

6 Charakterisierung von Plasmapolymere

6.1 Einleitung

Plasmapolymere können für verschiedenste Anwendungen eingesetzt werden, da sie auf fast allen möglichen Materialien (z. B. Glas, Metall oder anderen Polymeren) mit verschiedenen Geometrien abgeschieden werden können. Sie zeichnen sich durch eine gute Adhäsion, chemische, mechanische und thermische Beständigkeit aus und besitzen hohe Barrierewirkungen. Die Beschichtung mit Plasmapolymere kann zur Herstellung kratzfester Oberflächen, als Korrosionsschutz oder zur Verbesserung der Bioverträglichkeit von medizinischen Implantaten angewendet werden. ^[146, 147]

Beim Einsatz eines kontinuierlichen Plasmas zur Polymerisation wird eine relativ hohe Energiemenge in das System eingetragen. Dabei kommt es hauptsächlich zur Fragmentierung der Monomere (Radikalbildung), mit der Folge, dass die erzeugten Schichten nur noch partiell die chemische Struktur des Ausgangsmoleküls aufweisen. Diese Schichten besitzen eine ungeordnete Struktur, sind außerdem meistens hochvernetzt und damit in den gängigen Lösemitteln unlöslich. ^[148-150]

Die Herstellung von Schichten mit definierten Strukturen und Vernetzungsgraden bzw. -gradienten kann aber über die Steuerung diverser Prozessparameter wie Druck, Gasfluss oder eingespeiste Leistung erreicht werden.

Eine Möglichkeit ist die Verwendung zeitlich asymmetrischer (gepulster) Niederdruckplasmen. ^[151-154] Dabei wird die elektrische Leistung nur für eine kurze Zeit eingespeist (Plasma on-Phase) und das Monomergas in den Plasmazustand angeregt. In dieser Phase, aber auch in der anschließenden Plasma off-Phase, können die reaktiven Teilchen polymerisieren und anschließend auf dem Substrat abgeschieden werden. Da die dem System zugeführte mittlere Energie relativ klein ist, kann die Fragmentierung der Monomere, sowie weitere Vernetzungsreaktionen, zurückgedrängt werden. ^[155-160]

Durch den Einsatz gepulster Plasmen konnten die Prozessresultate verbessert, die Oberflächenrauigkeit der Proben vermindert und der Strukturerhalt weitgehend erreicht werden. ^[161-163]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Molmassenverteilung von Polystyrol-Plasmapolymere, abgeschieden bei unterschiedlichen Plasmaparametern (kontinuierliches oder gepulstes Plasma), mit Hilfe der ThFFF untersucht werden. Zusätzlich wurden Allylalkohol- und Acetylen-Plasmapolymere, sowie die Plasmacopolymere beider Monomere nach Pulsplasmapolymereisation in unterschiedlichen Verhältnissen, analysiert.

Die Plasmapolymereisation von Allylalkohol ist vor allem für die Funktionalisierung von Oberflächen interessant. Durch den Einsatz von funktionalisierten Monomere können bei der Polymerisation funktionelle Gruppen unter Strukturerehalt in die Schichten eingebracht werden. Diese Gruppen können dann in weiterführenden Reaktionen auch in andere gewünschte Funktionalitäten umgesetzt werden. ^[164]

Die Dichte der funktionellen Gruppen an der Oberfläche und damit die Eigenschaften des Werkstoffes lassen sich durch den Einbau von sogenannten Spacern (z. B. Acetylen, Butadien oder Styrol) steuern. Durch die Plasmacopolymereisation der funktionalisierten Monomere mit Spacern in unterschiedlichen Verhältnissen, unter Auswahl geeigneter Prozessparameter, lassen sich genau definierte Abstufungen in der Anzahl der Gruppen und Oberflächeneigenschaften erzielen.

Die Polymerisation von Styrol erfolgte im kontinuierlichen Plasma bei 3 W sowie im gepulsten Plasma bei 30 W bei einem Tastverhältnis (duty cycle) von 0,1 mit einer Frequenz von 1000 Hz. Daraus folgt eine effektive Leistung von $3 W_{\text{effektiv}}$ bei 30 W eingespeister Leistung.

Das Tastverhältnis ist definiert als Quotient der Plasma on-Zeit zu der Summe aus Plasma on- und Plasma off-Zeit.

Acetylen und Allylalkohol wurden im gepulsten Plasma polymerisiert bzw. copolymerisiert. Die eingebrachte Leistung betrug dabei 300 W bzw. $30 W_{\text{effektiv}}$ (duty cycle 0,1).

6.2 ThFFF-Untersuchungen

Alle Plasmapolymere wurden von den Substraten (Glasplatten) abgekratzt, in THF gelöst oder suspendiert (2 mg/ml) und mit folgendem Trennprogramm fraktioniert: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min. Die Detektion erfolgte mit dem MALLS, die Auswertung der Signale mit dem Programm ASTRA.

