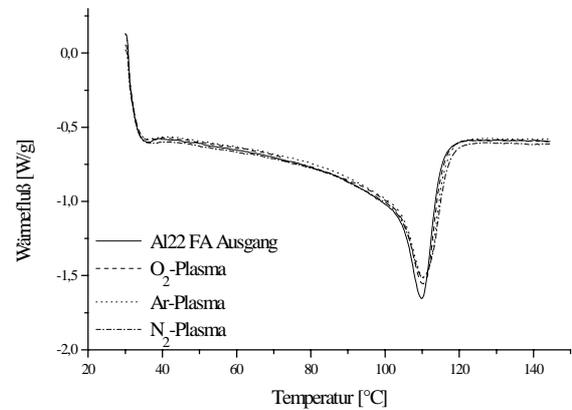


Bild 40: Al22 FA

Bild 39 und 40: DSC-Untersuchungen, Darstellung der 2. Aufheizkurve

### Rheologische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der Plasmabehandlung auf den Schmelzindex der einzelnen LDPE-Pulver sind in Bild 41 dargestellt (detaillierte Versuchsbeschreibung in 3.4.5).

Die Versuchsmaterialien besitzen aufgrund ihrer Anwendung einen unterschiedlichen MFI-Wert (siehe Tabelle 8). Durch die Plasmaaktivierung wurde der Schmelzindex in Abhängigkeit von den Prozeßgasen beeinflusst. Generell wurde eine Verringerung des Schmelzindexes bei allen drei Prozeßgasen beobachtet. Den stärksten Einfluß auf den Schmelzindex hatten die N<sub>2</sub>- und die Ar-Plasmabehandlung, gefolgt von der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung.

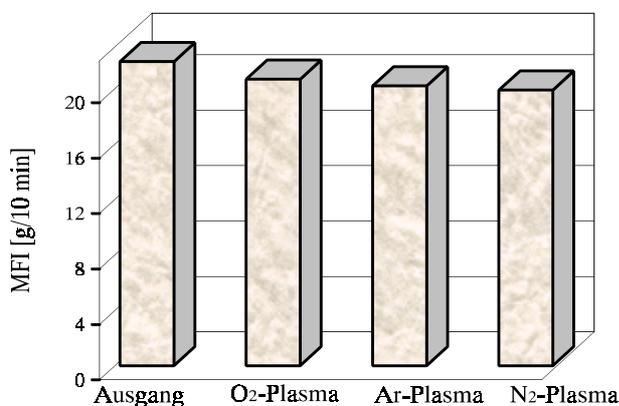


Bild 41a

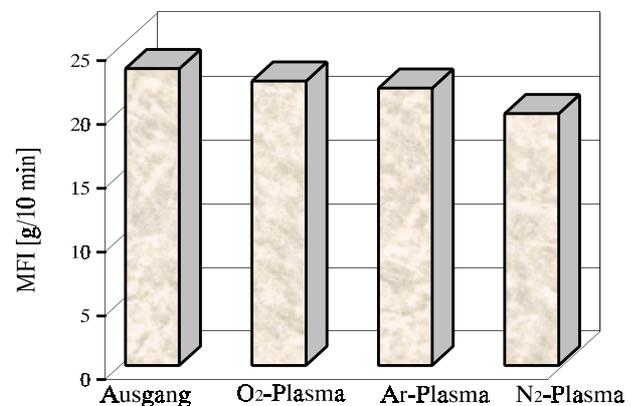


Bild 41b

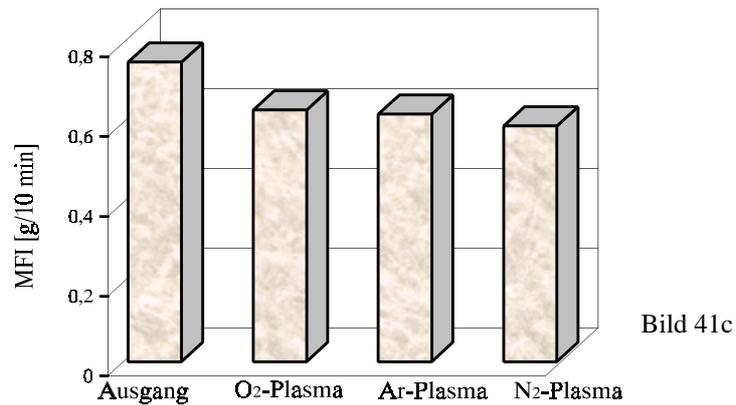


Bild 41: Schmelzindex der, mit unterschiedlichen Prozeßgasen, behandelten LDPE-Typen  
a: Flamulit, b: A27 MA, c: A122 FA (MW-300 W; 0,7 mbar; 3 min; 60 ml/min)

Die Untersuchungen am Weissenberg-Rheogoniometer bestätigen diese Aussagen. Wie das Bild 42 zeigt, ändert sich die Viskosität von PE durch die Plasmabehandlung. Das Ausgangsmaterial und im O<sub>2</sub>-Plasma behandeltes PE besitzen eine nahezu identische Viskosität. Im Gegensatz dazu wird die Viskosität durch N<sub>2</sub>- bzw. Ar-Plasmabehandlung deutlich erhöht /187/.

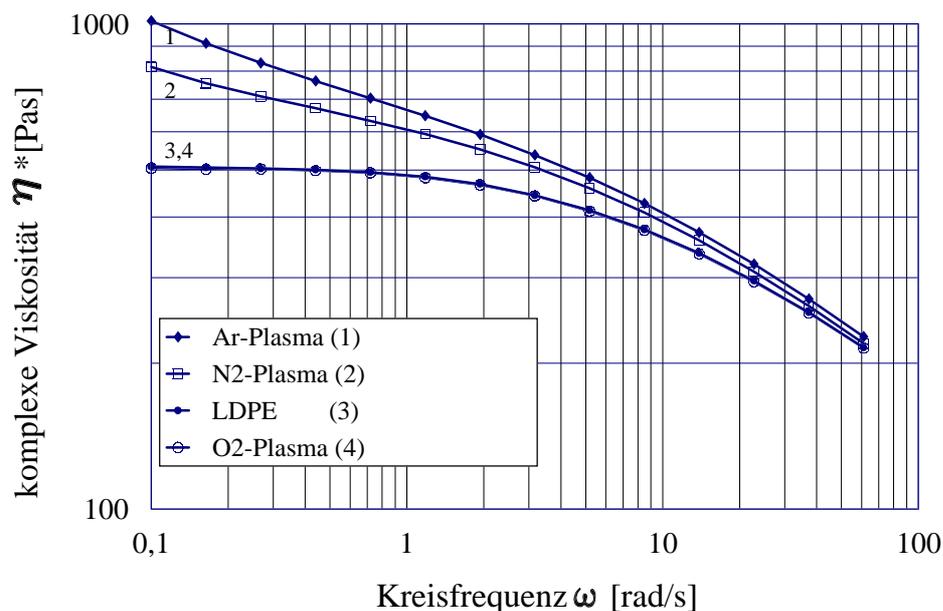


Bild 42: Abhängigkeit zwischen Kreisfrequenz und komplexer Viskosität von plasmabehandelten LDPE  
(190 °C; MW-300 W, 60 ml/min, 0,7 mbar, 3 min)

Diese Untersuchungen wurden direkt am plasmabehandelten Pulver durchgeführt und korrelieren mit den vorangegangenen Ergebnissen. Da bei der MW-Behandlung im N<sub>2</sub>- und im Ar-Plasma deutlich mehr funktionelle Gruppen eingebaut wurden als im O<sub>2</sub>-Plasma, werden hier Schmelzindex und Viskosität auch stärker beeinflusst.

Eine Veränderung der Viskosität beinhaltet eine Veränderung des Fließverhaltens des PE-Pulvers, welches vom Prozeßgas abhängig ist. Die Ursache für die Verschlechterung des Fließverhaltens kann

die Bildung von Vernetzungen, hervorgerufen durch Radikalbildung, sein. Laut *Vollmert* gibt es einige Gruppen, zu denen z.B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$  und  $\text{CONH}$  gehören, die sich infolge der Wasserstoffbrückenbildung gegenseitig besonders anziehen. Wenn daher in einem sonst nicht polaren Makromolekül in gewissen Abständen solche Gruppen eingebaut werden, werden die Ketten dort, wo sich die Gruppen befinden, fester als an den anderen Stellen der Kette miteinander verbunden sein.

Durch diesen Mechanismus entsteht der Charakter einer Vernetzung. Es müssen bei solchen Vernetzungen nicht immer Wasserstoffbrückenbindungen sein, die die Verbindung von Kette zu Kette vermitteln. Grundsätzlich sind alle Molekülgruppen mit hoher Moladhäsion zu diesen Vernetzungen in der Lage; also vor allem stark polare Gruppen, wie z.B. Carbonylgruppen /185/. Die Ursachen für die Vernetzungserscheinungen sind demnach abhängig von den Gruppen, die in den einzelnen Prozeßgasen gebildet werden. Im  $\text{O}_2$ -Plasma ist durch die Bildung von Radikalstellen die Vernetzung der Ketten untereinander möglich, es können aber auch benachbarte Radikale durch Kettenverlagerung vernetzen /65/ oder es kommt zu Vernetzungen durch den Einbau von polaren Gruppen /184/. Durch die Ar-Plasmabehandlung kommt es zum Kettenbruch unter Abspaltung von Wasserstoff. Dadurch können Transethylen-Verbindungen entstehen, die für Vernetzungsreaktionen sprechen /64/. Es können aber auch Radikale, die nach Beendigung des Plasmaprozesses auf der Materialoberfläche verbleiben, mit dem Luftsauerstoff reagieren. Sie erzeugen dann Vernetzungen über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Ursachen für die Vernetzung im  $\text{N}_2$ -Plasma können während der Behandlung durch die Abspaltung von  $\text{H}_2$  gebildete Stickstoffspezies mit Doppel- bzw. Dreifachbindung sein /79/. Darüber hinaus ist aber auch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch den Luftsauerstoff möglich.

Eine Abhängigkeit des Schmelzindex von den Prozeßgasen konnte durch die eigenen Untersuchungen nachgewiesen werden. Am stärksten wurde der Schmelzindex von dem in  $\text{N}_2$ -Plasma wirkenden Vernetzungsmechanismen beeinflusst, gefolgt von Argon- und Sauerstoffplasma.

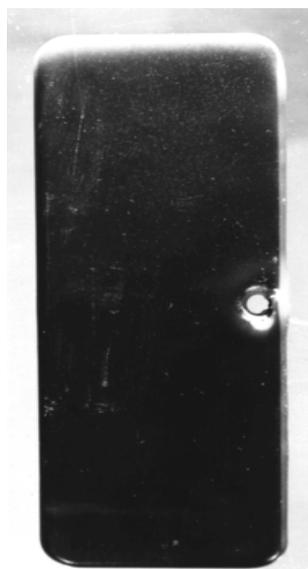


Bild 43a

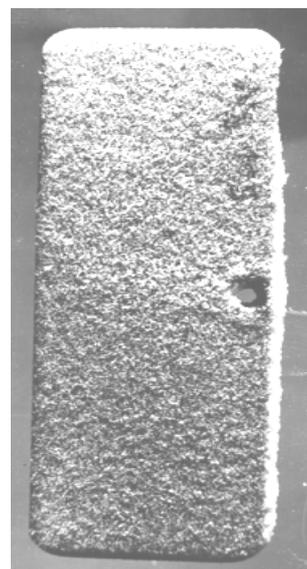


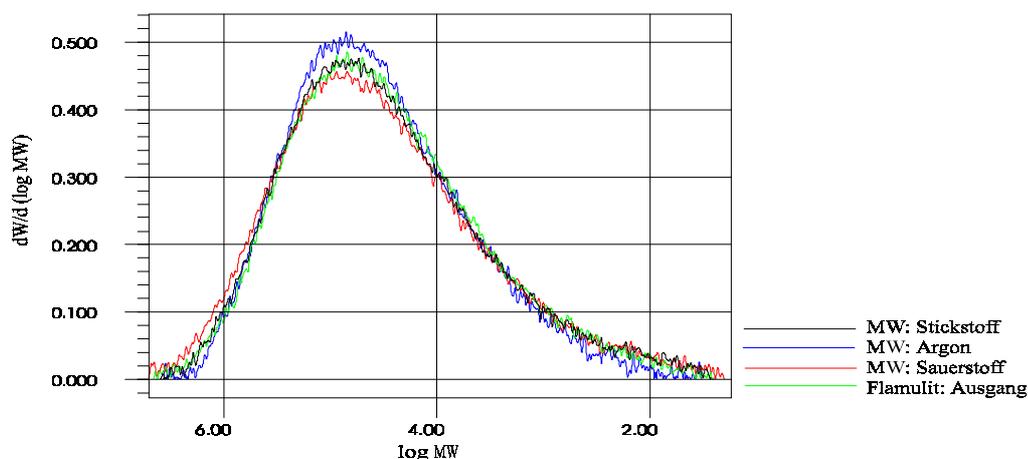
Bild 43b

Bild 43: Darstellung des Fließverhaltens von Flamulitpulver  
a: Ausgangsmaterial; b: im  $\text{N}_2$ -Plasma behandeltes Material

Bild 43 zeigt ein Beispiel für die Veränderung des Fließverhaltens durch N<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Das Ausgangsmaterial bildet eine gleichmäßig aufgeschmolzene Schicht, während das im N<sub>2</sub>-Plasma behandelte Pulver eine stark strukturierte und mit Fehlstellen versehene Oberfläche ausbildet, die auf Vernetzungserscheinungen zurückzuführen ist.

### Molmassenverteilung

Zur Charakterisierung des Einflusses der Plasmabehandlung auf die Molmassenverteilung wurden GPC-Messungen durchgeführt (siehe 3.4.5). Die Ergebnisse der Untersuchungen von Flamulit sind in Bild 44 dargestellt.



Probe	M <sub>p</sub> (Dalton)	M <sub>w</sub> (Dalton)	M <sub>n</sub> (Dalton)	Polydispersität
Flamulit	102526	145687	10652	13,68
N <sub>2</sub> -Plasma	91108	175693	13067	13,45
O <sub>2</sub> -Plasma	139482	160002	11259	14,21
Ar-Plasma	109220	159616	10486	15,22

Bild 44: Molmassenverteilung von mit unterschiedlichen Prozeßgasen behandeltem Flamulit (MW-300 W; 0,7 mbar; 3 min; 60 ml/min)

Die Kurvenverläufe für die 4 untersuchten Proben unterscheiden sich nur unwesentlich. Bei der Betrachtung der absoluten Zahlenwerte werden geringfügige Unterschiede deutlich. Diese lassen aufgrund der hohen Streuung keine allgemeingültige Aussage zu. Eine Korrelation zwischen Schmelzindex und der gewichtsmittleren Molmasse ist in diesem Falle nicht möglich.

### 3.5.7 Diskussion der Versuchsergebnisse

Die einzelnen Analysen haben gezeigt, daß es möglich ist, Polyethylenpulver im ND-Plasma zu aktivieren und damit die Oberflächeneigenschaften des Materiales gezielt zu verändern.

Eine effektive Methode zur Charakterisierung der durch Plasma auf der PE-Pulveroberfläche entstandenen funktionellen Gruppen sind **ESCA-Untersuchungen**. Hiermit konnte der Einbau von O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-haltigen Gruppen in die Pulveroberfläche nachgewiesen werden. **Bei HF-Anregung wurden mehr O<sub>2</sub>-haltige Gruppen eingebaut als bei MW-Anregung**. Dabei fand der höchste Einbau von Sauerstoffatomen im Ar-Plasma, gefolgt von O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Plasma, statt. Im MW-Plasma konnte ein verstärkter Einbau von Stickstoff beobachtet werden.

Zur Charakterisierung der auf der LDPE-Oberfläche hervorgerufenen Modifizierungseffekte ist die **IR-Spektroskopie**, im speziellen die ATR-Technik, nicht geeignet. Die Menge der eingebauten Gruppen ist zu gering, um sie qualitativ bzw. quantitativ erfassen zu können. Im O<sub>2</sub>- und im N<sub>2</sub>-Plasma konnte lediglich eine Peakverbreiterung im Bereich 1780 - 1680 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Für die Beurteilung der Alterungs- und Bewitterungsstabilität von plasmaaktivierten Pulverproben kann die IR-Spektroskopie problemlos verwendet werden. Mit Hilfe der CO-Zahl ist es möglich, eine quantitative Einschätzung der Schädigung vorzunehmen. Durch die **MW-Plasmabehandlung konnte eine Verbesserung des Pulvers gegenüber thermo-mechanischer Beanspruchung** erreicht werden. Auf die Bewitterungsstabilität hatte die Plasmabehandlung speziell bei längeren Bewitterungszeiten keinen positiven Einfluß. Hier muß der Einfluß der Probenpräparation näher untersucht werden.

Die Bestimmung der **Oberflächenspannung** aus Kontaktwinkelmessungen ist eine weitere sinnvolle Methode zur Charakterisierung von Oberflächenfunktionalisierungen. Den **wesentlichsten Einfluß auf die Oberflächenspannung besitzen die verwendeten Prozeßgase und die Prozeßzeit. Kurze Prozeßzeiten von 3 min sind für die Oberflächenaktivierung ausreichend**. Die Wirkung der Prozeßgase ist abhängig vom Versuchsmaterial. Im N<sub>2</sub>-Plasma wurden die höchsten Oberflächenspannungen für Flamulit und Al22 FA und für A27 MA im Ar-Plasma ermittelt. Unterschiede zwischen HF- und MW-Anregung sind bis zu einer Prozeßzeit von 3 min vorhanden, hier ist die **HF-Anregung wirksamer**. Der Einfluß des Prozeßdruckes auf die Oberflächenspannung ist minimal, eher verschlechtern zu hohe Prozeßdrücke das Modifizierungsergebnis. Ein Einfluß des Gasdurchsatzes konnte im Ar-Plasma nicht festgestellt werden. Im O<sub>2</sub>- und im N<sub>2</sub>-Plasma wurden durch die Erhöhung des Gasdurchflusses eine Verringerungen der Oberflächenspannung beobachtet. Die Erhöhung der Prozeßleistung führt zur Erhöhung der Speziesemission und damit zur Erhöhung der Oberflächenspannung.

Anhand der Berechnung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung wurde gezeigt, daß durch die Plasmabehandlung im wesentlichen die **polaren Anteile der Oberflächenspannung erhöht** werden, im günstigsten Fall **um das 10 - 20 fache des Ausgangsmateriales**. Dies ist ein

weiterer deutlicher Nachweis für den Einbau von funktionellen Gruppen in die LDPE-Oberfläche.

Die Plasmaaktivierung beeinflusst das **Haftverhalten** des LDPE-Pulvers, wie durch die Veränderung der Klebfestigkeit nachgewiesen werden konnte. Den **signifikantesten Einfluß auf das Haftverhalten besitzen die Plasmagase, die Prozeßzeit und die Anregungsfrequenz**. Die **höchsten Klebfestigkeiten wurden durch HF-Anregung im O<sub>2</sub>-Plasma** erreicht. Da diese Ergebnisse direkt am Pulver ermittelt wurden, korrelieren sie gut mit den ESCA-Untersuchungen. REM-Untersuchungen zeigten, daß die Ar-Plasmabehandlung zu Adhäsionsbrüchen führt, im Gegensatz zur Behandlung im N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Plasma, wo es bevorzugt zu Brüchen in der PE-Oberfläche kommt. Der dargestellte Zusammenhang läßt den Schluß zu, daß hier unterschiedliche Adhäsionsmechanismen wirksam werden. Durch die Plasmabehandlung sind in das Polyethylenpulver polare Gruppen in Form von Hydroxyl-, Carbonyl- oder Nitrilgruppen eingebaut worden, die im Materialverbund wie elektrische Dipole wirken. Sofern sich diese Dipole entsprechend ausrichten können, üben sie eine Anziehungskraft aus, die sich makroskopisch in einem guten Haftvermögen zum Metall äußert. Dieser Ansatz könnte die rapide Festigkeitssteigerung bei allen drei Prozeßgasen erklären. Bei der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung müßten danach zusätzlich reaktive Gruppen eingebaut werden, die zum Teil zu chemischen Bindungen in der Art Metall-O-C ermöglichen. Dadurch wird ein weiterer Anstieg der Klebfestigkeit erreicht. Die Erhöhung der Klebfestigkeit kann daraus schlußfolgend als Funktion der sich bildenden Dipolbindungen und der daraus entstehenden chemischen Bindungen verstanden werden. Bei längeren Prozeßzeiten kommt es dann zu einer Verfestigung der Oberfläche bzw. zu Reinigungseffekten. Dadurch ist ein weiterer Anstieg der Klebfestigkeit nicht möglich. Ein leichtes Ansteigen der Klebfestigkeit mit der Erhöhung der Prozeßleistung und dem Gasdurchfluß konnte außerdem beobachtet werden.

Der Vergleich mit einem in der Beschichtungsindustrie verwendeten PVC-Plastisol, zeigt daß ein **Einsatz der plasmabehandelten PE-Pulver im Beschichtungssektor** durchaus **sinnvoll** ist.

Eine **Verschlechterung des Fließverhaltens** der LDPE-Pulver durch die Plasmabehandlung wurde durch Schmelzindexmessungen ermittelt. Die **Ursachen** für diese Verschlechterung **sind Vernetzungerscheinungen**, hervorgerufen durch Radikalbildung, die von den Prozeßgasen abhängig ist. Die stärksten Vernetzungen wurden bei der MW-Anregung im N<sub>2</sub>- und im Ar-Plasma beobachtet.

Die **Basiseigenschaften** der LDPE-Pulver (Schmelztemperatur, Kristallinitätsgrad, Molmasse) wurden durch die Plasmaaktivierung **nicht beeinflusst**.

Die **verwendeten Analysemethoden** (ESCA, FTIR, Oberflächenspannung, Haftfestigkeit) sind **für den Nachweis von Modifizierungseffekten auf LDPE-Oberflächen hervorgerufen durch Plasmaaktivierung geeignet**. Die einzelnen **Analyseergebnisse sind gut miteinander vergleichbar** und in sich schlüssig. Abweichungen in den Ergebnissen sind durch die unterschiedlichen Probenpräpara-

tionen (Pulver bzw. Platte) bedingt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Plasmaaktivierung zur Oberflächenmodifizierung von LDPE-Pulvern gut geeignet ist. Die **Verwendung des "polaren" LDPE-Pulvers als Beschichtungsmaterial im Unterbodenschutz ist aufgrund der guten Haftfestigkeiten sehr gut möglich**. Noch ist unser im Labormaßstab hergestelltes "polares" LDPE-Pulver, Herstellungspreis: ca. 9,00 DM/kg, im Vergleich zu herkömmlichen PVC-Plastisolen, Verkaufspreis: 2,50 DM/kg zu teuer. Es ist aber im Vergleich zu PVC-Plastisolen ökologisch verträglich und unproblematisch beim Recycling. Denkbar ist auch ein Einsatz bei Nischenprodukten z.B. als Schmelzkleber oder Lasersinterpulver.

Die in der Literatur angegebenen Prozeßzeiten von 4 - 6 h /6, 159/ für die Plasmabehandlung von pulverförmigen Materialien, konnten durch unsere Untersuchungen drastisch verringert werden. In der verwendeten Drehtrommelanlage konnten **50 - 100 g Polyethylenpulver bereits nach kurzen Prozeßzeiten (3 min) gleichmäßig an der Oberfläche aktiviert werden**. Diese Anlage arbeitet also deutlich **wirtschaftlicher, als derzeit bekannte Anlagen**.

## 3.6 Plasmapolymerisation

### 3.6.1 Ziel der Untersuchungen

Die Literaturanalyse verdeutlichte die umfangreichen Möglichkeiten der Plasmapolymerisation und ihrer Anwendung. So werden z.B. harte, kratz feste Schichten auf Kunststoffgläsern abgeschieden oder Gewebe, je nach Anwendung, hydrophil oder hydrophob eingestellt. Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist es, Kunststoffpulver durch Plasmapolymerisation zu modifizieren. Mit Hilfe der Plasmapolymerisation sollen reaktive Zentren auf die Pulveroberfläche gepfropft und damit eine Haftverbesserung von Polyethylenpulver auf metallischen Substratmaterialien erreicht werden. Folgende Teilaufgaben stehen im Vordergrund der Untersuchungen:

- Anpfropfung von polaren Zentren an die Oberfläche von LDPE-Pulver, ohne eine vollständig vernetzte Schicht herzustellen,
- Untersuchungen zum Einfluß der Prozeßparameter (Monomermenge, Prozeßdruck und -leistung, Anregungsfrequenz) auf die Plasmapolymerisation,
- Charakterisierung der Polymerisationseffekte durch geeignete Analysemethoden (z.B. ESCA, IR, Oberflächenspannung, DSC),
- Durch die Definition des "Säureindex" soll eine Optimierung der Prozeßparameter bei der Pulverbehandlung erreicht werden und
- REM-Analysen zur Aufklärung von Oberflächenstruktur und -topographie der aufpolymerisierten Acrylsäure.

Diese neuartigen technologischen und wissenschaftlichen Ergebnisse auf dem Gebiet der Plasmapolymerisation mit Acrylsäure auf Polyethylenpulver werden durch eine kritische Betrachtung und Bewertung am Ende zusammengefaßt.

### 3.6.2 Verwendete Materialien und Versuchsdurchführung

Als Monomer für die Untersuchungen wurde Acrylsäure verwendet. Durch die vorhandenen Acrylgruppen werden die intermolekularen Wechselwirkungen erhöht und damit ein Beitrag zur Verbesserung der Adhäsion geleistet. Acrylsäure ist eine ungesättigte Monocarbonsäure mit folgender Struktur:



Verwendet wurde eine mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether stabilisierte Acrylsäure (Hersteller: *Merck-Suchard*). Für die Untersuchungen wurde das Spritzguß-Polyethylen A27 MA ausgewählt (siehe 3.3), mit dem Ziel, die Möglichkeiten der Plasmapolymerisation so zu nutzen, daß die Monomermoleküle an die Polyethylenkette angepfropft werden, ohne daß eine Vernetzung der Oberfläche eintritt.

Die Acrylsäure wurde in einem Doppelmantelreagenzglas erwärmt und durch den Einfluß des

Vakuums in den dampfförmigen Zustand überführt. Dieser Monomerdampf konnte durch eine beheizte Edelstahlleitung direkt in die Drehtrommel eingeleitet werden. Es besteht darüber hinaus die Möglichkeit, den Monomerdampf durch die Strömung eines Edelgases zuzuführen. Für die Durchführung der Modifizierung wurde in den Trommelrezipienten eine definierte Menge LDPE-Pulver eindosiert (50 g). Die Verdampfung der Acrylsäure erfolgte bei einer Temperatur von 60 °C. Die Menge der zugeführten Acrylsäure wurde über die Zeit geregelt. Es erfolgte zunächst eine kurzzeitige Behandlung im Ar-Plasma. Dabei werden auf der Pulveroberfläche Radikalstellen gebildet, die als Kettenstarter für weitere Reaktionen dienen. Argon wurde als Aktivierungsgas ausgewählt, weil nach den eigenen Untersuchungen hier die meisten polaren Gruppen auf der PE-Oberfläche nachgewiesen werden konnten (siehe ESCA und Kontaktwinkelmessung). Anschließend wird der Monomerdampf in die Trommel eingeleitet und unter Einwirkung des Plasmas erfolgt die Polymerisation der Acrylsäure in der Gasphase. Polymerisierte Acrylsäuresequenzen werden aus der Gasphase an die Radikalstellen auf die PE-Oberfläche aufgepfropft (Bild 45).

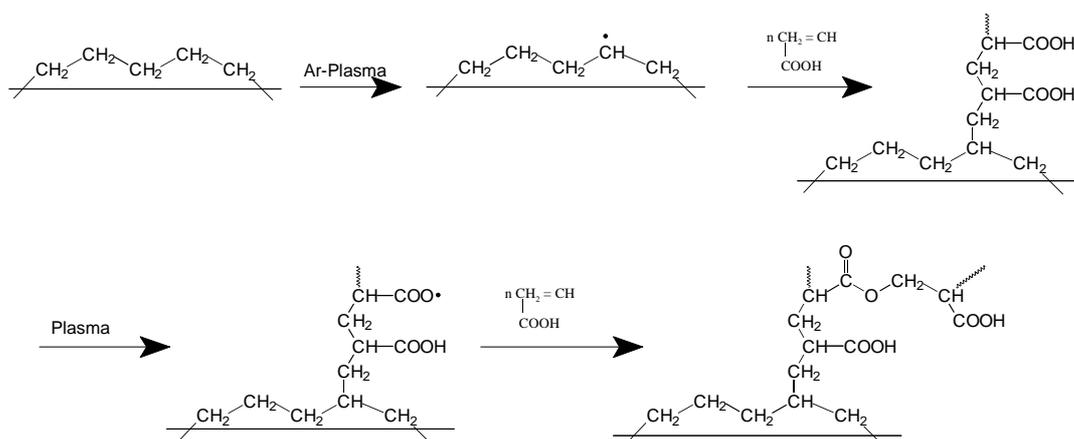


Bild 45: Schematische Darstellung der Plasmapolymerisation mit Acrylsäure

Da für die Acrylsäurepolymerisation noch keine Erfahrungswerte bezüglich der Prozeßparameter vorlagen, wurden die Grundeinstellungen für eine stabile Plasmaentladung in Vorversuchen ermittelt. Die Ober- und Untergrenzen der innerhalb der Versuchsreihen variierten Prozeßparameter stellen deshalb meist die Grenzwerte für eine stabile Plasmaentladung dar (Tabelle 14).

