

Einstellung und Verständnis der Haftung und Enthaftungs- prozesse an Laminat/Metall Grenzflächen durch ultradünne Zwischenschichten

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Universität Paderborn

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt durch
Mark Leimkühler, M.Sc.
Geboren am 26.12.1985 in Recklinghausen

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

Genehmigte Fassung

Oktober 2017

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier vom Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (TMC) der Universität Paderborn für die intensive Betreuung der Promotion bedanken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser vom Institut Coatings, Materials & Polymers (CMP) der Universität Paderborn danke ich besonders für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Das Thema, sowie die Möglichkeit der experimentellen und theoretischen Arbeit, stellte für mich eine besonders reizvolle und faszinierte Herausforderung dar. Die Kombination des akademischen Verständnisses unter direktem Bezug auf einen modernen, neuartigen Werkstoff aus dem Bereich Leichtbau war für mich in gleichem Maße motivierend und lehrreich.

Neben der individuellen Leistung ist eine solche Promotion nicht ohne Unterstützung zu bewerkstelligen. Daher möchte ich mich bei allen mitwirkenden Personen seitens des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Paderborn herzlich für ihre Hilfe bedanken.

Frau Dr. Özlem Özcan danke ich für die Unterstützung bei der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie. Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Ignacio Giner Parache für die Unterstützung bei der Einzelmolekül Spektroskopie, sowie der Modifikation und Inbetriebnahme des Aufbaus zur Funktionalisierung der Grenzfläche. Herrn Dr. Christian Kunze danke ich für die Diskussion und Unterstützung der Interpretation der Ergebnisse der Chemischen Kraftmikroskopie. Herrn Stefan Waschke danke ich für die Unterstützung der Raman Messungen und der intensiven Diskussion der Ergebnisse.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium und damit auch meine Promotion erst ermöglicht haben.

Kurzzusammenfassung

Der vorliegenden Dissertation liegt die Kernfrage nach der Erklärung und des Verständnisses des Haftungsmechanismus im einem Stahl/Polymer/Stahl Laminat in Sandwichbauweise zu Grunde. Die Adhäsion und Haftung an der Grenzfläche zwischen Substrat und der polymeren Kernschicht wird dabei durch eine haftvermittelnde ultradünne Zwischenschicht erreicht. Im Fokus der Untersuchung steht die neu geschaffene Grenzfläche zwischen der ultradünnen Zwischenschicht, dem Substrat, sowie der polymeren Kernschicht. Als Ursache der Haftung im Verbundwerkstoff wird von der Bildung von kovalenten Bindungen an der Grenzfläche zwischen Haftvermittler und Substrat bzw. der polymeren Kernschicht ausgegangen.

Zur Untersuchung der Grenzflächenprozesse wird zunächst die polymere Kernschicht auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Als Methoden kommen dabei die FT-IR-ATR-Spektroskopie, XPS, sowie Raman Mappings zum Einsatz. Die Kernschicht besteht aus einem Polymerblend aus Polyamid 6 und Polyethylen. Die Größe der Phasen aus PA 6 und PE im Blend zeigen, dass es sich bei der Kernschicht um ein kompatibles Polymerblend handelt. Dies wiederum belegt eindeutig das Grafting von Polyethylen, zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid. Weitere Erkenntnisse dazu werden durch Untersuchung der Kernschicht auf Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion durch Chemische Kraftspektroskopie gewonnen. Mittels EIS-Messungen wird die Wasseraufnahme der freistehenden Kernschicht untersucht und gezeigt, dass es sich bei dieser um Porendiffusion über die PA 6 Phase des Blends handelt.

Die AFM-basierte Einzelmolekül Spektroskopie mit Polyacrylsäure funktionalisierten Cantilevern kann erfolgreich auf feuerverzinktem Stahl durchgeführt werden. Es wird festgestellt, dass die Adhäsion gegenüber Aluminiumoxidhydroxid besser ist als zu Zinkhydroxid. Der Dressiergrad von feuerverzinktem Stahl hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Adhäsion.

Plasmapolymere aus Acrylsäure können zur Haftvermittlung im Sandwichwerkstoff eingesetzt werden. Die Grenzfläche wird erfolgreich mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung mit Carbonsäure Gruppen funktionalisiert. Die abgeschiedenen Schichten werden mittels Diskret Polarisierter Modulierter FT-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (DMP-IRRAS) charakterisiert und die Haftung im Verbund mittels T-Schälzugprüfung untersucht.

Inhalt

1	Einleitung.....	6
2	Motivation.....	8
3	Theoretische Grundlagen.....	10
3.1	Mechanismen der Adhäsion an Polymer/Metall Grenzflächen.....	10
3.2	Zinküberzüge für den Korrosionsschutz von Stahl.....	17
3.3	Moderne Stahl/Polymer Sandwichsysteme.....	25
3.4	Plasmaaktivierung von Polymeren.....	33
3.5	Transport von Wasser in Polymeren und Polymeren Blends.....	39
4	Theoretische Grundlagen der Analytischen Methoden.....	42
4.1	Schwingungsspektroskopie.....	42
4.1.1	FT-Infrarotspektroskopie in Abgeschwächter Totalreflexion.....	44
4.1.2	Diskret Polarisiert Modulierte FT-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie.....	45
4.1.3	Raman Spektroskopie.....	48
4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	50
4.3	Mikroskopie.....	52
4.3.1	Lichtmikroskopie.....	52
4.3.2	Konfokale Raster Laser Mikroskopie.....	53
4.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	54
4.4	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie.....	55
4.5	Methoden der Rasterkraftmikroskopie.....	60
4.5.1	Chemische Kraftmikroskopie.....	61
4.5.2	Einzelmolekül Spektroskopie.....	62
4.6	Makroskopische Prüfmethode.....	67
4.6.1	90°-Schälprüfung.....	67
4.6.2	T-Schälprüfung.....	68
5	Experimenteller Teil.....	69
5.1	Schwingungsspektroskopie.....	69
5.1.1	FT-Infrarotspektroskopie in Abgeschwächter Totalreflexion.....	69
5.1.2	Diskret Polarisiert Modulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie.....	69
5.1.3	Raman Spektroskopie.....	69
5.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	70
5.3	Mikroskopie.....	70
5.3.1	Lichtmikroskopie.....	70
5.3.2	Konfokale Raster Laser Mikroskopie.....	70

5.3.3	Rasterelektronenmikroskopie	70
5.4	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie.....	71
5.5	Methoden der Rasterkraftmikroskopie.....	71
5.5.1	Chemische Kraftmikroskopie.....	72
5.5.2	Einzelmolekül Spektroskopie.....	72
5.6	Makroskopische Prüfmethoden	75
5.6.1	90°-Schälprüfung	75
5.6.2	T-Schälprüfung.....	75
5.7	Aufbau zur Funktionalisierung der Grenzfläche.....	76
6	Ergebnisse und Diskussion	78
6.1	Charakterisierung der Kernschicht	78
6.1.1	Grenzflächenuntersuchung der Kernschicht	79
6.1.2	Schrägschnittuntersuchung der Kernschicht.....	85
6.1.3	Diskussion.....	86
6.2	Wasseraufnahme der Kernschicht	87
6.2.1	Topografie Änderung durch Wasseraufnahme	88
6.2.2	Quantifizierung der Wasseraufnahme	96
6.2.3	Haftung nach Wasseraufnahme	102
6.2.4	Diskussion.....	103
6.3	Lokale Mechanik und Adhäsion der Kernschicht	104
6.3.1	Topografie Änderung durch Laminierung	105
6.3.2	Lokale Mechanik und Adhäsion vor Laminierung	107
6.3.3	Lokale Mechanik und Adhäsion nach Laminierung.....	111
6.3.4	Diskussion.....	115
6.4	Adhäsion auf feuerverzinktem Stahl	116
6.4.1	Charakterisierung der Substrate	117
6.4.2	Einzelmolekül Spektroskopie auf feuerverzinktem Stahl	126
6.4.3	Einzelmolekül Spektroskopie auf Aluminium und Zink	130
6.4.4	Diskussion.....	134
6.5	Funktionalisierung der Grenzfläche	136
6.5.1	Abscheidung von Adsorbatschichten	137
6.5.2	Abscheidung von Plasmapolymere	140
6.5.3	Adsorbatschichten und Plasmapolymere als Haftvermittler	143
6.5.4	Haftungsprüfung der Adsorbatschichten	143
6.5.5	Haftungsprüfung der Plasmapolymere	145
6.5.6	Untersuchung der Bruchbilder	147

6.5.7	Diskussion	154
7	Übergreifende Zusammenfassung	155
8	Übergreifende Schlussfolgerungen	156
9	Ausblick.....	160
10	Literaturverzeichnis.....	164

1 Einleitung

Für die überwiegende Mehrheit der Autofahrer ist der Kraftstoffverbrauch das entscheidende Kriterium für den Fahrzeugkauf. Ursächlich dafür sind zum einen, die Kosten für die individuelle Mobilität gering zu halten, zum anderen der Umweltschutz.^[1] Ein geringerer Verbrauch führt unmittelbar zu einer geringeren Emission. Hier steht besonders das Treibhausgas Kohlenstoffdioxid, kurz CO₂, im Vordergrund, welchem ein maßgeblicher Anteil an der Erwärmung der Erdatmosphäre zugeschrieben wird.^[2] Jedoch darf ein geringer Verbrauch und damit geringere CO₂-Emissionen nicht durch einen für den Verbraucher unverhältnismäßig hohen Anschaffungspreis erkauft werden müssen. Fahrzeuge wie der Audi A2 TDI 3L und der Volkswagen Lupo 3L TDI sind Beispiele für das Scheitern eines solchen Konzeptes.

Am 31. Mai 2002 wurden durch die Europäische Union das Europäische Programm für den Klimaschutz, kurz ECCP, zur Umsetzung der Verpflichtung der Reduktion der CO₂-Treibhausgasemissionen um 20 % gegenüber 1990 bis 2020 ratifiziert. Dies beinhaltet unter anderem die Begrenzung der CO₂-Emissionen durch den Verkehr.^[3,4] Mit 26 % trägt der Verkehr signifikant zu den CO₂-Gesamtemissionen der Europäischen Union bei. Dabei entfallen 12 % auf den Individualverkehr durch PKW. Im April 2009 wurde seitens der EU formal eine Verordnung verabschiedet, welche einen verbindlichen Rechtsrahmen schafft, der die Automobilindustrie verpflichtet, den CO₂-Ausstoß bis 2020 auf durchschnittlich 95 g/km zu senken. Dies entspricht einem Verbrauch von 3,6 Liter Diesel und 4,1 Liter Benzin.^[5] Die Umsetzung dieses Ziels soll unter anderem durch Verbesserungen bei der Motorentechnik sowie innovative Technologien erreicht werden.^[6]

Innovative Technologien wie der Leichtbau. Eine Reduktion des Gewichtes führt vor allem im Bereich der Beschleunigung aufgrund der Massenträgheit zu einer deutlichen Einsparung von Kraftstoff und damit wiederum zu geringeren CO₂-Emissionen. Auf der Einsparung von Gewicht liegt der Fokus der Automobilindustrie. Ein komplexes System wie ein modernes Kraftfahrzeug bietet eine Vielzahl von Optionen zur Gewichtsreduktion. Der Schlüssel zu dieser liegt in der Materialwahl. Moderne Leichtbauwerkstoffe wie kohlefaserverstärkte Kunststoffe finden in Bereichen des Motorsports ohne Kostenrelevanz wie der Formel 1 oder der FIA-Langstrecken-Weltmeisterschaft, aber auch bei kommerziellen Supersportwagen breiten Einsatz.^[7,8]

Für Volumenmärkte im Automobilssektor müssen aber neue Materialien entwickelt werden, welche einerseits Gewicht, aber vor allem auch Kosten einsparen, das heißt, mit geringen Kosten produziert werden können, um diese nicht an den Kunden weitergeben zu müssen.^[9]

Eine neue innovative Technologie sind Leichtbauhybridwerkstoffe. Kombinationen aus zwei oder mehr Werkstoffen unterschiedlicher Materialien, wie faserverstärkte Kunststoffe, Polymeren und Metallen, wie Stahl, Aluminium oder Magnesium.^[10]

Ein Beispiel für innovative Leichtbauhybridwerkstoffen stellt dabei ein sogenanntes Leichtblech dar. Ein Stahl/Polymer/Stahl Laminat in Sandwichbauweise für den Außen- und Innenbereich des Automobilbaus.^[11]

Das Stahl/Polymer/Stahl Laminat bietet mechanische Eigenschaften wie Stahl. Der Referenzwerkstoff Stahl weist ein Flächengewicht von 5,8 kg/m² auf. Das stark im Fokus stehende Leichtmetall Aluminium ein Flächengewicht von 2,7 kg/m². Das Sandwichblech stellt eine wirtschaftlich Alternative zum Aluminium dar.^[11]

Bezogen auf Aluminium ist das Sandwichblech mit 3,5 kg/m² ca. 10 % schwerer, jedoch 30 % kostengünstiger. Im Fall einer Schräghecklimousine der Mittelklasse lässt sich, im Gegensatz zu Aluminium, bei Beibehaltung der Fertigungsstruktur, eine Gewichtsreduktion von ca. 10 % an der Karosserie gegenüber Stahl erreichen.^[11]

Das Stahl/Polymer/Stahl Laminat ist KTL-fähig und prinzipiell geeignet zum Widerstandspunktschweißen, dem wichtigsten Fügeverfahren im Automobilbau. Ergänzend bietet der Sandwichwerkstoff körperschalldämpfende Eigenschaften, über die weder Stahl noch Aluminium verfügen.^[11]

2 Motivation

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand zwischen April 2012 und April 2016 am Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie, kurz TMC, an der Universität Paderborn. Ziel des Projektes war es ein Stahl/Polymer/Stahl Laminat neu zu betrachten. Hierbei ging es vor allem um das Verständnis der molekularen Adhäsion an der Polymer/Metall Grenzfläche des Sandwichsystems. Die zentrale Fragestellung ist, die Ursache der Haftung auf molekularer Ebene, diese zu untersuchen, zu verstehen und zu erklären.

Für das Verständnis der Haftung ist es zunächst erforderlich, den Aufbau des Sandwichwerkstoffes im Detail zu betrachten. Um eine ausreichend hohe Haftung im Verbund zu erzielen, ist es notwendig das Substrat Stahl vorzubehandeln. Die Vorbehandlung, eine ultradünne Zwischenschicht, dient als Haftvermittler zwischen dem Substrat und der der polymeren Kernschicht.



Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Sandwichwerkstoffes im Detail - nicht maßstabsgetreu

Durch den Einbau eines Haftvermittlers wird eine neue Grenzschicht geschaffen. Die Haftung im Verbund beruht auf der molekularen Wechselwirkung an der Grenzschicht der haftvermittelnden Zwischenschicht zum Substrat auf der einen, sowie der Kernschicht auf der anderen Seite. Bei der Untersuchung der Grenzfläche geht es daher um die molekularen Kräfte und die chemische Reaktion, zwischen dem Substrat Stahl und dem Haftvermittler, sowie zwischen dem Haftvermittler und der Kernschicht.

Um die Interaktion an der Grenzfläche zu erklären, ist es zunächst erforderlich, die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Substrate zu untersuchen. Insbesondere die Kernschicht ist hier von besonderem Interesse. Das komplexe System muss zunächst auf seine Zusammensetzung untersucht werden. Im Vordergrund steht die Oberflächenzusammensetzung, wie funktionelle Gruppen, die zur Wechselwirkung mit der Vorbehandlung führen und damit die Haftung im Verbund erzeugen. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung ist auch die Wasseraufnahme zu untersuchen, welche Einfluss auf die Topografie der Kernschicht hat. Mit den gewonnenen Erkenntnissen ist es möglich, mit modernen Rasterkraftmikroskop basierten Methoden, wie der Chemischen Kraftspektroskopie, die Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion auf der polymeren Kernschicht zu untersuchen.

Das Substrat Stahl ist für die Beantwortung der Kernfrage nicht minder wichtig. Das Substrat, nicht weniger komplex als die Kernschicht, unterscheidet sich in Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung grundlegend vom Polymer und erfordert daher eigene Untersuchungsmethoden. Die Vorgehensweise entspricht, trotz der Unterschiede, dem Prinzip der Untersuchung der Kernschicht. Zunächst gilt es, die Oberflächenchemie zu untersuchen. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse können die Kräfte an der Grenzfläche zwischen Haftvermittler und Substratoberfläche und damit die Adhäsion mittels Rasterkraftmikroskop basierter Einzelmolekül Spektroskopie analysiert werden.

Abschließend ist das Ziel, potentielle Alternativen für einen Haftvermittler zu entwickeln. Plasmapolymere stellen eine mögliche Alternative dar. Entsprechende Modellschichten werden zur Funktionalisierung der Grenzfläche auf elektrolytisch verzinktem Stahl herangezogen. Die am TMC erzeugten Plasmapolymere wurden mittels in situ DMP-IRRAS charakterisiert und als Haftvermittler in Modell Metall/Polymer/Metall Laminaten eingesetzt und makroskopisch auf die haftvermittelnden Eigenschaften untersucht. Dies ermöglicht einen neuen technologischen Ansatz der Haftvermittlung für die Produktentwicklung, kombiniert mit dem akademischen Verständnis des Haftungsmechanismus, welcher wiederum direkt für Entwicklung weiterführender, innovativer Technologien genutzt werden kann.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Mechanismen der Adhäsion an Polymer/Metall Grenzflächen

Adhäsion ist die intermolekulare Wechselwirkung an der Grenzfläche, um Haftung zwischen zwei Komponenten, wie einer Beschichtung auf einem Substrat oder in einem Sandwichwerkstoff zu erzeugen. Die Untersuchung und das Verständnis der Adhäsion an Polymer/Metall Grenzflächen ist daher von großem Interesse für die Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt, aber auch für medizinische Anwendungen.^[12] Die Kohäsion hingegen ist die intramolekulare Wechselwirkung innerhalb einer Komponente, wie Metall bzw. der Beschichtung, dem Polymer. Um Haftung an Polymer/Metall Grenzflächen zu erzeugen, müssen Bindungen zwischen zwei völlig unterschiedlichen Materialien erzeugt werden.^[13] Es wird zwischen drei grundlegenden Mechanismen der Adhäsion unterschieden. Hinzu kommt noch der Prozess der Interdiffusion. Die Adhäsion kann sowohl physikalischen, chemischen und mechanischen Ursprungs sein. Physikalische Adhäsion zeigt stets schwache Bindungskräfte. Chemische Bindungen hingegen sind zwar von starker Adhäsionskraft geprägt, jedoch schwer zu erzeugen.^[14] Mechanische Interaktion, wie Verankerung, tritt besonders an Polymer/Metall Grenzflächen auf.^[15] Adhäsion an Polymer/Metall Grenzflächen beruht im Allgemeinen auf dem Zusammenspiel der drei genannten Mechanismen, welche im Folgenden näher erläutert werden.