Bei der Plasmapolymereisation von Styrol entstanden unter beiden Prozessbedingungen sehr hochmolekulare Verbindungen (Plasma-PS) mit breiter, monomodaler Verteilung. In den Fraktogrammen konnte jeweils nur ein Peak detektiert werden (Abb. 33).

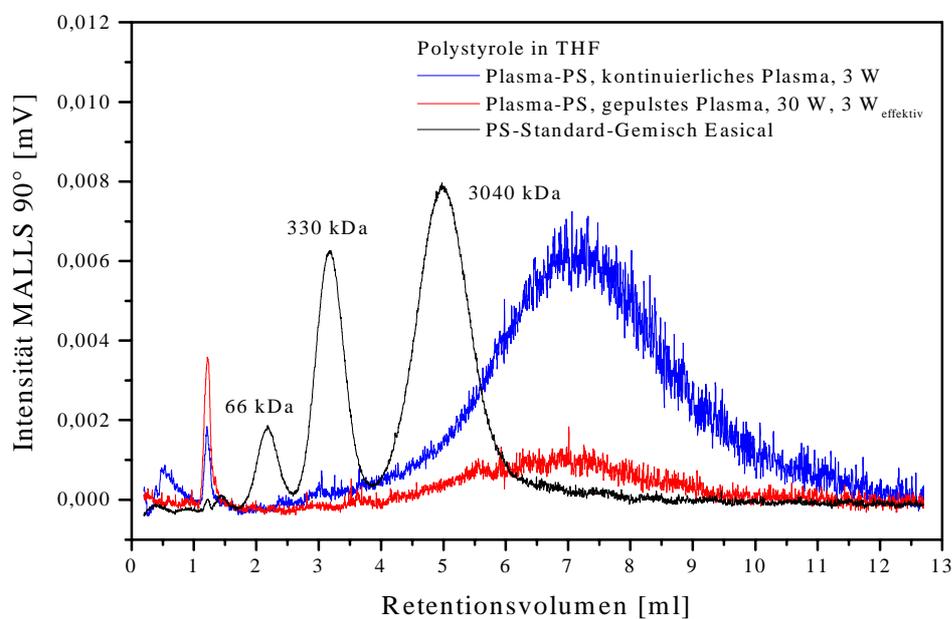


Abb. 33 Fraktogramme der mit unterschiedlichen Prozessparametern hergestellten Plasma-polymere und dem PS-Standard-Gemisch Easical, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

Beide Polymere eluierten mit vergleichbarem Retentionsvolumen, so dass von ähnlichen Molmassen ausgegangen werden kann. Lediglich die Intensitäten der Peaks waren deutlich unterschiedlich. Die geringere Intensität des Peaks der Polymere, die im gepulsten Plasma synthetisiert werden konnten, lässt auf einen deutlich kleineren Anteil an hochmolekularen bzw. vernetzten Strukturen schließen.

Zusätzlich entstand ein größerer Anteil an niedermolekularen Verbindungen (bis ca. 20 kDa), die mit dem Totvolumen des Kanals eluierten. Dies kann an der größeren Intensität des Voipeaks (Peak bei 1,4 ml) im Fraktogramm des Pulsplasmapolymers erkannt werden.

Die Kalibrierung mit dem PS-Standard-Gemisch Easical verdeutlicht die breite Molmassenverteilung der Plasmapolymere bei sehr hohen Molmassen. Gleichzeitig ermöglichte sie die Umrechnung der x-Achse von Retentionsvolumina in Molmassen. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abb. 34 für beide Plasmapolymere dargestellt.

Mit Hilfe dieser Methode konnte somit eine Abschätzung der vorliegenden Molmassen und -verteilungen gemacht werden. Die Peakmaxima der Polymere lagen bei etwa 60 Mio. Da. Die Peakverteilungen erstreckten sich bis in den Bereich von 10^{10} Da.