Tabelle 14: Zusammenfassung der Prozeßparameter

Prozeßparameter	Variation
Monomermenge	1 - 5 ml
Prozeßdruck	0,2 - 1,0 mbar
eingekoppelte Leistung	20 - 150 W
Anregungsfrequenz	MHz bzw. GHz

Der Einfluß der einzelnen Prozeßparameter wurde durch folgende Analysemethoden untersucht:

- ESCA und IR-Spektroskopie,
- REM,
- Randwinkelmessung,
- Haftungsverhalten und DSC.

In Abschnitt 3.4 sind die einzelnen Analysemethoden und die entsprechenden Probenpräparationen ausführlich erläutert.

### 3.6.3 ESCA-Untersuchungen an acrylsäurepolymerisiertem LDPE-Pulver

Nach dem Pfropfen mit Acrylsäure wird in den Übersichtsspektren in erheblichem Maße Sauerstoff beobachtet (Bild 46). Ein quantitativer Unterschied zwischen HF- und MW-Anregung ist zu erkennen.

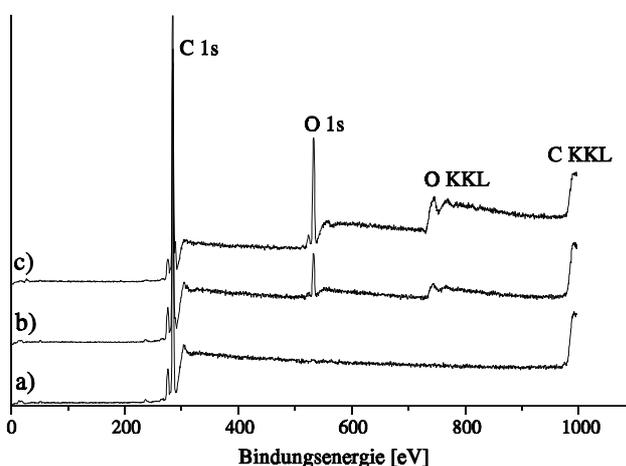


Bild 46: ESCA-Übersichtsspektren der acrylsäurepolymerisierten LDPE-Pulvers  
a) Ausgangsmaterial, b) MW- 1 ml Acrylsäure, c) HF- 1 ml Acrylsäure (30 W; 0,3 mbar)

Die aus den Übersichtsspektren entnommenen Atomverhältnisse zeigen deutlich die Effektivität der einzelnen Polymerisationsbehandlungen (Tabelle 15).

Tabelle 15: ESCA-Analyse des mit 1 ml Acrylsäure polymerisiertem A27 MA (30 W; 0,3 mbar)

Probe	C [Atom %]	O [Atom %]	N [Atom %]
unbehandelt	100,0	---	---
HF-Acrylsäure	82,0	18,0	---
MW-Acrylsäure	93,7	6,3	---
MW-Ar	94,06	2,45	3,49

Bei einer Polymerisation mit der Hochfrequenz-Anregung wird deutlich mehr Sauerstoff als bei einer Polymerisation mit Mikrowellen-Anregung eingebaut. Die reine Aktivierung im Argon-Plasma ist im Vergleich dazu deutlich uneffektiver. Die Oberfläche setzt sich aus folgenden Peakverhältnissen zusammen:

Tabelle 16: Aus den ESCA-Spektren ermittelte Peakverhältnisse

Peakverhältnis	Ausgang	HF-Acrylsäure	MW-Acrylsäure	Ar-Aktivierung
[O]:[C] - Übersichtsspektrum	-	0,219	0,067	0,032
[O]:[C] - O 1s-Spektrum	-	0,221	0,067	0,036

Bei einer Bandentrennung zeigt das C 1s- Spektrum der unbehandelten Probe einen Peak bei BE = 285,00 eV, der vom Kohlenstoffgerüst der allgemeinen Struktur  $C_xH_y$  herrührt. Dagegen zeigen die C 1s- Spektren der acrylsäurepolymerisierten Proben eine Bande (Peak A) bei BE = 289,39 eV, die der COO-Gruppe zugeordnet werden kann. Mit annähernd gleicher Intensität bei BE = 285,45 eV wird der Peak C der C-COO Gruppe beobachtet. Peak B kann auf C-OH- Gruppen oder Ethergruppen C-O-C zurückzuführen sein. Solche Verbindungen können z.B. bei einer Esterbildung mit Acrylsäure auftreten. Der Peak D kann als  $C_xH_y$  dem Kohlenwasserstoffgerüst des Polyethylens zugeordnet werden. Die Strukturen der beiden polymerisierten Spektren sind gleich, wobei jedoch die Intensitäten, infolge des deutlich niedrigeren Sauerstoffanteiles bei der Mikrowellenbehandlung, niedriger sind. Bei der Argon-Aktivierung wird gegenüber den anderen Spektren eine deutliche Peakverbreiterung, die auf unterschiedliche Bindungszustände zurückzuführen sein dürfte, beobachtet. Während die Peakverbreiterung bei höheren Bindungsenergien durch die Anwesenheit von Sauerstoff verursacht sein muß, könnte die Verbreiterung zu niedrigeren Bindungsenergien auf eventuell vorhandene C=C Doppelbindungen zurückzuführen sein. Nimmt man die angeführten Bindungszustände an, so läßt sich das Elementverhältnis [O]:[C] aus den C 1s Spektren wie folgt bestimmen:

$$\frac{[O]}{[C]} = \frac{2 \cdot [COOH] + [C-O]}{[COOH] + [C-COOH] + [C-O] + [C_xH_y]} \quad (17)$$

Die, auf diese Weise errechneten elementaren Zusammensetzungen führen zu Ergebnissen, die sehr gut mit den Elementarverhältnissen aus den Übersichtsspektren übereinstimmen (Tabelle 15). Im O 1s Spektrum des unbehandelten Polyethylens konnte kein Sauerstoff nachgewiesen werden. Die O 1s Spektren der acrylsäurepolymerisierten Proben lassen sich in drei Peaks zerlegen, denen folgende Bindungszustände zugeordnet werden können:

- A: C-OH
- B: C=O
- C: anorganischer Sauerstoff.

Da das Peakverhältnis von [A]:[B]  $\approx 1$  ist, kann man annehmen, daß entsprechend der Stöchiometrie vorzugsweise Carbonylgruppen vorhanden sein müssen.

### 3.6.4 IR-Spektroskopie an acrylsäurepolymerisiertem LDPE-Pulver

Als eine weitere Methode zur qualitativen und quantitativen Erfassung des Einflusses der Prozeßparameter auf die erzielten Strukturveränderungen wurde die IR-Spektroskopie verwendet. Das plasma-

polymerisierte Pulver wurde zu Folien verpreßt (Dicke: 80 µm) und anschließend untersucht. Die Plasmapolymerisation mit Acrylsäure hatte zur Folge, daß im IR-Spektrum wesentliche Veränderungen im Bereich der Absorption um 1720 cm<sup>-1</sup> (Carbonylschwingung) festgestellt werden konnten, d.h. sauerstoffhaltige Gruppen werden in die Oberflächenregion des Polyethylenpulvers eingebaut (Bild 47). Die Konzentration der sauerstoffhaltigen Gruppen ist so intensiv, daß die ATR-Technik nicht verwendet werden muß.

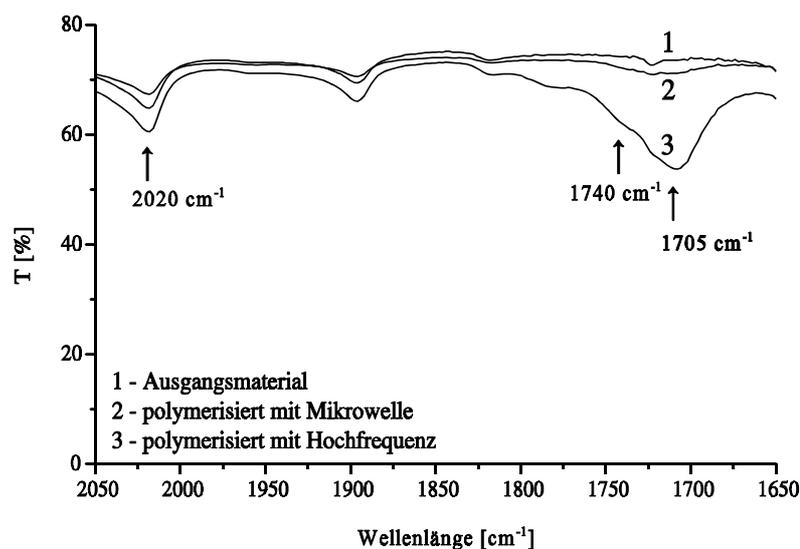


Bild 47: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum: A27 MA polymerisiert mit 1 ml Acrylsäure (HF-80 W; 0,4 mbar)

Es entsteht eine Bande mit Schulter, die zum einen der Estergruppe (1740 cm<sup>-1</sup>) und zum anderen der Säuregruppe (1705 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet werden kann. Die im IR-Spektrum analysierten Gruppen stimmen sehr gut mit den ermittelten ESCA-Ergebnissen überein. Auf Grund der Konzentration der Gruppen müssen, wie mit ESCA ermittelt, vorzugsweise Carbonylgruppen gebildet werden. Vergleicht man die Polymerisation mit Mikrowellen-Anregung mit der Hochfrequenz-Anregung, so erkennt man die deutlich effektivere Wirkung der Hochfrequenz (Bild 47). Auch dieser Effekt deutete sich bei den ESCA-Untersuchungen an. Bei den weiteren Polymerisationsversuchen stand deshalb die Hochfrequenz-Anregung im Mittelpunkt. Bei der Acrylsäurepolymerisation ist der Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen, im Gegensatz zur Plasmaaktivierung, auf nur wenige Spezies beschränkt. Sie können deshalb im Gegensatz zur Aktivierung im IR-Spektrum erfaßt werden.

#### 1. Leistung der Hochfrequenz-Anregung:

Durch das Aufpolymerisieren von 1 ml Acrylsäure bei einem Prozeßdruck von 0,4 mbar wurde der Einfluß der Hochfrequenz-Anregung auf die Reaktion unter Plasma untersucht (Bild 48). Bei einer Anregung unter 30 W konnte keine stabile Plasmaentladung gewährleistet werden. Die Prozeßleistung ist für die Fragmentierung der Acrylsäuremoleküle verantwortlich. Bei niedrigen Prozeßleistungen (30 W) werden nur wenige Acrylsäurefragmente gebildet, die sich auf der Pulveroberfläche anlagern können. Deshalb ist nur eine geringfügige Veränderung der Absorption um 1720 cm<sup>-1</sup> zu beobachten.

Ähnliche Effekte treten bei zu hohen Leistungen (ab 100 W) auf. Hier entstehen wahrscheinlich leicht flüchtige Verbindungen, die durch die Vakuumpumpe abgesaugt werden. Bei dem von uns verwendeten System wurde ein Optimum dieser Prozesse bei einer Anregung von 50 W gefunden. Hier scheint ein Gleichgewicht zwischen Fragmentierung und Rekombination vorhanden zu sein.

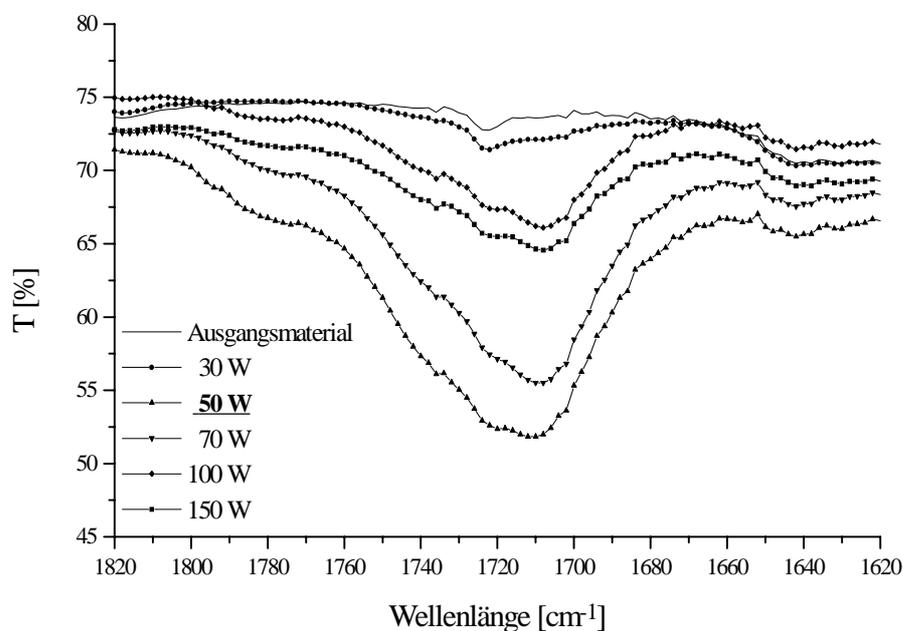


Bild 48: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum: A27 MA polymerisiert mit 1 ml Acrylsäure: Abhängigkeit der Carbonylschwungung von der Prozeßleistung ( $p = 0,4$  mbar)

## 2. Prozeßdruck

Der Einfluß des Prozeßdruckes auf den Polymerisationseffekt wurde bei einer Anregungsleistung von 50 W untersucht. Prozeßdrücke unter 0,2 und über 1 mbar konnten nicht realisiert werden.

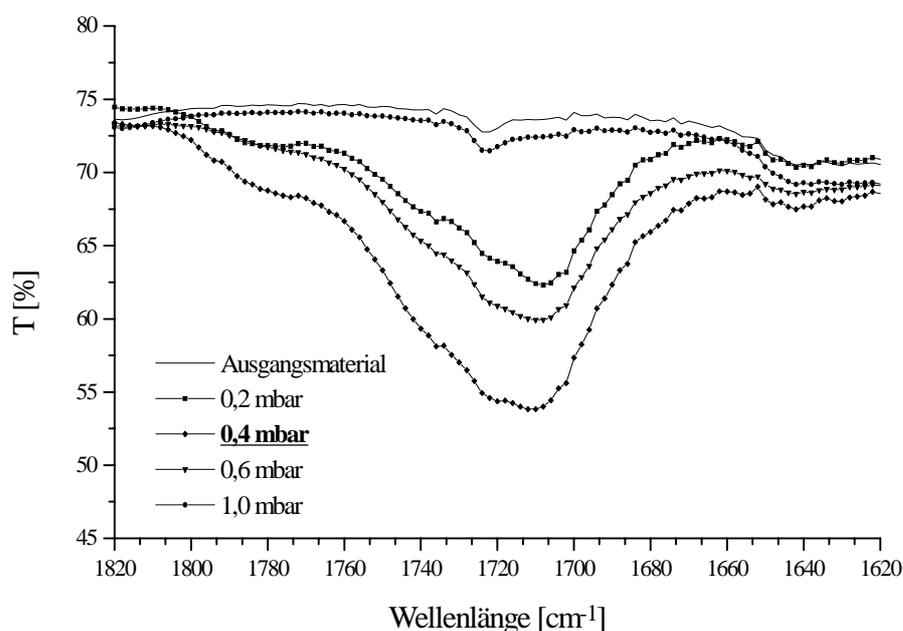


Bild 49: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum: A27 MA polymerisiert mit 1 ml Acrylsäure: Abhängigkeit der Carbonylschwungung vom Prozeßdruck (HF = 50 W)

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen in /139/ zeigte sich, daß ein niedriger Prozeßdruck keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionen mit der Pulveroberfläche hat. Bei niedrigen Prozeßdrücken (0,2 mbar) sind noch nicht genügend Moleküle mit freien Bindungen auf der Substratoberfläche vorhanden und deshalb finden mehr Anbindungen in der Gasphase statt. Die IR-Untersuchungen zeigen nur geringfügige Veränderungen der Bande um  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Bild 49).

Ablagerungen von feinem Pulver im Rezipienten bestätigen die Untersuchungen von *Kobayashi* /132, 144/. Die IR-Analyse zeigte, daß es sich hier um reine Acrylsäure handelt. Mit steigendem Prozeßdruck wird die Absorption um  $1720\text{ cm}^{-1}$  immer intensiver, bis sie bei einem Prozeßdruck von 0,4 mbar ein Maximum erreicht, d.h. die Reaktionen werden auf die Pulveroberfläche verlagert. Bei weiterführender Prozeßdruckerhöhung sinkt die Absorption um  $1720\text{ cm}^{-1}$  wieder ab.

Für quantitative Aussagen wurde in Anlehnung an DIN 53 383, Teil 2 ein "Säureindex" definiert:

$$\text{Säureindex} = \frac{E_{1705}}{E_{2020}} \quad (18)$$

$E_{1705}$ : Extinktion der CO-Bande um  $1705\text{ cm}^{-1}$

$E_{2020}$ : Extinktion der Bande um  $2020\text{ cm}^{-1}$

Er charakterisiert das Extinktionsverhältnis der sich während der Acrylsäurepolymerisation ausbildenden Absorptionsbande um  $1705\text{ cm}^{-1}$  und der im Polyethylen stets anwesenden Bande um  $2020\text{ cm}^{-1}$  (siehe Bild 47).

Durch den Säureindex konnte eine starke Abhängigkeit des Modifizierungseffektes von der Wechselwirkung zwischen Prozeßdruck und Prozeßleistung nachgewiesen werden (siehe auch /188/). Für jede Prozeßleistung wird bei einem bestimmten Prozeßdruck ein maximaler Modifizierungseffekt erreicht (Bild 50).

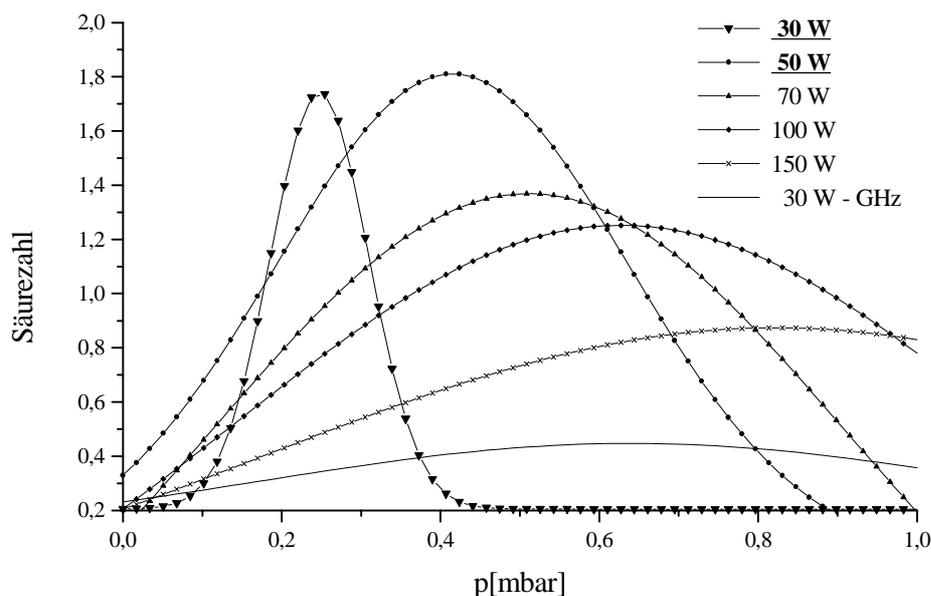


Bild 50: Säureindex in Abhängigkeit vom Prozeßdruck bei Variation der Prozeßleistung

Die Prozeßleistung ist für die Fragmentierung der Acrylsäuremoleküle und ihre Ionisierung verant-

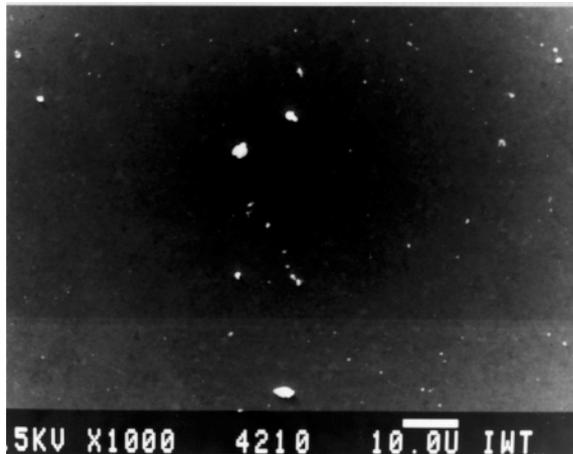
wortlich. Bei der Ionisierung wird das Monomer in sauerstoffhaltige Fragmente zerlegt. Mit Erhöhung der Leistung kommt es zu einer fortschreitenden Zerkleinerung dieser Fragmente, wenn sonst alle Parameter konstant gehalten werden. Bei geringeren Leistungen sind die Chancen einer Fragmentierung der Acrylsäure, und damit die Bildung von sauerstoffhaltigen Spezies in Abhängigkeit vom herrschenden Prozeßdruck, gering. Durch die Erhöhung der Prozeßleistung wird die Acrylsäure in sauerstoffhaltige Spezies fragmentiert. Diese werden an die reaktiven Stellen der PE-Oberfläche angepfropft und erhöhen die Säurezahl. Für jede Prozeßleistung erreicht der Säureindex bei einem bestimmten Prozeßdruck ein Maximum, wobei dieses mit Erhöhung der Prozeßleistung zu höheren Prozeßdrücken verschoben wird. Bei einer Prozeßleistung von 50 W und einem Prozeßdruck von 0,4 mbar wurde ein Maximalwert des Säureindex von 1,8 für das untersuchte System erzielt. Wird die Prozeßleistung weiter erhöht, können die gebildeten Spezies anscheinend wieder rekombinieren bzw. die Fragmentierung schreitet weiter fort. Es entstehen jetzt leicht flüchtige Fragmente, die sich nicht auf der Substratoberfläche anlagern, sondern durch die Vakuumpumpe abgesaugt werden. Bei Prozeßleistungen oberhalb 50 W sinkt der Säureindex dadurch wieder ab.

Die Abhängigkeit des erzielbaren Modifizierungseffektes vom Prozeßdruck läßt sich durch seinen Einfluß auf die Konzentration der ionisierten Fragmente in der Prozeßkammer erklären. Bei niedrigen Prozeßdrücken sind noch nicht genügend Moleküle mit freien Bindungen auf der Substratoberfläche vorhanden. Es finden mehr Anbindungen der Moleküle in der Gasphase als auf der Substratoberfläche statt. Die Polymerisation verlagert sich in den Gasraum, d.h. eine niedrige Säurezahl wird ermittelt. Mit zunehmendem Prozeßdruck erhöht sich die Konzentration der Fragmente in der Prozeßkammer und die Reaktionen werden zur Substratoberfläche verlagert. Die auf die Substratoberfläche auftreffenden Teilchen besitzen kinetische Energien, die einerseits zur Temperaturerhöhung der Kunststoffoberfläche führen aber andererseits die Säurezahl erhöhen (0,2 - 0,5 mbar). Mit der weiteren Erhöhung des Prozeßdruckes steigt die Anzahl der Gasmoleküle in der Prozeßkammer weiter an. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich immer mehr Plasmateilchen durch Zusammenstöße untereinander abbremsen und dabei einen Teil ihrer Energie in Wärme umsetzen, steigt. Wenn diese energieärmeren Teilchen auf die PE-Oberfläche treffen, wird der Säureindex verringert. Bei zu hohen Drücken werden Radikale und Monomere so schnell auf der Substratoberfläche angelagert, daß die Bildung einer homogenen Schicht nicht mehr nachkommt. Der Säureindex nähert sich wieder dem Ausgangswert (0,6 - 1,0 mbar). Das Beispiel der Mikrowellen-Anregung (30 W) zeigt auch beim Säureindex einen niedrigeren Wert, als bei der entsprechenden Leistung einer Hochfrequenz-Anregung. Bei der Acrylsäurepolymerisation scheint die HF-Anregung sinnvoller als die MW-Anregung zu sein.

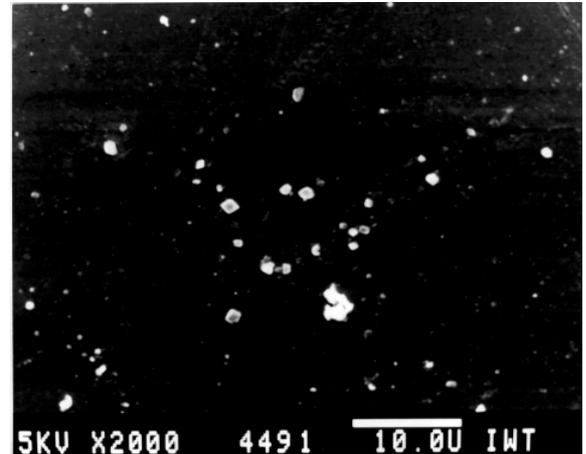
### **3.6.5 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop**

Zur Aufklärung des Prozeßverlaufes wurden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Hierfür wurden Polyethylenplatten analog dem PE-Pulver im Acrylsäureplasma behandelt. Die behandelten PE-Platten wurden auf Objektträger geklebt, mit Gold bedampft und anschließend im REM analysiert. Durch die REM-Untersuchungen konnten aufpolymerisierte

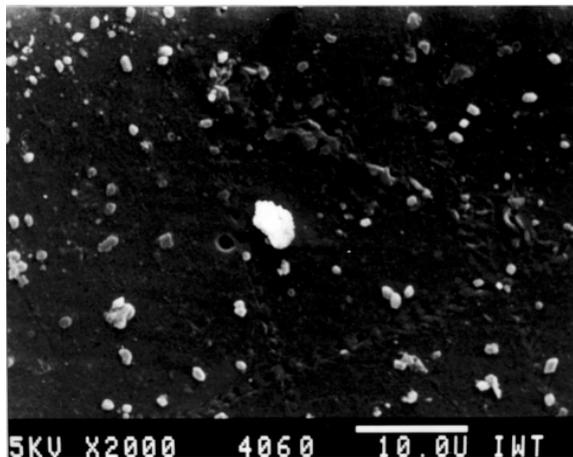
Acrylsäurekeime und ihr Wachstum mit steigender Monomermenge nachgewiesen werden. Der Polymerisationsprozeß erfolgt in verschiedenen Stufen. Bei der Verdampfung von geringen Monomermengen konnten einzelne Acrylsäurekeime auf der PE-Oberfläche erfaßt werden (Bild 51a).



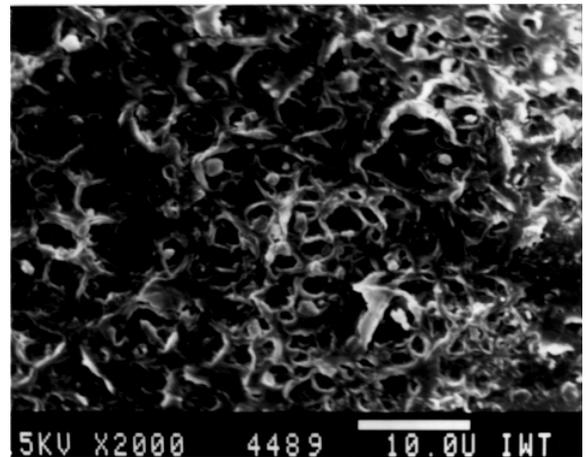
51 a)



51 b)



51 c)



51 d)

Bild 51: REM-Aufnahme: mit unterschiedlichen Acrylsäuremengen polymerisierte PE-Platten (HF-50 W; 0,4 mbar) a: 0,5 ml; b: 1 ml; c: 3 ml; d: 5 ml

Eine weitere Monomerzufuhr hatte ein Keimwachstum zur Folge (Bild 51b und 51c). Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung einer netzartigen Schicht bei der Polymerisation mit 5 ml Acrylsäure (Bild 51d). Dieser Fall ist aber für unsere Anwendung nicht mehr sinnvoll, da die Vernetzung der Oberfläche verhindert werden soll. Die Zunahme der Acrylsäurekeime auf der PE-Oberfläche wird durch die Bestimmung des Säureindex bestätigt (Tabelle 17). Mit steigender Menge der aufpolymerisierten Acrylsäure nimmt der Säureindex zu.

Tabelle 17: Säureindex in Abhängigkeit von der aufpolymerisierten Acrylsäuremenge

	Acrylsäuremenge [ml]						
	Ausgang	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Säureindex	0,05	1,80	2,06	2,94	8,20	10,23	11,45

### 3.6.6 Kontaktwinkelmessungen an plasmapolymerisierten PE-Oberflächen

Um Veränderungen des Benetzungsverhaltens durch die Plasmabehandlung zu beurteilen, erfolgten Kontaktwinkelmessungen am liegenden Tropfen analog den Untersuchungen an plasmaaktivierten Proben. An plasmapolymerisierten Polyethylenplatten wurde der Vorrückwinkel mit unterschiedlichen Testflüssigkeiten (Methylenjodid, Ethylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol-Wasser-Gemisch) gemessen. Bidestilliertes Wasser konnte nicht verwendet werden, da durch das extreme Verlaufen des Tropfens auf der Oberfläche keine Randwinkelmessung möglich war. Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgte wieder nach dem Verfahren von *Neumann* (siehe 3.4.3). Aufgrund des Meßaufwandes bei der Oberflächenspannungsbestimmung wurden hier nur ausgewählte Proben vermessen. Das Benetzungsverhalten von PE wurde durch die Plasmapolymerisation mit Acrylsäure wesentlich beeinflusst, was an der deutlichen Erhöhung der Oberflächenspannung (47,89 mN/m) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (29,00 mN/m) zu erkennen ist (Bild 52). Diese wesentliche Verbesserung der Benetzung ergibt sich bereits bei der Polymerisation mit 1 ml Acrylsäure.