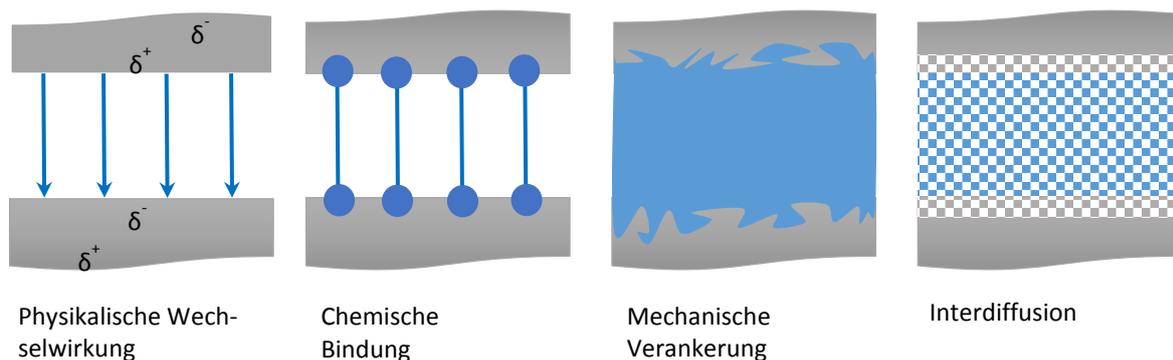


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Mechanismen der Adhäsion^[16]

Die physikalischen Wechselwirkungen sind dabei in van der Waals Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und Säure-Base-Wechselwirkungen zu unterteilen.^[13]

Die van der Waals Kräfte sind elektrostatische Wechselwirkungen, welche auf der elektrostatischen Interaktion zwischen zwei Dipolen beruhen. Die Reichweite von van der Waals Kräften beträgt in Abhängigkeit des Systems zwischen 0,2 nm bis 10 nm.^[17] Die van der Waals Kräfte unterteilen sich wiederum in die drei Untergruppen der Keesom Kräfte, der Debye Kräfte und der London-Kräfte, häufig als Londonsche Dispersionswechselwirkung bezeichnet.^[18]

Die Keesom Kräfte sind Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Die Interaktion beruht auf dem Vorhandensein permanenter Dipole. Abbildung 3 zeigt die permanente Dipol-Dipol-Wechselwirkung am Beispiel des Chlorwasserstoffs.^[19]



Abbildung 3: Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Chlorwasserstoffs^[19]

Debye Kräfte beruhen auf der Wechselwirkung eines permanenten Dipols mit einem induzierten Dipol. Die Londonsche Dispersionswechselwirkung, welche häufig unscharf definiert als van der Waals Kraft im eigentlichen Sinne beschrieben wird, da diese im Allgemeinen die dominierende Wechselwirkung ist, ist die Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen.^[20] Dabei können diese Dispersionswechselwirkungen auch zwischen neutralen, unpolaren Atomen auftreten. Durch eine minimale räumliche Verschiebung zwischen den negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Atomrümpfen kommt es zur Verschiebung des Ladungsschwerpunktes und damit zur Verschiebung des elektrischen Feldes. Es entsteht ein temporärer, induzierter Dipol. Geschieht dies bei zwei benachbarten Atomen treten diese in Interaktion. Die induzierten Dipole richten sich entsprechend ihrer positiven und negativen Ladung asymmetrisch zueinander aus, was zur Adhäsion zwischen beiden Teilchen führt.^[21]

Ein anschauliches Bild für das Auftreten von van der Waals Kräften und den daraus resultierenden Möglichkeiten findet sich in der Tierwelt. Der Gecko kann weder aufgrund von Saugnäpfen oder eines abgesonderten Klebstoffes der Schwerkraft entgegentreten, sondern aufgrund der van der Waals Kräfte. Die Füße des Geckos bestehen aus Hafläppchen, den sogenannten Spatulae. Diese Spatulae sind nur ca. 200 nm lang und kommen ausreichend nah an die Oberfläche heran, auf der sich der Gecko bewegt, so dass die van der Waals Kräfte auftreten können. Da sich an jedem Fuß ca. 1 Milliarde dieser Spatulae befinden wird trotz der geringen Kraft der van der Kräfte eine ausreichend hohe Adhäsion erzeugt, so dass der Gecko sich entgegen der Schwerkraft bewegen kann.^[22]

Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht kovalente Bindungen, welche auf der Wechselwirkung stark unterschiedlicher Elektronegativität zwischen einzelnen Atomen in Molekülen beruhen. Das prominenteste Beispiel hierfür ist Wasser. Mit dem Vorhandensein der Wechselwirkung zwischen dem stark elektropositiven Wasserstoff und dem stark elektronegativen Sauerstoff und daraus resultierenden Wasserstoffbrückenbindung erklärten Latimer und Rodebush die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser.^[23]

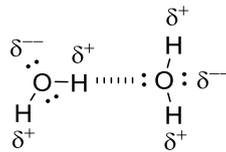
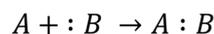


Abbildung 4: Wasserstoffbrückenbindung am Beispiel des Wassers^[23]

Wasserstoffbrückenbindungen treten dementsprechend nicht ausschließlich bei Wasser auf, sondern immer dann, wenn sich Atome in Molekülen in der Elektronegativität unterscheiden. Entscheidend hierfür ist, dass der Wasserstoff kovalent gebunden ist, wodurch dieser stark elektropositiv vorliegt. Als elektronegative Partner kommen dann vor allem elektronegative Atome wie Stickstoff und Sauerstoff, sowie Halogene in Betracht.^[24] Wasserstoffbrückenbindungen können damit, aufgrund der hohen Bindungsenergie, an Grenzflächen einen Beitrag zur Adhäsion liefern,^[25] aber auch als Intermediat zur Ausbildung von kovalenten Bindungen dienen, wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben.

Das Konzept der Säure-Base-Wechselwirkung beruht auf der einer Interaktion von einem Elektronenpaardonator und einem Elektronenpaarakzeptor. Es handelt sich also um eine Interaktion zwischen einem besetzten und unbesetzten Orbital, wie zum Beispiel $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Die Säure-Base-Wechselwirkung beruht auf dem Säure-Base-Konzept nach Lewis.^[13]



(1)

Gleichung (1) stellt die allgemeine Bildung eines Säure-Base Komplexes durch einen Elektronenpaarakzeptor A mit dem Elektronenpaardonator $:B$ dar. Ein solcher Säure-Base-Komplex wird auch als „Charge-Transfer“ Komplex bezeichnet. Säure-Base Wechselwirkungen können zum einen zur Adhäsionsvermittlung an Oberflächen beitragen. Zum anderen gehen diese jedoch auch häufig der Bildung einer kovalenten Bindung voraus, wie im Folgenden am Beispiel der Abscheidung der Organophosphorsäuren auf Metallen gezeigt wird.^[13]

Die mechanische Verankerung beruht darauf, dass das Polymer in Poren des metallischen Substrats gelangt, um eine entsprechende Verzahnung mit dem Substrat einzugehen.^[26] Dementsprechend muss sich das Polymer in einer flüssigen Phase befinden, wie zum Beispiel ein Lack, Kleber oder aufgeschmolzenes Polymer während der Applikation. Es gibt unterschiedliche Auffassungen darüber, ob eine Erhöhung der Rauigkeit des metallischen Substrates tatsächlich die Adhäsion aufgrund einer höheren Anzahl an mechanischen Verankerungen verbessert.^[27] Oder ob es aufgrund einer höheren Rauigkeit und der damit verbundenen vergrößerten Oberfläche lediglich eine erhöhte Möglichkeit von molekularen Wechselwirkungen gibt, welche schließlich die Adhäsion verbessern.^[28] Unstrittig ist, dass durch abrasive Behandlungen der metallischen Substrate die Haftung an der Grenzfläche erhöht werden kann, wenn auch die Ursache weiterhin Gegenstand der Forschung ist.^[27]

Adhäsionsvermittlung durch molekulare Wechselwirkung ist die am weitesten verbreitete und untersuchte Form zur Verbesserung der Haftung an Polymer/Metall Grenzflächen. Hierfür kommen koordinative, aber auch kovalente Bindungen, wie ionische oder metallische Bindungen in Frage. Damit eine entsprechende intermolekulare Wechselwirkung zustande kommen kann, werden die Oberfläche der Substrate, Metalle und Polymere auf der Oberfläche funktionalisiert. Auf den metallischen Substraten werden Haftvermittler aufgebracht, welche die funktionellen Gruppen an die Oberfläche bringen.^[29] Bifunktionelle Phosphonsäuren und Organosilanverbindungen sind Beispiele für solche Haftvermittler. Beide Systeme beruhen dabei auf unterschiedlichen Bindungstypen und damit auf grundlegend unterschiedlichen Mechanismen der Haftvermittlung, auf welche im Folgenden im Detail eingegangen wird.

Thissen et al. und Wapner et al. führten zur Adsorption von Phosphonsäuren auf Aluminium ausführliche Untersuchungen durch. Es wird gezeigt das Phosphonsäuren auf Aluminiumoberflächen basierend auf einer Kondensationsreaktion eine koordinative Bindung in Form einer bidentalen Bindung eingehen.^[30] Wapner et al. untersuchte dazu die Adsorption bifunktioneller Aminopropylphosphonsäuren, welche als Haftvermittler eingesetzt werden können.^[31]

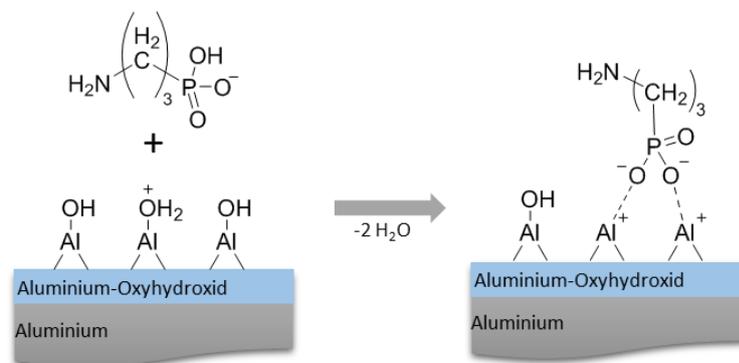


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Adsorption einer Aminopropylphosphonsäure auf einer mit Hydroxylgruppen bedeckten passivierten Aluminium-Oberfläche^[31]

Abbildung 5 zeigt die Adsorption einer Aminopropylphosphonsäure auf passiviertem Aluminium. Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen begünstigt die Adsorption der Organophosphonsäure auf der Oberfläche. Der Adsorptionsprozess selbst beruht dabei auf der Säure-Base-Wechselwirkung zwischen der Phosphonsäure und der hydroxylierten Oberfläche. Die Aminofunktion als Kopfgruppe steht nach Anbindung der bifunktionellen Organophosphonsäure als Reaktionspartner zur Haftvermittlung gegenüber einer polymeren Beschichtung oder einem Klebstoff zur Verfügung.^[31]

Adolphi et al. zeigte, dass Organophosphonsäuren nicht nur auf Aluminiumoxid Oberflächen bidentale Bindungen mit zwei Hydroxylgruppen der Phosphonsäure bilden, sondern dass dies auch auf Tantaloxid Oberflächen der Fall ist. Wogegen die Adsorption auf Titanoxid Oberflächen zur Bildung einer tridentalen Bindung, unter Einbezug aller drei Phosphor-Sauerstoff Bindungen, führt.^[32]

Im Gegensatz dazu beruht die Haftvermittlung von ultradünnen Konversionsschichten aus Organosilanen auf der Bildung einer kovalenten Bindung zur Oxid/Hydroxid-Schicht des metallischen Substrats.^[33] Organosilane finden aufgrund der sehr guten Verbesserung der Adhäsion gegenüber organischen Beschichtungen und Klebstoffen einen breiten Einsatzbereich als Haftvermittler. Durch Organosilane mit funktionellen Gruppen können die Konversionsschichten gezielt für das Anforderungsprofil zur Haftvermittlung ausgewählt werden. Das Aminosilan γ -Aminopropyltrimethoxysilan, kurz γ -APS, ist eines der am weitverbreitetsten Organosilane zur Haftvermittlung.^[34] Am Beispiel des γ -APS wird der Abscheidungsmechanismus der Organosilane aus wässriger Lösung auf Metallen vorgestellt.

Der erste Reaktionsschritt bei der Abscheidung von Organosilanen ist die Hydrolyse von γ -APS in wässriger Lösung. Die Hydrolyse von γ -APS findet bei Anwesenheit von Wasser sofort statt.^[35]



Abbildung 6: Hydrolyse von γ -Aminopropyltrimethoxysilan^[35]

Erst im zweiten Schritt der Abscheidung kommt es zur eigentlichen Reaktion des hydrolysierten Organosilans mit der Metalloxid Oberfläche. Dieser zweite Schritt beinhaltet die Adsorption unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen auf der Oberfläche mit zeitgleicher Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen des γ -APS.^[35]

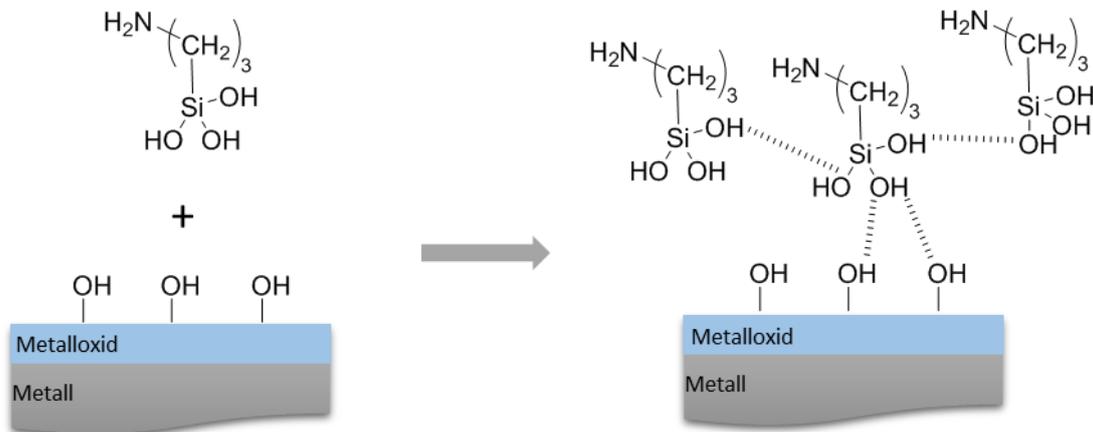


Abbildung 7: Adsorption von γ -Aminopropyltrimethoxysilan auf der Oberfläche^[35]

Im dritten und letzten Schritt folgt durch Erwärmen auf 100 °C eine Kondensationsreaktion unter Bildung einer kovalenten Silizium-Sauerstoff-Metall Bindung zwischen dem Organosilan und der Metalloxid Oberfläche, sowie der Vernetzung der Organosilan Moleküle unter Bildung einer kovalenten Silizium-Sauerstoff-Silizium Bindung.^[35]

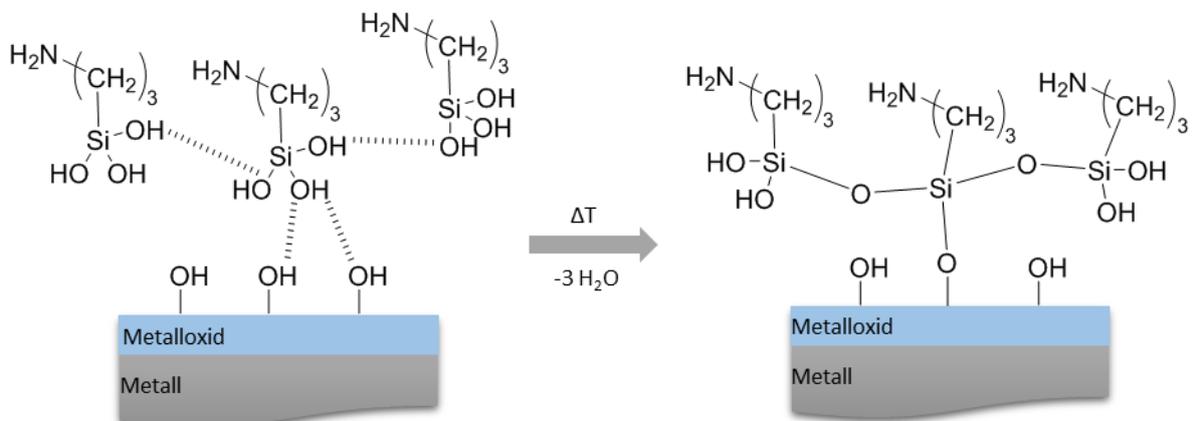


Abbildung 8: Kondensationsreaktion von γ -Aminopropyltrimethoxysilan auf der Oberfläche^[35]

Ein weiterer wichtiger Prozess um Haftung an Polymer/Metall Grenzflächen zu erreichen, ist der vierte in Abbildung 3 dargestellte Fall, die Diffusion. Damit die drei vorgestellten Mechanismen, insbesondere physikalische und chemische intermolekulare Wechselwirkungen, auftreten können ist es notwendig, dass die interagierenden funktionellen Gruppen in engem Kontakt stehen.^[13]

Feststoffe wie zum Beispiel Metall, das heißt genauer, Metallatome, diffundieren an der Grenzschicht in das Polymer und neigen dazu, zu Clustern zu agglomerieren.^[36] Dieser Prozess der Interdiffusion kann großen Einfluss auf die Adhäsion haben.^[37]

Der Prozess der Diffusion beruht auf der Brownschen Molekularbewegung.^[38] Der stationäre Zustand der Diffusion, in dem sich die Konzentration über die Zeit nicht ändert, wird mit dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben. Demnach ist der Fluss oder auch die Teilstromdichte in x-Richtung proportional zum Konzentrationsgradienten $\left(\frac{\delta c}{\delta x}\right)$.^[13]

$$F_x = -D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (2)$$

mit D Diffusionskoeffizient

Der stationäre Zustand der konstanten Konzentration beschreibt nur einen vereinfachten idealisierten Zustand zum Zeitpunkt t . Das 2. Ficksche Gesetz kann genutzt werden, um den Diffusionskoeffizienten im nicht stationären Zustand über die Zeit zu berechnen.^[13]

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad (3)$$

Zur Vereinfachung des 2. Fickschen Gesetz kann angenommen werden, dass die Diffusion auf der Oberfläche ausschließlich in x-Richtung limitiert ist.^[13]

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (4)$$

3.2 Zinküberzüge für den Korrosionsschutz von Stahl

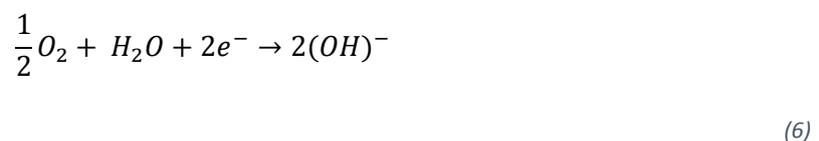
Die Korrosion unter atmosphärischen Bedingungen von Stahl ist eines der größten Probleme der Industrie, welche einen hohen wirtschaftlichen Schaden zur Folge hat.^[39] Der Korrosionsschutz von Stahl ist daher auch aufgrund der weiten Verbreitung von Stahl als Werkstoff von entscheidender Bedeutung.^[40]