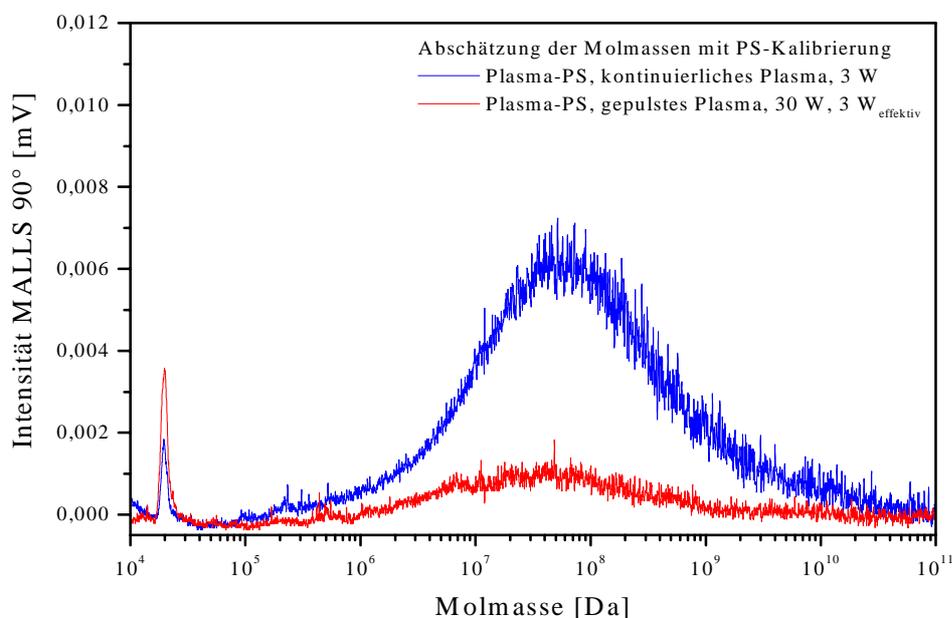


Abb. 34 Darstellung der mit PS-Standard-Kalibrierung abgeschätzten Molmassen der Plasmapolymere

Mit keinem anderen chromatographischen Trennsystem, außer der FFF, ist eine Charakterisierung von Polymeren mit derart hohen Molmassenverteilungen möglich.

Dennoch bleibt zu berücksichtigen, dass es sich bei den PS-Standards um lineare Moleküle handelt und die Plasmapolymere einen hohen Anteil an verzweigten und vernetzten Makromolekülen enthalten.

Daraus resultieren andere Knäuelkonformationen und hydrodynamische Volumina, so dass auch diese Molmassenbestimmung nur in gewissen Grenzen die Molmassen wiedergeben kann.

Die Untersuchung der im gepulsten Plasma hergestellten Polymere aus Acetylen und Allylalkohol konnte nur mit den noch löslichen Anteilen durchgeführt werden, da beide Plasmapolymere sehr stark vernetzt waren.

Dennoch konnte selbst für die gelösten Anteile eine sehr hohe Molmassenverteilungen gemessen werden (Abb. 35 und 36).

Das Fraktogramm des plasmapolymersierten Acetylen (Abb. 35) zeigt einen intensiven Peak mit relativ enger, monomodaler Verteilung. Die kleinen Schultern im nieder- und höhermolekularen Bereich weisen auf weitere Anteile mit sehr geringer Konzentration hin.

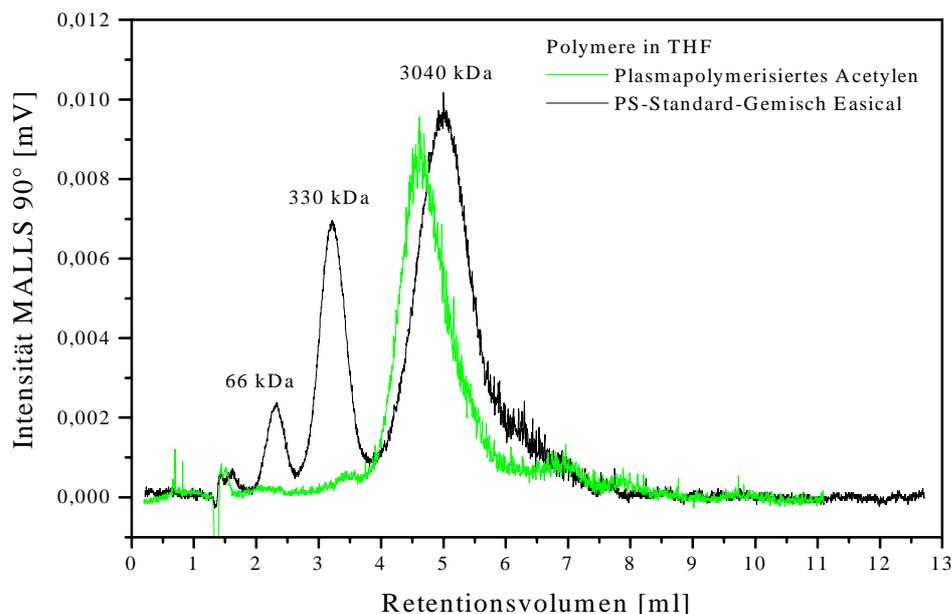


Abb. 35 Fraktogramme des plasmapolymersierten Acetylen und dem PS-Standard-Gemisch Easical, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

Der Vergleich mit PS-Standards ergab eine ungefähre Molmasse von 3 Mio. Da. Es muss dabei aber wieder beachtet werden, dass dies nur einen relativen Vergleich darstellt, da es sich bei den untersuchten Verbindungen um verschiedene Polymere handelte.