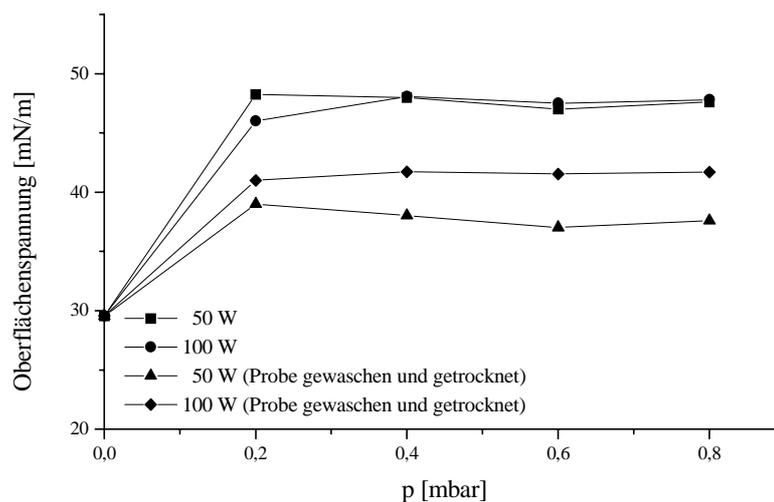


Bild 52: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Prozeßleistung und Prozeßdruck (1 ml Acrylsäure)

Zwischen den einzelnen Prozeßparameter (Druck, Leistung) konnten keinen signifikanten Unterschiede bei der Oberflächenspannung ermittelt werden. Die Kontaktwinkelmessung scheint für die Ermittlung dieser Unterschiede zu ungenau (Anhang 9.1).

Werden die Proben nach der Plasmapolymerisation gewaschen, getrocknet und anschließend vermessen, liegen die Oberflächenspannungen niedriger als die der ungewaschenen Proben. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß die polymerisierte Acrylsäure noch nicht an allen Stellen auf der PE-Oberfläche fest haftet. Aufgrund der meßtechnischen Einschränkungen der Oberflächenspannungsbestimmung können keine detaillierten Aussagen zum Problem der Auswaschung in Abhängigkeit von den Prozeßparametern getroffen werden. Im Vergleich zu den IR-Untersuchungen ist jedoch eine ähnliche Tendenz zu erkennen. Bei einer Prozeßleistung über 50 W erhöht sich die Auswaschung der polymerisierten Acrylsäure auf der PE-Oberfläche. Dies bedeutet daß sich Fragmente an die PE-Oberfläche anlagern, die nicht fest gebunden und dadurch auswaschbar sind. Analoge Aussagen

können für die Erhöhung des Prozeßdruckes getroffen werden. Durch zu hohe Prozeßdrücke (0,6 - 0,8 mbar) werden Radikale und Monomere so schnell auf der Substratoberfläche angelagert, daß keine homogene Schicht mehr gebildet werden kann. Die Teilchen haften nicht auf der Oberfläche und können abgewaschen werden. Diese Beobachtungen korrelieren mit den Aussagen der IR-Spektroskopie. Zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung wurde analog der Plasmaaktivierungsverfahren (siehe 3.4.3). Die polaren Anteile der Oberflächenspannung werden durch die Plasmapolymerisation deutlich erhöht (Bild 53). Eine Steigerung von 1,4 mN/m auf 25,0 mN/m konnte erreicht werden. Der Einfluß auf die dispersen Anteile blieb im Gegensatz dazu gering. Signifikante Veränderungen des Benetzungsverhaltens durch die Variation der aufpolymerisierten Acrylsäuremenge konnten nicht ermittelt werden (Anhang 9.2).

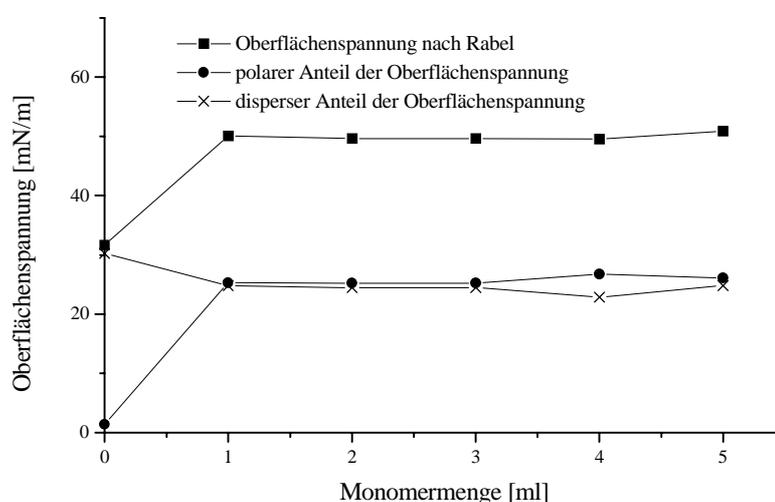


Bild 53: Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens von der Monomermenge (50 W; 0,4 mbar)

### 3.6.7 Klebfestigkeit von plasmapolymerisiertem LDPE-Pulver

Zur Beurteilung des Haftverhaltens wurde der Zugscherversuch analog den Untersuchungen an plasmaaktivierten Proben durchgeführt (siehe 3.4.4). Die Auswertung erfolgte durch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Über die Haftkraft  $F$  wurde die Klebfestigkeit  $K_K$  [N/mm<sup>2</sup>] berechnet. Durch die Einlagerung von polaren Zentren in die Pulveroberfläche wird die Haftfestigkeit zwischen Metall und Kunststoffpulver wesentlich verbessert (Bild 54 und Anhang 10). Die ermittelte Klebfestigkeit zeigt ebenfalls einen deutlichen Zusammenhang zwischen Prozeßdruck und Prozeßleistung /189/. Bei jeder Prozeßleistung wird in Abhängigkeit vom Prozeßdruck ein Maximum durchfahren. Die hier auftretenden Wechselwirkungen sind in Analogie zu den Ergebnissen der IR-Spektroskopie zu sehen, wobei sich das Maximum eher zu höheren Leistungen (70 W) und höherem Druck (0,6 mbar) verschiebt. Es scheinen bereits wenige Acrylsäurekeime auszureichen, um eine drastische Erhöhung der Klebfestigkeit zu erreichen. So wurde z.B. bei einem Säureindex von 1,27 eine Klebfestigkeit von 5,52 N/mm<sup>2</sup> erreicht ( $p = 0,2$  mbar; HF: 50 W). Durch die Plasmapolymerisation mit Acrylsäure konnte die Klebfestigkeit auf metallischem Untergrund gegenüber dem Ausgangsmaterial von  $1,12 \pm 0,22$  N/mm<sup>2</sup> auf maximal  $6,92 \pm 0,62$  N/mm<sup>2</sup> (Parameterkombination:  $p = 0,6$  mbar; HF: 70 W) erhöht

werden. Im Vergleich dazu wurden durch O<sub>2</sub>-Plasmaaktivierung Klebfestigkeiten von maximal 6,49 N/mm<sup>2</sup> ± 0,21 erreicht.

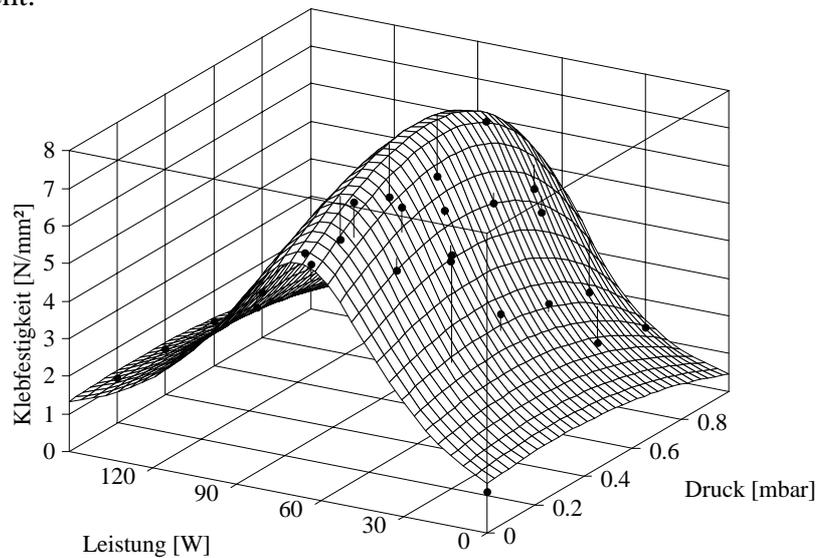


Bild 54: Abhängigkeit der Klebfestigkeit von Prozeßdruck und Prozeßleistung (1 ml Acrylsäure)

Durch die Plasmapolymerisation konnte dieser Wert nicht wesentlich verbessert werden. Vergleicht man beide Verfahren hinsichtlich ihres Aufwandes miteinander, ist die Plasmaaktivierung auch vom ökonomischen Standpunkt aus vorzuziehen.

### 3.6.8 Schmelz- und Kristallisationsverhalten von plasmapolymerisiertem LDPE-Pulver

Die Untersuchungen zum Einfluß der Acrylsäurepolymerisation auf die Grundeigenschaften des Polyethylens erfolgten thermoanalytisch durch DSC-Messungen. Es wurden jeweils 3 Aufheiz- bzw. 2 Abkühläufe mit einer definierten Geschwindigkeit von 10 K/min aufgenommen.

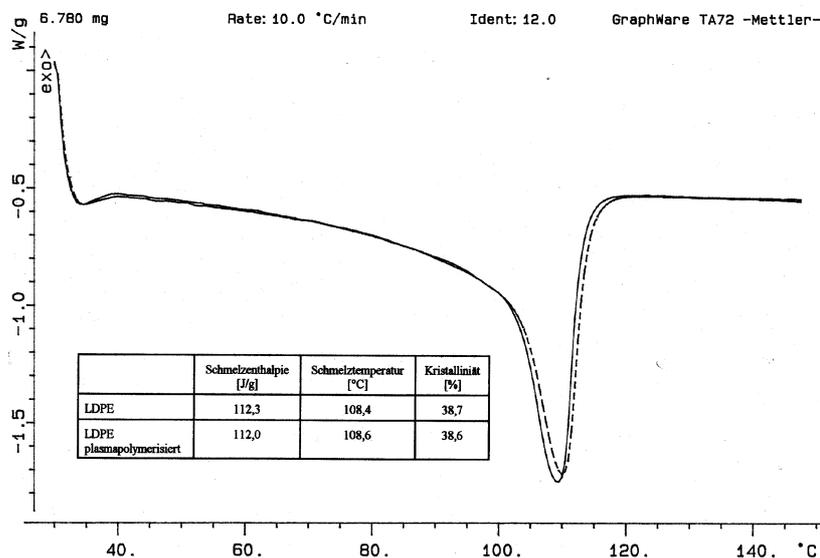


Bild 55: DSC-Untersuchungen, Darstellung der 2. Aufheizkurve

Ermittelt wurden jeweils die Schmelztemperatur und der Kristallinitätsgrad über die Schmelzwärme. Die Untersuchungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten wurden sowohl in Abhängigkeit vom Prozeßdruck, als auch in Abhängigkeit von der Prozeßleistung im Vergleich zum Ausgangsmaterial durchgeführt (Anhang 11). Bild 55 zeigt eine Gegenüberstellung der 2. Aufheizkurve des Ausgangsmaterials mit einer plasmapolymerisierten Probe. Signifikante Veränderungen der Schmelztemperatur und des Kristallisationsverhaltens, hervorgerufen durch die Plasmapolymerisation, konnten nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da (praktisch) keine Vernetzungen auftraten.

### 3.6.9 Diskussion der Ergebnisse der Plasmapolymerisation

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß es möglich ist, durch die Plasmapolymerisation mit Acrylsäure die Oberflächeneigenschaften von pulverförmigem LDPE gezielt zu verändern.

Durch **ESCA-Untersuchungen** konnte der **Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen bis zu 18 Atomprozent** ermittelt werden. Durch die Peakanalyse wurde der Einbau von vorzugsweise Carboxylverbindungen in die Pulveroberfläche nachgewiesen. Ein Vergleich zwischen Hochfrequenz- und Mikrowellenanregung verdeutlichte die **effektivere Wirkung der Hochfrequenz** bei der Plasmapolymerisation mit Acrylsäure. Für die durchgeführten Untersuchungen kann gesagt werden, daß die UV-Leistung im Plasma für eine optimale Plasmapolymerisation ausreichend ist.

Durch **IR-Untersuchungen** konnten die ESCA-Ergebnisse bestätigt werden. Die Veränderung der Absorption um  $1720\text{ cm}^{-1}$  ist ein deutlicher Hinweis auf den **Einbau von Carbonylgruppen**. Zur quantitativen Bestimmung des Einflusses der Plasmapolymerisation wurde ein Säureindex definiert, der den Einfluß der Prozeßparameter auf den Modifizierungseffekt charakterisiert. Es konnte ein **enger Zusammenhang zwischen Prozeßdruck und -leistung nachgewiesen** werden. Bei der Parameterkombination HF-50 W; 0,4 mbar wurde der höchste Säureindex (1,69) erreicht. Auch bei dieser Analyse war die **Hochfrequenz der Mikrowelle überlegen**.

Durch **REM-Untersuchungen** konnten aufpolymerisierte Acrylsäurekeime und das Keimwachstum mit steigender Zufuhr von Acrylsäure nachgewiesen werden. Der **Polymerisationsprozeß erfolgt in verschiedenen Stufen**. Bei der Verdampfung von geringen Monomermengen konnten einzelne Acrylsäurekeime auf der PE-Oberfläche erfaßt werden, die sich bei weiterer Monomerzufuhr vergrößern. Bei einer Acrylsäuremenge von 5 ml ist die Ausbildung einer netzartigen Schicht zu beobachten.

Die **Oberflächenspannung** wurde durch die Polymerisation deutlich verbessert. Die **polaren Anteile der Oberflächenspannung** werden **durch das Plasma erhöht** (von 1,4 mN/m auf 25,0 mN/m),

wogegen der **Einfluß auf die dispersen Anteile gering** bleibt. Dieses Ergebnis bestätigt ebenfalls den Einbau von polaren, funktionellen Gruppen. Eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Prozeßparametern konnte nicht nachgewiesen werden.

Die eingebauten funktionellen Gruppen beeinflussen das **Haftverhalten** des Polyethylenpulvers auf metallischem Untergrund wesentlich. Eine **Verbesserung der Klebfestigkeit** von 1,12 N/mm<sup>2</sup> auf maximal 6,92 N/mm<sup>2</sup> wurde erreicht. Auch hier konnte ein **Zusammenhang zwischen Prozeßleistung und -druck** nachgewiesen werden, wobei schon geringe Acrylsäuremengen auf der Pulveroberfläche ausreichen, um eine deutliche Verbesserung der Klebfestigkeit zu erreichen.

Die **Grundeigenschaften** (Schmelz- und Kristallisationsverhalten) des Polyethylenpulvers wurden durch die Plasmapolymerisation **nicht verändert**.

Mit Hilfe der verwendeten Analysemethoden (ESCA, FTIR, Oberflächenspannung, Haftfestigkeit) konnten Veränderungen an der LDPE-Oberfläche durch die Plasmapolymerisation nachgewiesen werden. Die einzelnen Ergebnisse sind gut miteinander vergleichbar und zeigen die Einwirkung der Prozeßparameter auf den Modifizierungseffekt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Einbau der funktionellen Gruppen und damit die Einstellung der gewünschten Oberflächeneigenschaften gezielt durch die Variation der Prozeßparameter gesteuert werden kann. Die Plasmapolymerisation ermöglicht somit eine gezielte Modifizierung von Kunststoffpulvern und damit die Anpassung der Eigenschaften an den jeweiligen Anwendungsfall.

## 4 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die umweltfreundliche Niederdruckplasma-Technologie hat bei der Oberflächenaktivierung von Kunststoffen in den letzten Jahren einen festen Platz eingenommen. Die auftretende Diskussion um die Erweiterung ihres Einsatzspektrums führte zur Aufgabenstellung dieser Arbeit. Der übliche Einsatz der Niederdruckplasma-Technologie bei der Behandlung von Folien, Geweben und Halbzeugen aller Art wird durch die Plasmabehandlung von Kunststoffpulvern, insbesondere von Polyethylen, erweitert.

Die Plasmabehandlung wurde in einem eigens dafür konstruierten Trommelrezipienten, der mit seitlichen Stegen ausgerüstet ist, durchgeführt. Diese ermöglichen zum einen eine kontinuierliche Umwälzung des Pulvers im Zentrum der Prozeßkammer und zum anderen eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Plasmabehandlung. Zur Erhöhung des Modifizierungseffektes wurde weiterhin eine stufenlose Drehzahlregelung des Trommelrezipienten ermöglicht. Für die Plasmapolymerisation wurde die Anlage durch eine eigene Konstruktion erweitert. In Doppelmantelgefäßen wird das Monomer in den dampfförmigen Zustand versetzt und in definierter Menge über temperierbare Edelstahlleitungen in den Rezipienten geleitet. Als Versuchsmaterialien kamen drei LDPE-Typen für unterschiedliche Anwendungen zum Einsatz. Dazu gehörten je ein Folien- und Spritzgußtyp und ein Beschichtungspulver. Der unpolare Oberflächencharakter dieser LDPE-Typen wurde einerseits durch Plasmaaktivierung und andererseits durch Plasmapolymerisation modifiziert. Die Plasmaaktivierung erfolgte unter Einsatz von Argon, Sauerstoff und Stickstoff als Prozeßgase, während für die Plasmapolymerisation Acrylsäure als Monomer verwendet wurde. Durch Variation der Parameter Prozeßzeit, Prozeßgas- und Gasdurchfluß, Prozeßdruck, Anregungsfrequenz und -leistung soll ein maximaler Einbau von polaren Gruppen in die LDPE-Pulveroberfläche erreicht werden.

Durch **ESCA-Untersuchungen** konnte bei der **Plasmaaktivierung** der **Einbau von O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-haltigen Gruppen** in die Pulveroberfläche nachgewiesen werden. Bei HF-Anregung wurden mehr O<sub>2</sub>-haltige Gruppen eingebaut als bei MW-Anregung. Durch die **Plasmapolymerisation** konnte der **Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen bis zu 18 Atomprozent nachgewiesen** werden. Durch die Peakanalyse wurde der Einbau von vorzugsweise Carbonylverbindungen an der Pulveroberfläche nachgewiesen. Ein Vergleich zwischen Hochfrequenz- und Mikrowellenanregung verdeutlichte auch hier die **höhere Effektivität der Hochfrequenz**.

Die **IR-Spektroskopie**, insbesondere die ATR-Technik, erwies sich für die Charakterisierung der auf der LDPE-Oberfläche hervorgerufenen Modifizierungseffekte bei der Plasmaaktivierung als nicht geeignet. Die Menge der eingebauten Gruppen ist zu gering, um sie qualitativ bzw. quantitativ erfassen zu können. Für die Beurteilung der Alterungs- und Bewitterungsstabilität von plasmaaktivierten Pulverproben kann die IR-Spektroskopie problemlos verwendet werden. Mit Hilfe der CO-Zahl ist es möglich, eine quantitative Einschätzung der Schädigung vorzunehmen. **Durch die MW-**

**Behandlung** konnte eine **Verbesserung des Pulvers gegenüber thermo-mechanischer Beanspruchung** erreicht werden. Bei der **Plasmapolymerisation** konnten **Veränderungen der Absorption um  $1720\text{ cm}^{-1}$**  nachgewiesen werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf den **Einbau von Carbonylgruppen**. Durch den **“Säureindex”** konnte ein **enger Zusammenhang zwischen Prozeßdruck und -leistung gezeigt** werden. Bei der Parameterkombination HF-50 W; 0,4 mbar wurde der höchste Säureindex (1,69) erreicht. Auch bei dieser Analyse war die **Hochfrequenz der Mikrowelle überlegen**.

Eine weitere sinnvolle Methode zur Charakterisierung von Oberflächenfunktionalisierungen ist die Bestimmung der **Oberflächenspannung** aus Kontaktwinkelmessungen. Eine **Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom verwendeten Prozeßgas, der Prozeßzeit und geringfügig auch von der Anregungsfrequenz konnte bei der Plasmaaktivierung** nachgewiesen werden. Am deutlichsten wurde die Oberflächenspannung durch die  $\text{N}_2$ -Plasmapehandlung erhöht, gefolgt von der Ar- und  $\text{O}_2$ -Plasmapehandlung. Eine Prozeßzeit von **3 min ist für eine gleichmäßige Oberflächenbehandlung** unter den gegebenen Bedingungen **ausreichend**. Anhand der Berechnung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung wurde gezeigt, daß durch die Plasmaaktivierung im wesentlichen die **polaren Anteile der Oberflächenspannung erhöht** werden, im günstigsten Fall um das 10 - 20 fache des Ausgangsmaterials (z.B. A27 MA: von 1,20 mN/m auf 21,77 mN/m). Analoge Aussagen treffen für die **Plasmapolymerisation** zu. Auch hier wurden die **polaren Anteile der Oberflächenspannung erhöht** (von 1,4 mN/m auf 25,0 mN/m), wogegen der Einfluß auf die dispersen Anteile gering bleibt. Ein signifikanter Einfluß der Prozeßparameter auf die Oberflächenspannung konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch die Plasmapehandlung wurde das **Haftverhalten** des LDPE-Pulvers beeinflusst, wie durch die Veränderung der Klebfestigkeit nachgewiesen werden konnte. Den **signifikantesten Einfluß** auf das Haftverhalten bei der Plasmaaktivierung besitzen die **verwendeten Prozeßgase**. Eine maximale Klebfestigkeit von 6,49 N/mm<sup>2</sup> konnte im  $\text{O}_2$ -Plasma erreicht werden. Ein leichtes Ansteigen der Klebfestigkeit mit Erhöhung der Prozeßleistung und des Gasdurchsatzes wurden außerdem ermittelt. Die durch Plasmapolymerisation eingebauten funktionellen Gruppen beeinflussten das Haftverhalten des Polyethylenpulvers auf metallischem Untergrund ebenfalls wesentlich. Eine Verbesserung der Klebfestigkeit von 1,12 N/mm<sup>2</sup> auf maximal 6,92 N/mm<sup>2</sup> wurde erreicht. Auch hier konnte ein **Zusammenhang zwischen Prozeßleistung und -druck nachgewiesen** werden, wobei schon geringe Acrylsäuremengen auf der Pulveroberfläche ausreichen, um eine deutliche Verbesserung der Klebfestigkeit zu erreichen.

Die **Grundeigenschaften** (Schmelz- und Kristallisationsverhalten) der Polyethylenpulver wurden **weder durch die Plasmaaktivierung noch durch die Plasmapolymerisation verändert**.

Die einzelnen Analysemethoden (ESCA, FTIR, Oberflächenspannung, Haftfestigkeit) haben gezeigt, daß sie für die Problematik des Nachweises von funktionellen Gruppen auf Pulveroberflächen hervorgerufen durch Plasmaprozesse geeignet sind. Die **einzelnen Analyseergebnisse sind gut miteinander vergleichbar** und in sich schlüssig. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß der Einbau der funktionellen Gruppen und damit die **Einstellung der gewünschten Oberflächeneigenschaften durch die Variation der Prozeßparameter gezielt gesteuert** und auf den Anwendungsfall zugeschnitten werden kann. Durch beide Verfahren werden ähnliche Modifizierungsergebnisse erreicht. Ein Vergleich der beiden Plasmaprozesse zeigt, daß die Aktivierung im Plasma hinsichtlich der Prozeßführung und -zeit der Plasmapolymerisation vorzuziehen ist.

Die **Verwendung des "polaren" LDPE-Pulvers als Beschichtungsmaterial** im Unterbodenschutz ist aufgrund der erreichten Haftfestigkeiten **sehr gut möglich**. Noch ist unser im Labormaßstab hergestelltes "polares" LDPE-Pulver, Herstellungspreis: ca. 9,00 DM/kg, im Vergleich zu herkömmlichen PVC-Plastisolen, Verkaufspreis: 2,50 DM/kg zu teuer. Es ist aber im Vergleich zu PVC-Plastisolen ökologisch verträglich und unproblematisch beim Recycling. Denkbar sind auch andere Einsatzgebiete für Nischenprodukte z.B. als Schmelzkleber oder als Spezialpulver für Lasersintern oder elektrostatische Beschichtungen. Die in der Literatur angegebenen **Prozeßzeiten** von 4 - 6 h für die Plasmaaktivierung von pulverförmigen Materialien, konnten **bei den vorgestellten Untersuchungen drastisch verringert** werden. In der verwendeten Drehtrommelanlage wurden 50 - 100 g Polyethylenpulver bereits nach kurzen Prozeßzeiten (3 min) gleichmäßig an der Oberfläche aktiviert. Diese **Anlage arbeitet** damit deutlich **wirtschaftlicher, als derzeit aus der Literatur bekannte Plasmaanlagen**.

## 4 Summery and Conclusion

The pollution free low pressure plasma technology has become in the last years a well known and used method to activate surfaces of plastics. The occurring discussion around the extension of its spectrum of use led to the task of this work. The usual application of the low pressure plasma technology for the treatment of films, fabrics and semi-finished material of all kinds is extended by the plasma treatment by plastic powder, in particular by polyethylene.

The plasma treatment was executed in especially designed drum recipient, which is equipped with lateral bars. These enable on the one hand a continuous circulation of the powder in the center of the process chamber and on the other hand an improvement of the reproductibility of the plasma treatment. For the increase of the modification effect further a continuous speed controlling device of the drum recipient was enabled. For the plasma polymerization the system was extended by a special construction. The Monomer is shifted at double coat tanks into the vaporous status. Over temperaturable high-grade steel lines it is led in defined quantity into the process chamber.

Three LDPE types for different applications were used as raw material. In addition belonged ever a typ of film, a type of injection moulding and a coating powder. The disperse surface character of these LDPE types was modified on the one hand by plasma activation and on the other hand by plasma polymerization. The plasma activation took place using argon, oxygen and nitrogen as process gases. While for the plasma polymerization acrylic acid was used as monomer. A max. incorporation of polar groups into the surface of the LDPE powder is to be achieved by variation of the parameters process time, process gas and gas flow, process pressure, frequency and power.

The incorporation into the powder surface during the plasma activation could be proven by ESCA investigations by oxidic and nitrogenous groups. During RF-frequency more oxidic groups were inserted than during microwave. The incorporation from oxygen-containing groups to 18 atomic per cent could be proven by the plasma polymerization. By the peak analysis the incorporation by preferably Carbonyl-groups at the powder surface was proven. A comparison between RF plasma and microwave plasma clarified the higher effectiveness of the RF plasma also here.

The IR spectroscopy, in particular the ATR technique, proved for the characterisation of the modification effects caused on the LDPE surface during the plasma activation as not suitably. The quantity of the inserted groups is too small, in order to be able to enter it qualitatively or quantitatively. For the evaluation of the aging and weathering stability of plasma-activated powder samples the IR spectroscopy can be used problem-free. With the help of the CO number it is possible to make a quantitative estimate of the damage. An improvement of the powder could be achieved by the microwave discharge opposite thermomechanical demand. During the plasma polymerization modifications of the absorption could be proven at  $1720\text{ cm}^{-1}$ . This is a clear note to the incorporation of Carbonyl-groups.

By the " acid index " a close relationship between process pressure and power could be shown. During the parameter combination RF-50 W; 0.4 mbar the highest acid index (1,69) was achieved. Also here the RF plasma was superior to the microwave.

A further meaningful method for the characterisation of surface functionalizations is the determination of the surface tension from contact angle. A dependency of the surface tension on the used process gas, the process time and slightly also of the frequency could be proven during the plasma activation. The surface tension was increased most clearly by the plasma treatment with Nitrogen, followed of the treatment with Argon and Oxygen. A process time of 3 min is sufficient for an uniform surface treatment under the given conditions. On the basis of the calculation of the polar and disperse proportions of the surface tension was shown that by the plasma activation the polar proportions of the surface tension are essentially increased, in the most favorable case around 10 - 20 degree than the basic material (e.g. A27 MA: from 1,20 mN/m to 21,77 mN/m). Similar predicates apply to the plasma polymerization. The polar proportions of the surface tension were increased also here (from 1,4 mN/m to 25,0 mN/m). Against what the influence on the disperse proportions remains small. A significant influence of the process parameters on the surface tension could not do proven.

By the plasma treatment the adhesion of the LDPE powder was influenced. This could be proven by the modification of the adhesive strength. The used process gases possess the most significant influence on the adhesion during the plasma activation. A max. adhesive strength of 6,49 N/mm<sup>2</sup> could be achieved at the Oxygen-Plasma. Additionally easy rising of the adhesive strength with increase of the process power and the gas flow were determined. The functional groups inserted by plasma polymerization influenced the adhesion of the polyethylene powder on metallic background likewise substantially. An improvement of the adhesive strength of 1,12 N/mm<sup>2</sup> on max. 6.92 N/mm<sup>2</sup> was achieved. Also here a connection between process power and pressure could be proven. Whereby already low acrylic acid quantities on the powder surface are sufficient, in order to achieve a clear improvement of the adhesive strength.