Korrosion ist die kontinuierliche Zersetzung von Metallen durch eine chemische Reaktion. Die Sauerstoffkorrosion ist die Reaktion zwischen dem Metall, sowie Sauerstoff und Wasser. Liegt die relative Luftfeuchtigkeit unter 30 % findet keine Korrosion statt. So wie in sauerstofffreiem Wasser keine Korrosion von Metallen auftritt.^[41] Die Gegenwart von Salzen als Elektrolyt für den Ionentransport in Lösung ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung für die Korrosion. Mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit des Wassers steigt die Korrosionsrate entsprechend an.^[42]

Der Hauptbestandteil von Stahl ist Eisen,^[43] dessen Korrosion eine elektrochemische Redoxreaktion ist, welche in eine Anoden- und Kathodenreaktion unterteilt werden kann. Die Anodenreaktion ist die Oxidation vom Eisen zum Eisen(II) und zwei freien Elektronen.^[44]



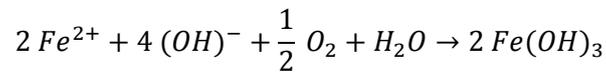
Die Kathodenreaktion ist die Reduktion vom Sauerstoff bei Anwesenheit von Wasser und den zwei freien Elektronen aus der Anodenreaktion.^[44]



Das durch Oxidation gebildete Eisen(II) und das durch Reduktion gebildete Hydroxylion reagieren zum primären Korrosionsprodukt Eisen(II)-hydroxid.^[44]

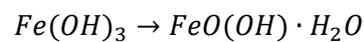


Das gebildete Eisen(II)-hydroxid wird unter Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser weiter zum Eisen(III)-hydroxid oxidiert.^[45]



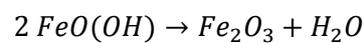
(8)

Durch die Abgabe von Wasser bildet sich aus dem Eisen(III)-hydroxid das schwerlösliche Eisen(III)-oxid-hydroxid unter Einlagerung von Kristallwasser.^[45]



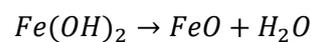
(9)

Das schwerlösliche Eisen(III)-oxid-hydroxid reagiert durch Abspaltung von Wasser zum Eisen(III)-oxid.^[45]



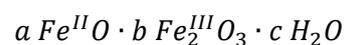
(10)

Das zu Anfang gebildete Eisen(II)-hydroxid kann ebenfalls unter Wasserabgabe reagieren, zum Eisen(II)-oxid.^[45]



(11)

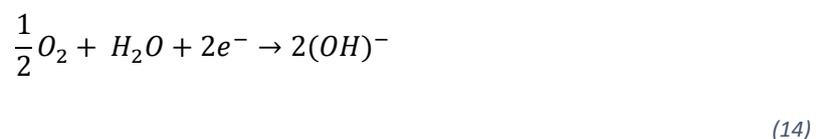
Das durch die beschriebenen Redoxreaktionen gebildete Gemisch aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid bildet, wie gezeigt, durch die Abgabe von Wasser ein stabiles Mischoxid aus Eisen(II)- und Eisen(III)-oxid, sowie Kristallwasser, was umgangssprachlich als Rost bezeichnet wird.^[45]



(12)

Zur Verhinderung der vorgestellten Sauerstoffkorrosion von Stahl bzw. Eisen wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Das Ziel ist es zunächst, Stahl von Wasser und Sauerstoff durch eine Diffusionsbarriere zu isolieren. Dies kann zum Beispiel durch eine organische Beschichtung oder eine anorganische Konversionsschicht erreicht werden.^[46] Eine weitere Möglichkeit ist die Verzinkung von Stahl. Dazu wird Stahl mit einem metallischen Überzug weniger Mikrometer aus Zink versehen.^[47]

Die Funktion von Zinküberzügen zum Korrosionsschutz von Stahl basiert auf zwei Mechanismen. Zunächst einmal auf den Barriereeigenschaften des Zinks gegenüber Wasser und Sauerstoff. Zink bildet auf der Oberfläche eine Passivschicht aus Zinkoxid aus, die verhindert, dass Stahl den korrosiven Medien ausgesetzt wird. Des Weiteren ist das Verzinken ein kathodischer Korrosionsschutz von Stahl. Zink weist gegenüber Eisen das geringere elektrochemische Potential auf. Im Fall der Beschädigung der Passivschicht, dem Freiliegen von Zink und Stahl und dem Kontakt zur korrosiven Umgebung, findet die Anodenreaktion am Zink und nicht am Eisen statt. Man spricht auch von Zink als Opferanode. Der Stahl korrodiert solange nicht bis das Zink vollständig oxidiert ist.^[48,49]



Die Anodenreaktion ist die Auflösung des Zinks und damit verbundene Oxidation zum Zink(II). An der Kathode wird Sauerstoff analog zur Sauerstoffkorrosion des Eisens reduziert. Das Zinkkation und das Hydroxylion bilden unter neutralen Bedingungen das Zinkhydroxid.^[50]

Die Abscheidung von Zink als metallischer Überzug auf Stahl erfolgt entweder über den Prozess der Schmelztauchverzinkung oder über die galvanische Abscheidung von Zink auf Stahl. Bei der Schmelztauchverzinkung wird Stahl in einem Bad aus flüssigem Zink bei ca. 450 °C mit dem metallischen Überzug versehen. Der so verzinkte Stahl wird als Z-Material oder HDG, aus dem Englischen „hot dipped galvanized“ bezeichnet. Bei der galvanischen Verzinkung wird der zu verzinkende Stahl als Kathode in einen zinkhaltigen Elektrolyten getaucht, als Anode wird reines Zink eingesetzt. Das galvanisch verzinkte Material wird als ZE-Stahl bezeichnet. Beide Prozesse können sowohl als kontinuierlicher, als auch als Chargenprozess ausgelegt sein.^[51]

Im Bereich der Schmelztauchverzinkung kommen neben Zink als metallischem Überzug auch Zinklegierungen unterschiedlicher Zusammensetzung zum Einsatz. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der Legierung unterscheiden sich die Zinküberzüge im Aufbau der metallischen Phasen, der vorliegenden Mikrostruktur, sowie in den mechanischen Eigenschaften.^[52]

Selverian et al. und Marder leisteten einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Mikrostruktur von Schmelztauchüberzügen aus Zink und Zinklegierungen.

Bei feuerverzinktem Stahl, auch als feuerverzinktes Feinblech bezeichnet, handelt es sich ebenfalls um einen Legierungsüberzug. Das hier eingesetzte Zink als Schmelztauchüberzug enthält im Allgemeinen bis zu ein Gewichtsprozent Aluminium. Aluminium stellt den wichtigsten Legierungsbestandteil bei der Schmelztauchverzinkung dar. Durch den Zusatz von Aluminium ist eine Steuerung des Prozesses und die gezielte Einstellung der Eigenschaften der abgeschiedenen Zinkschicht möglich. Dies beinhaltet zum einen eine Aufhellung des Schmelztauchüberzuges. Ursächlich dafür ist die Ausbildung einer Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche der Zinkbeschichtung, welche zur Passivierung der Oberfläche und damit zur Verhinderung der Oxidation dieser führt. Auch verlangsamt die Zugabe von Aluminium die Oxidation des Zinkbades. Dies beruht ebenfalls auf der Bildung einer Aluminiumoxidschicht auf der Basisoberfläche.^[51]

Die wichtigste Aufgabe des Aluminiums bei der Verzinkung ist jedoch die Unterbindung der Bildung einer intermetallischen Phase zwischen Eisen und Zink an der Phasengrenzfläche zwischen dem Substrat Stahl und dem metallischen Überzug. Die Unterbindung der Bildung der intermetallischen Phase Fe-Zn ist essentiell zum Erhalt des Korrosionsschutzes durch den Schmelztauchüberzug. Erst die Unterdrückung der Bildung der spröden, intermetallischen Phase Fe-Zn unter Bildung einer Eisen-Aluminium-Zink Phase $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ ermöglicht die Bildung einer hoch duktilen, reinen Zinkschicht. Im Schliffbild eines feuerverzinkten Feinblechs zeigt sich an der Grenzfläche zwischen Stahl und Substrat daher zunächst die intermetallische Phase $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$. Auf dieser intermetallischen Phase wird eine reine Zinkschicht einer polykristallinen Struktur abgeschieden.^[51] Aufgrund der höheren Affinität von Aluminium gegenüber Sauerstoff zu Zink kommt es durch Diffusion auf der Oberfläche des Schmelztauchüberzuges zur Anreicherung von Aluminium.^[53]

Die korrosionsinhibierenden Eigenschaften der Zinkschicht beruhen dabei, wie bereits erläutert, auf den Barriereigenschaften dieser und dem kathodischen Korrosionsschutz des Zinks gegenüber dem Eisen.^[48] Die Duktilität des Schmelztauchüberzuges ist dabei für den Erhalt der Umformeigenschaften des verzinkten Materials notwendig.^[51]

Die Oberfläche von feuerverzinktem Stahl zeigt eine charakteristische Mikrostruktur, die auch als Zinkblume bezeichnet wird. Die Größe der gebildeten Zinkblumen hängt dabei von der Abkühlrate des Materials ab. Anhand dieser Zinkblumenstruktur wird zwischen drei verschiedenen Arten des feuerverzinkten Materials unterschieden. Als normale Zinkblume wird eine Struktur bezeichnet, die durch Luftkühlung des schmelztauchverzinkten Stahls nach Verlassen des Zinkbades entsteht.^[51] Diese in Abbildung 9 gezeigte Struktur ist als die typische Oberflächenstruktur von feuerverzinktem Stahl bekannt.^[54]

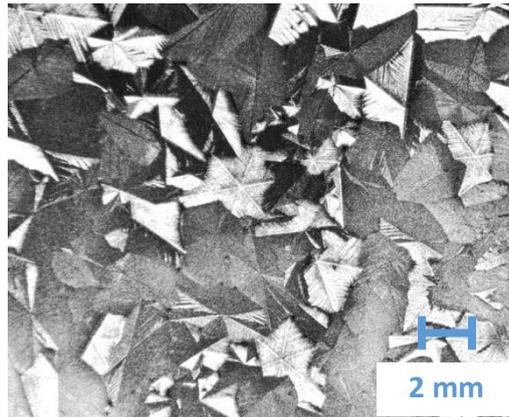


Abbildung 9: Typische Zinkblumenstruktur auf feuerverzinktem Stahl^[54]

Neben der typischen, normalen Zinkblumenstruktur, welche im Allgemeinen nicht beschichtet, das heißt, nicht lackiert wird, ist die sogenannte minimale Zinkblumenstruktur als Oberflächengüte für feuerverzinktes Material von Bedeutung. Die Qualität der organischen Beschichtung, wie einer Lackierung, wird maßgeblich durch die Zinkblumenstruktur beeinflusst.^[55] Es hat sich gezeigt, dass die sogenannte normale Zinkblumenstruktur nur schwer zu beschichten ist, und das Ergebnis hohen Qualitätsanforderung nicht gerecht wird.^[56] Aufgrund dessen wird die Bildung dieser durch eine hohe Abkühlrate, zum Beispiel mittels Wasserkühlung, minimiert. Neben der normalen und minimalen Zinkblumenstruktur ist die mechanische Nachbehandlung durch Dressieren von feuerverzinktem Stahl als wichtigste Form der Nachbehandlung zu nennen.

Das Dressieren von schmelztauchverzinktem Stahl ist eine Form des Kaltwalzens zur Einstellung definierter mechanischer Eigenschaften des Materials, sowie einer definierten Oberflächentopografie durch gezielte Aufrauung.^[57] Neben Mechanik und Topografie unterscheidet sich auch die Oberflächenchemie von dressiertem und nicht dressiertem Material signifikant. Feuerverzinkter Stahl besteht auf der Oberfläche, wie unter anderem gezeigt wird, aus einem Mischoxid aus Aluminiumoxidhydroxid und Zinkhydroxid. Bei nicht dressiertem Material überwiegt der Anteil an Aluminium. Bei dressiertem Material hingegen zeigt sich ein höherer Anteil an Zink (vgl. Kapitel 6.4.1).

Galfan® und Galvalume® stellen zwei Vertreter von Legierungen für Schmelztauchüberzüge mit erhöhtem Aluminiumanteil dar. Der Anteil an Aluminium hat direkten Einfluss auf die Mikrostruktur und auf die Umformeigenschaften. Galfan® und Galvalume® weisen besondere Umformeigenschaften auf, so dass auch extreme Umformungen von Bauteilen realisiert werden können, ohne die Problematik der Ablösung des Schmelztauchüberzuges.^[58]

Der Schmelztauchüberzug von Galfan® enthält neben Zink fünf Gewichtsprozent Aluminium mit geringen Zusätzen an Lanthan und Cer, bis 0,05 Gewichtsprozent. Lanthan und Cer verbessern die Benetzbarkeit des Schmelztauchüberzuges gegenüber dem Substrat Stahl während des Prozesses. Die Zusammensetzung der Legierung von Aluminium und Zink befindet sich im Phasendiagramm nahe des eutektischen Punktes, wodurch eine gleichmäßige Erstarrung des Schmelztauchüberzuges bei der Abkühlung sichergestellt wird. Resultat dieser zeitgleichen Erstarrung des Zink-Aluminiumüberzuges ist die in Abbildung 10 gezeigte Bildung einer Mikrostruktur bestehend aus einem zwei Phasen Gefüge. Zum einen einer zinkreichen voreutektoiden Phase, welche aus einem Zink Dendrit besteht. Diese Phase ist wiederum von einer eutektischen, lamellaren Zink-Aluminium Phase umgeben. Die entstehende Mikrostruktur wird dabei durch die Abkühlrate beeinflusst.^[59]

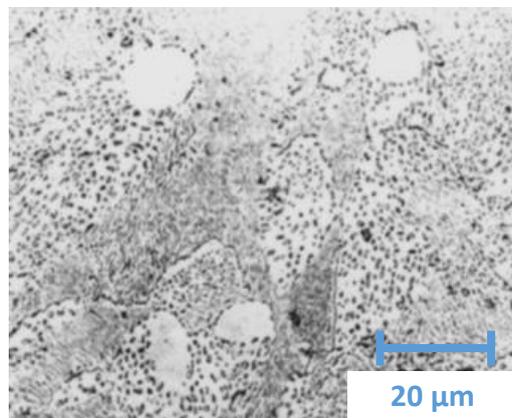


Abbildung 10: Schliffbild des zwei Phasen Gefüges von Galfan®^[51]

Unter atmosphärischen Bedingungen bildet sich auf der Oberfläche des Schmelztauchüberzuges Galfan® eine amorphe Hydroxycarbonatschicht $Zn_5(OH)_6CO_3$. Gegenüber feuerverzinktem Feinblech zeigt Galfan® ein verbessertes Korrosionsverhalten, besonders im Bereich von Schnittkanten.^[59] Der Grund für den verbesserten Korrosionsschutz ist nicht vollständig geklärt und aktuell weiterhin Gegenstand der Forschung.^[60] Hypothesen gehen dabei sowohl von veränderten Eigenschaften der Leitfähigkeit der Passivschicht gegenüber Elektronen und Ionen aus,^[61] wie auch einem direkten Einfluss der Mikrostruktur der Zink-Aluminiumlegierung für den verbesserten Korrosionsschutz.^[62,63]

Galvalume® ist eine ursprünglich von Bethlehem Steel Corporation (USA) entwickelte Zink-Aluminium-Legierung die neben Zink, 55 Gewichtsprozent Aluminium und 1,6 Gewichtsprozent Silizium enthält.^[64] Der Schmelztauchprozess von Galvalume® auf Stahl stellt eine stark exotherme Reaktion an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schmelztauchüberzug dar, welche durch die Zugabe von Silizium verhindert wird.^[65] Galvalume® zeichnet sich besonders durch verbesserte Korrosionsschutzeigenschaften im Vergleich zu feuerverzinktem Feinblech, und Galfan® zum Beispiel gegenüber saurem Regen aus.^[66] Die Ästhetik der Oberfläche, gezeigt in Abbildung 11 a, führt zu einer weiten Verbreitung von Galvalume® in der Bauindustrie.^[67]

Die Besonderheit gegenüber feuerverzinktem Feinblech und Galfan® ist die Bildung einer intermetallischen Eisen-Aluminium-Zink-Phase. Diese Eisen-Aluminium-Zink-Phase erstreckt sich von der Grenzfläche zwischen Substrat und Schmelztauchüberzug bis an die Oberfläche der metallischen Beschichtung.^[68]

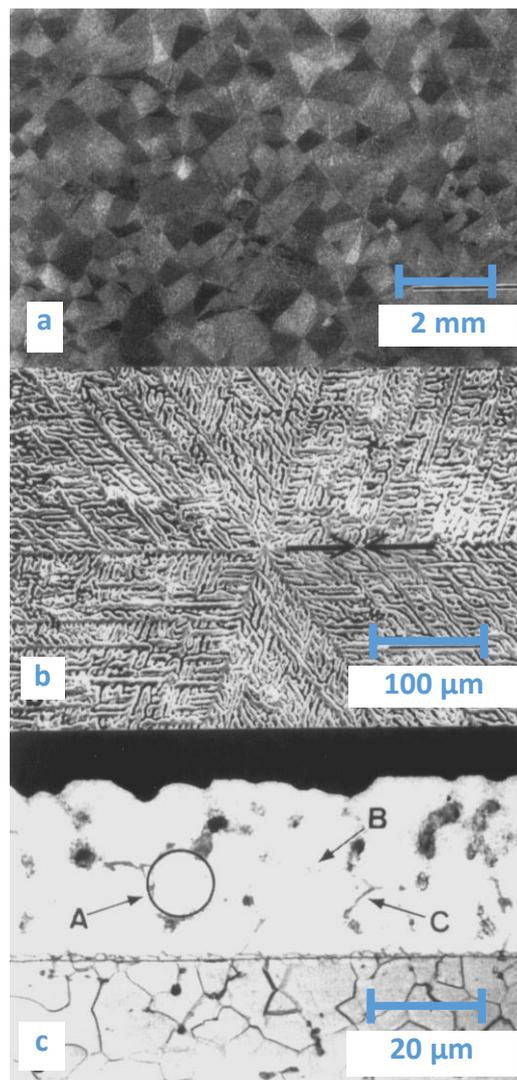


Abbildung 11: Mikrostruktur von Galvalume®^[52]

Selverian et al. untersuchte die Oberfläche von Galvalume® im Detail. Die Oberfläche besteht aus Dendriten aus Aluminium (vgl. Abbildung 11 b). Durch Präparation von Querschliffen des Schmelztauschüberzuges und deren Analyse, wie in Abbildung 11 c, zeigte Selverian et al., dass die Aluminiumdendrite wiederum zinkreiche interdendritische Regionen aufweisen. Die zinkreichen Phasen innerhalb der Aluminiumdendriten zeigen zusätzlich eine feine Dispersion von Siliziumpartikeln.^[69]

In neuerer Zeit hat neben Aluminium besonders Magnesium an Bedeutung als Legierungsbestandteil für Schmelztauschüberzüge von Stahl gewonnen. Zink-Magnesium-Aluminium Legierungen bieten die Möglichkeit, bei reduzierter Schichtdicke gegenüber Zink-Aluminium Legierungen einen verbesserten Korrosionsschutz zu erreichen. Für einen ausreichend hohen Korrosionsschutz sind Zink-Aluminium Legierungen im Bereich zwischen 7-10 µm erforderlich. Durch Zink-Magnesium Legierungen sind Schichtdicken unter 7 µm bei Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften realisierbar.^[70]

Zink-Magnesium-Aluminium Legierungen als Schmelztauchüberzüge zeigen eine besonders komplexe Mikrostruktur. Arndt et al. untersuchte die Zusammensetzung dieser Mikrostruktur. Eine 1 µm Lamelle der Legierung wurde dazu auf einem Kupfergitter fixiert und unter dem Rasterelektronenmikroskop mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB), das in Abbildung 12 gezeigte Querprofil, präpariert. Es zeigen sich zahlreiche Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Zum einen die primäre Zinkphase aus Dendriten. In die Zink Dendriten selbst ist fein dispergiertes Aluminium eingeschlossen, wie mittels Auger-Element-Mapping nachgewiesen wurde. Daneben zeigt sich ein binäres Eutektikum und intermetallische Magnesium-Zink Laves-Phasen. Außerdem liegt ein ternäres Eutektikum aus zwei Phasen vor, welches Aluminium enthält und vermutlich ebenfalls aus Dendriten aufgebaut ist.^[71]

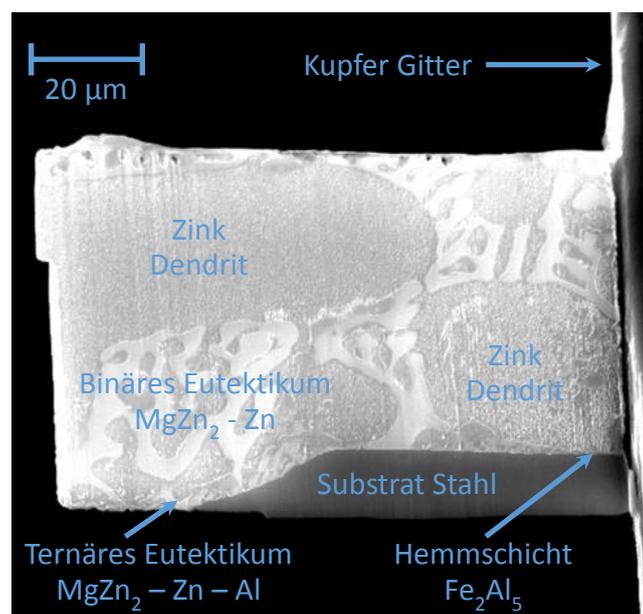


Abbildung 12: Zink-Magnesium-Aluminium Schmelztauchüberzug^[71]

3.3 Moderne Stahl/Polymer Sandwichsysteme

Inspiziert durch Aluminium/Polymer oder Aluminium/Glass Sandwichsysteme aus dem Flugzeugbau wie ARALL^[72] (Aramid Reinforced Aluminium Laminates), CARAL^[73] (Carbon Reinforced Aluminium Laminates) oder GLARE^[74] (Glass Reinforced) wurde in den vergangenen Jahren die Forschung und Entwicklung an modernen Stahl/Polymer/Stahl Sandwichsystemen intensiv vorangetrieben.