Für die Untersuchungen von polymerisiertem Acetylen standen keine Standards zur Kalibrierung des Systems zur Verfügung, so dass genaueren Aussagen über die Molmassen und -verteilungen nicht getroffen werden konnten.

Bemerkenswert ist jedoch die relativ enge Verteilung des Polymers, die sogar vergleichbar mit der des PS-Standards in diesem Molmassenbereich ist. Dieses Ergebnis unterstreicht die Anwendbarkeit der Polymerisation im gepulsten Plasma zur Erzeugung von Makromolekülen, die in Bezug auf ihre Polydispersität mit den Polymeren aus der herkömmlichen Synthese durchaus vergleichbar sind.

Das Fraktogramm des plasmapolymersierten Allylalkohols (Abb. 36) zeigt dagegen zwei Peaks. Der erste Peak im niedermolekularen Bereich (2,5 ml) kann als mehr oder weniger lineares Homopolymer interpretiert werden. Der zweite Peak mit sehr hoher Streulichtintensität und breiter Verteilung liegt im hochmolekularen Bereich. Dieser Peak und die Schulter im noch höhermolekularen Bereich deuten auf verzweigte und schwach vernetzte Polymere hin.

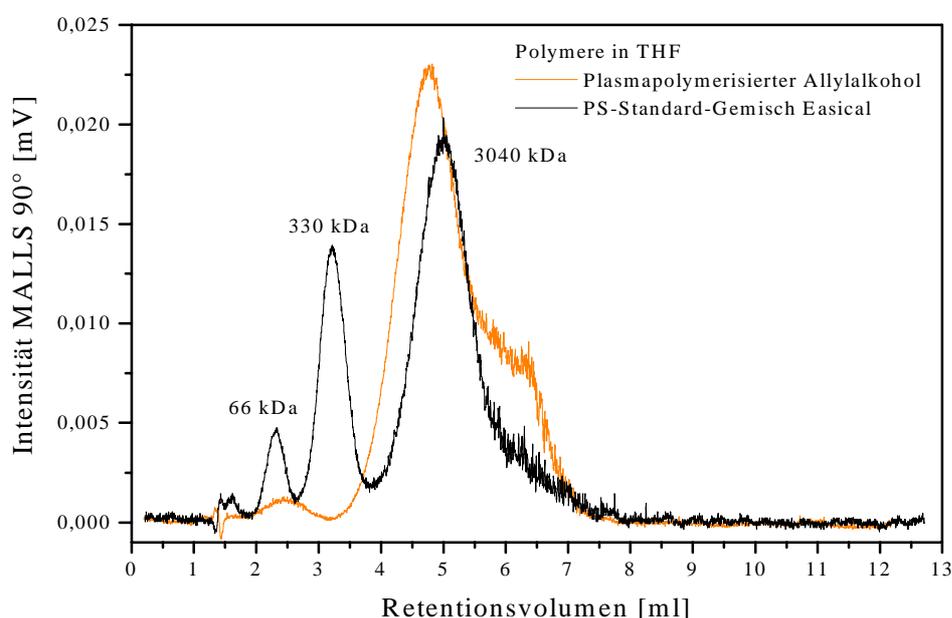


Abb. 36 Fraktogramme des plasmapolymersierten Allylalkohols und dem PS-Standard-Gemisch Easical, Programmparameter: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 70^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min

Der Vergleich mit dem PS-Standard-Gemisch Easical muss wiederum unter den gleichen Einschränkungen, die auch für das plasmapolymersierte Acetylen erwähnt wurden, durchgeführt werden.

Er liefert eine ungefähre Molmassen von 70 kDa für den ersten und ca. 2 Mio. Da für den zweiten Peak (Peakmaxima). Die Molmassenverteilung dieses Plasmapolymers erstreckt sich dabei von etwa 1 Mio. bis 5 Mio. Da.

Zusätzlich zu den Homopolymeren sollten die Copolymere aus Acetylen und Allylalkohol ebenfalls mittels der ThFFF untersucht werden. Die Monomere wurden in fünf verschiedenen Verhältnissen polymerisiert (Acetylen : Allylalkohol 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 90:10), um eine Abstufung in der Dichte der funktionellen Gruppen zu erreichen. Leider konnten die erzeugten Produkte weder gelöst noch ausreichend suspendiert werden, so dass keine aussagekräftigen Fraktogramme erhalten werden konnten.

In weiterführenden Versuchsreihen ist daher der Einsatz anderer Spacer-Moleküle, wie z. B. Styrol, geplant, um damit besser lösliche oder suspendierbare Copolymere herzustellen, die mittels ThFFF charakterisiert werden können.