The basic characteristics (melt and crystallization behavior) of the polyethylene powders were changed neither by the plasma activation nor by the plasma polymerization.

The individual analysis methods (ESCA, FTIR, surface tension, adhesive strength) showed that they are suitable by plasma processes for the problems of the proof caused by functional groups on powder surfaces. The individual results of analysis are comparable well together and in itself conclusive. From these investigations it follows that the incorporation of the functional groups and thus the adjustment of the required surface properties can be controlled by the variation of the process parameters directly and adapted to the application. Similar modification results are achieved by both procedures. A comparison of the two plasma processes shows that the activation in the plasma is to be preferred regarding the processing and time of the plasma polymerization.

The use of the " polar " LDPE powder as coating material in the underbody protection is very well possible due to the achieved adhesive strengths. Still our " polar " LDPE powder made at the laboratory scale (manufacture price: approx. 9.00 DM/kg) is compared with conventional PVC plastisol (selling price: 2.50 DM/kg) too expensively. It is however compared with PVC plastisol ecologically compatible and unproblematic with the recycling.

Conceivable are also different fields of application e.g. melt adhesives or special powders for laser sintering or electrostatic coatings. The process times indicated in the literature for the plasma activation of powdered materials from 4 to 6 hours could be drastically reduced with the presented investigations. In the used rotary barrel system became 50 - 100 g polyethylene powders already according to short process times (3 min) activates uniform at the surface. This system operates thereby clearly more economically, than at present from the literature well-known plasma devices.

## Literaturverzeichnis

- /1/ **Gebauer, M.; Bühler, K.:** Maßgeschneiderte Polyolefine. *Kunststoffe* 82 (1992) 1, S. 21-26
- /2/ **Gruner, Ch.; Rapp, B.; Zimmermann, H.J.:** Problemlösungen beim Lackieren von Polypropylen-Blends. *Kunststoffe* 82 (1992) 9, S. 802-806
- /3/ **Penn, L.; Wang, H.:** Chemical modification of polymer surfaces: A review. *Poly. for Adv. Technol.* 5 (1994), S. 809-817
- /4/ **Dorn, L.:** Metall-Kunststoff-Kleberverbindungen. *Kunststoffberater* 7/8, 9, 10 (1982), S. 16-19, 35-37, 40-41
- /5/ **Rasche, M.:** Erweiterte Anwendung von Polymeren durch Oberflächenbehandlung. *Adhäsion* 1/2 (1990), S. 26/27
- /6/ **Dorn, L.; Wahono, W.:** Oberflächenveränderungen mittels Niederdruckplasma. *Dünne Schichten* (1992) 2, S. 32-37
- /7/ **Drost, H.:** *Plasmachemie*, Akademie-Verlag, Berlin 1978, S. 20/21
- /8/ **Rutscher, H.:** *Plasmatechnik*. Hanser Verlag, München 1984, S. 13/14
- /9/ **Franz, G.:** *Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1994
- /10/ **Pulker, H.K.:** *Grundlagen der Aufbringung dünner Schichten unter Vakuum*. VDI Bildungswerk
- /11/ **Haefer, R.:** *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie. Teil 1: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag, Berlin 1987
- /12/ **Schmid, H.:** *Plasma-Reaktionen an gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen*. Dissertation 1984
- /13/ **Grünwald, H.:** *Umweltfreundliche Haftvorbehandlung mit Plasma*. 15. Münchner Klebstoff- und Veredlungsseminar (1990)
- /14/ **Steinmetz, E.:** *Plasmaanlagen*. Haus der Technik e.V. Essen, Heft 521, Vulkanverlag 1988
- /15/ **Nasser, E.:** *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics*. Wiley-Interscience, New York 1971, Kap. 11
- /16/ **Lane, J.M.; Hourston, D.J.:** Surface treatment of Polyolefins. *Progress in Organic Coatings* 21 (1993), S. 269-284
- /17/ **Gewecke, P.:** *Lackierung von Kunststoffen*. Fachtagung der DFO, Köln 1986
- /18/ **Ingold, J.H.:** *Gaseous Electronics, Vol. 1 Electrical Discharges*, Academic Press. New York 1978
- /19/ **Hershkowitz, N.:** Langmuir Probe Characteristics in RF Glow Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 8, Nr. 1 (1988), S. 32-52
- /20/ **Holland, L.:** Substrate treatment and film deposition in ionized and activated gas. *Thin Solid Films* 27 (1975), S. 185-203
- /21/ **Hawley, M.C.:** A review of research and development on the microwave plasma electrothermal rocket. keine näheren Angaben möglich
- /22/ **Werner, F.; Korzec, D.; Engemann, J.:** Slot antenna 2.45 GHz microwave plasma source. *Plasma Sources Sci. Technol.* (1994) 3, S. 473-481
- /23/ **Haefer, R.:** *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie. Teil 2, Kap. 5: Modifizierung von Oberflächen durch Plasma-Verfahren*. Springer Verlag, Berlin 1991
- /24/ **Nowak, S.; Küttel, O.M.:** Plasma treatment of polymers for improved adhesion properties. *Materials Science Forum* Vol. 140-142 (1993), S. 705-726
- /25/ **Weichart, J.:** Beschichtung von dreidimensionalen Substraten mit einem magnetfeldunterstützten Mikrowellenplasma bei Raumtemperatur. *Vakuum in der Praxis* (1991) 1, S. 22-26
- /26/ **Gleich, H.:** Verbesserung der Benetzungsfähigkeit durch Plasmabehandlung. *Adhäsion* (1989) 3, S. 9-15
- /27/ **Möhl, W.:** Plasmaanregung durch Mikrowellen. *Dünne Schichten* (1991) 1, S. 36-38
- /28/ **Janzen, G.:** *Plasmatechnik*. Hüthig Buch Verlag Heidelberg 1992, Kapitel 3: Erzeugung eines Plasmas, S. 157-194
- /29/ **Strobel, M.; Lyons, C.S.; Mittal, K.C.:** Plasma surface modification of Polymers. *J. of Adhesion Sci. and Technol.* 7 (1993) 10, Chapter 1: Technology Review, S. 3-39
- /30/ **Böhm, G.:** *ND-Plasmatechnik: Von Gleichstrom über Puls bei Mikrowellen*. plasmatec '93, Universität Duisburg, 1993
- /31/ **Liebel, G.:** Erfahrungen mit der Plasmabehandlung. *Metalloberfläche* 45 (1991) 10, S. 443-449
- /32/ **anonym:** *Plasmatechnologie zur Oberflächenbehandlung*. *Automobil-Industrie* 1/92, S. 26-28
- /33/ **Pulker, H.:** Verwendung kalter Plasmen in Schichtherstellungsprozessen. *Vakuum in Forschung und Praxis* (1995) 1, S. 11-14
- /34/ **Hollahan, J.R.; Bell, A.T.:** *Techniques and applications of plasma chemistry*. John Wiley & Sons 1974, Chapter 3: Plasma treatment of solid, S. 113-147

- /35/ **Clark, D.T.:** Polymer Surfaces. John Wiley & Sons 1978, Chapter 9: The Application of the Synthesis and Surface Modification of Polymers, S. 185-211
- /36/ **Boenig, H.:** Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology. John Wiley & Sons 1988, Chapter 6: Plasma Chemistry, S. 55-74
- /37/ **Wilhelm, J.:** Plasma, der vierte Aggregatzustand der Materie. Stand und Perspektiven der Plasmatechnologie. 1994 Endbericht. Greifswald 1995
- /38/ **Friedrich, J.; Kühn, G.; Gähde, J.:** Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil 1, Acta Polymerica 30 (1979) 8, S. 470-477; Teil 2, Acta Polymerica 31 (1980) 1, S. 52-58; Teil 3, Acta Polymerica 31 (1980) 1, S. 59-62
- /39/ **Friedrich, J.; Loeschke, I.; Gähde, J.:** Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil 6: Veränderungen an der Oberfläche von Polypropylen. Acta Polymerica 32 (1981) 48, S. 337-343
- /40/ **Möhl, W.:** Umweltfreundliches Niederdruckplasma statt FCKW-Einsatz. Metalloberfläche 43 (1990) 3, S. 108-110
- /41/ **Hall, J.R.; Carolyn, A.L.:** Effects of activated gas plasma treatment time on adhesive bondability of polymers. J. of Appl. Polym. Sci., Vol 16 (1972), S. 1465-1477
- /42/ **Kim, C.Y.:** Corona-Inducted adhesion of polyethylene. J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 15 (1971), S. 1365-1375
- /43/ **Van der Linden, R.:** Die Coronavorbehandlung von PE-Folie. Kunststoffe 69 (1979) 2, S. 71-75
- /44/ **Steffen, H.:** ND-Plasma unterstützte Lochwandreinigung in der Leiterplattenindustrie. plasmatec '93, Universität Duisburg 1993
- /45/ **Armbruster, K.:** Vorbehandlungsmethoden und Benetzungsfähigkeit. Metalloberfläche 44 (1990) 11, S. 517-519
- /46/ **anonym:** Kunststoffoberfläche durch Sauerstoff aktiviert. Plastverarbeiter 43 (1992) 11, S. 104/105
- /47/ **Betz, W.:** Polyoxymethylen im neuen Gewand. Kunststoffe 83 (1993) 7, S. 527-530
- /48/ **Baalman, A.; Kruse, A.; Vissing, K.-D.:** Niederdruckplasma in der Kunststofflackierung. JOT 1994/3, S. 38-40
- /49/ **Kuznetsov, A.Y.; Bagryansky, V.A.; Petrov, A.K.:** Adhesion properties of glow-discharge-plasma-treated polyethylene surface. J. of Appl. Polym. Sci. Vol. 47 (1993), S. 1175-1184
- /50/ **Rosenbauer, K.A.:** Plasmasterilisation - ein Verfahren zur Sterilisation und Entpyrogenisierung thermolabiler Materialien. plasmatec '93, Universität Duisburg 1993
- /51/ **Poll, U.-H.; Meichsner, J.:** Plasmamodifizierung von Polymeroberflächen. 1. Plasma-Polymer-Wechselwirkung. Acta Polymerica 31 (1980) 12, S. 757-766
- /52/ **Collaud, M.:** Plasma treatment of polymers: the effect of the plasma parameters on the chemical, physical and morphological states of the polymer surface and on the metal-polymer interface. J. of Adhesion Sci. and Technol. 8 (1994) 10, S. 1115-1127
- /53/ **Egitto, F.D.; Matienzo, L.J.:** Modification of polytetrafluoroethylene and polypropylene surfaces downstream from helium microwave plasmas. Poly. Degr. and Stability 30 (1990), S. 293-308
- /54/ **Gerenser, L.J.:** X-Ray photoemission study of plasma modified polyethylene surfaces. J. of Adhesion Sci. and Technol. 1 (1987) 4, S. 303-318
- /55/ **Gerenser, L.J.:** XPS studies of plasma-modified polymer surfaces. Polym. Mater. Sci. Eng. (1990) 62, S. 125-129
- /56/ **Nowak, S.; Küttel, O.M.:** Plasma treatment of polymers for improved adhesion properties. Mat. Sci. Forum 140-142 (1993), S. 705-726
- /57/ **Rossi, A.; Incarnato, L.:** Modification of barrier properties of polymeric films of LDPE and HDPE by cold plasma treatment. J. of Polym. Eng. 14 (1995), S. 191-197
- /58/ **Wande, W.L.; Mammone, R.J.:** Surface properties of commercial polymers films following various gas plasma treatments. J. of Appl. Polym. Sci. 43 (1991), S. 1589-1591
- /59/ **Hansen, R.H.; Schonhorn, H.:** Technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. J. Polym. Sci. Polym. Letters 4 (1966), S. 203-209
- /60/ **Yao, Y.; Liu, X.:** The Influence of the Surface Cross-linking of the HD-PE Induced by Plasma Treatment on the Durability of treatment Efficiency. J. of Appl. Polym. Sci. 48 (1993), S. 57-65
- /61/ **Yao, Y.; Liu, X.:** Surface modification of high-density polyethylene by plasma treatment. J. Adhesion Sci. Technol. 7 (1993) 1, S. 63-75
- /62/ **Yasuda, T.:** Plasma for Modification of Polymers. J. Macromol. Sci.-Chem. A 10 (1976) 3, S. 383-420
- /63/ **Shi, M.K.; Christond, J.; Holl, Y.:** Functionalization by Cold Plasma of Polymer Model Surfaces. Pure Appl. Chem. A 30 (1993) 2/3, S. 219-239

- /64/ **Hall, J.R.; Carboly, A.L.:** Activated Gas Plasma Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding. J. of Appl. Polym. Sci. 13 (1969), S. 2085-2096
- /65/ **Vissing, K.:** Neue Möglichkeiten durch Niederdruckplasmen. Adhäsion 37 (1993) 12, S. 32-36
- /66/ **Feichtmayr, F.; Schlag, J.; Würstlin, F.:** Abbau von Polyäthylen und Polyvinylchlorid in elektrischen Teilentladungen. Kunststoffe 64 (1974) 8, S. 405-409
- /67/ **Clark, D.T.:** Selective surface modification of polymers by means of hydrogen and oxygen Plasmas. J. of Polym. Chem. Ed. 21 (1983), S. 837-853
- /68/ **Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E.:** Dynamics of Macromolecules: A Challenge for Interface Analysis. Surface and Interface Analysis 14 (1989), S. 585-589
- /69/ **Park, S.H.; Kim, S.D.:** Plasma surface treatment of HDPE-powder in a fluidized bed reactor. Polymer Bulletin 33 (1994), S. 249-256
- /70/ **Foerch, R.; Intyre, N.S.:** Oxidation of polyethylene surfaces by remote plasma discharge: A comparison study with alternative oxidation methods. J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 28 (1990), S. 193-204
- /71/ **Foerch, R.; Beamson, G.; Briggs, D.:** XPS valence band analysis of plasma-treated polymers. Surface and Interface Analysis 17 (1991), S.842-846
- /72/ **Liston, E.M.; Martinu, L.:** Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review. J. Adhesion Sci. Technol. 7 (1993) 10, S. 1091-1127
- /73/ **Woods, D.W.; Ward, I.M.:** Study of the oxygen treatment of high-modulus polyethylene fibres. Surface and Interface Analysis 20 (1993), S. 385-392
- /74/ **Tissington, B.; Pollard, G.:** A study of the effects of oxygen plasma treatment on the adhesion behaviour of polyethylene fibres. Comp. Sci. Technol. 44 (1992) 3, S. 185-195
- /75/ **Bischoff, R.:** Einfluß unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen auf Klebbarkeit, Alterung und Oberflächenbeschaffenheit von Polypropylen. Hinterwaldner Verlag, München 1988
- /76/ **Morra, M.; Ochiello, E.; Gila, L.:** Surface dynamics of adhesion in oxygen plasma treated polyolefins. J. Adhesion 33 (1990), S. 77-88
- /77/ **Foerch, R.; Izawa, J.:** Effect of distance from a nitrogen plasma on the modification of polyethylene. J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Sym. 46 (1990), S. 415-437
- /78/ **Antolin, K.:** Effect of Nitrogen Plasma on Polypropylene. ANTEC '87, S. 1522-1524
- /79/ **Foerch, R.; Intyre, N.S.:** Nitrogen Plasma Treatment of Polyethylene and Polystyrene in a Remote Plasma Reactor. J. of Appl. Polym. Sci. 40 (1990), S. 1903-1915
- /80/ **Foerch, R.; Hunter, D.H.:** Remote Nitrogen Plasma Treatment of Polymers. J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 30 (1992), S. 279-286
- /81/ **Klemberg-Saphieha, J.; Martinu, L.:** Dual-Frequency N<sub>2</sub>- and NH<sub>3</sub>-Plasma Modification of Polymer Surfaces. Polym. Mater. Sci. Eng. 62 (1990), S. 433-436
- /82/ **Poncin-E., F.; Cheret, B.:** Functionalization of polypropylene by a microwave (433 MHz) cold plasma of carbon dioxide. Eur. Polym. J. 26 (1990) 3, S. 333-339
- /83/ **Inagki, N.; Tasaka, S.; Ohkubo, J.:** Hydrophilic surface modification of polyethylene by plasma exposure. Polym. Prep. 31 (1990) 2, S. 380-381
- /84/ **Behnisch, J.; Hollander, A.:** Surface modification of polyethylene by remote dc discharge plasma treatment. J. of Appl. Polym. Sci. 49 (1993), S. 117-124
- /85/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.; Ohkubo, J.:** Hydrophilic surface modification by plasma of nitrogen oxides. Poly. Mater. Sci.: Eng. 62 (1990), S. 145-149
- /86/ **Ogita, T.; Ponomarev, A.N.:** Surface structure of low-density polyethylene film exposed to air plasma. J. Macromol. Sci.: - Chem. A 22 (8) (1985), S. 1135-1150
- /87/ **Mercx, F.P.M.:** Improved adhesive properties of high-modulus polyethylene structures. Polymer 35 (1994) 10, S. 2098-2106
- /88/ **Bhat, N.V.; Joshi, A.H.:** Surface modification of polyethylene films by low temperature plasma. Polym. Sci.: 2 (1994), S. 839-844
- /89/ **Holländer, A.; Behnisch, J.:** Surface Modifikation of Poly(Ethylene) in an rf Downstream Remote Plasma Reactor. J. of Appl. Polym. Sci. 49 (1993), S. 1857-1863
- /90/ **Anand, M.; Cohen, R.E.:** Surface modification of low density polyethylene in a fluorine gasplasma. Polymer 22 (1981) 3, S. 361-371
- /91/ **Clark, D.T.; Dilks, A.:** ESCA Applied to Polymers. XXIII: RF Glow Discharge Modification of Polymers in Pure Oxygen and Helium-Oxygen Mixtures. J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 17 (1979), S. 957-976
- /92/ **Takahashi, Y.:** Plasma Treatment for Painting of Polypropylene Bumper. Int. Congr. & Exp. Detroit Feb. 1985

- /93/ **Terrence, G.V.:** Multitechnique Surface Studies of Plasma modified Polymers Part III. J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 27 (1989), S. 1267-1286
- /94/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.; Ohkubo, J.:** Hydrophilic Surface Modification of Polypropylene Films by CCl<sub>4</sub> Plasma. J. of Appl. Polym. Sci.: 48 (1993), S. 1963-1972
- /95/ **Lyons, Ch.; Strobel, M.:** Surface analysis of plasma-flourinated polyolefins. Polym. Mater. Sci.: Eng. 62 (1990), S. 130-134
- /96/ **Poncin-E., F.; Pomepui, B.:** Study of Polymer Treatment with Tetrafluormethane Plasma: Reactivity of Fluorinated Species on Model Surfaces. J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 31 (1993), S. 2671-2680
- /97/ **Yasuda, T.:** Effects of glow discharge on Fibers and fabrics. J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 38 (1984), S. 201-214
- /98/ **Strobel, M.; Corn, S.; Lyons, C.S.:** Surface Modification of Polypropylene with CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>Cl and CF<sub>3</sub>Br Plasma. J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 23 (1985), S. 1125-1135
- /99/ **Gleich, H.; Hansmann, H.:** Niederdruckplasmabehandlung zur gezielten Modifizierung thermoplastischer Fügeflächen, Adhäsion (1991) 1-2, S. 15-19
- /100/ **Rosenbauer, K.; Wiltling, H.; Schramm, G.:** Temperaturmessungen im Niederdruckplasma. GIT Fachz. Lab. 11/89, S. 1113-1115
- /101/ **Dorn, L.; Gärtner, J.; Rasche, M.:** Hochfeste PE-Klebverbindungen durch Vorbehandeln im Niederdruckplasma. Kunststoffe 76 (1986) 3, S. 249-252
- /102/ **Rasche, M.:** Qualitätsbestimmende Einflußgrößen bei Kunststoff-Metall-Klebverbindungen. Deutscher Verlag für Schweißtechnik GmbH, Düsseldorf 1986
- /103/ **Bernier, M.H.; Klemberg-Saphieha, J.E.:** Polymer surface modification by dual-frequency plasma treatment. S. 148-160, 1990 American Chemical Society
- /104/ **Küttel, O.M.; Klemberg-Saphieha, J.E.:** Energy Fluxes in mixed Microwave-R.F. Plasma. Thin Solid Films (1990) 193/194, S. 155-163
- /105/ **Shi, M.K.; Clouet, F.:** Study of the Interations of Model Polymer Surface with Cold Plasmas. II. Degradation Rate Versus Pressure and Gas Flow Rate. J. of Appl. Polym. Sci. 46 (1992), S. 2063-2074
- /106/ **Hild, H.D.; Schwartz, P.:** Increased adhesion of polyethylene using gas plasma. Adv. Comp. Mat., S. 655-661
- /107/ **Tamada, Y.:** Cell adhesion to plasma-treated polymer surfaces. Polymer 34 (1993) 10, S. 2208-2212
- /108/ **Loh, I.H.; Cohen, E.:** Plasma Surface Modification of Polymer Powders with Application to Thermal Energy Storage. J. of Appl. Polym. Sci. 31 (1986), S. 901-910
- /109/ **Holländer, A.; Behnisch, J.; Zimmermann, H.:** Surface modification of poly(ethylene) in an rf downstream remote plasma reactor. J of Appl. Polym. Sci. 49 (1993), S. 1857-1863
- /110/ **Carlsson, C.M.; Johansson, K.S.:** Plasma modification and its effect on polymer-polymer and polymer-metal adhesion. Polym. Mat. Sci. Eng. 67 (1992), S. 21/22
- /111/ **Chaoting, Y.; Gao, S.:** Effect of low-temperature-plasma surface treatment on the adhesion of ultra-high-molecular-weight-polyethylene fibres. J. of Mat. Sci. 28 (1993), S. 4883-4891
- /112/ **Vargo, T.G.; Gardella, J.A.:** Multitechnique surface spectroscopic studies of plasma modified polymers III. J. of Poly. Sci.: Part A 27 (1989), S. 1267-1286
- /113/ **Chappell, P.J.; Brown, J.R.:** Surface modification of extended chain polyethylene fibres to improve adhesion to epoxy and unsaturated polyester resins. Surface and Interface Analysis 17 (1991), S. 143-150
- /114/ **Friedrich, J.F.; Erdmann, J.:** Vorbehandlung von Polymeren mit Normal- und Niederdruckplasmen zur Herstellung hochfester Verklebungen mit Polyurethan. GAK 47 (1994) 6, S. 382-388
- /115/ **Ladizesky, N.H.; Ward, I.M.:** A study of the adhesion of draw polyethylene fibre/polymeric resin systems. J. Mat. Sci. 18 (1983) 2, S. 533-544
- /116/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.; Abe, H.:** Surface Modification of Polyethylene Powder using Plasma Reactor with Fluidized Bed. J. of Appl. Polym. Sci.: 46 (1992), S. 595-601
- /117/ **Foerch, R.; Hunter, D.:** Remote nitrogen plasma treatment of polymers. J. Polym. Chem. 30 (1992) 2, S. 279-286
- /118/ **Foerch, R.; Intyre, N.S.; Hunter, D.H.:** Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen on line. Kunststoffe 81 (1991) 3, S. 260-262
- /119/ **Collins, G.; Lowe, A.C.:** An analysis of PTFE surfaces modified by exposure to glow discharge. European Polymer J. 9 (1973), S. 1173-1185
- /120/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.; Kawai, H.:** Improved adhesion of poly(tetrafluoroethylene) by NH<sub>3</sub>-plasma treatment. J. Adh. Sci. Technol. 3 (1989) 8, S. 637-649
- /121/ **Hollahan, J.; Stafford, B.B.:** Attachment of Amino Groups to Polymer surfaces by Radiofrequency Plasmas. J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969), S. 807-816

- /122/ **Wu, D.Y.; Gutowski, W.:** Ammonia plasma treatment of polyolefins for adhesive bonding with a cyanoacrylate adhesive. *J. of Adhesion Sci. and Technol.* 9 (1995) 4, S. 501-525
- /123/ **Lin, J.-C.; Cooper, S.L.:** Plasma Surface Modification of the Inner Surface of LDPE-Tubing for Biomedical Application. *Polym. Prep.* 34 (1993) 1, S. 659/660
- /124/ **Friedrich, J.; Loeschke, I.; Gähde, J.:** Zur Adhesion von Aluminium auf Polypropylen. *Acta Polymerica* 37 (1986) 11/12, S. 687-695
- /125/ **Loh, I. H.:** Plasma Surface Modification for Biomedical Application. *Adv. Surface Technol.*, S. 661/662
- /126/ **Hartmann, R.:** Beschichtung durch Plasmapolymerisation. *TECHNIKA* 19 (1990), S. 151-154
- /127/ **Grünwald, H.:** Polymerisation zur Lösung von Adhäsionsproblemen. *plasmatec '92*, Universität Duisburg, 1992
- /128/ **Benz, G.:** Plasmapolymerisation: Überblick und Anwendung als Korrosions- und Zerkratzungsschutzschichten. *VDI-Verlag GmbH Düsseldorf* 1989, S. 71-90
- /129/ **Ludwig, R.:** Plasmapolymerisierte Sperrschichten - Diffusionsprobleme lösbar. *Verpackungs-Rundschau* 12/90, S. 83-89
- /130/ **Grünwald, H.:** Plasmapolymerisation von Acrylnitril, Propylenoxid und Tributylzinn-Methacrylat. *Dissertation, Universität Tübingen* 1987
- /131/ **Yasuda, H.:** Glow discharge polymerization. *J. of Polym. Sci.: Macrom. Rev.* 16 (1981), S. 199-293
- /132/ **Kobayashi, H.; Bell, A.T.; Shen, M.:** Plasma polymerization of saturated and unsaturated hydrocarbons. *Macromolecules* 7 (1974) 3, S. 277-283
- /133/ **Gazicki, M.; Yasuda, H.:** An atomic aspect of plasma polymerization: The role of elemental composition of the monomer. *J. of Appl. Polym. Symp.* 38 (1984), S. 35-44
- /134/ **Yasuda, H.; Lamaze, C.E.:** Polymerization in an electrodeless glow discharge. *J. of Appl. Polym. Sci.* 17 (1973), S. 1519-1531, 1533-1544
- /135/ **Tibbitt, J.M.; Bell, A.T.; Shen, M.:** Effect of reaction conditions on the structure of plasma-polymerized ethylene. *J. Macromol. Sci.-Chem. A* 11 (1977) 1, S. 139-148
- /136/ **Akovali, R.; Rzaev, Z.; Mamedov, D.G.:** Plasma surface modification of polyethylene with organosilicon and organotin monomers. *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 3, S. 375-383
- /137/ **Kruse, A.; Baalman, A.:** Elektrisch leitfähige Plasmapolymere. *Dünne Schichten* (1993) 1, S. 40-43
- /138/ **Korzec, D.; Theirich, D.; Werner, F.:** Remote and direct microwave plasma deposition of HMDSO films: Comparisonal study. *Microstructure Research Center-fmt, Wuppertal* 1994
- /139/ **Agostino, R.:** Plasma deposition, treatment and etching of polymers. Part 1. *Academic Press* 1990, S. 1-84
- /140/ **Yasuda, H.; Hirotsu, T.:** Plasmapolymerization in an electrodeless glow discharge Part VIII. *J. of Appl. Polym. Sci.* 21 (1977), S. 3139-3145
- /141/ **Jensen, R.J.; Bell, A.T.; Soong, D.S.:** Plasmapolymerization of ethan Part I: Plasma Chemistry and Plasma Processing 3 (1983) 2, S. 139-161
- /142/ **Tian, J.; Lin, X.; Huang, B.:** Plasma induced grafting of styrene onto nascent polyethylene powder. *Eur. Polym. J.* 31 (1995) 8, S. 755-760
- /143/ **Kammermaier, J.:** Plasmapolymerisation: Anregung mit Mikrowellen zur Erzielung optimaler physikalisch-chemischer Schichteigenschaften aus plasmagestützte Verfahren der Oberflächentechnik, *VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf* 1989, S. 91-97
- /144/ **Kobayashi, H.; Bell, A.T.; Shen, M.:** Formation of an amorphous power during the polymerization of ethylene in a radio-frequency discharge. *J. of Appl. Polym. Sci.* 17 (1973), S. 885-892
- /145/ **Hsiue, G.; Wang, C.C.:** Functionalization of polyethylene surface using plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid. *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem.* 31 (1993), S. 3327-3337
- /146/ **Terlingen, J.; Hoffmann, A.S.; Feijen, J.:** Effect of poly(acrylic acid) preadsorbed onto poly(ethylene). *J. of Appl. Polym. Sci.* 50 (1993), S. 1529-1539
- /147/ **Wang, C.; Hsiue, G.H.:** Immobilization of poly(ethylene oxid) on polyethylene using a plasma-induced graft copolymerization press. *J. of Polym. Chem.* 31 (1993), S. 2601-2607
- /148/ **Yamakawa, S.; Yamamoto, F.:** Surface modification of polyethylene by radation-induced grafting for adhesive bonding. *J. of Appl. Polym. Sci.* 25 (1980), S. 41-49
- /149/ **Millard, M.:** Synthesis of organic polymer films in plasmas. *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, Chapter 5. *John Wiley & Sons* 1974, S. 177-214
- /150/ **Fonseca, J.; Badyal, J.:** Plasma polymerization of hexamethyldisilane onto polyethylene film. *Macromolecules* 25 (1992), S. 4730-4733
- /151/ **Leiber, J.:** Untersuchung und Optimierung der Eigenschaften von plasmapolymerisierten Diffusions-sperrschichten an Kunststoffhohlkörpern. *Abschlußbericht IKV Aachen* 1992