Von besonderem Interesse sind dabei die mechanischen Eigenschaften. Das sind hohe Steifigkeitswerte und Festigkeiten, sowie Vibrations- und Körperschalldämpfung. Vor allem aber auch bessere Umformeigenschaften gegenüber den Hybridmaterialien aus der Flugzeugindustrie. Eine einfache und kosteneffektive Fertigung ist Voraussetzung für neue Technologien, was den Sandwichaufbau in den Fokus rückte. Sandwichsysteme verfügen über eine Kernschicht im Bereich zwischen wenigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern aus thermoplastischen oder duroplastischen faserverstärkten Kunststoffen. Als Deckschichten kommen Metallbleche geringer Dicken zum Einsatz. Die Materialstärken von Kern und Deckblechen variieren in Abhängigkeit des Einsatzbereiches.^[75]

Die breite Auswahl an thermoplastischen, duroplastischen oder faserverstärkten Kernmaterialien für Sandwichsysteme macht es möglich, Eigenschaften gezielt einzustellen. Die Kernmaterialien weisen zunächst einmal eine deutlich geringere Dichte als die Deckbleche auf.^[76]

Duroplastische faserverstärkte Kunststoffe haben sich jedoch als nachteilig erwiesen. Die Verarbeitung ist zeit- und kostenaufwendig. Die eingesetzten Rohmaterialien umwelt- und gesundheitsschädlich. Duroplaste haben zudem eine geringe Zähigkeit, sind daher spröde, wodurch diese über eine geringe mechanische Belastbarkeit verfügen. Problematisch im Schadensfall, aber auch während der Produktion komplexer Bauteile. Die Umformeigenschaften von Sandwichstrukturen mit Kernschichten aus duroplastischen faserverstärkte Kunststoffe sind begrenzt.^[77,78]

Thermoplastische Kunststoffe haben gegenüber den Duroplasten Vorteile. Eine bessere Verarbeitbarkeit, wie zum Beispiel das mehrfache Aufschmelzen und damit verbundenen Wiederverwertbarkeit,^[79] sowie bessere mechanische Eigenschaften, hohe Zähigkeit und Umformbarkeit. Auch die Herstellung der Thermoplaste ist durch die Möglichkeit der Automatisierung der Prozesse gegenüber duroplastischen faserverstärkten Werkstoffen kostengünstiger. Wodurch thermoplastische Polymere wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyamide (PA) oder Polyetherimid (PEI) zu den favorisierten Kernmaterialien gehören.^[80,81]

Die thermoplastischen Polymere werden als Kernmaterialien in verschiedenen Strukturen eingesetzt. Wabenstrukturen, Schäume sowie kompakte Kerne sind dabei die am stärksten verfolgten Konzepte. In Abbildung 13 sind die unterschiedlichen Architekturen der Kernschichten dargestellt wie Gerüst Strukturen (a), Schaumfüllungen oder kompakte Kerne wie Folien oder Filme (b), sowie dreidimensionale Wabenstrukturen mit hexagonalen, kreisförmigen oder kubischen Zellen (c).^[82]

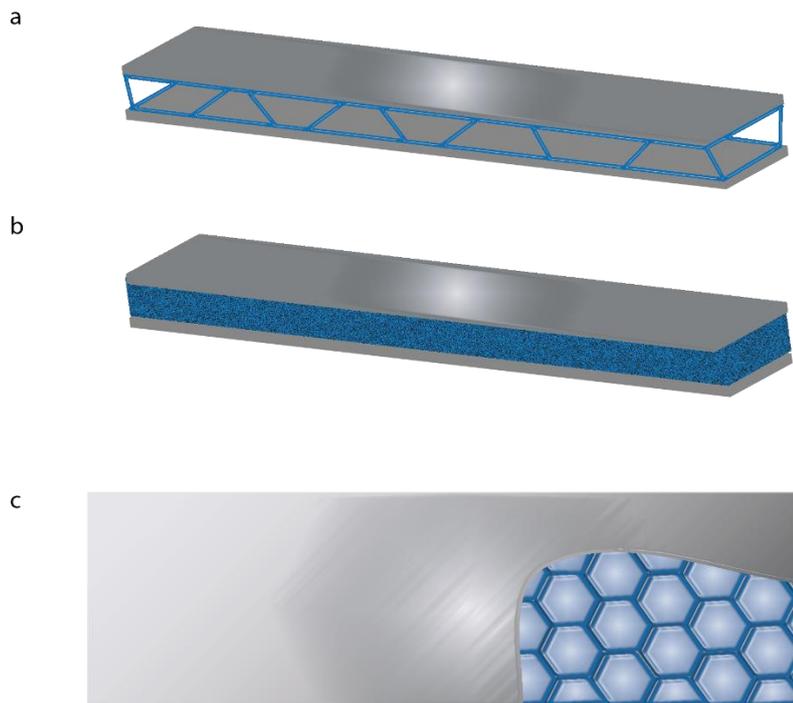


Abbildung 13: Architekturen von Kernschichten in Sandwichsystemen ^[82]

Dreidimensionale Wabenstrukturen haben hohe Steifigkeits- und Festigkeitswerte sind aber aufgrund der aufwendigen Fertigung teuer.^[83] Zum Beispiel werden kleine Röhren thermoplastischer Polymere an den Seiten miteinander verklebt. Die heißhärtenden Klebstoffe werden während der Herstellung der Röhren durch einen Co-Extrusionsprozess aufgebracht, es wird von Vorimprägnierung gesprochen. Die Röhren werden anschließend aufgerichtet und durch thermische Nachbehandlung unter Druck verbunden.^[84]

Eine weiteres Verfahren von Plascore Inc. (USA) ermöglicht die Herstellung der Wabenstruktur ohne Vorimprägnierung. Auch werden keine Polymerröhren durch Extrusion gefertigt. Im ersten Schritt dieses 2-Stufigen Verfahren werden zwei Streifen aus thermoplastischem Polymer, welche die spätere Wabenstruktur darstellen, durch Ultraschallschweißen verbunden. Nach diesem Prinzip wird eine Reihe von Streifenpaaren zusammengefasst und verschweißt.^[85]

Das so hergestellte Bündel wird auf die Erweichungstemperatur erwärmt. Die Erweichungstemperatur der eingesetzten Polymere liegt deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des gesamten Systems. So werden die einzelnen Streifen dauerhaft miteinander verbunden. Im zweiten Schritt wird mittels Expansionsverfahren die Wabenstruktur erzielt. Der Expansionsprozess beruht auf der Expansion einer vorher im Polymer dispergierten Komponente,^[86] welche unter Temperaturzufuhr in die Gasphase übergeht und die Wabenstruktur der Kernschicht erzeugt.^[85]

Beide vorgestellte Verfahren zur Herstellung von Wabenstrukturen für Sandwichsysteme sind Batchprozesse. Die patentierte ThermHex® Technologie ermöglicht die Fertigung einer Kernschicht mit Wabenstruktur in einem kontinuierlichen Prozess. Aus einer thermoplastischen Folie wird mittels Tiefziehprozess oder Vakuumformen eine hexagonale Halbstruktur geschaffen. Aus welcher wiederum durch Auffalten die hexagonale Wabenstruktur erzeugt wird.^[87]

Im Gegensatz zu den Wabenstrukturen haben Sandwichstrukturen mit Schäumen geringere Steifigkeiten, zeigen aber vor allem eine hohe Schall- und Vibrationsdämpfung und thermische Isolation. Die Erzeugung von Schäumen kann mittels Spritzguss oder Extrusion erfolgen.^[88]

Die Zellbildung wird vergleichbar zum Expansionsverfahren durch im Polymer dispergierte Additive erreicht. Die zugesetzten Additive gehen während des Prozesses in Gasphase über, expandieren und schäumen die Kernschicht auf. Für aufgeschäumte Kerne kommt nahezu jedes thermoplastische Polymer in Frage, es muss lediglich ein während des Prozesses expandierendes Additive zugesetzt werden.^[88]

Häufig werden sortenreine Polymere wie Polypropylen oder PET eingesetzt, da kostengünstig, gut wiederverwertbar und für die Umwelt weitgehend unbedenklich. Für feuerfeste Anwendungen werden Hochleistungspolymere wie Polyethersulfon (PES) und insbesondere Polyetherimid (PEI) eingesetzt, die bis 180 °C Dauertemperaturstabil sind.^[89,90]

Zur eigentlichen Herstellung der Sandwichstruktur wurden verschiedene Produktionstechniken eingeführt. Um eine langfristig haltbare Verbindung zwischen Kernmaterialien und Deckblechen zu erzielen müssen zuvor die Einzelkomponenten des Sandwichs einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden.^[82]

Hier kann auf Seiten der Deckbleche ein, wie bereits im Kapitel 3.1 vorgestellt, Konversionsüberzug oder eine Plasmapolymere zum Einsatz kommen, mit welcher eine haftvermittelnde Zwischenschicht aufgetragen wird^[91], was auch Gegenstand dieser Arbeit ist. Polymere können einerseits durch Copolymerisation bereits funktionelle Gruppen beinhalten. Andererseits können diese im Anschluss, bzw. vor Herstellung des Verbundes mittels Beflammung^[92] durch Oxidation der Oberfläche oder mittels Plasmaaktivierung^[93] erzeugt werden. Auf die Plasmaaktivierung von Polymeren wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Die hier vorgestellten Verfahren zur Sandwichproduktion, sind das Vakuumformen, das Formpressen, sowie das Doppelbandpressen, die sogenannte Co-Laminierung und das In situ Schäumen.

Beim Vakuumformen wird zwischen einem isothermen und dem nicht isothermen Prozess unterschieden.^[94] Das Grundprinzip beider Prozesse ist identisch. Die zu fertigende Sandwichstruktur wird entsprechend ihres Aufbaus Deckschicht/Kernmaterial/Deckschicht unter einer Druckplatte auf einer gaspermeablen Trägerplatte in einem Trennfilm eingeschlagen, wobei die Bereiche der gaspermeablen Trägerplatte ausgespart werden. Die so aufgebaute Matrix wird in einem Vakuumsack eingeschlossen. Zur eigentlichen Laminierung wird der Aufbau evakuiert, der Umgebungsdruck presst die Komponenten der Sandwichstruktur zusammen. Die permeable Trägerplatte dient dazu den Druck innerhalb des Vakuumaufbaus über die Fläche homogen zu reduzieren, um einen flächenhomogenen Druck auf die Sandwichstruktur beim Laminieren aufzubauen.^[95]

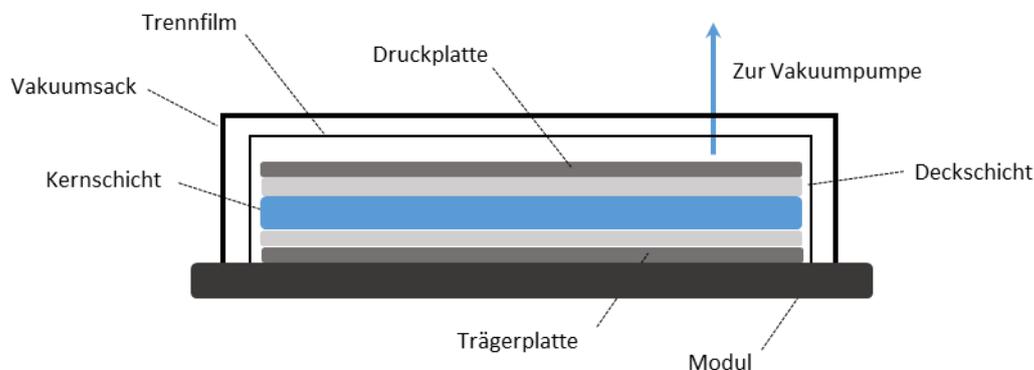


Abbildung 14: Schematischer Aufbau Vakuumformen^[82]

Beim isothermen Vakuumformen wird während des Prozesses der gesamte Vakuumaufbau aufgeheizt. Die maßgebenden Prozessparameter sind Temperatur, sowie die Aufheizrate, die Haltezeit und der Vakuumdruck.^[96]

Im Falle des nicht isothermen Vakuumformens wird das Aufheizen vom eigentlichen Laminierprozess getrennt. Die Deckbleche werden, wie auch die Trägerplatten, vor Aufbau der Sandwichstruktur erwärmt. Die Kernschicht kann unterschiedlich zum Deckblech vorgeheizt werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, den Prozess differenzierter steuern zu können. Die Vorwärmtemperaturen der Deckbleche liegen im Bereich zwischen 180-220 °C bei Vakuumdrücken zwischen 0,6 - 0,95 bar. Kulandaivel et al. haben gezeigt das die Vorwärmtemperatur der Deckbleche, sowie deren Dicke bei diesem Verfahren die entscheidenden Prozessparameter sind. Auch ist die Fügetemperatur maßgeblich von der Transferzeit und Abkühlrate der Deckbleche abhängig.^[97]

Das Formpressen ist ein Prozess für Sandwichwerkstoffe, bei dem die Deckschichten und Kernmaterialien mittels einer Presse zusammengefügt werden und ist in der Industrie weit verbreitet. Wie beim Vakuumformen wird zwischen einem isothermen und nicht isothermen Prozess unterschieden. Das heißt, beim isothermen Prozess wird eine beheizte Plattenpresse eingesetzt. Das nicht isotherme Formpressen beinhaltet eine separate Erwärmung der Deckschichten, da die Presse selbst nicht beheizbar ist. Wie beim Vakuumformen sind die Parameter des isothermen Verfahrens Temperatur, sowie die Aufheizrate und Haltezeit. Beim nicht isothermen Formpressen sind Transferzeit und Abkühlrate zusätzlich zu beachtende Parameter.^[90]



Abbildung 15: Prozessschritte nicht isothermes Formpressen^[82]

Skawinski et al. untersuchte und verglich die isotherme Fertigung mit dem nicht isothermen Prozess am Beispiel eines Sandwichwerkstoffes mit glasfaserverstärkten Polypropylen, sowie mit einem Polypropylen Schaum als Kernmaterial. Er fand heraus, dass das nicht isotherme Formpressen wenig geeignet zur Herstellung der Sandwichwerkstoffe ist. Es zeigte sich eine schlechte Haftung und Oberflächenqualität der Verbunde. Im Gegensatz dazu führte die Laminierung im isothermen Verfahren zu einer hohen Haftung und Oberflächengüte. Die Zuglast bei isothermer Fertigung beträgt 3 kN. Die Ursache für die mangelnde Haftung bei nicht isothermer Prozessführung liegt in diesem Fall an der schnellen Abkühlung während des Transports zwischen Heizmodul und Presse.^[81]

Reynolds et al. konnte dagegen zeigen, dass auch mittels nicht isothermen Formpressen Sandwichstrukturen mit hoher Haftung im Verbund hergestellt werden können. Als Kernschichten wurden Polypropylen Schäume und Wabenstrukturen eingesetzt. Die Deckschichten wurden mittels Infrarotstrahlung vor dem Laminieren erwärmt. An der Deckschicht-Kern-Grenzfläche stellte Reynolds et al. 170 °C Temperatur fest. Nach ca. 50 s war diese unter 100 °C gesunken. Im 3-Punkt-Biegeversuch erreichte der Sandwichwerkstoff 12 kN.^[98]

Diese zwei Beispiele zeigen, dass die Wahl des Prozesses zur Fertigung von Sandwichwerkstoffen immer in Abhängigkeit des Anforderungsprofils und der gewählten Materialien erfolgen muss. Ein genereller Nachteil zwischen isothermen und nicht isothermen Formpressen besteht nicht.

Das Vakuumformen und Formpressen stellen Prozesse zur Stückgutfertigung von Sandwichwerkstoffen dar. Um große Materialmengen für Volumenmärkte, wie den Automobilsektor fertigen zu können, ist ein effizienter und kosteneffektiver kontinuierlicher Fertigungsprozess notwendig. Ein solches Verfahren ist das Doppelbandpressen. Unter dem Handelsnamen Thermofix® hat Schott und Meisner eine kommerzielle (Schott & Meisner Maschinen- und Anlagenbau GmbH, Deutschland) Flachbett-Kaschieranlage auf den Markt gebracht, mit der im kontinuierlichen Prozess Sandwichpaneele und Verbundstoffe gefertigt werden können.^[99]

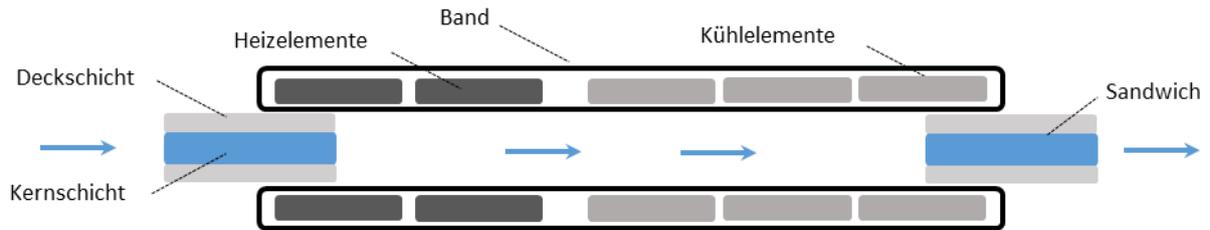


Abbildung 16: Aufbau der Doppelbandpresse^[82]

Der Doppelbandaufbau führt Deckmaterialien und Kernschichten automatisiert zur Sandwichstruktur zusammen und führt diese durch die Anlage. Im ersten Teil der Kaschieranlage befinden sich Heizelemente zur Laminierung des Sandwiches. Es folgen Kühlelemente für ein definiertes Abkühlen des Sandwichwerkstoffes. Der Prozess ist variabel und kann durch Anpassung der Parameter, Temperatur und Geschwindigkeit für unterschiedlichste Stärken an Deck- und Kernmaterialien, wie Wabenstrukturen, kompakte Filme oder Schäume verwendet werden. Yamaguchi et al. nutzt die Doppelband Laminierung zum Beispiel für die Herstellung eines Metall/Polyimid/Metall Verbundes, als Metall wird unter anderem der Einsatz von Stahl beschrieben.^[100]

Avril et al. stellt zur Fertigung eines Stahl/Polymer/Sandwichs für den Automobilbau ein weiteres kontinuierliches Verfahren vor, dass als Co-Laminierung bezeichnet wird. Der Prozess findet bei einer Temperatur von 200 °C und einer Bandgeschwindigkeit von 15 bis 30 m min⁻¹. Als Deckschicht kommt feuerverzinkter Stahl DP 500 zum Einsatz. Bei dem Kernmaterial handelt es sich um ein Polymerblend aus Polyamid 11 (PA 11) und mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Poly(ethylen-co-octen) (POE-MA) unterschiedlicher Zusammensetzung.^[101]

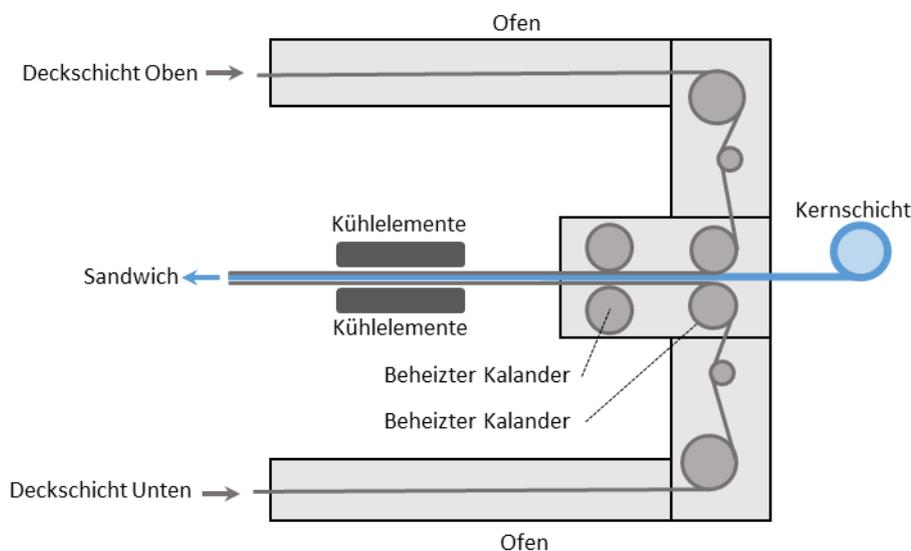


Abbildung 17: Darstellung der Fertigung eines Sandwiches im Co-Laminierverfahren^[101]

Die Deckbleche werden in einem Ofen vorgeheizt, so dass im weiteren Prozess das Polymer auf der heißen Oberfläche anschnilt. Die Deckbleche sind mit einer auf Titan basierten Vorbehandlung zur Verbesserung der Adhäsion beschichtet. Durch das Anschmelzen an der Oberfläche wird durch zwei Kalandrierer unter Druck das Sandwich gefertigt.^[101]

Abschließend sei als letzte Methode zur Fertigung von Sandwichwerkstoffen das In situ Schäumen erwähnt. Bereits aus der Bezeichnung des Prozesses lässt sich das Prinzip folgern. Das Verfahren ist ausschließlich für die Verwendung von Schäumen als Kernmaterial geeignet. Die geschäumten Kerne werden erst während der Produktion erzeugt. Es kann daher auch als in situ Expansionsverfahren betrachtet werden.

Als Kernschicht kommen Polymere in Form von Filmen mit dispergierten Expansionsreagenzien zum Einsatz. Diese werden dann zum Beispiel mittels isothermen Formpressen zum Sandwichpanel gefertigt. Durch den isothermen Prozess dehnt sich das Expansionsreagenz entsprechend aus und schäumt die Kernschicht auf. Durch Einstellung des Plattenabstandes können unterschiedliche Stärken der Kernschicht realisiert werden. Während der in situ Aufschäumung des Films werden während des Prozesses die Platten kontinuierlich auseinander gefahren bis auf die gewünschte Stärke des Kerns. Ist der Plattenabstand entsprechend eingestellt, folgt nach Expansion der Kernschicht zum Schaum die Kühlung der Presse bis zur vollständigen Erstarrung des aufgeschäumten Materials. Als Kernschichtmaterial kann nahezu jedes thermoplastische Polymer eingesetzt werden, welches mit einem Expansionsadditiv versetzt ist.^[102]

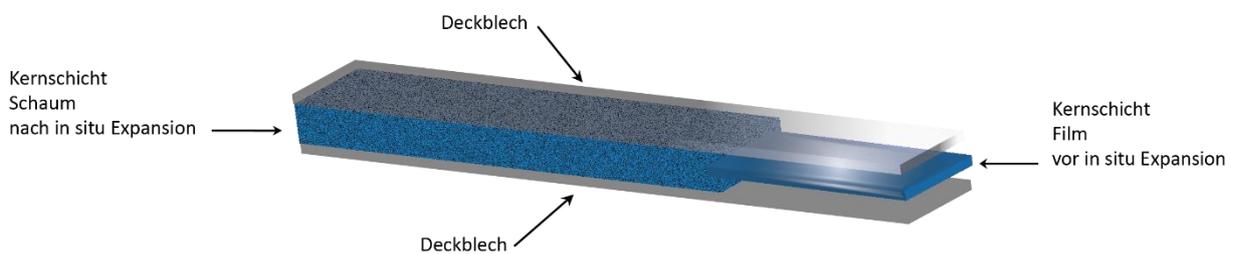


Abbildung 18: Prinzip des in situ Schäumens^[82]

3.4 Plasmaaktivierung von Polymeren

Bauteile und Produkte aus Polymeren sind besonders in neuerer Zeit in Fokus industrieller Anwendung und Entwicklung gerückt. Einsatz finden diese in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens, wie zum Beispiel in der Flugzeug- und Automobilindustrie, als Verpackung oder für medizinische Anwendungen um nur eine Auswahl zu nennen.^[103] Grund dafür sind neben einfacher, kostengünstiger Verarbeitbarkeit und hoher Verfügbarkeit die vielfältigen Eigenschaften die von Polymeren ausgehen. Diese bieten die Möglichkeit der Oberflächenveredelung und exzellente Barriereigenschaften.^[104] Desweiteren bieten Produkte aus Polymeren für viele Anwendungsbereiche eine gute Balance zwischen geringer Dichte, sowie thermischer und mechanischer Eigenschaften. Dies ermöglicht unter anderem Bauteile aus Stahl und Aluminium durch polymere Werkstoffe zu substituieren. Im Bereich Leichtbau ermöglicht die Plasmaaktivierung von Oberflächen die Entwicklung und den Einsatz von Hybrid und Sandwich Werkstoffen.^[105]

Der Einsatz von Polymeren in den genannten Bereich setzt jedoch eine hohe Adhäsion an der Grenzfläche zwischen Polymeren und Metallen, aber auch natürlich an Polymer/Polymer Grenzflächen voraus.^[106] Nur wenige Polymerfilme zeigen an Polymer/Polymer Grenzflächen eine gute Adhäsion, aufgrund der glatten Oberfläche und damit wirkender van der Waals Kräfte. Im Allgemeinen ist die Adhäsion an Polymergrenzflächen begrenzt. Polymeroberflächen wie zum Beispiel Polyethylen oder Polypolylen sind unpolar und chemisch weitgehend inert.^[107] Die häufig geringe Topografie und niedrige Oberflächenenergie, verbunden mit einer daraus resultierenden geringen Benetzbarkeit für Beschichtungen, Klebstoffe und Vorbehandlungen, sind Ursache dafür. Daher ist es erforderlich, Polymere zur Erzeugung guter Adhäsionseigenschaften einer Vorbehandlung zu unterziehen. Die Haftung an Grenzflächen beruht unter anderem, wie in Kapitel 3.1 erläutert, auf der chemischen Interaktion an der Grenzfläche. Aufgrund dessen besteht die Notwendigkeit an der Oberfläche, aktive Spezies in Form von polaren funktionellen Gruppen zu erzeugen.^[108] Das Ziel bei der Modifikation der Polymere ist ausschließlich eine Modifikation der Oberfläche ohne die Eigenschaften der Bulkphase zu verändern, was moderate Reaktionsbedingungen erfordert, die ausschließlich an der Oberfläche wirken.^[109]

Um gezielt funktionelle Gruppen an Oberflächen von Polymeren zu erzeugen, hat sich die Oberflächenaktivierung mittels nicht thermischen Plasma, sogenannte Niedertemperaturplasmen, als effiziente Methode etabliert.^[110,111] Die mittels Plasma behandelten Polymere werden ausschließlich im Bereich der Oberfläche in der Größenordnung bis 100 nm funktionalisiert.^[112] Aufgrund des starken Einsatzes und Interesses an Polymeren seitens der industriellen Entwicklung ist die Plasmaaktivierung von Polymeren intensiver Gegenstand von Wissenschaft und Forschung.^[113]

Die Grundlage der Plasmaaktivierung von Polymeren ist die Oxidation der Oberfläche und die damit verbundene Hydrophilierung der unpolaren, hydrophoben Polymeroberfläche.^[114] Im Folgenden werden verschiedene Aktivierungsverfahren für Polymere vorgestellt. Diese sind die Korona Behandlung, das Niederdruckplasma, sowie das Atmosphärendruckplasma. Eine weitere Anwendung neben der Aktivierung von Polymeroberflächen für ein Atmosphärendruckplasma ist Abscheidung von Plasmapolymere und ebenfalls Inhalt dieser Arbeit (vgl. Kapitel 6.5).

Die Korona Behandlung ist ein Atmosphärendruckplasma^[115], diese wird in der Literatur häufig von Plasmaanwendungen abgegrenzt. Grund dafür ist, dass bei Korona Behandlungen kein Prozessgas zugeführt wird. Stattdessen kommt die Umgebungsluft als Prozessgas zum Einsatz, womit die Korona auch als Luftplasma bezeichnet werden kann.^[116] Das Verfahren der Korona Behandlung wird in eine direkte und indirekte Entladung unterteilt. Die direkte Entladung eignet sich besonders für kontinuierliche Prozesse. Das sind zum Beispiel die Vorbehandlungen von Kunststofffolien bei Bandgeschwindigkeiten von bis zu 1000 m/min im Fall einer direkten Entladung. Wobei mit einer indirekten Entladung gezielt einzelne Bauteile behandelt werden können.^[117]

Abbildung 19 zeigt den Aufbau einer direkten Korona Entladung. Die Entladung selbst entsteht zwischen zwei Elektroden mit einem Abstand von 1 mm – 25 mm. Bei einer direkten Entladung ist die den Polymerfilm führende Umlenkwalze die Gegenelektrode.^[117]

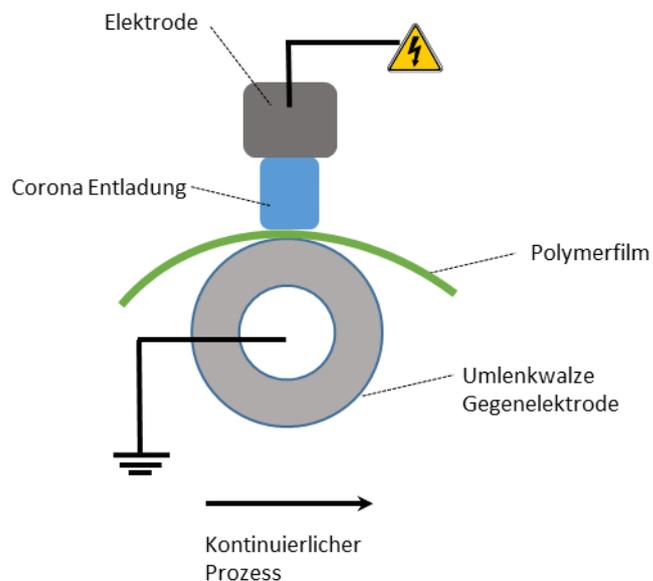


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer direkten Korona Behandlung im kontinuierlichen Prozess^[117]

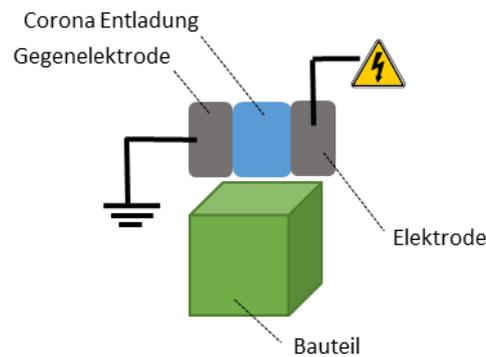


Abbildung 20: Schematische Darstellung der indirekten Korona-Entladung im Chargenprozess^[117]

Bei indirekten Entladungen werden zwei separate Elektroden gegeneinander angeordnet. Die Luft im Spalt wird durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung von bis zu 80 kV und bei einer Frequenz von bis zu 30 kHz ionisiert, es wird ein Luftplasma gezündet, die Korona-Entladung. Die hochenergetischen Teilchen, wie Elektronen, des Plasmas treffen auf die Oberfläche des Polymers, brechen Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auf.^[117] Es werden reaktive Radikale erzeugt, die wiederum mit reaktiven Sauerstoffspezies aus Luft und Umgebungsfeuchte reagieren. So werden auf der Oberfläche polare Gruppen wie Hydroxide, Ketone, Ether, Carbonsäure- und Estergruppen erzeugt.^[118]

Unter anderem Han, Kim et al. konnten zeigen, dass durch eine Korona-Behandlung die Oberflächenchemie signifikant verändert wird. Han, Kim et al. unterzog Proben aus Polyethylenterephthalat (PET) einer Korona-Behandlung. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnten die angesprochenen polaren Sauerstoffspezies auf der Oberfläche der PET-Proben nachgewiesen werden. Durch Randwinkelmessungen mit Wasser und Diiodmethan wies Han eine Veränderung der Oberfläche von einer hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche nach. Die Hydrophilierung der Oberfläche führte zu einer signifikanten Verbesserung der Haftung von Kohlenstoffnanoröhrchen auf PET.^[119]

Niederdruckplasmen unterscheiden sich grundlegend von Korona-Entladungen. Niederdruck-Behandlungen sind Chargenprozesse in komplexen Anlagen, da die Entladung in Vakuumkammern bei geringen Drücken stattfindet. Als Prozessgase können inerte Gase, wie Argon oder reaktive Gase wie Sauerstoff eingesetzt werden. Der Prozess im Vakuum ermöglicht die Prozessgase hinsichtlich Druck und Zusammensetzung genau einzustellen und die Oberflächen so hinsichtlich der Art und Dichte der Funktionsgruppen definiert und mit hoher Reproduzierbarkeit zu aktivieren. Niederdruckplasmen sind im Gegensatz zu Atmosphärendruckplasmen in der Ausdehnung der Entladung diffuser, wodurch die Möglichkeit besteht, neben planen Substraten auch 3D-Geometrien zu behandeln.^[117]

Die Bauteile können in einem Schritt mittels Plasmaätzen durch inerte Gase gereinigt und durch reaktive Gase funktionalisiert werden. Beim Plasmaätzen wird Material von der Oberfläche durch Ionenbeschuss wie durch Argon Ionen abgetragen.^[117] Wodurch eine Reinigung und Erhöhung der Oberflächenrauigkeit erreicht wird. Eine höhere Rauigkeit kann wiederum zu einer verbesserten Adhäsion an der Oberfläche beitragen. Durch den Vakuumprozess wird das entfernte Material kontinuierlich aus der Kammer entfernt. Mittels Sauerstoffplasma kann im Anschluss die gereinigte Polymeroberfläche aktiviert werden. Wie bei der Aktivierung durch eine Korona Behandlung werden auf der Oberfläche Hydroxide, Ketone, Ether, Carbonsäure- und Estergruppen erzeugt.^[120]

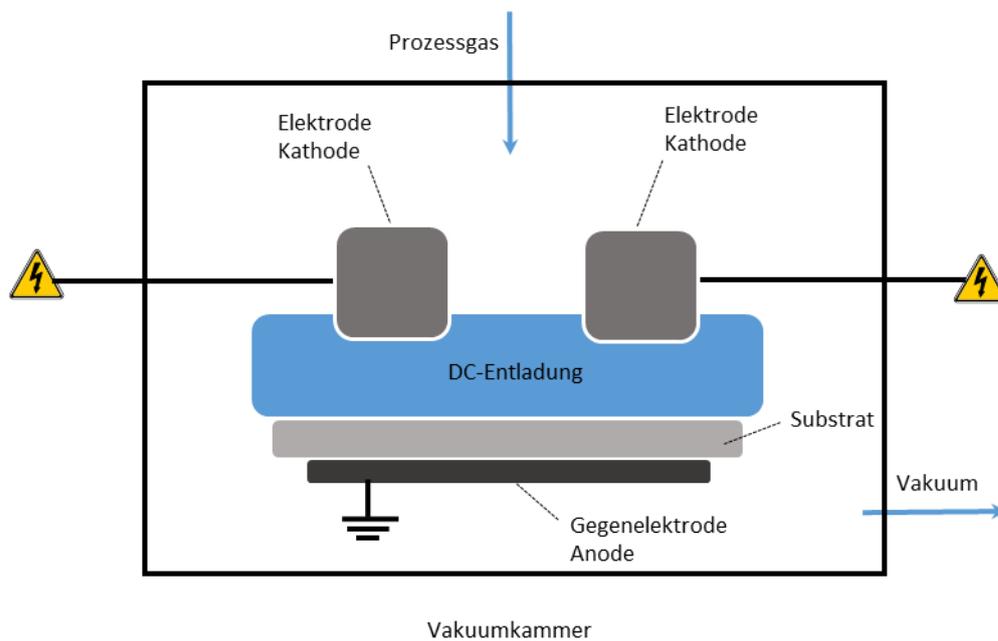


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Niederdruckplasmas^[117]