- /152/ **Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F.:** The effect of plasma-deposited siloxane coatings on the barrier properties of HDPE. *J. of Appl. Polym. Sci.* 48 (1993), S. 1331-1340
- /153/ **Mai, J.:** Großflächige Beschichtung von Kunststofflinsen mittels Mikrowellenplasmapolymerisation. 4. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Dresden 1996
- /154/ **Ellinghorst, G.:** Plasmaverfahren, insbesondere Plasmapolymerisation und Plasmafunktionalisierung, für Anwendungen in der Medizintechnik. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 1989, S. 97-105
- /155/ **Inagaki, N.; Yasuda, H.:** Adhesion of glow discharge polymers to metals and polymers. *J. of Appl. Polym. Sci.* 26 (1981), S. 3333-3341
- /156/ **Iriyama, Y.:** Plasma treatment and plasma polymerization for surface modification of flexible poly(vinylchloride). *J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 42 (1988) 97, S.97-124
- /157/ **Walker, M.:** Erzeugung von Diffusionsspererschichten in einem Niederdruckplasma. 7. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Bochum 1996
- /158/ **Byrne, G.A.:** Modifications of textiles by glow-discharge reactions. *LSDC* (1972) 3, S. 113-117
- /159/ **Wigant, L.:** Plasmapolymerschichten mit besonderen Barriere- und Trenneigenschaften. 6. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Wuppertal 1994
- /160/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.:** Surface modification of polyethylene and magnetite powders by combination of fluidization and plasma polymerization. *J. of App. Polym. Sci.* 48 (1993), S. 1433-1440
- /161/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.:** Durable and hydrophobic surface modification by plasma polymers deposited from acethylene/hexafluoroacetone, and ethane/hexafluoroacetone mixtures. *J. of Appl. Polym. Sci.* 41 (1990) S. 965-973
- /162/ **Reif, J.:** Möglichkeiten zur Nutzung der Plasmatechnik in der Textilindustrie und deren technische Umsetzung. *Innomata '96*, Dresden 1996
- /163/ **Behnisch, J.:** Dünne polymere Funktionsschichten - Herstellung und Anwendung. *Innomata '96*, Dresden 1996
- /164/ **Inagaki, N.; Yasukawa, Y.:** Improvement of wicking property of PEF fabrics by plasma polymerization of nitro compounds. *SEN-I GAKKAISHI* 44 (1988) 7, S. 333-338
- /165/ **Inagaki, N.; Tasaka, S.:** Durable, hydrophilic surface modification of polypropylene films by plasma graft polymerization of glycidyl methacrylate. *Polymer Bulletin* 26 (1991), S. 283-289
- /166/ **Pavlat, A.; Lee, K.S.:** Glow discharge induced graft polymerization of nonvolatile monomers on wool. *J. Macromol.-Sci.: Chem.* 10 (1976) 3, S. 619-630
- /167/ **Loh et al.:** Thermal energy storage powdered material. *US* 4,626,473 1986
- /168/ **Kyoto, K.:** Powder treating method and apparatus used therefore. *US* 4,867,573
- /169/ **Kodama, J.:** Effect of plasma treatment on the triboelectric properties of polymer powders. *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6, S. 4026-4033
- /170/ **Minamihashi, K.; Ho, S.:** Surface modification of polymer powder by low temperature oxygen plasma treatment. *Jpn. Res. Inst. of Mater. Techn.* 12 (1994) 2, S. 51-56
- /171/ **Iriyama, Y.; Ikeda, S.:** Plasma-induced graft polymerization onto powders. *Polym. J.* 26 (1994) 1, S. 109-111
- /172/ **Liehr, K.-D.:** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von thermoplastischen Kunststoffteilen mit Hilfe von Niedertemperaturplasmen. *DE* 41 41 805 A1
- /173/ **Berger, S.:** Verfahren zur Herstellung eines als Pulverbeschichtungsmaterial und/oder Schmelzkleber einsetzbaren Kunststoffes. *WO* 95/03344 bzw. *DE* 43253
- /174/ **Grundke, K.:** Bestimmung der freien Oberflächenenergie aus Randwinkeldaten. Institut für Polymerforschung Dresden e.V. 1996
- /175/ **Häfer, D.; Tiller, H.-J.; Meyer, K.:** Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Glimmpolymer-schichten. *Plaste und Kautschuk* 19 (1972) 5, S. 354-358
- /176/ **Occhiello, E.; Morra, M.; Morini, G.:** Oxygen-plasma-treatment polypropylene interface with air, water and epoxy resins. *J. of Appl. Polym. Sci.* 42 (1991), S. 551-559
- /177/ **Poncin-E., F.; Cheret, B.:** Modification of isotactic poly(propylene) with a nitrogen plasma. *Makromol. Chem.* 192 (1991), S. 1589-1599
- /178/ **Brümmer, O.:** Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- /179/ **Grasserbauer, M.:** Angewandte Oberflächenanalyse. Springer Verlag Berlin 1985
- /180/ **Sabbatini, L.:** Surface characterization of advanced polymers. VCH Weinheim 1993
- /181/ **Günzler, Böck:** IR-Spektroskopie: Eine Einführung. Verlag Chemie Weinheim 1983
- /182/ **Rabel, W.:** Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lacke* 77 (1971), S. 10

- /183/ **Neumann, A.W.:** Colloid Polym. Sci.: 270 (1992), S. 498
- /184/ **Mettler:** Benutzerhandbuch 1991/1992
- /185/ **Vollmert, B.:** Grundriss der Makromolekularen Chemie, Band II. Verlag Karlsruhe 1985
- /186/ **Rieß, K; Marinow, S; Funke, Z.:** Oberflächenaktivierung von Wirbelsinterpulver im Niederdruck-Plasma. JOT 1998/2, S. 36-42
- /187/ **Schumann, J.:** Untersuchungen zur Beeinflussung des Wirbelsinterverhaltens von PE-Pulver durch Plasmabehandlung. Diplomarbeit Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg Mai 1997
- /188/ **Rieß, K; Marinow, S; Funke, Z.:** Strukturmodifizierung von Polyethylen durch plasmagepfropfte Acrylsäuregruppen. Mat.-wiss. und Werkstofftech. 28 (1997), S. 77-81
- /189/ **Rieß, K.; Marinow, S; Funke, Z.:** Modifizierung von Polyethylenpulver im Plasma. JOT 1997/3, S. 56-60
- /190/ **Park, S.H.; Kim, S.D.:** Plasma surface treatment of HDPE powders by CF<sub>4</sub> plasma in a fluidized bed reactor. Polymer Bulletin 41 (1998), S. 479-486
- /191/ **Park, S.H.; Kim, S.D.:** Oxygen plasma surface treatment of polymer powder in a fluidized bed reactor. Colloids and Surfaces A 133 (1998), S. 33-39
- /192/ **Rohe, D.:** Luft und Wärme statt Lösungsmittel. Chemische Industrie 9/91, S. 30-36

## Inhaltsverzeichnis Anhang

### Plasmaaktivierung

1	ESCA-Spektren	2
1.1	A27 MA im Ar-Plasma bei HF-Anregung	2
1.2	A27 MA im O <sub>2</sub> -Plasma bei HF-Anregung	4
1.3	A27 MA im N <sub>2</sub> -Plasma bei HF-Anregung	6
1.4	A27 MA im Ar-Plasma bei MW-Anregung	7
1.5	A27 MA im O <sub>2</sub> -Plasma bei MW-Anregung	8
1.6	A27 MA im N <sub>2</sub> -Plasma bei MW-Anregung	9
2	ATR - Untersuchungen an Al22 FA	10
2.1	Al22 FA im Argon-Plasma	10
2.2	Al22 FA im Sauerstoff-Plasma	12
2.3	Al22 FA im Stickstoff-Plasma	14
3	Oberflächenspannung nach Neumann	16
3.1	Lösungsweg für die Gleichung von Neumann zur Berechnung der Oberflächenspannung mit Hilfe einer Testflüssigkeit	16
3.2	Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Prozeßzeit	18
3.3	Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Prozeßdruck	21
3.4	Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Gasdurchfluß	21
3.5	Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Prozeßleistung	23
4	Oberflächenspannung nach Owens, Wendt und Rabel	24
4.1	Lösungsweg zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung	24
4.2	Oberflächenspannung der Ausgangsmaterialien	25
4.3	Oberflächenspannung von im Stickstoff-Plasma behandelten LDPE	25
5	Klebfestigkeit von A27 MA bei verschiedenen Parametervariationen	26
6	DSC - Untersuchungen von LDPE-Pulvern bei verschiedenen Plasmabehandlungen	28
6.1	Al22 FA - Pulver	28
6.2	A27 MA - Pulver	30
7	Schmelzindex von LDPE-Pulvern bei verschiedenen Plasmabehandlungen	32

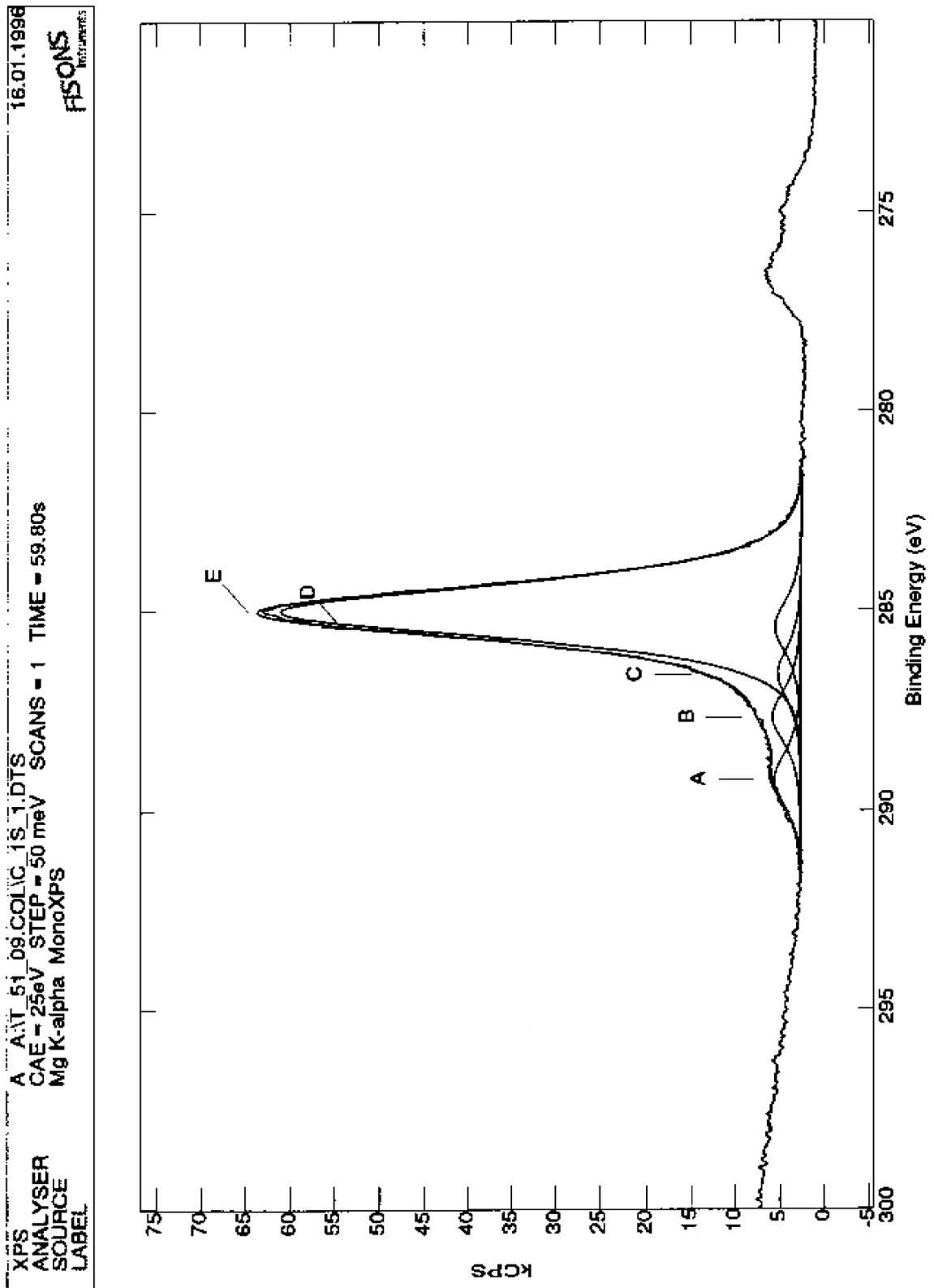
### Plasmapolymerisation

8	IR - Spektroskopie an acrylsäurepolymerisierten Polyethylenpulver	32
9	Oberflächenspannung von acrylsäurepolymerisierten LDPE-Oberflächen	33
9.1	Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Prozeßparametern Druck und Leistung	33
9.2	Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der eingesetzten Monomermenge	34
10	Klebfestigkeit von acrylsäurepolymerisiertem LDPE-Pulver	35
11	DSC - Untersuchungen von acrylsäurepolymerisierten LDPE-Pulver	36

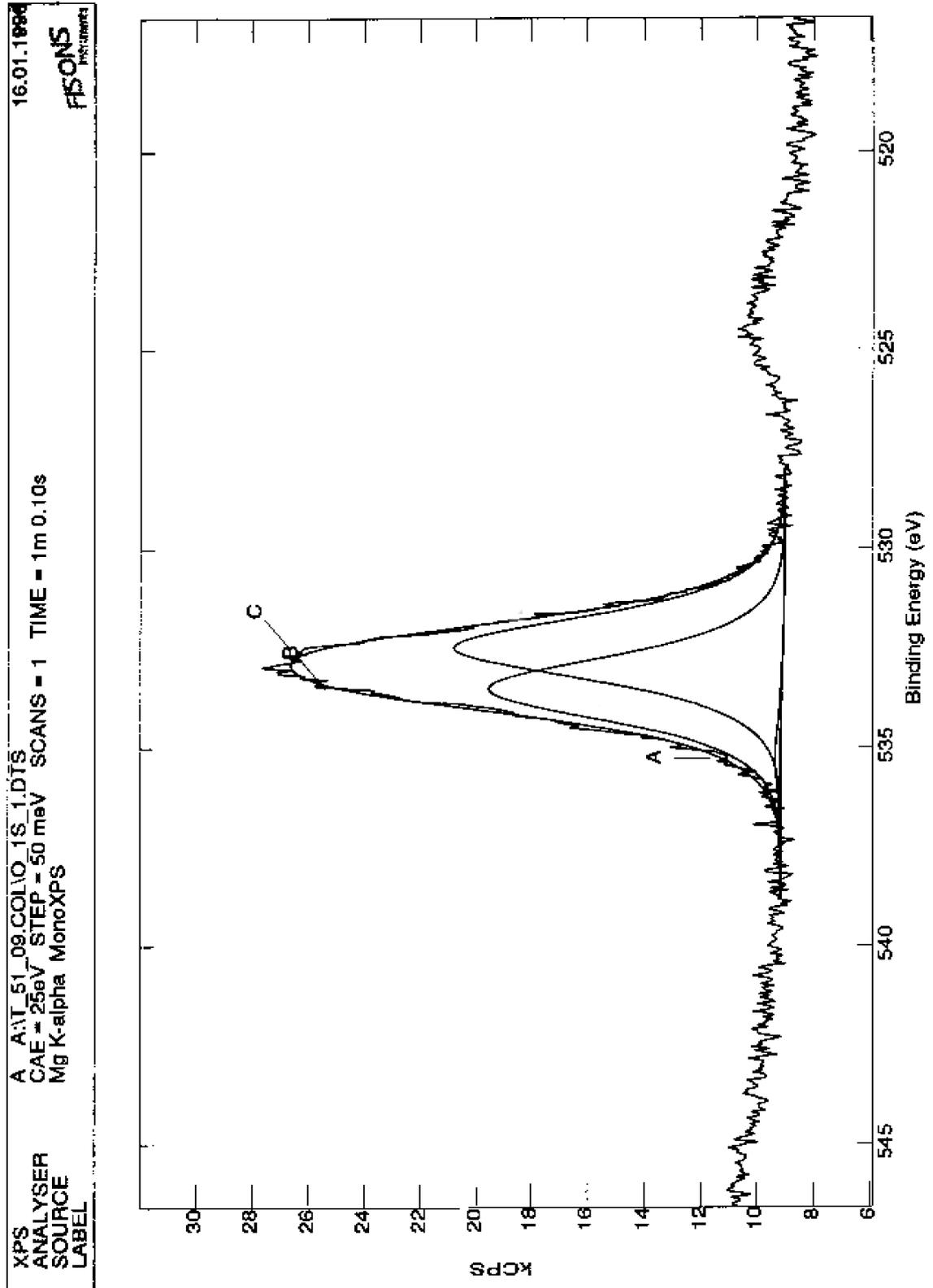
# 1 ESCA-Untersuchungen

## 1.1 A27 MA im Ar-Plasma bei HF-Anregung

### Aufspaltung des C 1s-Peaks

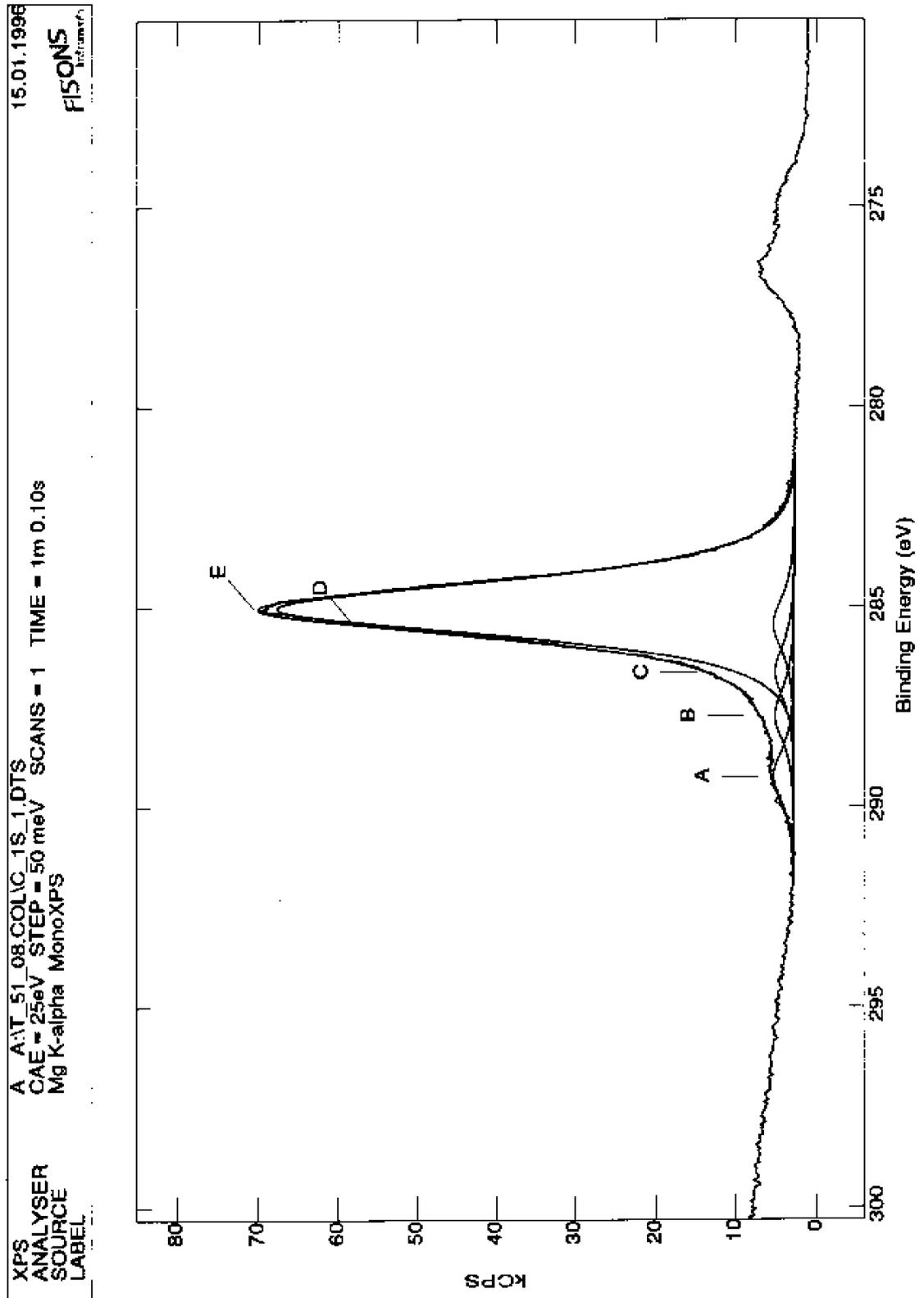


## Aufspaltung des O 1s-Peaks

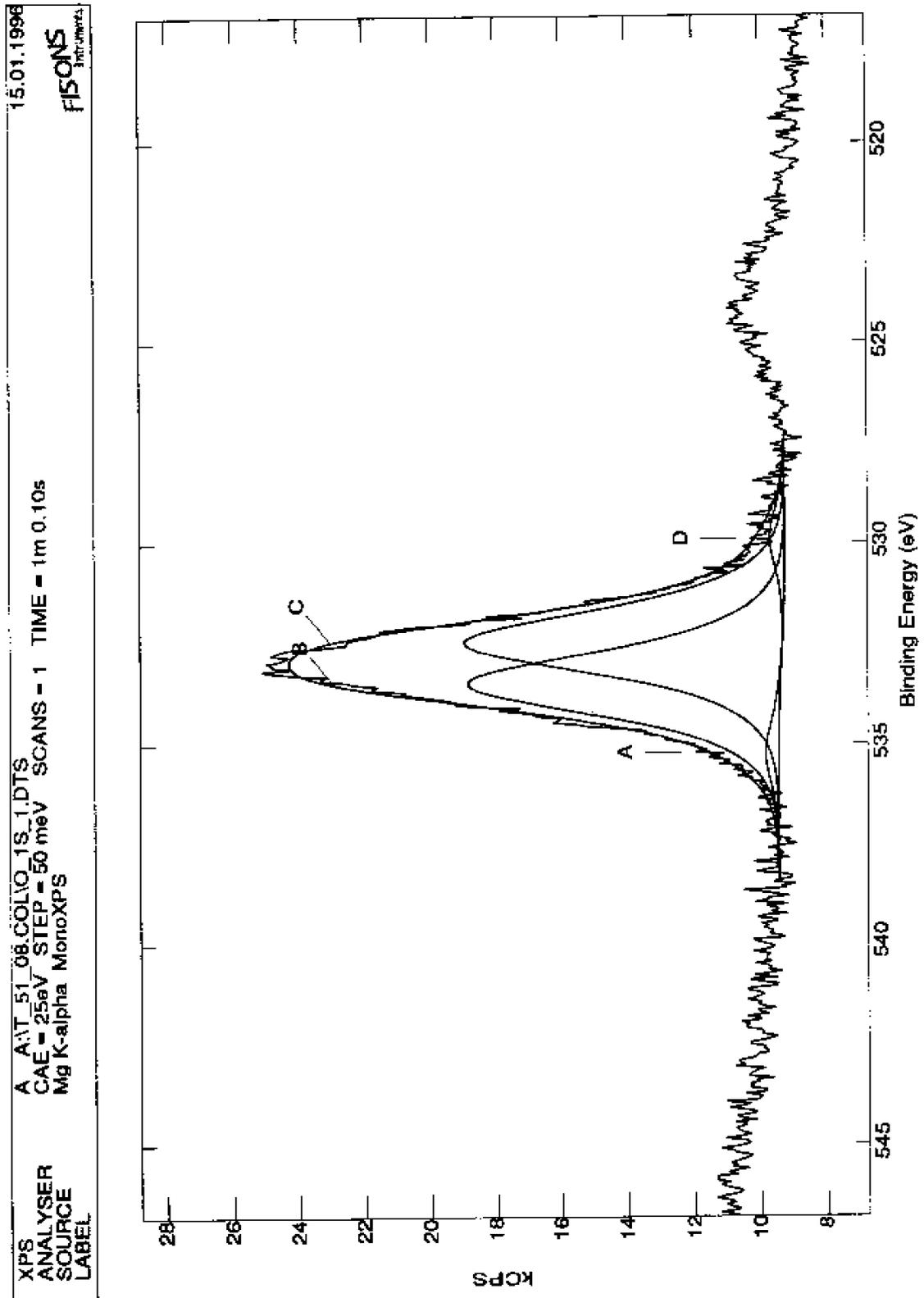


1.2 A27 MA im O<sub>2</sub>-Plasma bei HF-Anregung

## Aufspaltung des C 1s-Peaks

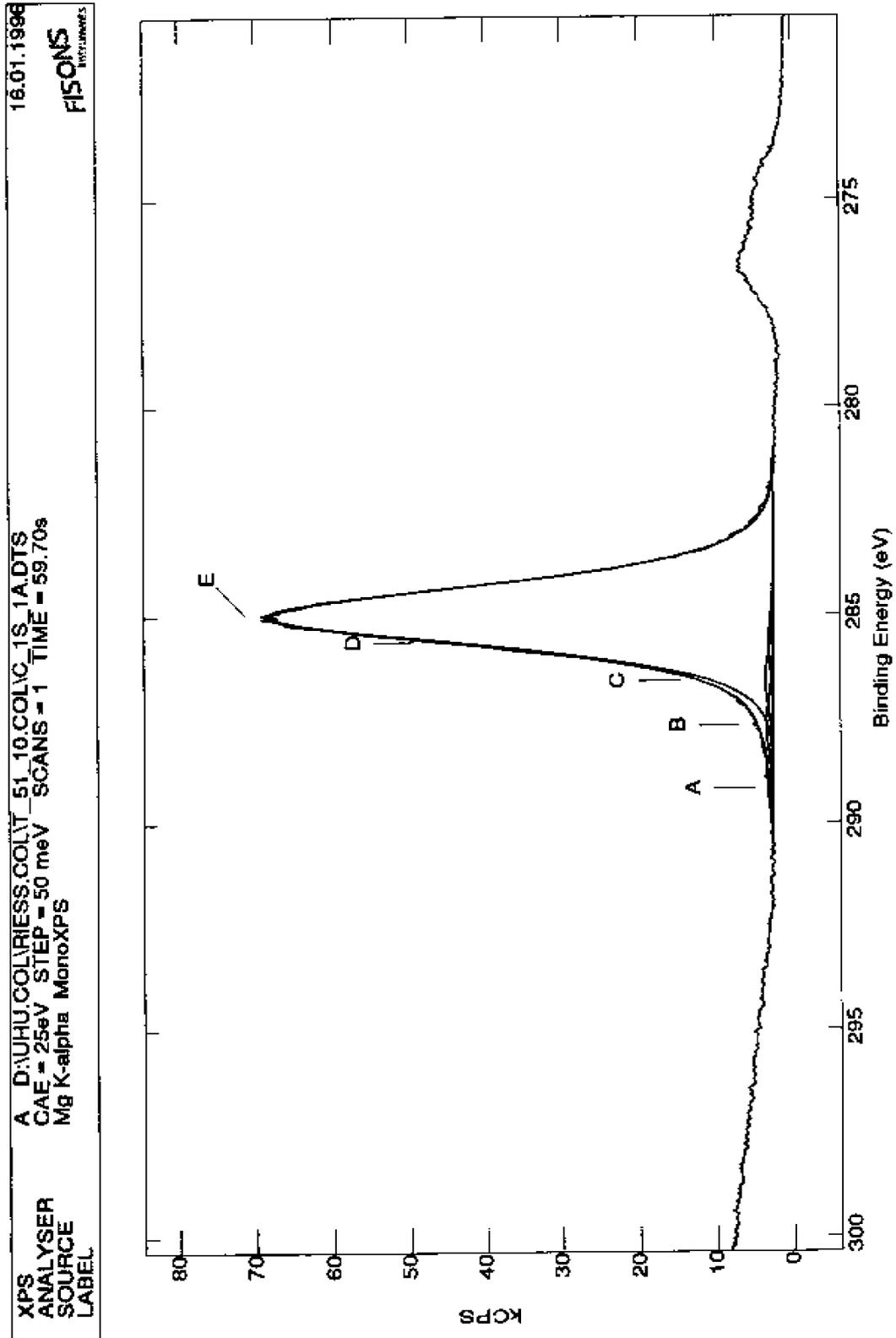


## Aufspaltung des O 1s-Peaks



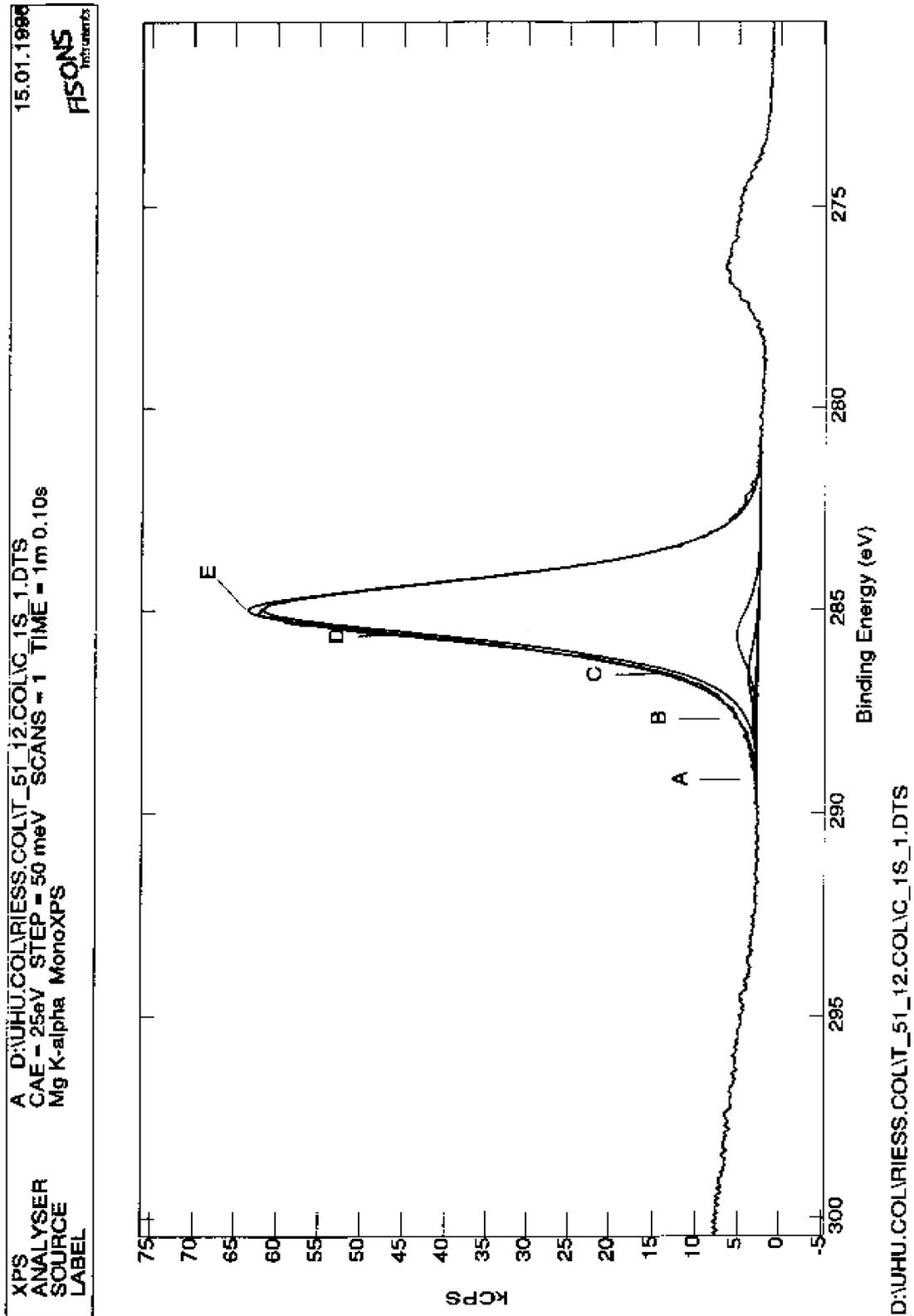
1.3 A27 MA im N<sub>2</sub>-Plasma bei HF-Anregung