Die technisch einfachste Erzeugung eines Niederdruckplasmas erfolgt mittels Gleichspannung. Die Entladung wird zwischen zwei Elektroden, als Anode und Kathode geschaltet, gezündet. Solche Plasmen werden dementsprechend als DC-Entladungen oder Glimmentladung bezeichnet. Entscheidend ist dabei, dass ein Gleichstrom durch die Entladung fließen kann. Die Aufrechterhaltung des konstanten Gleichstroms ist entscheidend für die Charakteristik der DC-Entladung. Alternativ ist die Erzeugung eines Plasmas zum Beispiel auch durch Mikrowellenanregung möglich. Hierbei werden Mikrowellen im Bereich von Frequenzen von einigen GHz bis zu mehreren hundert GHz eingesetzt.^[115]

Neben Sauerstoff als reaktives Prozessgas können auch weitere reaktive Gase genutzt werden, um die Oberfläche zu aktivieren bzw. um diese mit funktionellen Gruppen zu modifizieren. Nitschke et al. entwickelte ein Verfahren bei dem Ammoniak als Prozessgas für ein Niederdruckplasma zum Einsatz kommt. Mittels Mikrowellenplasma wurden auf Proben aus Polyhydroxybuttersäure (PHB) Amid- und Aminogruppen erzeugt. Es wurde eine Hydrophilierung der Oberfläche ohne eine signifikante Veränderung der Morphologie erzielt.^[121]

Niederdruckplasmen sind aufgrund des Prozesses im Vakuum in der Anwendung beschränkt. Anwendungen unter atmosphärischen Druck bieten den Vorteil der einfacheren Prozessführung.^[122] Korona Entladungen weisen jedoch geringe Plasmadichten auf und damit einen geringen Teilchenumsatz. Durch eine Erhöhung der Spannung und des damit fließenden Stroms, um die Plasmadichte in der Korona zu erhöhen, würde lediglich eine ungewollte Bogenentladung erzeugt werden. Daher haben Atmosphärendruckplasmen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Hier steht besonders die Dielektrisch Behinderte Entladung, kurz DBD-Entladung im Vordergrund. Der Übergang zur Bogenentladung wird durch eine isolierende Barriere unterdrückt.^[115]

Es wird wie bei der Korona Entladung zwischen zwei Arten der dielektrisch behinderten Entladung unterschieden. Das ist zum einen eine direkte DBD-Entladung, sowie die indirekte Entladung, bei der im Allgemeinen von einem Remote Plasma gesprochen wird.^[123]

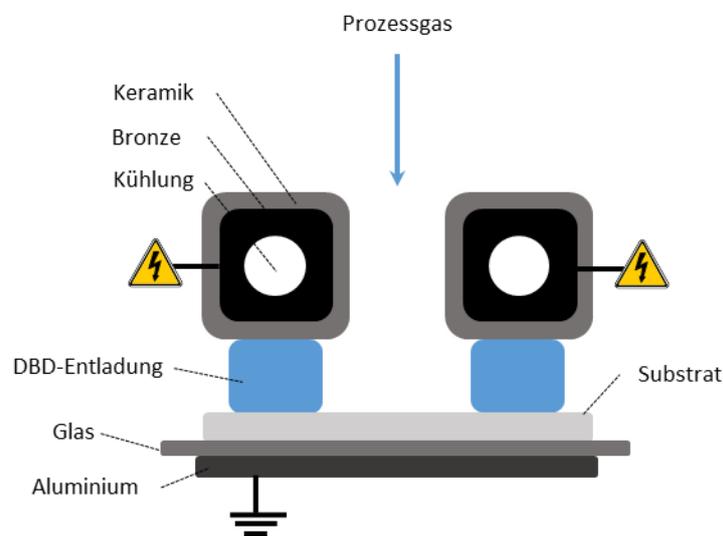


Abbildung 22: Schematische Darstellung der direkten DBD-Entladung^[123]

Bei der direkten DBD-Entladung werden, wie in Abbildung 22 dargestellt, beide Elektroden mit einer Hochspannung gleichen Potentials belegt. Als Elektrode werden elektrisch leitende Metalle wie Bronze oder Kupfer in keramische Körper wie Aluminiumoxid als Dielektrikum eingeschlossen. Das Substrat befindet sich auf einem geerdeten, elektrisch leitenden Probenhalter zum Potentialausgleich.

Die DBD-Entladung brennt zwischen den Elektroden und dem Substrat bzw. Substrathalter. Der Strom fließt durch die Entladung.^[123]

Der Aufbau eines Remote Plasmas, gezeigt in Abbildung 23, also einer indirekten Entladung erzeugt ein potentialfreies Plasma. Nur eine der beiden Elektroden führt Hochspannung. Die zweite Elektrode wird geerdet, das Plasma zwischen den beiden Elektroden gezündet. Die potenzialfreie Entladung wird durch den Prozessgasstrom zur Probe geleitet.^[123]

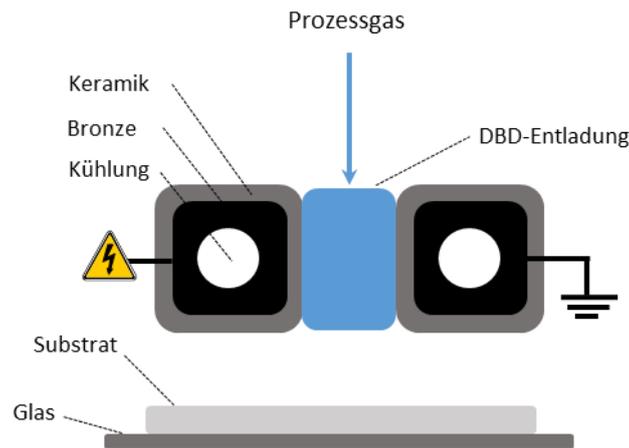


Abbildung 23: Schematische Darstellung der indirekten DBD-Entladung^[123]

Hünnekens, Peters et al. entwickelten und nutzten unter anderem die vorgestellten experimentellen Aufbauten zur Aktivierung von Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe im Englischen als Wood-Plastic-Composite bezeichnet, kurz WPC, zur Verbesserung der Haftung gegenüber Acrylatbeschichtungen. Als Kunststoffe kamen Polyethylen und Polypropylen zum Einsatz die sich bezüglich Benetzbarkeit und Haftung, aufgrund der unpolaren Oberfläche, gegenüber organischen Beschichtungen als nachteilig erwiesen. Mittels Atmosphärendruckplasma konnten auf der Oberfläche polare Gruppen erzeugt und mittels Randwinkelmessungen nachgewiesen werden. Die WPC Referenzproben zeigten vor der Plasmaaktivierung Wasserrandwinkel zwischen 90° und 100°. Nach der Behandlung wurden Randwinkel zwischen 60° und 70° gemessen. Ein deutliches Indiz für die Erzeugung von polaren Gruppen, deren eindeutiger Nachweis mittels XPS erbracht werden konnte.^[123]

Indirekte dielektrisch behinderte Entladungen werden als Plasmadüsen, besser bekannt als Plasmajets auch als kommerzielle Systeme vertrieben, mit denen gezielt definierte Flächen von Bauteilen gereinigt und für Beschichtungen zur Haftungsverbesserung aktiviert und funktionalisiert werden können.^[124,125]

3.5 Transport von Wasser in Polymeren und Polymeren Blends

Der Transport von Gasen, wie Sauerstoff und Flüssigkeiten, wie Wasser in Polymere wird als Permeation bezeichnet. In den meisten Anwendungsbereichen ist Permeation in Polymeren ein unerwünschter Prozess.^[126] Polymere werden als Barriere gegen Gase und Flüssigkeiten eingesetzt. Die Barriereeigenschaften sind im Bereich des Korrosionsschutzes von entscheidender Bedeutung.^[46] Ausnahmen davon sind zum Beispiel Membranen, die zur Filtration, sowie Trennung von Gasen, Flüssigkeiten und Partikeln in Industrie oder auch im medizinischen Sektor eingesetzt werden, wo die Permeation gezielt genutzt wird.^[127]

Die Permeation von Wasser in Polymeren beruht, ob gewollt oder ungewollt, auf den drei Schritten der Sorption, der Diffusion und der Desorption. Das bedeutet also die Sorption von Wasser auf der Oberfläche des Polymers. Die Diffusion der Wassermoleküle durch das Polymer, entsprechend des Konzentrationsgradienten von hoher zu niedrigerer Konzentration. Beschrieben wird dieser Prozess durch die Diffusion durch das 1. Ficksche Gesetz (vgl. Kapitel 3.1). Sowie die Desorption, für den Fall der vollständigen Penetration des Polymers durch das Wasser.^[128]

Definiert als:

$$P = D \cdot S \tag{16}$$

mit P Permeabilitätskoeffizient
 D Diffusionskoeffizient
 S Löslichkeitskoeffizient der Flüssigkeit

Die Sorption und Desorption laufen deutlich schneller ab als die Diffusion, womit die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Permeation von Wasser in Polymeren ist.^[129] Die von Thomas Graham^[130] aufgestellte Beziehung gilt jedoch nur für homogene Systeme. Polymere können jedoch einen großen Anteil an freiem Volumen aufweisen, in denen die diffusionsgesteuerten Transportvorgänge ablaufen.^[131]

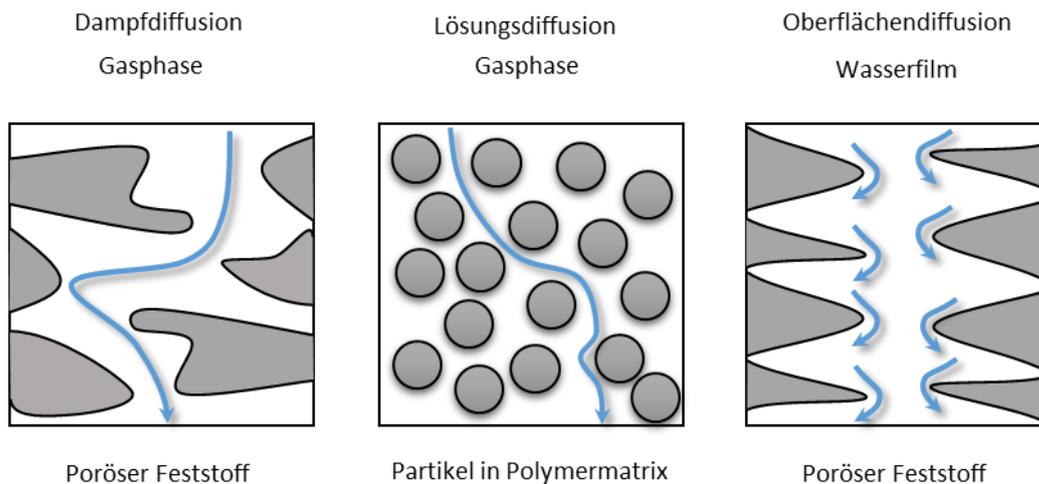


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Diffusion in Feststoffen wie zum Beispiel in Polymeren^[132]

In Polymeren können drei unterschiedliche Arten der Diffusion auftreten. Diese sind die Dampfdiffusion, die Lösungsdiffusion, sowie die Oberflächendiffusion. Im Falle von Dampf- und Lösungsdiffusion befindet sich das Polymer in einer Gasphase, für die Permeation von Wasser stellt die relative Luftfeuchte der Umgebung diese Gasphase dar. Im Falle der Oberflächendiffusion befindet sich das Polymer in direktem Kontakt zur einer flüssigen Phase bzw. einem Wasserfilm auf der Oberfläche.^[132]

Aufgrund des Vorhandenseins von Poren lassen sich Diffusionsvorgänge in Polymeren mit der Theorie des freien Volumens nach Fujita beschreiben. Fujita geht davon aus, dass sich Polymer und Moleküle der Flüssigkeit oder des Gases als Segmente durch Diffusion permanent bewegen. Ein Segment gibt durch Diffusion seinen Platz auf, wodurch freies Volumen zurückbleibt. Dieses frei gewordene Volumen kann durch ein Segment eines Polymers oder eines Moleküls neu besetzt werden. Das freie Volumen ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Diffusion eine Funktion der Temperatur.^[133]

Die eigentliche Permeabilität von Polymeren hängt von vielen Faktoren ab, wie zum Beispiel der Filmdicke, dem Umgebungsdruck oder der Temperatur und der Porenstruktur des Polymeres. Die Kristallinität ist ebenfalls von Bedeutung. Kristalline Phasen in einem Polymer führen zu einer höheren Dichte, was wiederum zu einer Abnahme der Permeabilität führt.^[134]

Aber vor allem hängt die Aufnahme von Wasser auch vom Polymer selbst ab. Die chemische Struktur des Polymers beeinflusst in hohem Maße die Art der Interaktion von Wassermolekülen mit dem Polymer, was wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die Diffusion, Permeabilität und damit die Aufnahme von Wasser hat.^[135]

Die Polarität des Polymers ist dabei die maßgebende Eigenschaft. Die hohe Affinität von polaren Gruppen wie Hydroxyl- und Amidgruppen zum eindringenden Wasser führen zu einer Erhöhung der Permeabilität. Das aufgenommene Wasser hat den Effekt eines Weichmachers, was zu einer weiteren Erhöhung der Permeabilität von Wasser ins Polymer führen kann.^[136]

Als Beispiel für eine unterschiedliche chemische Struktur von Polymeren, unterschiedlicher Polarität und damit verbundener grundlegender Unterschiede der Wasseraufnahme, sei an dieser Stelle Polyethylen und Polyamid 6 genannt.^[137]

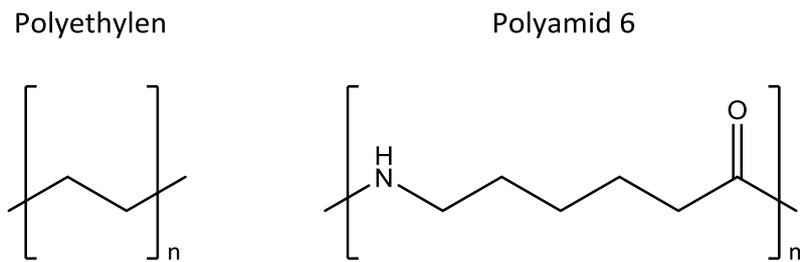


Abbildung 25: Chemische Struktur von Polyethylen und Polyamid 6^[137]

Polyethylen niedriger Dichte (LD-PE) ist als reiner Kohlenwasserstoff ein Vertreter der unpolaren Polymere, dementsprechend ist die Wasseraufnahme mit <0,015 Gewichtsprozent sehr gering.^[138] Polyamid 6 hingegen ist aufgrund der Amidgruppe ein polares Polymer. Die Wasseraufnahme von PA 6 liegt bei 9,5 Gewichtsprozent.^[139] Ursache dafür ist die Interaktion zwischen den Amidgruppen des PA 6 und den ins Polymer eindringenden Wassermolekülen. Es kommt zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amid- und den Hydroxylgruppen.^[140] Jedoch muss ein höherer Gehalt an Amidgruppen nicht zwangsläufig zu einer höheren Wasseraufnahme führen. Hanspach zeigte, dass die Kristallinität von Polymeren, wie bereits angesprochen, die Permeabilität und Wasseraufnahme reduziert.^[141] Adriaesens et al. hat ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Amidgruppen und Kristallinität in unterschiedlichen Polyamiden auf die Wasseraufnahme der Polymere durchgeführt.^[139]

Bei Polymerblends aus Polyethylen und Polyamid 6 hängt die Permeabilität des Blends ausschließlich von der Wasseraufnahme der polaren Komponente ab. Kamal et al. konnte zeigen, dass umso höher der Anteil an Polyamid 6 am Blend ist, desto höher ist die Wasseraufnahme. Dazu formulierte Kamal Blends unterschiedlicher Zusammensetzung an Polyethylen und Polyamid 6 und untersuchte diese auf Permeabilität. Die Affinität von Polyamid 6 gegenüber Wasser stellte sich als der dominierende Faktor bei der Aufnahme von Wasser in einem Polyethylen/Polyamid Blend heraus.^[142]

4 Theoretische Grundlagen der Analytischen Methoden

4.1 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsbasierte Spektroskopie, wie die Infrarotspektroskopie, beruht auf der Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischer Strahlung, durch welche diese angeregt und in höhere Rotationenergie versetzt werden. Durch die Einwirkung von Energie, hervorgerufen durch IR-Strahlung kommt es zum Übergang der negativ geladenen Elektronen auf deren Umlaufbahn um den positiven Atomkern in definierten Quantensprüngen. Die Energiedifferenz zwischen den Umlaufbahnen ergibt sich durch entsprechende Energieaufnahme oder Abgabe.^[143]

$$\Delta E = E_1 - E_2 \tag{17}$$

Da bei der Infrarotspektroskopie die Anregung primär durch elektromagnetische Strahlung stattfindet gilt das Frequenzprinzip, woraus folgt:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu \tag{18}$$

und

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu = \tilde{\nu} \cdot c \tag{19}$$

Es folgt die Termdifferenz der Wellenzahl des Energieübergangs der Elektronen.

$$\tilde{\nu} = \frac{E_1}{h \cdot c} - \frac{E_2}{h \cdot c} \tag{20}$$

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der adsorbierten Strahlung ist charakteristisch für die angeregte Schwingung zwischen den Atomen und damit für eine bestimmte Gruppe in vielatomigen Molekülen.^[143]

Die Anregung zur Schwingung ist jedoch nur möglich, wenn ein Molekül ein Dipolmoment aufweist oder durch Schwingung es zur Indizierung eines Dipolmoments kommt. Moleküle, welche weder über ein Dipolmoment verfügen noch die Möglichkeit der Indizierung eines solchen besitzen, sind IR-inaktiv.^[143]

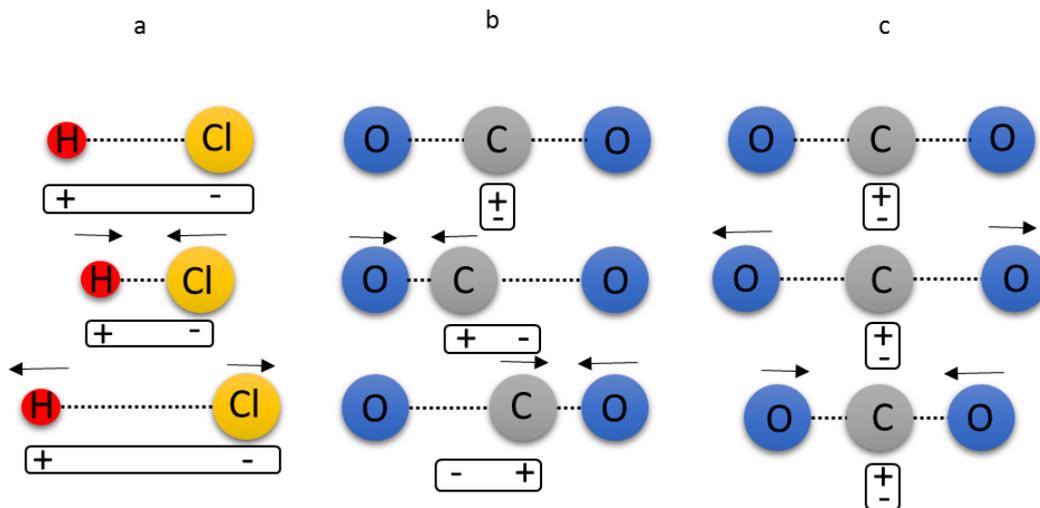


Abbildung 26: Änderung des Dipolmoments durch Molekülschwingung^[143]