## Aufspaltung des C 1s-Peaks



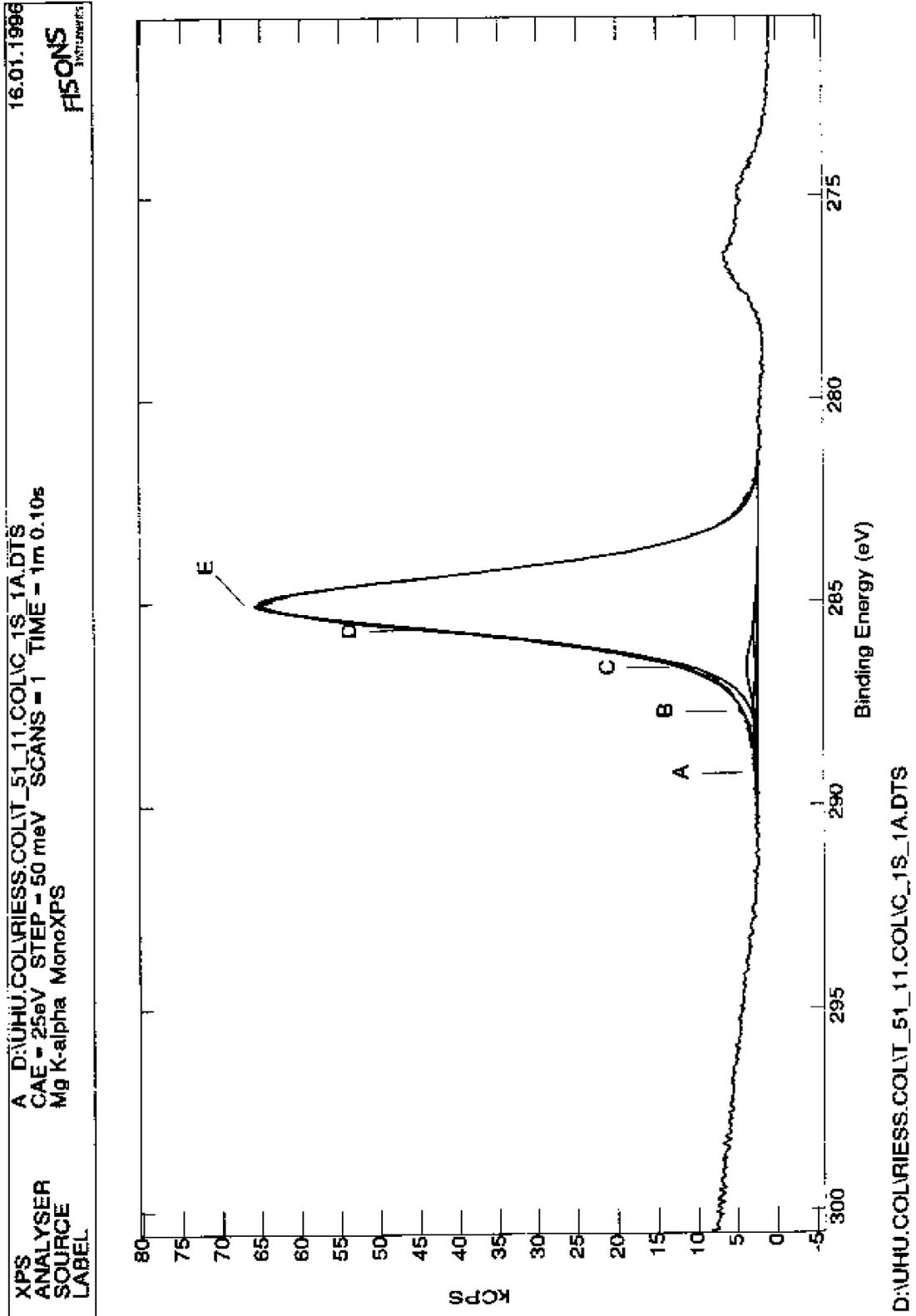
## 1.4 A27 MA im Ar-Plasma bei MW-Anregung

## Aufspaltung des C 1s-Peaks



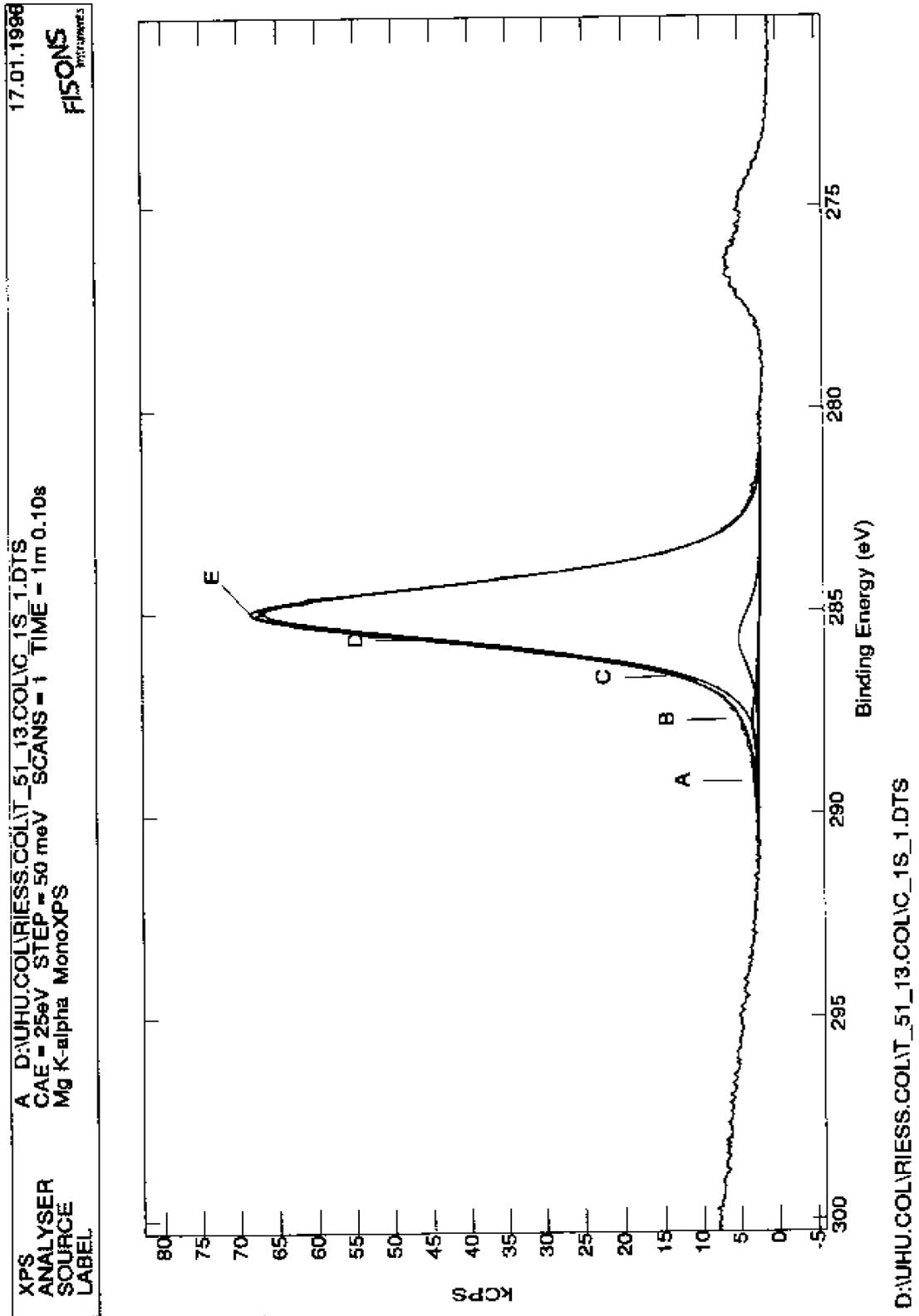
1.5 A27 MA im O<sub>2</sub>-Plasma bei MW-Anregung

## Aufspaltung des C 1s-Peaks



1.6 A27 MA im N<sub>2</sub>-Plasma bei MW-Anregung

## Aufspaltung des C 1s-Peaks



## 2 ATR-Untersuchungen an Al22 FA

### 2.1 Al22 FA im Argon Plasma

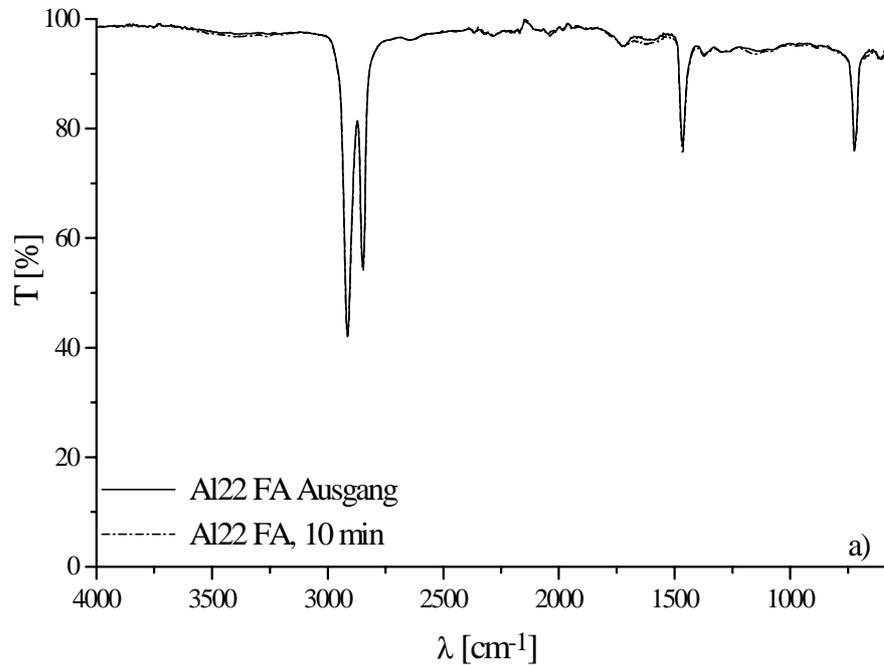


Bild 1a: ATR-Spektren von im Ar-Plasma bei HF-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Übersichtsspektrum

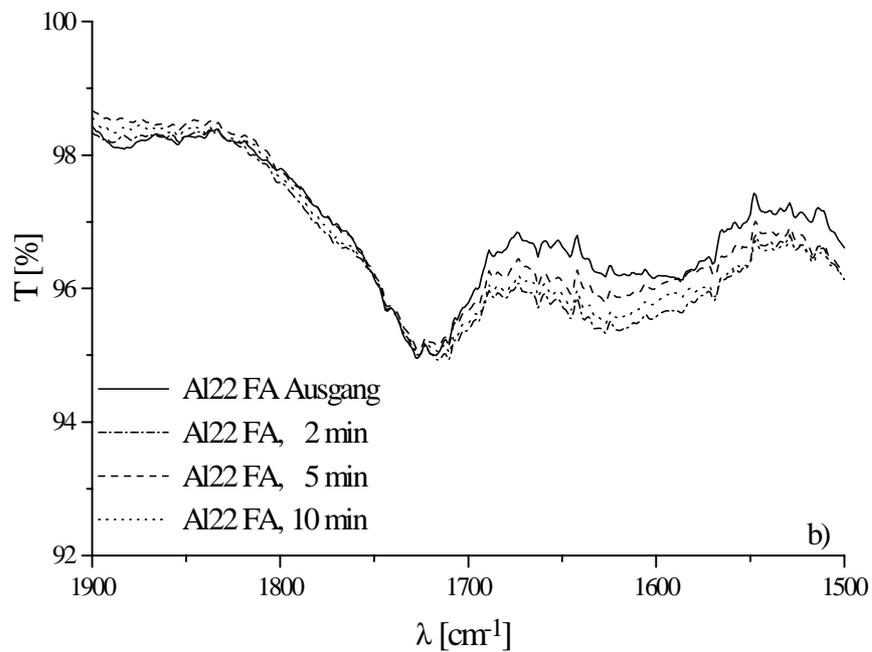


Bild 1b: ATR-Spektren von im Ar-Plasma bei HF-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Spektrenauschnitt mit unterschiedlichen Prozesszeiten

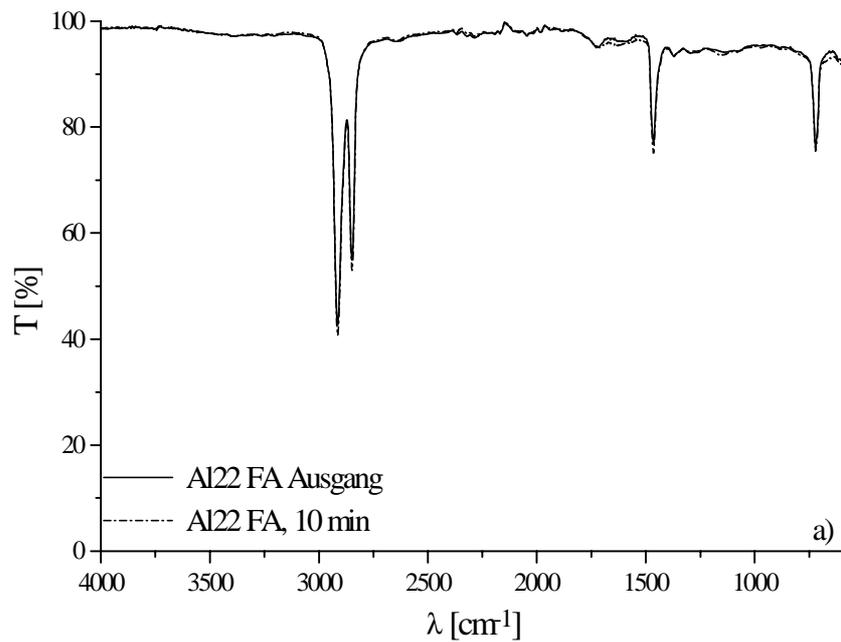


Bild 2a: ATR-Spektren von im Ar-Plasma bei MW-Anregung behandeltem Al<sub>22</sub> FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Übersichtsspektrum

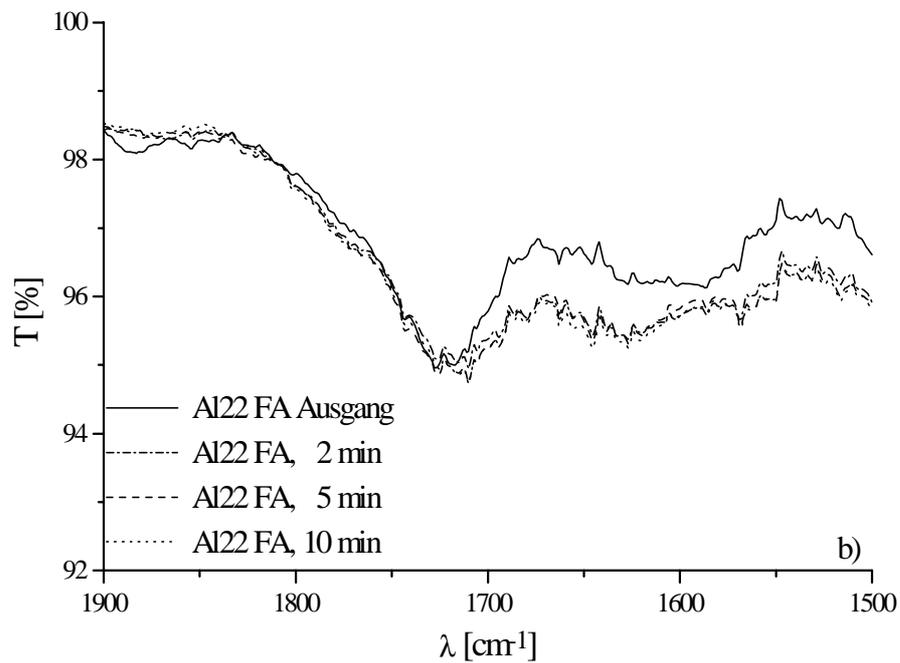


Bild 2b: ATR-Spektren von im Ar-Plasma bei MW-Anregung behandeltem Al<sub>22</sub> FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Spektrenauschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten

## 2.2 Al22 FA im Sauerstoff-Plasma

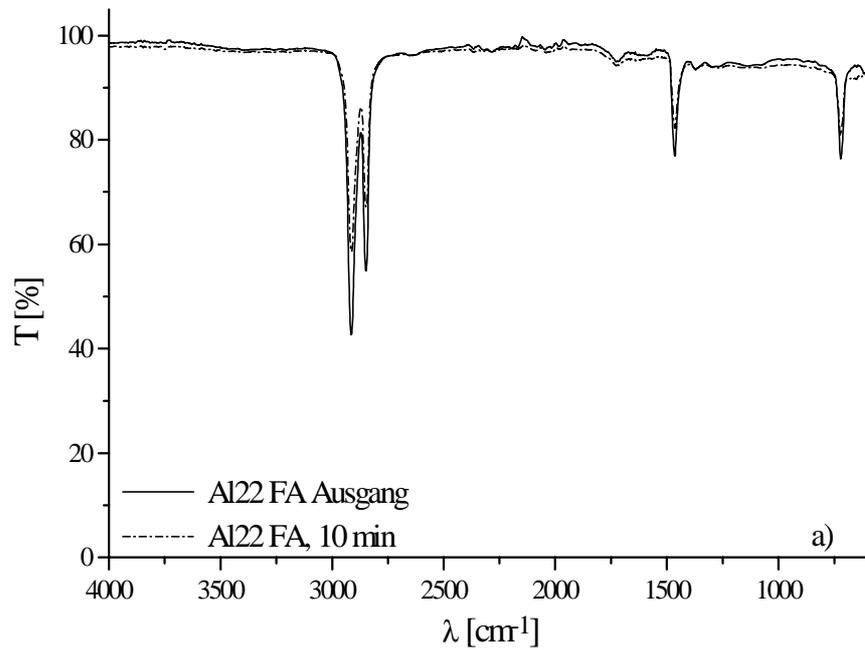


Bild 3a: ATR-Spektren von im  $\text{O}_2$ -Plasma bei HF-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Übersichtsspektrum

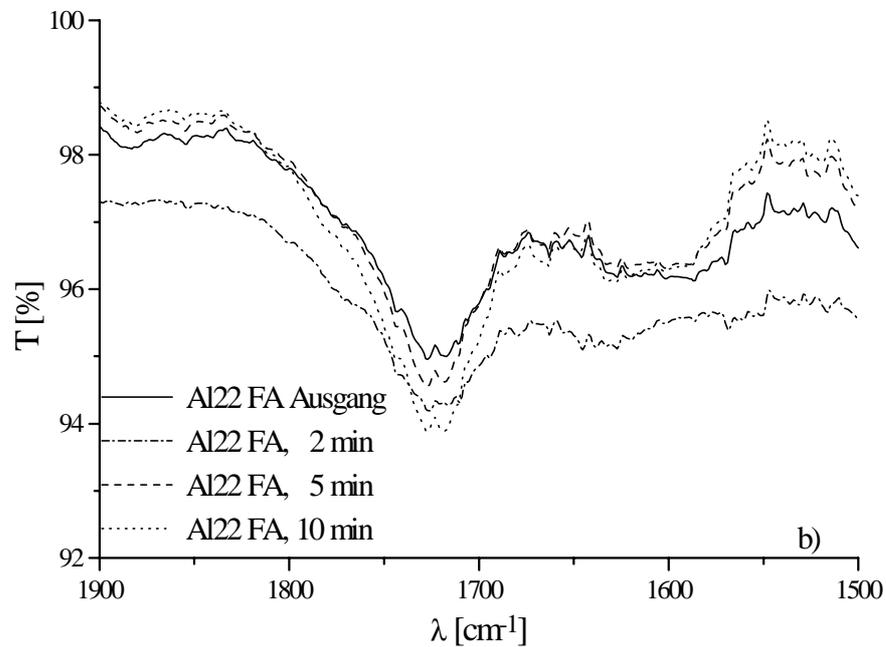


Bild 3b: ATR-Spektren von im  $\text{O}_2$ -Plasma bei HF-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Spektrenauschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten

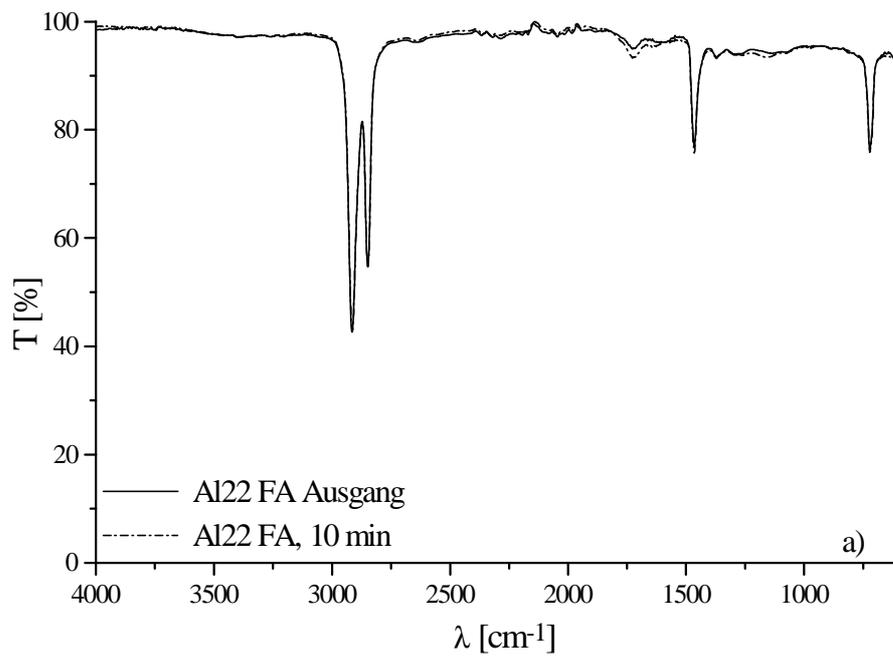


Bild 4a: ATR-Spektren von im  $\text{O}_2$ -Plasma bei MW-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Übersichtsspektrum

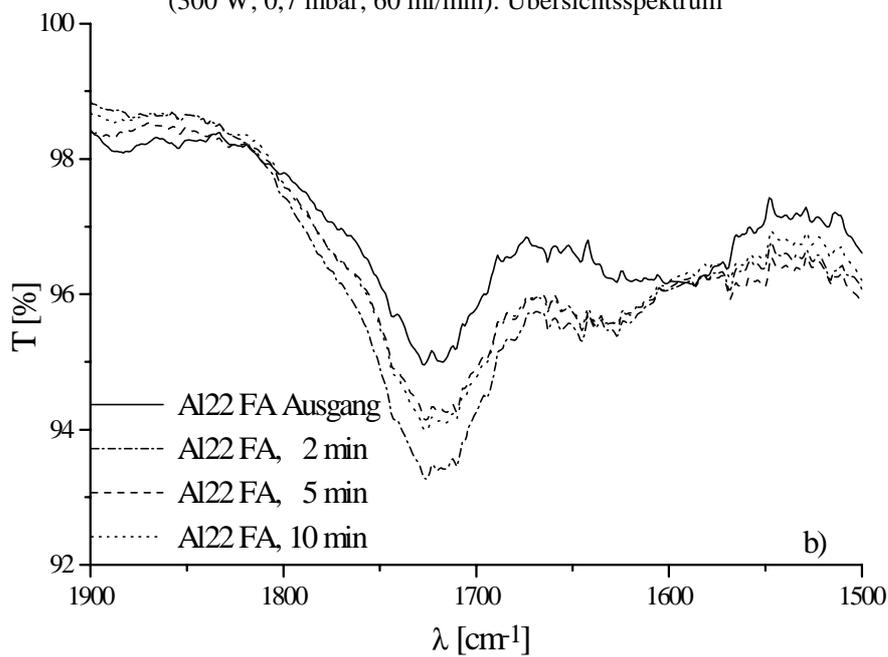


Bild 4b: ATR-Spektren von im  $\text{O}_2$ -Plasma bei MW-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten

### 2.3 Al22 FA im Stickstoff-Plasma

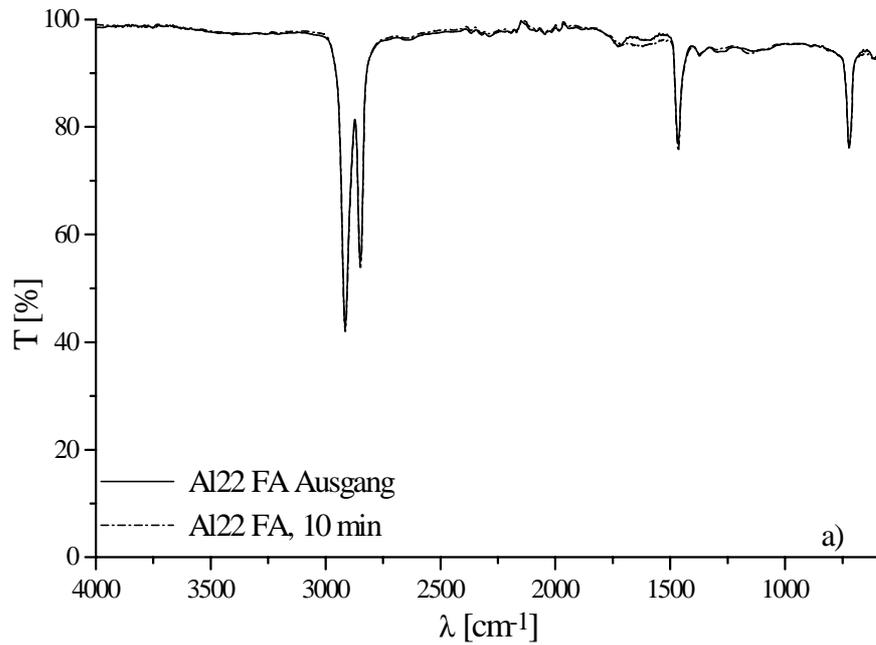


Bild 5a: ATR-Spektren von im N<sub>2</sub>-Plasma bei HF-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Übersichtsspektrum