Abbildung 26 zeigt die Veränderung des Dipolmoments durch die angeregte Schwingung am Beispiel von Chlorwasserstoff HCl und Kohlenstoffdioxid CO₂. Im Fall von HCl a) liegt ein permanentes Dipolmoment vor, welches sich durch Schwingung verändert. Das dreiatomige lineare Molekül CO₂ hat in der Gleichgewichtslage kein permanentes Dipolmoment. Erst durch Anregung zur antisymmetrischen Schwingung wird ein Dipolmoment induziert b). Im Falle der symmetrischen Schwingung entsteht keine Verlagerung der Ladungsschwerpunkte. Die symmetrische Schwingung ist IR-inaktiv. Die Schwingungsbewegung, oder Freiheitsgrade Z vielatomiger Atome ergibt sich aus der Tatsache, dass jedes Atom N sich in die drei Raumrichtung bewegen kann, daraus folgen 3N Raumkoordinaten. Da sich die Moleküle jedoch nicht unabhängig voneinander bewegen, folgen drei weitere Freiheitsgrade der Bewegung im Raum und wiederum drei Freiheitsgrade der Rotation im Raum.^[143]

$$Z = 3N - 6$$

(21)

Bei linearen Molekülen führt die Rotation um die Molekülachse nicht zur Veränderung des Massenschwerpunktes, wodurch sich ein Freiheitsgrad mehr als bei gewinkelten Molekülen ergibt.^[143]

$$Z = 3N - 5$$

(22)

4.1.1 FT-Infrarotspektroskopie in Abgeschwächter Totalreflexion

Die FT-Infrarotspektroskopie in Abgeschwächter Totalreflexion, kurz FT-IR-ATR ist eine zerstörungsfreie Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse aus dem Bereich der Infrarotspektroskopie. Die Messung in Abgeschwächter Totalreflexion, welche auch als interne Reflexion bezeichnet wird, ermöglicht die Oberflächenuntersuchung von Membranen, Filmen wie Lacken oder Folien und Flüssigkeiten. Bei der ATR-FT-Spektroskopie wird zusätzlich zur Anregung zur Schwingung durch IR-Strahlung eine Besonderheit der Reflexion genutzt. Beim Übergang zweier Medien unterschiedlicher Brechungsindizes $n_1 \gg n_2$ dringt totalreflektierende Strahlung wie Infrarotlicht aus dem optisch dichteren ATR-Kristall in das optische dünnere Medium der Probe ein. Als Materialien des ATR-Kristalls kommen Zinkselenid, Silizium, Germanium oder Diamanten zum Einsatz.^[143,144]

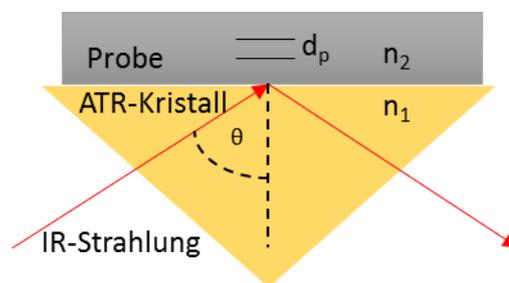


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Abgeschwächten Totalreflexion^[145]

Die Totalreflexion ist winkelabhängig. Der Einfallswinkel muss größer sein als der kritische Winkel der Totalreflexion. Ist der Winkel kleiner, wird keine Totalreflexion des optisch dünneren Medium erhalten.^[143,144]

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

(23)

Die Eindringtiefe d_p ist definiert als Anteil IR-Strahlung, welche diese nach zurückgelegter Strecke durch das optisch dünnere Medium aufweist.^[143,144]

$$d_p = \frac{\lambda_I}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{2I}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

(24)

Die Eindringtiefe d_p beträgt im Allgemeinen ca. 20 μm . Diese variiert jedoch in Abhängigkeit der Wellenlänge der IR-Strahlung. IR-Strahlung größerer Wellenlänge, das heißt geringer Wellenzahl, dringt

tiefer in die Probe ein und liefert dementsprechend intensivere Banden im IR-Spektrum. Dementsprechend zeigen kürze Wellenlängen, also höhere Wellenzahlen, geringere Intensitäten.^[143,144] Ebenfalls Einfluss auf die Eindringtiefe hat der Einfallswinkel, welcher im Allgemeinen bei 45° liegt, sowie der Kontakt zwischen ATR-Kristall und Probe. Ein höherer Anpressdruck liefert höhere Intensitäten der Banden, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird. Aufgrund des Einflusses des Andrucks auf die Intensität ist eine quantitative Auswertung von ATR-IR-Spektren nicht möglich.^[143,144]

4.1.2 Diskret Polarisiert Modulierte FT-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Die Diskret Polarisiert Modulierte FT-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie, kurz DPM-FT-IR-RAS ist eine besonders sensitive Methode der IR-Spektroskopie, welche es erlaubt, dünne Schichten bis hin zu Monolagen auf metallischen Substraten sowohl qualitativ, als auch quantitativ zu untersuchen. Im Gegensatz zur internen Reflexion bei ATR-Messungen handelt es sich hier um eine externe Reflexionsmethode.^[143]

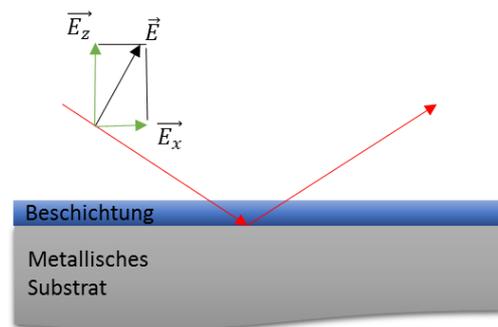


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Reflexion der IR-Strahlung^[145]

Der Infrarotstrahl durchläuft zunächst die sich auf dem Substrat befindende organische Beschichtung, trifft dann auf das metallische Substrat und wird dort reflektiert, wodurch dieser erneut die Beschichtung durchläuft.^[145]

Der elektrische Anteil, des auf die Metalloberfläche treffenden IR-Strahls, der elektrische Feldvektor, wird in eine senkrecht und in eine parallel zur elektromagnetischen Welle des Infrarotstrahls stehende Komponente zerlegt. Ein Teil der einfallenden IR-Strahlung wird an der Grenzschicht der Oberfläche zur Atmosphäre reflektiert und liefert einen Beitrag am Spektrum über die Fresnel-Reflexion.^[146]

Es kommt zur Wechselwirkung sowohl mit den negativ geladenen Elektronen, als auch mit den positiv geladenen Atomrümpfen des Metalls. Die im Metall frei beweglichen Elektronen werden durch die äußere Einwirkung des E-Feldes verschoben, es kommt zur Polarisation der Oberfläche.^[146]

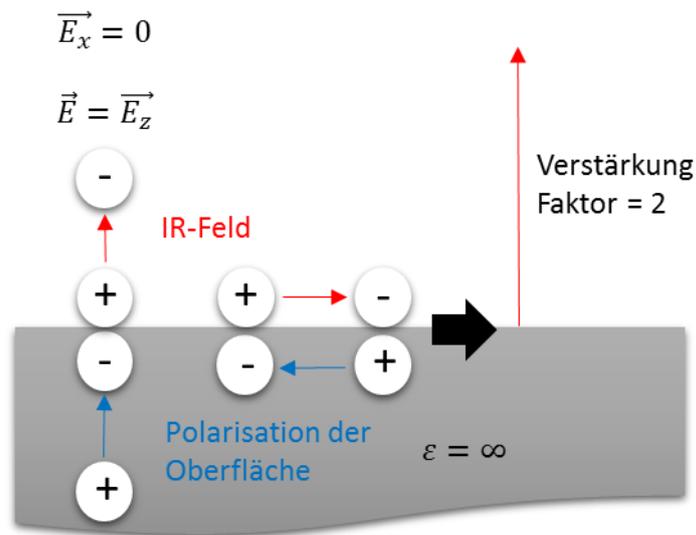


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Oberflächenpolarisation durch IR-Strahlung^[145]

Die Verschiebung bewirkt wiederum eine Anhäufung der negativen Elektronen parallel zur Oberfläche. Dementsprechend entsteht auch eine Anhäufung der positiven Atomrümpfe parallel zur Oberfläche. Dies ist die bereits angesprochene Polarisation der Oberfläche.

Die Verschiebung der Ladungen findet nur solange statt, bis das elektrische Feld der Infrarotstrahlung und das durch die Polarisation erzeugte elektrische Feld gleich stark sind. Das durch die Polarisation erzeugte E-Feld ist dem äußeren Feld entgegengerichtet. Beide E-Felder heben sich gegenseitig auf.

Die senkrecht zur Oberfläche gerichtete Komponente ist dem äußeren Feld gleichgerichtet. Es kommt so zu einer Verstärkung der senkrechten Komponente. Der Verstärkungsfaktor kann bis zu 25 gegenüber normalen Transmissionsmessungen liegen. Die Einfallswinkel liegen idealerweise zwischen 75° und 89°, letzteres wird als streifender Einfall bezeichnet.^[147]

Ergänzend dazu wird, bei der DPM-FT-IRRAS Messung, auf die Oberfläche abwechselnd mit einem parallel und senkrecht polarisierten IR-Strahl zur Einfallsebene eingestrahlt.^[148]

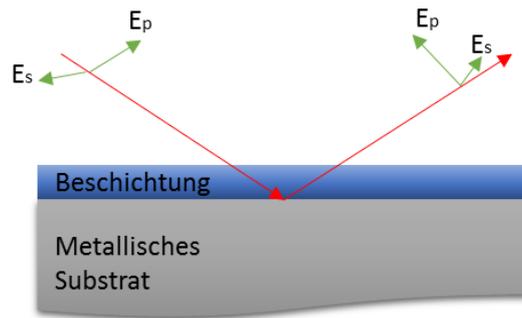


Abbildung 30: Schematische Darstellung von s und p polarisierter IR-Strahlung zur Einfallsebene^[145]

Nur die parallel zur Einfallsebene polarisierte IR-Strahlung interagiert mit der sich auf der Oberfläche befindenden Substanz. Erfährt somit eine Verstärkung durch die Polarisation des Substrats und somit einen höheren Informationsgehalt der monomolekularen Schicht.^[148]

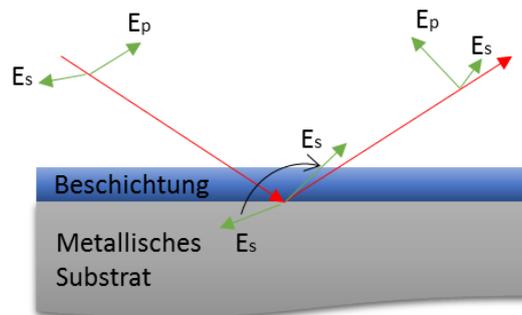


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von p-polarisierter IR-Strahlung^[145]

Das senkrecht polarisierte Licht erfährt diese Verstärkung nicht, da es im Bereich der Grenzfläche des metallischen Substrats nahezu keine elektrische Feldstärke aufweist. Aufgrund dessen ist der Informationsgehalt der organischen Schicht vernachlässigbar klein und es wird ausschließlich eine Information der umliegenden Gasphase, das heißt der atmosphärischen Umgebung erhalten.^[148]

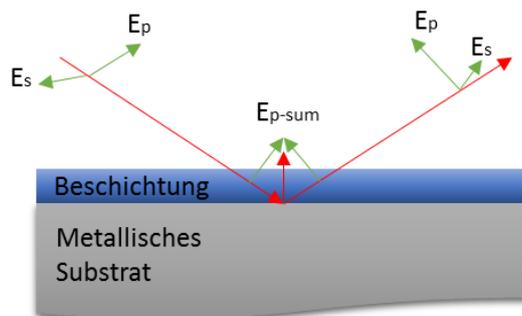


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von s-polarisierter IR-Strahlung^[145]

Während einer DPM-FT-IRRAS Messung werden abwechselnd Messungen mit parallel zur Einfallsebene und senkrecht zur Einfallsebene polarisierter IR-Strahlung durchgeführt.

So wird für parallel polarisierte IR-Strahlung nach Lambert-Beer mit I_{1p} für die Probe und I_{0p} als unbeschichtete Referenz das Spektrum A_p erhalten.^[149]

$$A_p = -\log_{10} \left(\frac{I_{1p}}{I_{0p}} \right) \quad (25)$$

Analog dazu liefert die senkrecht zur Einfallsebene polarisierte IR-Strahlung das Spektrum der Gasphase mit I_{1s} der Probe, jedoch wie zuvor erläutert ohne Information der organischen Beschichtung und I_{0s} als unbeschichtete Referenz.^[149]

$$A_s = -\log_{10} \left(\frac{I_{1s}}{I_{0s}} \right) \quad (26)$$

Die Differenz beider aufgenommenen Spektren aus parallel und senkrecht polarisierter IR-Strahlung liefert das atmosphärenkorrigierte IR-Spektrum der organischen Schicht auf dem metallischen Substrat.^[149]

$$A = A_p - A_s \quad (27)$$

4.1.3 Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie ist wie die IR-Spektroskopie eine Methode aus dem Bereich der Schwingungsspektroskopie. Beide Arten der Spektroskopie können ergänzende Informationen liefern, unterscheiden sich jedoch grundlegend. Der bei der Raman Spektroskopie auftretende Ramaneffekt beruht auf einer gänzlich anderen Wechselwirkung zwischen Molekül und elektromagnetischer Strahlung als die IR-Spektroskopie.^[143] Der Ramaneffekt wurde 1928 erstmals von Sir C.V. Raman nachgewiesen wofür ihm 1930 der Nobelpreis verliehen wurde.^[150]

Im Fall der Raman Spektroskopie wird monochromatische Strahlung eines Lasers definierter Wellenlänge eingesetzt. Trifft monochromatische Strahlung auf ein Molekül, muss sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern, damit Ramanaktivität vorliegt.^[143]

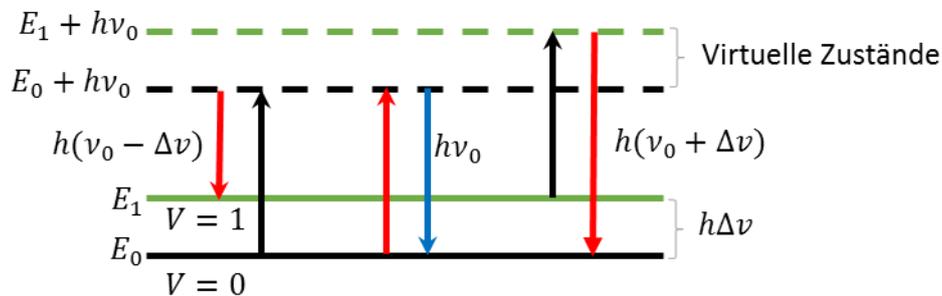


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Energiezustände des Ramaneffektes^[145]

Trifft monochromatische Strahlung auf ein Molekül, interagiert dieses mit dem elektrischen Dipol, was auch als Stoßprozess betrachtet werden kann. Es ergeben sich drei mögliche Fälle der Interaktion. Das Molekül ändert den Energiezustand nicht. Die eingestrahlte Energie in Form von Photonen wird lediglich gestreut, die sogenannte Rayleigh Streuung. Im zweiten Fall werden die Elektronen in einen Zustand höherer Energie angehoben.^[151] Der angeregte Zustand wird nur ca. 10^{-14} Sekunden beibehalten, die eingestrahlte Energie ist nicht ausreichend um das Elektron in einen dauerhaft höheren Quantenzustand zu bringen.^[145] Beim dritten Fall fällt das Elektron aus einem angeregten Zustand auf ein niedrigeres Energieniveau als den Ausgangszustand zurück, wobei ein Photon höherer Energie, als die des eingestrahlten Photons emittiert wird.^[151]

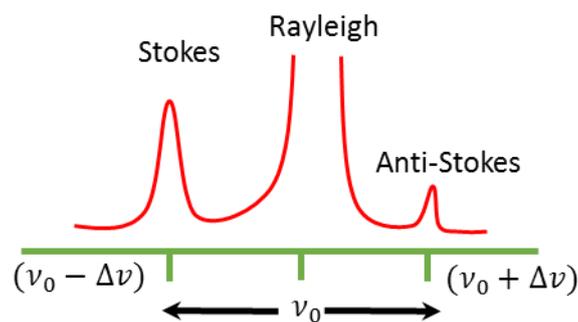


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Wellenverschiebung des Ramaneffektes^[145]

Das ist der angesprochene Ramaneffekt. Die Übertragung von Energie auf das Molekül, welches als Stokes bezeichnet wird, sowie die Übertragung von Energie des Moleküls auf die Strahlung, bezeichnet als Anti-Stokes. Durch diesen Energieübergang wird die Wellenlänge des monochromatischen Lichts verschoben, was als Ramanverschiebung bezeichnet und im Ramanspektrum aufgetragen wird.^[145,151]

4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, im englischen X-ray photoelectron spectroscopy, kurz XPS, ist eine Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Diese beruht auf dem Photoelektrischen Effekt.^[152] Entdeckt durch Heinrich Hertz 1887, 1905 von Albert Einstein erklärt, was 1921 durch den Nobelpreis gewürdigt wurde. In frühen 1960iger Jahren entwickelten Siegbahn et. al. die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wie sie heute angewendet wird.^[144] Wofür sie 1981 mit dem Nobelpreis geehrt wurden.^[153]

Die Untersuchungsmethode beruht darauf, dass Elektronen durch elektromagnetische, monochromatische Strahlung mit hoher Energie, wie Röntgenstrahlung aus einem Festkörper herausgelöst werden. Die durch Röntgenstrahlung angeregten Elektronen werden emittiert und als Photoelektronen bezeichnet.^[152]

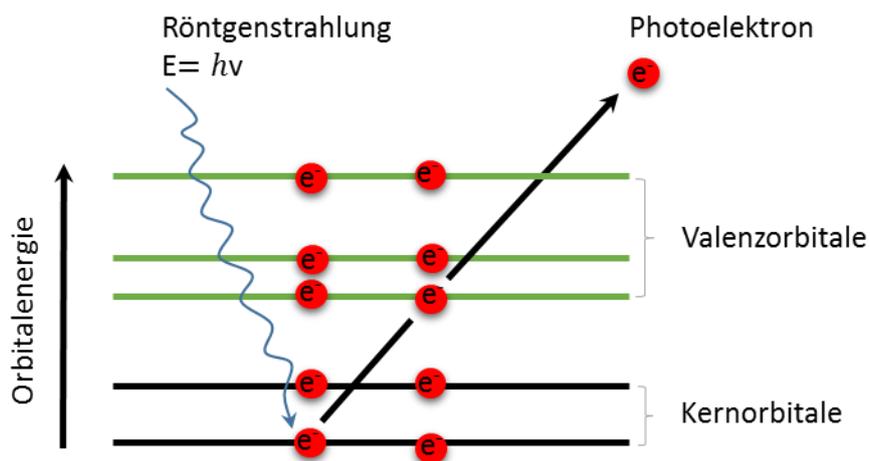


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Emissionsprozesses von Photoelektronen durch Röntgenstrahlung^[144]

Das aus dem Festkörper herausgelöste Photoelektron besitzt eine kinetische Energie, aus welcher auf die Bindungsenergie des Elektrons im Atom zurück geschlossen werden kann. Dies erlaubt zum einen eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, aber auch über die vorliegenden Bindungsverhältnisse. Da die Photoelektronen aus den Orbitalen der Atome stammen, werden für ein Atom stets mehrere Signale detektiert.^[152]

Als Ergebnis wird ein XPS-Spektrum erhalten. In diesem Spektrum sind die detektierten Photoelektronen pro Sekunde (s^{-1}) als Funktion der kinetischen oder der Bindungsenergie in Elektronenvolt (eV) aufgetragen.^[145]

XPS bietet die Möglichkeit, neben einem Übersichtsspektrum, dem sogenannten Survey-Spektrum, auch Detailsspektren der im Survey detektierten Elemente aufzunehmen. Neben der qualitativen Analyse aus dem Survey-Spektrum, können vor allem die Detailspektren der Elemente zur quantitativen Analyse herangezogen werden.^[144]

Die qualitative Analyse das heißt, die Identifikation von Elementen, erfolgt über die Peak Position im Spektrum. Die detektierte Bindungsenergie des Photoelektrons ist dabei charakteristisch für das Element, von dem dieses emittiert wird. Die Quantifizierung hingegen erfolgt über die Peak Fläche.^[154]

Die Quantifizierung der Oberflächenzusammensetzung über die Peak Fläche erfordert jedoch zunächst eine Untergrundkorrektur des aufgenommenen Detailspektrums. Die Notwendigkeit der Subtraktion des Untergrundes ergibt sich aufgrund inelastischer Stoßprozesse innerhalb der Oberfläche. Hervorgerufen werden diese durch Sekundärelektronen, welche durch Wechselwirkungen innerhalb des Festkörpers entstehen, bevor die Photoelektronen die Oberfläche verlassen. Das so entstehende Hintergrundsignal kann sich dabei über mehrere 100 eV erstrecken.^[155] Die Subtraktion des Hintergrundes kann durch die weitverbreitete Methode der Korrektur des Hintergrundes nach Shirley erfolgen. Shirleys Methode beruht dabei auf der Annahme der Proportionalität der Untergrundintensität gegenüber aller Photoelektronen höherer kinetischer Energie an einem beliebigen Punkt des Spektrums.^[156]

Zur Quantifizierung des Anteils einzelner Elemente an der chemischen Zusammensetzung, wie zum Beispiel Sauerstoff, ist nach erfolgter Hintergrundkorrektur ein Peak Fitting durchzuführen. So können auch einzelne Elementspezies des Sauerstoffs, wie Oxide oder Hydroxide, zur Untersuchung des Verhältnisses dieser zueinander, betrachtet werden (vgl. 6.4.1).