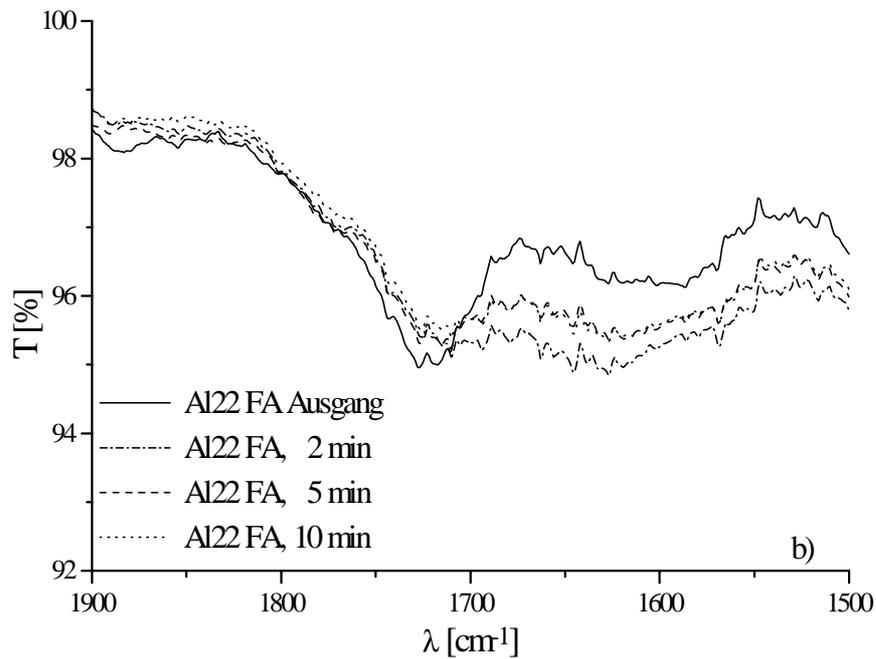


Bild 5b: ATR-Spektren von im N<sub>2</sub>-Plasma bei HF-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten

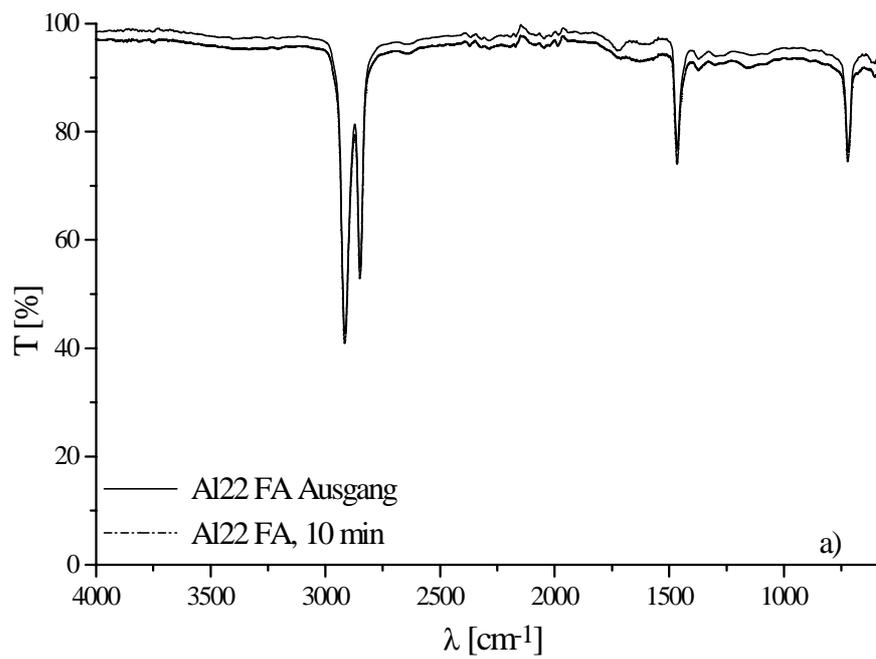


Bild 6a: ATR-Spektren von im  $\text{N}_2$ -Plasma bei MW-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Übersichtsspektrum

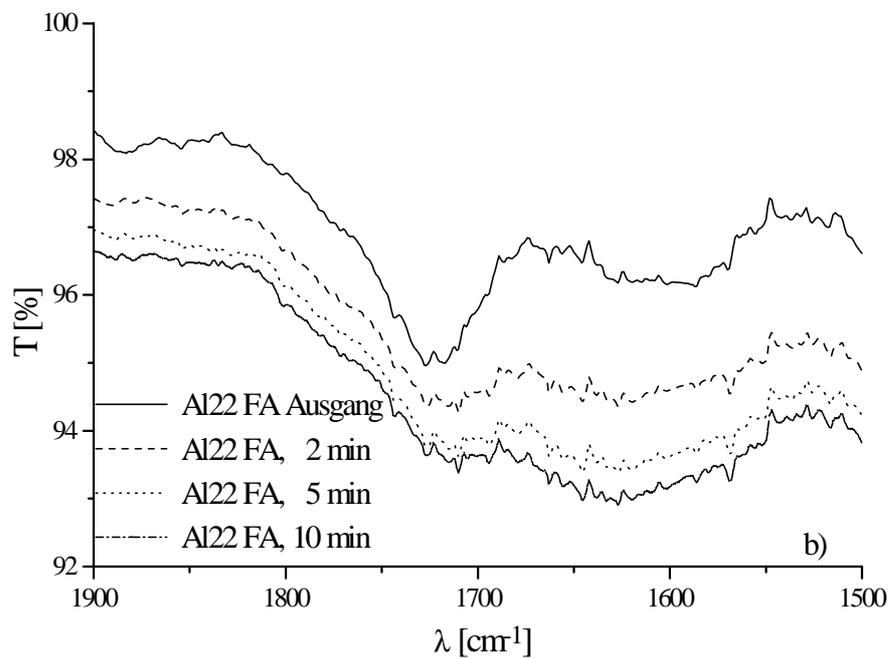


Bild 6b: ATR-Spektren von im  $\text{N}_2$ -Plasma bei MW-Anregung behandeltem Al22 FA (300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min): Spektrenausschnitt mit unterschiedlichen Prozeßzeiten

### 3 Oberflächenspannung nach Neumann

#### 3.1 Lösungswege für die Gleichung nach Neumann zur Berechnung der Oberflächenspannung mit Hilfe einer Testflüssigkeit

$$\sqrt{\gamma_{sv}} = \frac{\gamma_{lv}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv} \cdot e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}}} \quad \text{Neumann} \quad (1)$$

#### Einsetzungsverfahren:

$$\mathbf{x}(\mathbf{k} + 1) = \mathbf{F}[\mathbf{x}(\mathbf{k})]$$

k - Iterationenzahl

$$y = 72,80 = \gamma_{lv} \quad \beta = 0,0001247 = \gamma_{sv} \quad \theta = 1,48911452$$

i = 1 ... 50

Startwert:  $x_i = 30$

$$x_{i+1} = \left[ \frac{y \cdot \cos(\theta) + 1}{2\sqrt{y \cdot e^{-\beta(y-x_i)^2}}} \right]^2 \quad (2)$$

$$x_{10} = 32,19682693$$

$$x_{40} = 32,14979655$$

$$x_{20} = 32,15044773$$

$$x_{50} = 32,14979643$$

$$x_{30} = 32,14980545$$

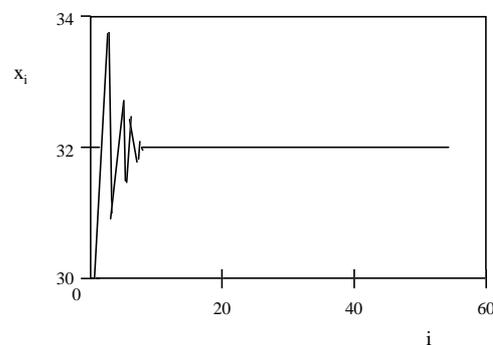


Bild 7: Lösung nicht explizit darstellbarer Funktionen nach dem Einsetzungsverfahren

(graphische Darstellung)

**Newton-Verfahren:**

$$\mathbf{x}(\mathbf{k} + 1) = \mathbf{x}(\mathbf{k}) - \mathbf{F}[\mathbf{x}(\mathbf{k})] / \mathbf{F}' [\mathbf{x}(\mathbf{k})]$$

$$i = 1 \dots 50$$

$$x_i = 30$$

$$x_{i+1} = x_i - \frac{2\sqrt{y \cdot x_i} \cdot e^{[-\beta(y-x_i)^2]} - y(\cos \theta + 1)}{\sqrt{\frac{y}{x_i}} \cdot e^{[-\beta(y-x_i)^2]} + 4\sqrt{x_i y} \cdot \beta(y-x_i) \cdot e^{[-\beta(y-x_i)^2]}} \quad (1)$$

$$x_{10} = 32,14979643$$

$$x_{50} = 32,14979643$$

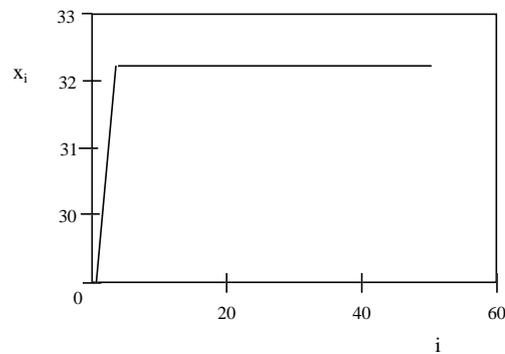


Bild 8: Lösung nicht explizit darstellbarer Funktionen nach dem Newton-Verfahren

(graphische Darstellung)

Da das Einsetzungsverfahren einfacher und übersichtlicher ist, wurde es zur Berechnung der Oberflächenspannung nach *Neumann* eingesetzt.

Für die Berechnung der Oberflächenspannungswerte gilt:

$$|x_{i+1} - x_i| = 0,001 \quad (2)$$

### 3.2 Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Prozeßzeit

Tabelle 1: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit bei HF-Anregung  
(Ar-Plasma, 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
Prozeßzeit [min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>lv</sub> <sup>p</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>51,43</b>	3,33	<b>52,93</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>65,48</b>	2,48	<b>44,50</b>
3	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,76</b>	2,78	<b>61,61</b>
5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>53,28</b>	1,87	<b>51,85</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>51,61</b>	3,86	<b>52,83</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>49,00</b>	1,61	<b>54,34</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>73,81</b>	2,16	<b>39,35</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>57,51</b>	3,20	<b>49,33</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>56,30</b>	2,80	<b>50,06</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,70</b>	1,72	<b>54,51</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,81</b>	2,45	<b>61,07</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,27</b>	1,45	<b>61,35</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,27</b>	1,45	<b>61,35</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,50</b>	2,30	<b>61,75</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,00</b>	2,50	<b>62,01</b>

Tabelle 2: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit bei MW-Anregung  
(Ar-Plasma, 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
Prozeßzeit [min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>lv</sub> <sup>p</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>61,54</b>	2,76	<b>46,90</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>58,11</b>	2,46	<b>48,97</b>
3	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,95</b>	3,23	<b>63,04</b>
5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,79</b>	1,72	<b>61,08</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,22</b>	3,58	<b>59,79</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>70,10</b>	1,92	<b>41,65</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>44,80</b>	1,51	<b>56,73</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,65</b>	1,56	<b>55,69</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>43,20</b>	2,56	<b>57,62</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>42,38</b>	1,71	<b>58,08</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>68,20</b>	1,34	<b>42,82</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>42,65</b>	1,69	<b>57,93</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,64</b>	1,30	<b>56,26</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>43,21</b>	1,25	<b>57,62</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>43,10</b>	1,42	<b>57,68</b>

Tabelle 3: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit bei HF-Anregung  
(O<sub>2</sub>-Plasma, 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
Prozeßzeit [min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>v</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>v</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>v</sub> <sup>p</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,33</b>	3,55	<b>59,73</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>52,75</b>	2,66	<b>52,16</b>
3	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>55,46</b>	1,90	<b>50,56</b>
5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>47,71</b>	4,12	<b>55,08</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>43,47</b>	2,19	<b>57,47</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,78</b>	1,30	<b>56,18</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,70</b>	1,01	<b>55,66</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,82</b>	4,53	<b>55,59</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,78</b>	2,14	<b>56,18</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,78</b>	2,10	<b>56,18</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>44,80</b>	1,32	<b>56,73</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,42</b>	1,45	<b>56,38</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>38,96</b>	1,94	<b>59,93</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,10</b>	1,18	<b>59,86</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,28</b>	1,23	<b>59,76</b>

Tabelle 4: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit bei MW-Anregung  
(O<sub>2</sub>-Plasma, 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
Prozeßzeit [min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>v</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>v</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>v</sub> <sup>p</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,09</b>	2,19	<b>56,00</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>56,24</b>	3,14	<b>50,09</b>
3	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,12</b>	1,77	<b>54,85</b>
5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>62,07</b>	2,09	<b>46,58</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,76</b>	1,94	<b>54,48</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>50,10</b>	1,76	<b>53,71</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>58,17</b>	2,21	<b>48,94</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>58,17</b>	1,36	<b>48,94</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>51,53</b>	1,36	<b>52,87</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>51,80</b>	1,47	<b>52,72</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,90</b>	1,76	<b>56,11</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>55,58</b>	1,28	<b>50,49</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>50,61</b>	2,13	<b>53,41</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,89</b>	1,68	<b>56,12</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,10</b>	2,05	<b>56,00</b>

Tabelle 5: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit bei HF-Anregung  
(N<sub>2</sub>-Plasma, 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
Prozeßzeit [min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>lv</sub> <sup>p</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>56,34</b>	5,38	<b>50,03</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,97</b>	4,27	<b>59,39</b>
3	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>31,26</b>	3,56	<b>63,87</b>
5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,83</b>	4,33	<b>63,10</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>27,24</b>	2,07	<b>65,76</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,00</b>	1,70	<b>59,91</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>38,82</b>	1,41	<b>60,01</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,81</b>	0,77	<b>61,07</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,31</b>	1,33	<b>61,85</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,40</b>	1,52	<b>61,80</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>44,60</b>	1,56	<b>56,84</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>43,66</b>	1,93	<b>57,37</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>41,00</b>	1,40	<b>58,83</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,75</b>	1,42	<b>61,10</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,80</b>	1,39	<b>61,07</b>

Tabelle 6: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßzeit bei MW-Anregung  
(N<sub>2</sub>-Plasma, 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
Prozeßzeit [min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>lv</sub> <sup>p</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,47</b>	3,45	<b>54,65</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>34,87</b>	4,22	<b>62,07</b>
3	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>30,47</b>	2,95	<b>64,25</b>
5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>24,85</b>	2,38	<b>66,81</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>22,12</b>	1,51	<b>67,94</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>58,20</b>	2,30	<b>48,92</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,25</b>	3,27	<b>54,77</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>40,44</b>	2,69	<b>59,14</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>29,80</b>	3,69	<b>64,57</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,10</b>	3,21	<b>63,46</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>57,30</b>	2,10	<b>49,46</b>
1 (2)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,18</b>	1,73	<b>54,81</b>
3 (4)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>41,53</b>	2,53	<b>58,54</b>
5 (6)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,48</b>	2,30	<b>61,76</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>34,80</b>	1,87	<b>62,11</b>

### 3.3 Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Prozeßdruck

Tabelle 7: Polyethylen in Abhängigkeit vom Prozeßdruck (MW-300 W; 3 min; 60 ml/min)

Material Prozeßdruck [mbar]	Testflüssigkeit					Randw. $\Theta$ [°]	ST	Polymer $\gamma_s$ [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	$\gamma_{lv}$ [mN/m]	Polarität	$\gamma_{lv}^d$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^p$ [mN/m]			
Flamulit Argon	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,89</b>	0,93	<b>63,07</b>
0,7	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>33,17</b>	3,23	<b>62,93</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,58</b>	2,53	<b>63,22</b>
1,7	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,65</b>	2,19	<b>61,67</b>
Flamulit Sauerstoff	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>56,69</b>	1,55	<b>49,82</b>
0,7	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,12</b>	1,78	<b>54,85</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>58,45</b>	2,16	<b>48,77</b>
1,7	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>56,09</b>	3,50	<b>50,18</b>
Flamulit Stickstoff	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
0,5	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>27,38</b>	3,19	<b>65,69</b>
0,7	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>30,47</b>	2,95	<b>64,25</b>
1	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>29,84</b>	3,66	<b>64,55</b>
1,7	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>28,39</b>	3,16	<b>65,23</b>

### 3.4 Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Gasdurchfluß

Tabelle 8: Polyethylen in Abhängigkeit vom Gasdurchfluß (Ar-Plasma; MW-300 W; 0,7 mbar; 3 min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
	Durchsatz [ml/min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>24,28</b>	1,62	<b>67,05</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>33,17</b>	3,23	<b>62,93</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,39</b>	3,38	<b>63,32</b>
120	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>31,77</b>	2,49	<b>63,62</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>37,64</b>	1,58	<b>60,63</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,63</b>	1,22	<b>61,16</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>36,25</b>	1,56	<b>61,36</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
10 (30)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>42,65</b>	1,69	<b>57,93</b>
60 (50)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,96</b>	2,91	<b>59,40</b>
100 (60)	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>38,22</b>	1,49	<b>60,33</b>

Tabelle 9: Polyethylen in Abhängigkeit vom Gasdurchfluß (O<sub>2</sub>-Plasma; MW-300 W; 0,7 mbar; 3 min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
	Durchsatz [ml/min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>52,68</b>	5,08	<b>52,20</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,25</b>	1,77	<b>54,77</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>51,04</b>	2,77	<b>53,16</b>
120	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>56,11</b>	2,14	<b>50,17</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>53,29</b>	0,84	<b>51,84</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>53,19</b>	2,88	<b>51,90</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,96</b>	0,87	<b>56,08</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>55,58</b>	1,28	<b>50,49</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>47,28</b>	1,89	<b>55,33</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>47,57</b>	1,55	<b>55,16</b>

Tabelle 10: Polyethylen in Abhängigkeit vom Gasdurchfluß (N<sub>2</sub>-Plasma; MW-300 W; 0,7 mbar; 3 min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
	Durchsatz [ml/min]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]			
Flamulit	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>28,53</b>	1,85	<b>65,17</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>30,47</b>	2,95	<b>64,25</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>29,17</b>	1,85	<b>64,87</b>
120	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>33,52</b>	2,76	<b>62,76</b>
Al22 FA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,00	<b>28,60</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,61</b>	1,03	<b>59,58</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>28,75</b>	2,48	<b>65,07</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>35,49</b>	2,33	<b>61,75</b>
A27 MA	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,29</b>	1,69	<b>27,80</b>
10	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,18</b>	1,73	<b>54,81</b>
60	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,11</b>	2,37	<b>59,85</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>42,57</b>	1,85	<b>57,97</b>

### 3.5 Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Prozeßleistung

Tabelle 11: Polyethylen in Abhängigkeit von der Prozeßleistung (MW-300 W; 0,7 mbar; 3min)

Material	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>s</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12
	Leistung [W]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]			
Flamulit Argon	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
50	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,42</b>	4,40	<b>55,82</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,38</b>	1,46	<b>59,71</b>
150	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>34,12</b>	2,38	<b>62,45</b>
200	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,37</b>	1,49	<b>63,33</b>
250	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,64</b>	2,78	<b>63,19</b>
300	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>33,17</b>	3,23	<b>62,93</b>
Flamulit Sauerstoff	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
50	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>50,69</b>	5,56	<b>53,36</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,70</b>	3,39	<b>56,22</b>
150	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>47,88</b>	5,07	<b>54,98</b>
200	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>49,15</b>	4,34	<b>54,25</b>
250	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,92</b>	4,31	<b>54,39</b>
300	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,12</b>	1,77	<b>54,85</b>
Flamulit Stickstoff	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>87,37</b>	3,23	<b>30,87</b>
50	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>52,69</b>	1,63	<b>52,19</b>
100	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>39,29</b>	2,96	<b>59,76</b>
150	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>38,58</b>	1,82	<b>60,14</b>
200	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>32,47</b>	1,67	<b>63,28</b>
250	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>33,20</b>	1,72	<b>62,92</b>
300	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>30,47</b>	2,95	<b>64,25</b>

## 4 Oberflächenspannung nach Owens, Wendt und Rabel

### 4.1 Lösungsweg zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung

Die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung eines Festkörpers wurden graphisch nach dem Verfahren von *Owens, Wendt und Rabel* ermittelt.

$$\frac{(1 + \cos\theta) \gamma_{lv}}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma_{sv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p} \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}} \quad (1)$$

Mit Hilfe von Testflüssigkeiten mit bekannter  $\gamma_{lv}^d$  und  $\gamma_{lv}^p$  wurden Randwinkel an unbehandelten und plasmabehandelten LDPE-Platten gemessen. Graphisch wird der linke Term von Gleichung (4) gegen  $\sqrt{\gamma_{lv}^p/\gamma_{lv}^d}$  in einem Koordinatensystem aufgetragen.

Durch lineare Regression ergibt sich eine Gerade deren Anstieg den polaren  $\sqrt{\gamma_{sv}^p}$  und deren Ordinatenschnittpunkt den dispersen Anteil  $\sqrt{\gamma_{sv}^d}$  der Oberflächenspannung.

Die gesamte Oberflächenspannung ergibt sich aus der Gleichung nach *Fowkes*:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p \quad (2)$$

## 4.2 Oberflächenspannung der Ausgangsmaterialien

Tabelle 12: Oberflächenspannung der Ausgangsmaterialien nach *Owens, Wendt* und *Rabel*

Testflüssig.	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>sv</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12	y-Achse O, W, R Gl. 13	x-Achse O, W, R Gl. 13
	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>i</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>i</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>i</sub> <sup>p</sup> [mN/m]					
<b>Flamulit</b>										
a-Bromnaph.	1,535	<b>44,60</b>	0,00	44,60	0,00	<b>22,33</b>	3,31	<b>41,42</b>	<b>6,43</b>	<b>0,00</b>
Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>51,53</b>	3,83	<b>35,44</b>	<b>5,92</b>	<b>0,22</b>
Formamid	1,1339	<b>59,00</b>	0,33	39,40	19,60	<b>78,23</b>	3,23	<b>27,24</b>	<b>5,66</b>	<b>0,71</b>
EG/W=30/70	1,0326	<b>61,59</b>	0,67	20,54	41,05	<b>78,23</b>	2,36	<b>29,06</b>	<b>8,18</b>	<b>1,41</b>
EG/W=10/90	1,0096	<b>69,36</b>	0,69	21,23	48,13	<b>82,11</b>	3,23	<b>31,85</b>	<b>8,56</b>	<b>1,51</b>
Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,80</b>	1,84	<b>27,48</b>	<b>7,42</b>	<b>1,53</b>
<b>A27 MA</b>										
Benzylalkoh.	1,042	<b>39,00</b>	0,22	30,42	8,58	<b>26,04</b>	2,31	<b>40,37</b>	<b>6,34</b>	<b>0,00</b>
Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>52,82</b>	1,07	<b>34,83</b>	<b>5,85</b>	<b>0,22</b>
Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>69,08</b>	1,12	<b>24,98</b>	<b>5,82</b>	<b>0,74</b>
EG/W=50/50	1,0326	<b>61,59</b>	0,67	20,54	41,05	<b>80,88</b>	1,51	<b>24,78</b>	<b>7,44</b>	<b>1,38</b>
EG/W=10/90	1,0096	<b>69,36</b>	0,69	21,23	48,13	<b>91,57</b>	0,67	<b>26,14</b>	<b>7,32</b>	<b>1,51</b>
Glyzerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,89	<b>83,03</b>	1,39	<b>27,18</b>	<b>7,53</b>	<b>1,37</b>
Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,01</b>	0,76	<b>27,97</b>	<b>7,52</b>	<b>1,53</b>
<b>AI22 FA</b>										
Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>43,18</b>	1,45	<b>39,26</b>	<b>6,31</b>	<b>0,22</b>
Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>70,10</b>	1,34	<b>24,50</b>	<b>5,75</b>	<b>0,74</b>
Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>91,00</b>	1,21	<b>28,59</b>	<b>7,66</b>	<b>1,53</b>

## 4.3 Oberflächenspannung von im Stickstoff-Plasma behandeltem LDPE

Tabelle 13: Oberflächenspannung von im N<sub>2</sub>-Plasma behandeltem LDPE nach *Owens, Wendt* und *Rabel*

$$y = \frac{(1 + \cos\theta) \gamma_{lv}}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} ; \quad x = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}}$$

Testflüssig.	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>sv</sub> [mN/m] Iteration Neumann: Gl. 12	y-Achse O, W, R Gl. 13	x-Achse O, W, R Gl. 13
	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20°C	γ <sub>i</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>i</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>i</sub> <sup>p</sup> [mN/m]					
<b>Flamulit</b>										
a-Bromnaph.	1,535	<b>44,60</b>	0,00	44,60	0,00	<b>14,49</b>	1,36	<b>43,21</b>	<b>6,57</b>	<b>0,00</b>
Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>37,05</b>	1	<b>41,88</b>	<b>6,56</b>	<b>0,22</b>
Formamid	1,1339	<b>59,00</b>	0,33	39,40	19,60	<b>16,98</b>	6,55	<b>56,54</b>	<b>9,19</b>	<b>0,71</b>
EG/W=30/70	1,0326	<b>61,59</b>	0,67	20,54	41,05	<b>41,59</b>	0,41	<b>48,95</b>	<b>11,88</b>	<b>1,41</b>
EG/W=10/90	1,0096	<b>69,36</b>	0,69	21,23	48,13	<b>12,39</b>	0,59	<b>67,80</b>	<b>14,88</b>	<b>1,51</b>
Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>38,01</b>	2,17	<b>60,44</b>	<b>13,94</b>	<b>1,53</b>
<b>A27 MA</b>										
Benzylalkoh.	1,042	<b>39,00</b>	0,22	30,42	8,58	<b>16,13</b>	0,96	<b>37,50</b>	<b>6,93</b>	<b>0,00</b>
Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>51,53</b>	1,04	<b>35,44</b>	<b>5,92</b>	<b>0,22</b>
EG/W=50/50	1,0326	<b>61,59</b>	0,67	20,54	41,05	<b>32,94</b>	2,95	<b>48,98</b>	<b>11,81</b>	<b>1,38</b>
EG/W=10/90	1,0096	<b>69,36</b>	0,69	21,23	48,13	<b>33,48</b>	1,56	<b>59,70</b>	<b>13,80</b>	<b>1,51</b>
Glyzerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,89	<b>44,30</b>	1,23	<b>48,68</b>	<b>11,52</b>	<b>1,37</b>
Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>41,93</b>	2,07	<b>58,32</b>	<b>13,60</b>	<b>1,53</b>
<b>AI22 FA</b>										
Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>43,18</b>	0,76	<b>39,26</b>	<b>6,31</b>	<b>0,22</b>
Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>17,16</b>	1,84	<b>45,65</b>	<b>8,39</b>	<b>0,74</b>
Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>40,44</b>	2,69	<b>59,14</b>	<b>13,73</b>	<b>1,53</b>

## 5 Klebfestigkeit von A27 MA bei verschiedenen Parametervariationen

Tabelle 14: Klebfestigkeit von A27 MA in Abhängigkeit von den Prozeßparametern

Prozeßgas	variiertes Prozeßparameter	Klebfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
A27 MA Ausgangsmaterial		0,80 ± 1,03
PVC-Plastisol (UBS)		2,94 ± 0,10
Argon, HF-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min	<b>Prozeßzeit t [s]</b>	
	120	2,67 ± 0,90
	240	2,87 ± 0,55
Argon, MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min	120	1,96 ± 0,50
	240	2,51 ± 1,11
	600	2,33 ± 0,84
Sauerstoff, HF-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min	120	4,34 ± 0,33
	240	4,75 ± 0,77
	600	4,84 ± 0,97
Sauerstoff, MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min	120	4,19 ± 0,20
	240	4,34 ± 1,00
	600	4,21 ± 0,85
Stickstoff, HF-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min	120	3,64 ± 0,96
	240	3,80 ± 0,77
	600	3,84 ± 0,56
Stickstoff, MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 60 ml/min	120	3,66 ± 0,85
	240	4,01 ± 0,82
	600	4,08 ± 0,63
Argon, HF-Anregung 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min	<b>Prozeßleistung [W]</b>	
	50	1,14 ± 0,78
	100	1,18 ± 0,68
	200	2,10 ± 0,94
Argon, MW-Anregung 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min	300	2,67 ± 0,68
	50	2,12 ± 0,48
	100	3,02 ± 0,40
	200	2,87 ± 0,65
Sauerstoff, HF-Anregung 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min	300	1,96 ± 0,50
	50	3,46 ± 1,09
	100	5,19 ± 0,40
	200	3,67 ± 0,64
Sauerstoff, MW-Anregung 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min	300	4,34 ± 1,23
	50	3,62 ± 0,28
	100	3,42 ± 0,54
	200	3,05 ± 0,94
Stickstoff, HF-Anregung 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min	300	4,21 ± 1,20
	50	1,85 ± 0,72
	100	2,64 ± 0,38
	200	2,60 ± 0,17
Stickstoff, MW-Anregung 0,7 mbar; 60 ml/min; 3 min	300	3,84 ± 0,60
	50	-
	100	2,98 ± 0,37
	200	2,47 ± 0,27
Argon, HF-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min	<b>Gasdurchfluß [ml/min]</b>	
	10	3,66 ± 0,94
	30	5,39 ± 0,62
	50	4,28 ± 0,13
	60	3,41 ± 0,72
	100	2,67 ± 0,54
	150	2,26 ± 0,47
200	2,45 ± 0,08	
		3,22 ± 0,61

<b>Prozeßgas</b>	<b>variiertes Prozeßparameter</b>	<b>Klebfestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]</b>
Argon, MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min	<b>Gasdurchfluß [ml/min]</b>	
	10	2,04 ± 0,81
	30	2,33 ± 0,39
	50	2,53 ± 0,13
	60	1,96 ± 0,50
	100	1,35 ± 0,24
	150	-
Sauerstoff, HF-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min	200	2,55 ± 0,37
	10	5,22 ± 0,83
	30	3,11 ± 1,25
	50	5,30 ± 1,37
	60	4,34 ± 1,23
	100	4,80 ± 0,70
	150	5,75 ± 0,53
Sauerstoff, MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min	200	5,41 ± 0,63
	10	5,34 ± 1,33
	30	5,42 ± 0,57
	50	5,36 ± 1,20
	60	2,26 ± 1,20
	100	6,62 ± 0,62
	150	6,49 ± 0,58
Stickstoff, HF-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min	200	6,49 ± 0,21
	10	3,09 ± 0,59
	30	2,63 ± 0,68
	50	2,26 ± 1,05
	60	3,16 ± 0,58
	100	3,11 ± 1,25
	150	1,34 ± 0,04
Stickstoff, MW-Anregung 300 W; 0,7 mbar; 3 min	200	2,74 ± 0,96
	10	2,50 ± 0,43
	30	3,43 ± 0,54
	50	3,04 ± 0,42
	60	3,66 ± 0,85
	100	2,22 ± 0,32
	150	4,44 ± 0,50
	200	2,97 ± 0,65

## 6 DSC -Untersuchungen von LDPE-Pulvern bei verschiedenen Plasmabehandlungen

### 6.1 Al22 FA - Pulver

Tabelle 15: 1. und 2. Aufheizung von Al22 FA bei unterschiedlichen Plasmabehandlungen

Plasmabehandlung	1. Aufheizung			2. Aufheizung		
	T <sub>s</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]	T <sub>s</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]
Ausgang	109,9	40,1	116,4	109,9	39,8	115,5
<b>O<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,3	37,3	108,2	109,8	39,0	113,0
240 s	110,7	37,8	109,7	110,2	40,0	115,9
360 s	110,3	38,6	112,0	109,8	40,2	116,7
<b>O<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,4	41,2	119,4	110,4	38,7	112,3
240 s	110,4	36,7	106,4	110,4	39,8	115,5
360 s	110,3	37,5	108,8	110,3	41,6	120,6
<b>O<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	110,8	36,5	105,4	110,3	38,6	111,9
30 ml/min	110,3	37,2	107,8	110,3	39,3	113,9
<b>Ar, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,8	38,5	111,6	110,9	40,2	116,6
240 s	109,9	38,7	112,3	110,4	39,2	113,6
360 s	110,4	37,8	109,6	110,4	38,5	111,6
<b>Ar, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	110,4	39,1	113,5	110,9	39,7	115,0
240 s	111,3	23,3	67,7	110,3	40,2	116,5
360 s	109,9	37,9	110,0	109,9	40,0	118,2
<b>Ar, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	110,3	37,8	109,6	110,3	39,1	113,5
30 ml/min	110,8	38,4	111,5	110,9	39,8	115,6
<b>N<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,3	38,5	111,7	110,3	39,3	113,9
240 s	-	-	-	110,8	40,2	116,9
360 s	110,9	38,5	111,6	110,4	38,6	111,9
<b>N<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	109,8	37,8	109,7	109,8	40,0	116,0
240 s	109,8	35,6	103,2	-	-	-
360 s	110,4	37,9	109,8	110,4	38,5	111,7
<b>N<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	110,8	33,9	98,4	110,8	38,6	112,1

Tabelle 16: 1. und 2. Abkühlung von Al22 FA bei unterschiedlichen Plasmbehandlungen

Plasmabehandlung	1. Abkühlung			2. Abkühlung		
	T <sub>K</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]	T <sub>K</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]
Ausgang	96,4	38,1	- 110,6	96,4	38,3	- 111,1
<b>O<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	95,6	38,9	- 112,9	95,9	38,5	- 111,7
240 s	95,5	37,6	- 109,0	95,5	38,8	- 112,4
360 s	96,5	38,9	- 112,9	96,6	38,8	- 112,4
<b>O<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	95,8	38,7	- 112,3	95,9	37,3	- 108,3
240 s	95,3	37,4	- 108,5	95,6	39,7	- 115,2
360 s	95,5	41,8	- 121,1	96,0	41,1	- 119,1
<b>O<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	95,4	38,0	- 110,2	95,9	37,3	- 108,3
30 ml/min	95,4	39,2	- 113,8	95,9	39,7	- 115,1
<b>Ar, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	94,8	38,7	- 112,3	94,8	39,2	- 113,8
240 s	95,8	38,6	- 111,8	95,8	39,6	- 113,0
360 s	95,8	38,2	- 110,8	95,8	37,8	- 109,6
<b>Ar, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	95,3	38,3	- 111,0	94,8	38,0	- 110,1
240 s	96,0	38,8	- 112,6	96,0	40,4	- 117,2
360 s	96,3	39,6	- 114,9	96,4	41,1	- 119,1
<b>Ar, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	96,0	39,3	- 113,9	96,0	38,7	- 112,4
30 ml/min	94,8	38,8	- 112,6	95,3	38,8	- 112,6
<b>N<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	95,9	36,8	- 111,9	96,0	39,0	- 113,0
240 s	95,4	40,5	- 117,5	95,4	40,2	- 116,6
360 s	95,3	38,6	- 112,0	95,3	39,2	- 113,7
<b>N<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	95,9	39,6	- 114,8	95,9	38,7	- 112,2
240 s	95,4	38,4	- 111,3	95,4	38,1	- 110,5
360 s	95,4	39,0	- 113,2	95,9	38,8	- 112,7
<b>N<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	95,4	38,6	- 112,1	95,4	38,8	- 112,6

## 6.2 A27 MA - Pulver

Tabelle 17: 1. und 2. Aufheizung von A27 MA bei unterschiedlichen Plasmabehandlungen

Plasmabehandlung	1. Abkühlung			2. Abkühlung		
	T <sub>K</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]	T <sub>K</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]
Ausgang	110,2	39,7	115,1	108,8	39,7	115,1
<b>O<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,2	39,3	113,9	109,2	38,8	112,5
240 s	110,2	39,6	114,9	108,7	39,3	114,1
360 s	110,3	41,0	118,8	108,8	39,2	113,6
<b>O<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	110,3	39,0	113,2	108,8	38,9	112,8
240 s	110,8	38,0	110,3	108,8	39,1	113,5
360 s	110,8	38,4	111,4	108,8	37,9	109,9
<b>O<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	110,2	41,0	118,8	109,3	39,2	113,6
30 ml/min	110,2	39,8	115,4	108,7	40,7	117,9
<b>Ar, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,7	40,0	116,0	108,8	38,8	112,4
240 s	110,2	38,0	110,2	108,7	40,2	116,6
360 s	109,8	39,4	114,2	108,8	40,0	116,1
<b>Ar, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	110,2	39,4	114,1	108,8	40,2	116,7
240 s	109,0	38,9	112,9	108,3	38,7	112,1
360 s	110,3	37,9	109,8	108,8	39,3	113,9
<b>Ar, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	110,2	38,4	111,3	109,3	39,2	113,6
30 ml/min	110,3	38,4	111,4	108,7	39,0	113,0
<b>N<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	110,2	38,0	110,2	109,2	40,0	116,1
240 s	110,3	39,2	113,7	109,3	39,6	114,7
360 s	110,3	37,6	109,2	109,8	38,7	112,1
<b>N<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	109,8	38,9	112,7	108,8	38,9	112,9
240 s	110,3	37,9	110,0	109,3	38,3	111,1
360 s	109,7	39,9	115,8	109,3	40,3	116,8
<b>N<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	110,3	37,2	107,9	108,8	37,8	109,8

Tabelle 18: 1. und 2. Abkühlung von A27 MA bei unterschiedlichen Plasmbehandlungen

Plasmabehandlung	1. Abkühlung			2. Abkühlung		
	T <sub>K</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]	T <sub>K</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]
Ausgang	94,1	39,9	115,7	94,1	39,5	114,6
<b>O<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	93,6	39,1	113,3	93,6	39,2	113,6
240 s	94,1	39,6	114,8	93,6	39,0	113,0
360 s	94,0	39,8	115,5	94,0	39,2	113,6
<b>O<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	93,5	39,6	114,8	93,5	39,7	115,2
240 s	94,0	39,1	113,5	93,5	40,0	110,1
360 s	94,0	39,1	113,3	93,5	38,3	111,0
<b>O<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	93,5	39,2	113,8	93,5	39,6	114,8
30 ml/min	94,1	40,6	117,8	94,1	39,9	115,8
<b>Ar, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	93,5	40,2	116,6	93,5	39,8	115,5
240 s	94,0	40,5	117,5	94,0	40,2	116,7
360 s	93,9	40,6	117,7	94,0	40,8	118,4
<b>Ar, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	94,0	40,0	116,0	94,0	40,3	116,7
240 s	94,5	39,9	115,7	93,9	38,9	112,8
360 s	94,0	39,7	115,1	94,0	39,4	114,3
<b>Ar, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	93,5	39,5	114,5	93,5	40,4	117,1
30 ml/min	94,0	39,4	114,4	94,0	39,4	114,2
<b>N<sub>2</sub>, MW, 60 ml/min</b>						
120 s	94,0	40,3	117,0	94,0	39,8	115,4
240 s	93,5	39,4	114,3	93,5	39,8	115,4
360 s	92,9	39,7	115,0	92,9	39,0	113,0
<b>N<sub>2</sub>, HF, 60 ml/min</b>						
120 s	93,9	38,8	112,4	93,9	39,4	114,1
240 s	93,5	38,5	111,7	94,0	39,1	113,5
360 s	93,5	39,4	114,1	93,5	39,9	115,7
<b>N<sub>2</sub>, MW, 120 s</b>						
50 ml/min	93,4	38,4	111,4	93,4	-	-

## 7 Schmelzindex von LDPE-Pulvern bei verschiedenen Plasmabehandlungen

Tabelle 19: Schmelzindex der plasmabehandelten LDPE-Pulver (MW-300 W, 2 min, 60 ml/min)

Plasmabehandlung	MFI- Wert [g/10 min]		
	Flamulit	A27 MA	Al22 FA
Ausgangsmaterial	21,90 ± 1,32	23,23 ± 0,22	0,75 ± 0,02
O <sub>2</sub> -Plasma	20,64 ± 1,08	22,26 ± 0,19	0,63 ± 0,02
Ar-Plasma	20,16 ± 0,78	21,70 ± 0,19	0,62 ± 0,02
N <sub>2</sub> -Plasma	19,87 ± 0,65	19,70 ± 0,73	0,59 ± 0,02

## 8 IR-Spektroskopie an acrylsäurepolymerisiertem Polyethylenpulver

Tabelle 20: Abhängigkeit des Säureindexes von den Prozeßparametern Druck und Leistung (1 ml Acrylsäure)

Druck [mbar]		Leistung [W]					
		30 (HF)	50 (HF)	70 (HF)	100 (HF)	150 (HF)	30 (MW)
Ausgang	0,20	-	-	-	-	-	-
0,2	-	1,37	1,27	0,93	0,67	0,62	0,38
0,4	-	0,30	1,69	1,43	1,03	0,86	0,37
0,6	-	0,30	1,40	1,26	1,30	0,76	0,44
0,8	-	0,20	0,29	1,15	1,09	0,98	0,45
1,0	-	0,20	0,20	0,20	0,80	0,97	0,35

## 9 Oberflächenspannung von acrylsäurepolymerisierten LDPE-Oberflächen

### 9.1 Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Prozessparametern Druck und Leistung

Tabelle 21: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den Prozessparametern Druck und Leistung (1 ml)

Parameter	Testflüssigk.	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>sv</sub> [mN/m] Iteration 1 Neumann: Gl. 12	y-Achse O, W, R Gl. 13	x-Achse O, W, R Gl. 13
		Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20 °C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>lv</sub> <sup>p</sup> [mN/m]					
unbehandelt	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>49,88</b>	1,96	<b>36,21</b>	<b>6,00</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>60,60</b>	1,24	<b>28,94</b>	<b>6,40</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>86,00</b>	1,73	<b>25,50</b>	<b>7,19</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>70,71</b>	1,86	<b>27,79</b>	<b>8,02</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,80</b>	1,84	<b>27,48</b>	<b>7,42</b>	<b>1,53</b>
50 W 0,2 mbar	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>41,31</b>	1,93	<b>40,08</b>	<b>6,39</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>11,87</b>	2,06	<b>46,70</b>	<b>8,49</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>35,05</b>	5,69	<b>53,24</b>	<b>12,22</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>15,17</b>	2,21	<b>51,56</b>	<b>11,85</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>43,21</b>	2,00	<b>39,24</b>	<b>6,31</b>	<b>0,22</b>
50 W 0,2 mbar gereinigt und getrocknet	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>15,37</b>	1,98	<b>46,04</b>	<b>8,43</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>40,51</b>	6,41	<b>50,60</b>	<b>11,82</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>17,03</b>	2,31	<b>51,11</b>	<b>11,80</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>40,79</b>	3,22	<b>40,30</b>	<b>6,41</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>10,68</b>	0,43	<b>46,89</b>	<b>8,51</b>	<b>0,74</b>
50 W 0,4 mbar	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>38,79</b>	3,11	<b>51,45</b>	<b>11,95</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>14,63</b>	2,08	<b>51,68</b>	<b>11,87</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>51,90</b>	3,81	<b>35,27</b>	<b>5,90</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>34,86</b>	2,19	<b>40,10</b>	<b>7,81</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>72,30</b>	8,79	<b>33,28</b>	<b>8,76</b>	<b>1,37</b>
50 W 0,4 mbar gereinigt und getrocknet	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>40,64</b>	2,00	<b>42,50</b>	<b>10,61</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>40,99</b>	2,02	<b>40,22</b>	<b>6,40</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>25,27</b>	0,71	<b>43,44</b>	<b>8,17</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>66,22</b>	2,09	<b>36,73</b>	<b>9,43</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>34,29</b>	4,51	<b>45,23</b>	<b>11,01</b>	<b>1,31</b>
50 W 0,6 mbar	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>39,28</b>	3,02	<b>40,95</b>	<b>6,47</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>15,97</b>	3,01	<b>45,91</b>	<b>8,42</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>46,01</b>	5,69	<b>47,80</b>	<b>11,38</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>26,00</b>	0,71	<b>48,39</b>	<b>11,45</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>46,20</b>	3,10	<b>37,90</b>	<b>6,17</b>	<b>0,22</b>
50 W 0,6 mbar gereinigt und getrocknet	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>18,76</b>	2,98	<b>45,27</b>	<b>8,35</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>51,23</b>	4,67	<b>45,03</b>	<b>10,92</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>21,89</b>	1,53	<b>49,74</b>	<b>11,63</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>51,21</b>	3,08	<b>35,59</b>	<b>5,93</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>22,70</b>	1,7	<b>44,21</b>	<b>8,25</b>	<b>0,74</b>
50 W 0,8 mbar	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>56,62</b>	8,5	<b>42,10</b>	<b>10,41</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>26,01</b>	1,82	<b>48,39</b>	<b>11,45</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>35,40</b>	2,46	<b>42,56</b>	<b>6,62</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>15,97</b>	3,01	<b>45,91</b>	<b>8,42</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>50,25</b>	3,32	<b>45,56</b>	<b>11,01</b>	<b>1,37</b>
100 W 0,2 mbar	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>15,22</b>	3,61	<b>51,55</b>	<b>11,85</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>50,70</b>	2,82	<b>35,83</b>	<b>5,96</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>28,18</b>	5,77	<b>42,50</b>	<b>8,07</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>62,87</b>	3,32	<b>38,62</b>	<b>9,78</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>30,32</b>	3,39	<b>46,81</b>	<b>11,24</b>	<b>1,31</b>
100 W 0,4 mbar	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>35,60</b>	1,36	<b>42,48</b>	<b>6,61</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>9,38</b>	0,71	<b>47,07</b>	<b>8,52</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>44,80</b>	4,32	<b>48,42</b>	<b>11,48</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>9,25</b>	1,19	<b>52,67</b>	<b>11,98</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>40,99</b>	2,02	<b>40,22</b>	<b>6,40</b>	<b>0,22</b>
100 W 0,4 mbar gereinigt und getrocknet	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>25,27</b>	0,71	<b>43,44</b>	<b>8,17</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>66,22</b>	2,09	<b>36,73</b>	<b>9,43</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>34,29</b>	4,51	<b>45,23</b>	<b>11,01</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>33,41</b>	2,66	<b>43,35</b>	<b>6,69</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>14,20</b>	1,62	<b>46,28</b>	<b>8,45</b>	<b>0,74</b>
100 W 0,6 mbar	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>40,48</b>	1,42	<b>50,61</b>	<b>11,83</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>26,80</b>	1,52	<b>48,11</b>	<b>11,41</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>36,85</b>	3,00	<b>41,97</b>	<b>6,57</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>32,57</b>	4,38	<b>40,96</b>	<b>7,91</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>58,25</b>	7,65	<b>41,19</b>	<b>10,25</b>	<b>1,37</b>
100 W 0,6 mbar gereinigt und getrocknet	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>45,25</b>	2,77	<b>40,39</b>	<b>10,28</b>	<b>1,31</b>
	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>31,84</b>	2,14	<b>43,95</b>	<b>6,75</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>43,61</b>	1,49	<b>36,56</b>	<b>7,40</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>60,13</b>	1,18	<b>40,15</b>	<b>10,06</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>53,03</b>	2,41	<b>36,67</b>	<b>9,66</b>	<b>1,31</b>
100 W 0,8 mbar	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>43,55</b>	1,25	<b>39,09</b>	<b>6,29</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>51,02</b>	2,32	<b>33,32</b>	<b>6,99</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>63,32</b>	6,45	<b>38,36</b>	<b>9,73</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>54,55</b>	1,79	<b>35,92</b>	<b>9,53</b>	<b>1,31</b>

## 9.2 Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Monomermenge (HF-50 W; 0,7 mbar)

Tabelle 22: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Monomermenge (HF-50 W; 0,4 mbar)

Parameter	Testflüssigk.	Testflüssigkeit					Randw. Θ [°]	ST	Polymer γ <sub>sv</sub> [mN/m] Iteration 1 Neumann: Gl. 12	y-Achse O, W, R Gl. 13	x-Achse O, W, R Gl. 13
		Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] 20 °C	γ <sub>lv</sub> [mN/m]	Polarität	γ <sub>lv</sub> <sup>d</sup> [mN/m]	γ <sub>lv</sub> <sup>p</sup> [mN/m]					
unbehandelt	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>49,88</b>	1,96	<b>36,21</b>	<b>6,00</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>60,60</b>	1,24	<b>28,94</b>	<b>6,40</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>86,00</b>	1,73	<b>25,50</b>	<b>7,19</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>70,71</b>	1,86	<b>27,79</b>	<b>8,02</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>92,80</b>	1,84	<b>27,48</b>	<b>7,42</b>	<b>1,53</b>
1 ml	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>40,50</b>	1,84	<b>40,43</b>	<b>6,42</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>19,25</b>	1,3	<b>45,14</b>	<b>8,34</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>36,32</b>	3,98	<b>52,64</b>	<b>12,13</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>26,88</b>	3,75	<b>48,08</b>	<b>11,41</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>48,52</b>	5,39	<b>54,62</b>	<b>12,96</b>	<b>1,53</b>
1 ml gereinigt und getrocknet	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>47,47</b>	1,00	<b>37,33</b>	<b>6,11</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>38,63</b>	5,97	<b>38,62</b>	<b>7,64</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>57,67</b>	7,43	<b>41,52</b>	<b>10,31</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>44,53</b>	2,5	<b>40,73</b>	<b>10,33</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>73,80</b>	5,99	<b>39,35</b>	<b>9,97</b>	<b>1,53</b>
2 ml	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>37,04</b>	2,04	<b>41,89</b>	<b>6,56</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>21,21</b>	2,17	<b>44,63</b>	<b>8,29</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>48,42</b>	2,13	<b>46,53</b>	<b>11,18</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>27,48</b>	2,9	<b>47,87</b>	<b>11,38</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,79</b>	3,29	<b>55,61</b>	<b>13,13</b>	<b>1,53</b>
2 ml gereinigt und getrocknet	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>49,92</b>	0,83	<b>36,19</b>	<b>6,00</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>35,39</b>	2,45	<b>39,89</b>	<b>7,79</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>63,89</b>	8,99	<b>38,04</b>	<b>9,67</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>45,18</b>	2,42	<b>40,43</b>	<b>10,28</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>54,02</b>	9,12	<b>51,41</b>	<b>12,38</b>	<b>1,53</b>
3 ml	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>37,32</b>	1,18	<b>41,77</b>	<b>6,55</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>21,21</b>	1,19	<b>44,63</b>	<b>8,29</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>58,25</b>	2,09	<b>41,19</b>	<b>10,25</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>16,00</b>	3,78	<b>51,36</b>	<b>11,83</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>43,20</b>	5,42	<b>57,62</b>	<b>13,48</b>	<b>1,53</b>
3 ml gereinigt und getrocknet	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>49,47</b>	0,91	<b>36,40</b>	<b>6,02</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>44,37</b>	2,3	<b>36,24</b>	<b>7,36</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>66,38</b>	2,32	<b>36,64</b>	<b>9,41</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>48,20</b>	2,06	<b>39,00</b>	<b>10,05</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>65,57</b>	7,6	<b>44,44</b>	<b>11,02</b>	<b>1,53</b>
4 ml	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>39,37</b>	1,98	<b>40,91</b>	<b>6,47</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>26,75</b>	2,04	<b>42,97</b>	<b>8,12</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>48,07</b>	1,13	<b>46,72</b>	<b>11,21</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>27,47</b>	2,07	<b>47,87</b>	<b>11,38</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>45,76</b>	8,21	<b>56,19</b>	<b>13,24</b>	<b>1,53</b>
4 ml gereinigt und getrocknet	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>45,21</b>	1,81	<b>38,35</b>	<b>6,22</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>43,29</b>	4,68	<b>36,70</b>	<b>7,41</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>63,74</b>	2,05	<b>38,13</b>	<b>9,69</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>41,06</b>	4,05	<b>42,31</b>	<b>10,58</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>29,64</b>	4,51	<b>64,65</b>	<b>14,57</b>	<b>1,53</b>
5 ml	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>35,84</b>	2,15	<b>42,38</b>	<b>6,60</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>237,75</b>	1,73	<b>4,16</b>	<b>2,00</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>35,77</b>	1,02	<b>52,90</b>	<b>12,17</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>26,39</b>	1,97	<b>48,26</b>	<b>11,43</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>46,84</b>	10,9	<b>55,58</b>	<b>13,13</b>	<b>1,53</b>
5 ml gereinigt und getrocknet	Methylenjodid	3,3254	<b>50,80</b>	0,05	48,50	2,30	<b>46,72</b>	2,62	<b>37,67</b>	<b>6,15</b>	<b>0,22</b>
	Ethylenglykol	1,1131	<b>47,70</b>	0,35	30,90	16,80	<b>39,00</b>	5,28	<b>38,47</b>	<b>7,62</b>	<b>0,74</b>
	Glycerin	1,2567	<b>62,90</b>	0,65	21,92	40,98	<b>67,25</b>	2,95	<b>36,15</b>	<b>9,31</b>	<b>1,37</b>
	EG/W=70/30	1,0786	<b>53,36</b>	0,63	19,57	33,79	<b>27,83</b>	13,1	<b>47,74</b>	<b>11,36</b>	<b>1,31</b>
	Wasser	0,998	<b>72,80</b>	0,70	21,80	51,00	<b>33,79</b>	11,4	<b>62,62</b>	<b>14,28</b>	<b>1,53</b>

## 10 Klebfestigkeit von acrylsäurepolymerisierten LDPE-Pulvern

Tabelle 23: Abhängigkeit der Klebfestigkeit bei HF-Anregung von den Prozeßparametern Druck und Leistung (1 ml Acrylsäure)

Druck [mbar]	Klebfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]					
		30 W	50 W	70W	100 W	150 W
unbehandelt	1,12	-	-	-	-	-
0,2	-	6,22	5,52	6,02	3,80	3,20
0,4	-	3,90	6,35	6,41	4,50	3,80
0,6	-	3,42	5,79	6,22	5,10	4,20
0,8	-	1,60	4,79	6,92	4,20	4,10
1,0	-	1,27	1,90	4,36	2,00	3,80

## 11 DSC - Untersuchungen von acrylsäurepolymerisierten LDPE-Pulvern

Tabelle 24: 1. und 2. Aufheizung bzw. Abkühlung von mit Acrylsäure polymerisiertem A27 MA bei Variation der Prozeßparameter Druck und Leistung (1 ml Acrylsäure)

Plasmabehandlung	1. Aufheizung			2. Aufheizung		
	T <sub>s</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]	T <sub>s</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]
Ausgang	109,4	37,7	109,3	108,4	38,7	112,3
HF-50 W, 0.2 mbar	109,1	38,8	112,6	108,6	38,6	112,0
HF-50 W, 0.4 mbar	109,4	38,2	110,8	108,4	38,9	112,7
HF-50 W, 0.6 mbar	109,5	37,4	108,4	108,0	38,9	112,9
HF-50 W, 1.0 mbar	109,0	38,3	111,1	108,0	39,0	113,0
HF-30 W, 0.4 mbar	109,7	37,8	109,8	108,2	38,2	110,6
HF-50 W, 0.4 mbar	109,4	38,2	110,8	108,4	38,9	112,7
HF-70 W, 0.4 mbar	109,7	37,7	109,7	108,7	39,0	113,0
HF-100 W, 0.4 mbar	109,6	35,1	101,9	108,6	38,5	111,7
HF-150 W, 0.4 mbar	109,6	38,1	110,5	108,6	38,4	111,4
Plasmabehandlung	1. Abkühlung			2. Abkühlung		
	T <sub>k</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]	T <sub>k</sub> [°C]	K [%]	Δ <sub>R</sub> H [J/g]
Ausgang	94,2	39,5	- 114,6	94,2	39,4	- 114,3
HF-50 W, 0.2 mbar	94,7	39,3	- 113,9	94,2	39,4	- 114,2
HF-50 W, 0.4 mbar	94,5	39,3	- 114,0	94,5	39,7	- 115,2
HF-50 W, 0.6 mbar	94,9	39,0	- 113,2	94,9	40,2	- 116,5
HF-50 W, 1.0 mbar	95,0	39,2	- 113,7	94,5	40,4	- 117,2
HF-30 W, 0.4 mbar	94,8	38,9	- 112,8	94,9	38,7	- 112,3
HF-50 W, 0.4 mbar	94,5	39,3	- 114,0	94,5	39,7	- 115,2
HF-70 W, 0.4 mbar	94,3	38,6	- 111,8	94,3	39,5	- 114,6
HF-100 W, 0.4 mbar	94,3	39,5	- 114,6	94,3	39,8	- 115,3
HF-150 W, 0.4 mbar	94,3	39,7	- 115,0	93,8	39,2	- 113,8

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. habil. S. Marinow für die interessante Aufgabenstellung und fachliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr.-Ing. habil. G. Leps danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie für die gewährleistete wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Dr.-Ing. Z. Funke und Frau Dr.-Ing. E. Dayss bin ich zu herzlichem Dank für die zahlreichen wertvollen Anregungen und das freundschaftliche Interesse an meiner Arbeit verpflichtet.

Danken möchte ich außerdem allen, die mir bei der Bewältigung inhaltlicher und formaler Problemstellungen behilflich waren. In diesem Zusammenhang möchte ich ganz besonders den Mitarbeitern des Institutes für Kunststofftechnologie und -recycling (IKTR) e.V. in Weißandt-Gölzau danken, die mich bei der Probenherstellung und der Durchführung von Prüfungen und Analysen unterstützt haben.

Von den vielen Mitarbeitern des Fachbereiches Werkstoffwissenschaften möchte ich Frau Ing. M. Pogert (REM-Labor), Frau Ing. M. Sachse (Zugscherversuch), Herrn Dr.-Ing. J. Trempler (Mikroskopie) und Herrn A. Wutzler (IR-Spektroskopie) besonders hervorheben, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Prosigk, Februar 2001

Katrin Rieß

## Lebenslauf

Name: Katrin Rieß  
Anschrift: Neustadt 13  
06369 Prosigk  
Geburtsdatum: 26. Juni 1967  
Geburtsort: Annaberg-Buchholz  
Staatsangehörigkeit: BR Deutschland  
Familienstand: ledig, 1 Kind

Schulbildung: 1974 - 1984 10-klassige Oberschule  
Abschluß: mittlere Reife

1984 - 1986 EOS Annaberg-Buchholz  
Abschluß: Hochschulreife

Studium: 1986 - 1987 1-jähriges Vorpraktikum  
VEB PLASTICART - Annaberg-Buchholz  
Abschluß: Facharbeiter für Plast- und Elastverarbeitung

1987 - 1992 TH Merseburg Studium der Werkstofftechnik  
Abschluß: Diplomingenieur  
Diplomnote: gut  
Diplomthema: Elektrochemische Korrosionsunter-  
suchungen an dünnen Verschleißschutzschichten

04/92 - 07/92 TH Merseburg  
Aufbaustudium: Wirtschaftsenglisch/Wirtschaftsrussisch

Beruflicher Werdegang: 09/92 - 12/92 EWS Gesellschaft für technische Aus- und Weiterbildung  
mbH Köln  
Anpassungsqualifizierung: Umweltschutz

01/93 - 04/95 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz

05/95 - 12/98 Institut für Kunststofftechnologie und -recycling  
(IKTR) e.V.  
wissenschaftlicher Mitarbeiter

01/98 - 08/00 Erziehungsurlaub

seit 09/01 Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH  
wissenschaftlicher Mitarbeiter