Ein solches Fitting wird an den Detailsspektren der Elemente vorgenommen. Hierbei ist es möglich, dies für isolierte, sowie für überlagerte Signale durchzuführen. Typischerweise basieren solche Peak Fittings auf einer Gauß- oder Lorenzverteilung. Beim Peak Fitting ist es notwendig, die Modellparameter entsprechend sorgfältig zu wählen. Ist dies nicht der Fall, können trotz akkurater experimenteller Durchführung und präzise ermittelter Daten, die Ergebnisse des Peak Fittings nicht dem tatsächlichen Sachverhalt entsprechen.^[154] Bei der Auswahl der Parameter des Peak Fitting, ist zu beachten, dass die gewählten Parameter auch den physikalischen Gesetzmäßigkeiten entsprechen. Als Beispiel sei die Peak Breite genannt. Liegen unter einem Peak eines Elementes, wie zum Beispiel des Sauerstoffs, mehrere Spezies, so ist die Peak Breite für alle Spezies konstant zu halten, auch wenn aus mathematischer Betrachtung für eine exaktere Anpassung der Verteilungsfunktion eine Variation der Peak Breite sinnvoll erscheint. Der Grund dafür liegt im Elektronenübergang des detektierten Signals, welcher für alle Spezies des Elementes gleich ist und damit die gleiche Energie, das heißt Peak Breite aufweisen muss.^[157]

4.3 Mikroskopie

4.3.1 Lichtmikroskopie

Einfache Lichtmikroskope sind im Prinzip konvexe Linsen zur optischen Vergrößerung mikroskopisch kleiner Objekte. Konvexe Linsen, umgangssprachlich als Lupen oder Brenngläser bezeichnet vergrößern den Sehwinkel des Auges, was zur angesprochenen Vergrößerung führt. Moderne Lichtmikroskope bestehen im Gegensatz zu den einfachen Lichtmikroskopen aus komplexen Linsensystemen, bestehend aus Okular und Objektiv.^[158]

Das Objektiv erzeugt die erste Vergrößerung. Eine einfache reelle Vergrößerung, wenn sich das betrachtete Objekt zwischen einfacher und doppelter Brennweite der Linse befindet, jedoch ist das erzeugte Bild seitenverkehrt. Das Okular erzeugt die zweite Vergrößerung. Es betrachtet das vom Objektiv erzeugte Zwischenbild, ein nicht seitenverkehrtes, virtuelles Bild, vergleichbar mit dem einer Lupe. Wobei sich das Objekt innerhalb der einfachen Brennweite des Okulars befinden muss. Das Okular projiziert das reelle Zwischenbild auf die Netzhaut des Auges, wodurch dieses virtuell ca. 25 cm vor dem Auge erscheint.^[158]

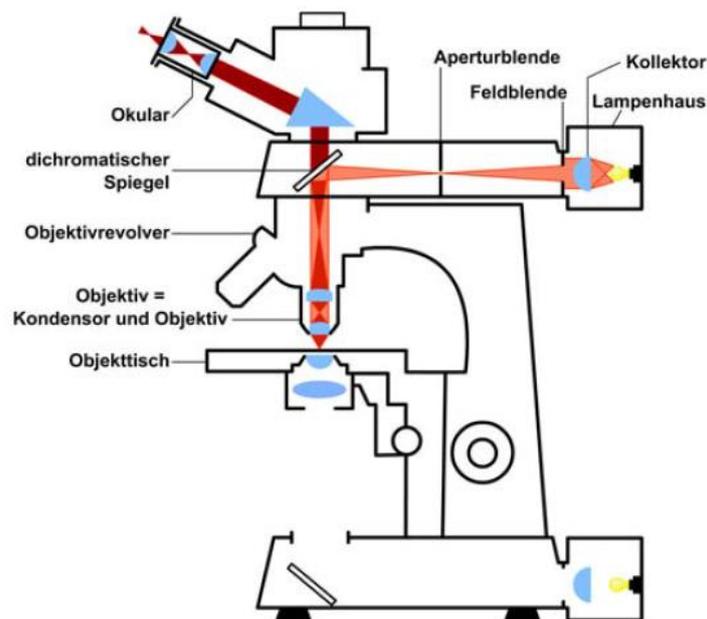


Abbildung 36: Aufbau eines Auflichtmikroskops^[158]

Abbildung 36 zeigt den Aufbau eines Auflichtmikroskops. Bei einem solchen Aufbau wird das zu untersuchende Objekt direkt durch das Objektiv oder von der Seite einfallend beleuchtet. Dies ermöglicht es, im Gegensatz zu einem Durchlichtmikroskop auch lichtundurchlässige Proben zu untersuchen. Mikroskope dieses Typs finden unter anderem Anwendung in den Materialwissenschaften zum Beispiel zur Untersuchung von Bruchbildern.^[158]

Die Auflösungsgrenze von Lichtmikroskopen war lange Zeit durch Beugung begrenzt, was auch als Abbe-Limit bezeichnet wird. Dementsprechend lag die Auflösungsgrenze bei konventionellen Lichtmikroskopen im Bereich der halben Wellenlänge des optisch sichtbaren Lichtes. In neuster Zeit wurden jedoch neue methodische Ansätze verfolgt, welche eine Auflösung jenseits der durch Beugung gegebenen Grenze erlauben.^[159] Böhm, Hell et al. waren 2016 erstmals in der Lage mittels RESOLFT-Mikroskopie in Kombination mit einem 4Pi-Mikroskops eine Auflösung von 40 nm zu erreichen und Bilder lebender Zellen aufzunehmen.^[160]

4.3.2 Konfokale Raster Laser Mikroskopie

Konfokale Mikroskope beleuchten im Gegensatz zu konventionellen Lichtmikroskopen die zu untersuchenden Objekte nicht vollständig, sondern rastern das Präparat mit einem Lichtpunkt ab.^[158]

Im Falle der Konfokalen Raster Laser Mikroskopie wird das Präparat mit einem Laser punktwise gerastert. Ein Photomultiplier dient als Detektor, welcher das Signal auffängt und an einen Computer zur Auswertung weiterleitet.^[158]

Der Vorteil der Konfokalen Raster Laser Mikroskopie liegt in der deutlich höheren axialen Auflösung der Aufnahmen. Bei der konventionellen Lichtmikroskopie wird der Fokus ausschließlich auf eine Ebene gelegt. Durch die Rasterung mittels Laser kann bei jedem Messpunkt der Fokus neu festgelegt werden. Dies ermöglicht eine Oberflächenanalyse wie Topografie und Rauigkeitsmessungen, sowie die Untersuchung von Partikeln.^[161]

4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie, kurz REM, ist eine Methode hochauflösende Bilder von Oberflächen mit einer Ortsauflösung von typischerweise bis zu 1-20 nm aufzunehmen. Voraussetzung für die Untersuchung im REM ist eine elektrisch leitende und vakuumstabile Probe. Isolierende Proben wie Polymere müssen vor der Analyse mittels REM durch Überzug einer Goldschicht im Bereich weniger Nanometer auf der Oberfläche elektrisch leitfähig gemacht werden. Nicht nur die Vergrößerung eines REMs ist von Interesse bei dieser Methode. Vor allem die große Tiefenschärfe bietet die Möglichkeit, die Topografie von Oberflächen optisch präzise zu untersuchen. In einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probe von einem hochenergetischen Elektronenstrahl, welches aus einem Filament oder einer Feldemissionsspitze bei 1-400 kV emittiert wird im Vakuum bei ca. 10^{-7} bar gerastert. Nur im Ultrahochvakuum ist die mittlere freie Weglänge ausreichend groß damit Elektronen nicht mit Gasmolekülen kollidieren. Die Elektronen treffen auf die Oberfläche und treten mit dieser in Wechselwirkung. Die große Breite der auftretenden Wechselwirkungen erlauben es, nicht nur die Topografie, sondern zusätzlich auch eine chemische Information der Oberfläche zu gewinnen. Hier sind zu nennen die Sekundärelektronen, die aus der Oberfläche durch den Elektronenstrahl angeregt heraustreten und das Topografiebild liefern. Die zurückgestreuten Elektronen und die durch den Photoelektrischen Effekt emittierte charakteristische Röntgenstrahlung aus der mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie, kurz EDX, die chemische Information gewonnen werden kann.^[162,163]

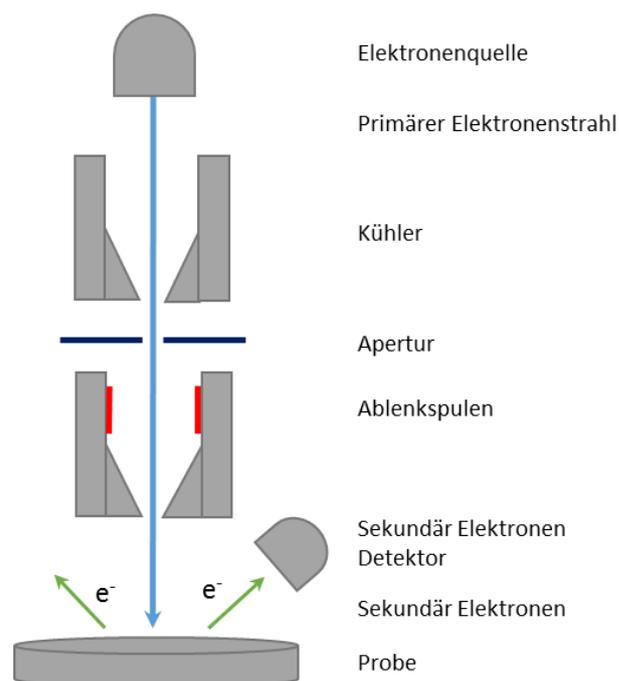


Abbildung 37: Schematischer Aufbau eines REMs^[162]

4.4 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie, kurz als EIS bezeichnet, ist eine Methode, welche es ermöglicht die elektrochemischen Eigenschaften an Grenzflächen zu untersuchen. Dazu zählen zum Beispiel Barriereigenschaften von organischen Beschichtungen wie Lacken gegenüber dem Eindringen von Elektrolyten, wie auch das Korrosionsverhalten von Metallen bzw. metallischen Überzügen.^[164,165,165] Ein weiteres Anwendungsgebiet der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie ist die Quantifizierung der Wasseraufnahme von Schichten wie Lacken oder Polymeren eingeführt von Brasher und Kingsbury.^[166]

Der ideale elektrischen Widerstand R ist definiert als Verhältnis zwischen dem Potential E und dem Strom I . Das Ohmsche Gesetz.

$$R = \frac{E}{I}$$

(28)

Das Ohmsche Gesetz beschreibt jedoch eben nur den Zustand für den idealen Widerstand in dem der Widerstand unabhängig von der Frequenz ist. Das heißt es tritt keine Phasenverschiebung zwischen Potential und Strom auf. Im Allgemeinen sind die vorliegen Bedingungen komplexer als dass diese ausschließlich durch einen idealen Widerstand beschrieben werden können. Was dazu führt, dass das Ohmsche Gesetz schnell an Grenzen stößt.^[146,167]

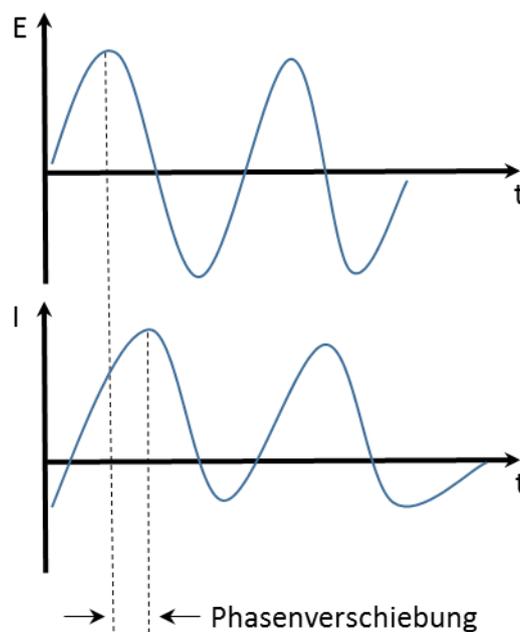


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Phasenverschiebung^[146]

Abbildung 38 zeigt den nicht idealen Zustand in dem das Potential E und der Strom I zwar dieselbe Frequenz besitzen, jedoch phasenverschoben sind. Daher kann die Impedanz Z als Wechselstromwiderstand bezeichnet werden. Es ergibt sich für das Potential E als Funktion der Zeit t folgender Ausdruck.^[146,167]

$$E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (29)$$

mit $E(t)$ Potential zum Zeitpunkt t

E_0 Amplitude

ω Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$

Analog ergibt sich der Ausdruck für das Antwortsignal $I(t)$ ergänzt um die Phasenverschiebung ϕ .

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t - \phi) \quad (30)$$

Analog zum Ohmschen Gesetz wird so das Verhältnis zwischen Spannung und Strom als Funktion der Zeit erhalten.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cdot \cos(\omega t)}{I_0 \cdot \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (31)$$

Mittels der Euler Beziehung lässt sich die Impedanz Z als komplexe Funktion aus real –und imaginär Teil darstellen.

$$e^{(i\phi)} = \cos\phi + i \sin\phi$$

mit $i = \sqrt{-1}$

Mit Hilfe der Euler Beziehung werden für Potential $E(t)$ und Strom $I(t)$ folgende Ausdrücke erhalten:

$$E(t) = E_0 e^{(i\phi t)}$$

$$I(t) = E_0 e^{(i\omega t - i\phi)}$$

Es folgt zusammengefasst für die Impedanz Z:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 e^{(i\phi)} = Z_0(\cos\phi + i \sin\phi)$$

(32)

Zerlegt ergeben sich für real- und imaginär Teil

$$R(Z) = Z \cos\phi$$

(33)

$$Im(Z) = Z i \sin\phi$$

(34)

Die aus real- und imaginär Teil bestehende Impedanz Z kann grafisch aufgetragen werden, was als Nyquist Auftragung bekannt ist.^[146,167]

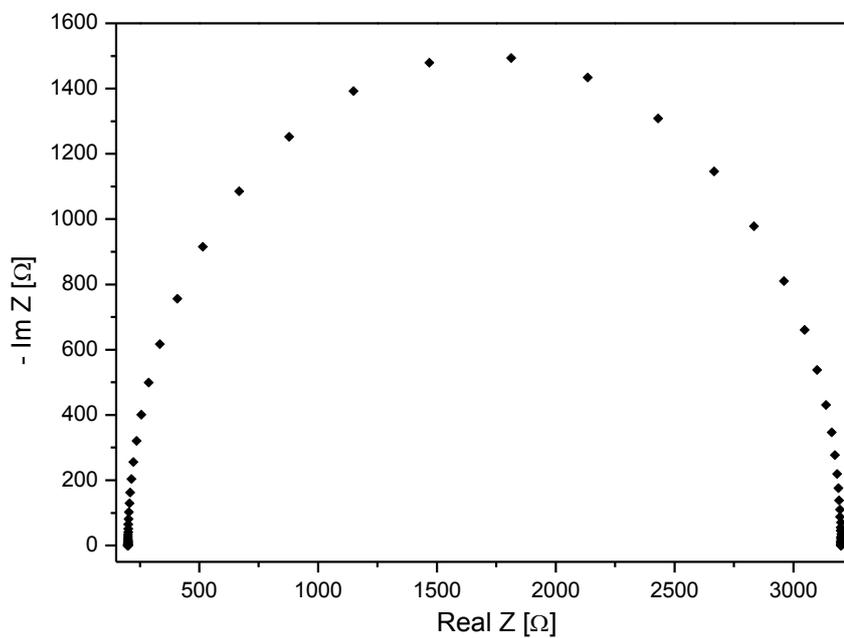


Abbildung 39: Beispiel für die Auftragung einer EIS-Messung nach Nyquist^[168]

In der Nyquist Auftragung ist die Impedanz als Vektor $|Z|$ dargestellt. Die Phasenverschiebung ϕ zwischen Potential und Strom ist der Winkel zwischen eben diesem Vektor und der x-Achse.

Alternativ zur Nyquist Auftragung kann die Bode Auftragung herangezogen werden, welche einen gravierenden Nachteil der Nyquist Auftragung kompensiert, die fehlende Information der Frequenz. Die Impedanz wird gegen die Frequenz doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Frequenz liefert wertvolle Informationen über den Grenzflächenprozess. Bei organischen Beschichtungen können so Rückschlüsse über die Wasseraufnahme und damit auf die Struktur der Beschichtung bzw. des Polymers geschlossen werden.^[146,167]

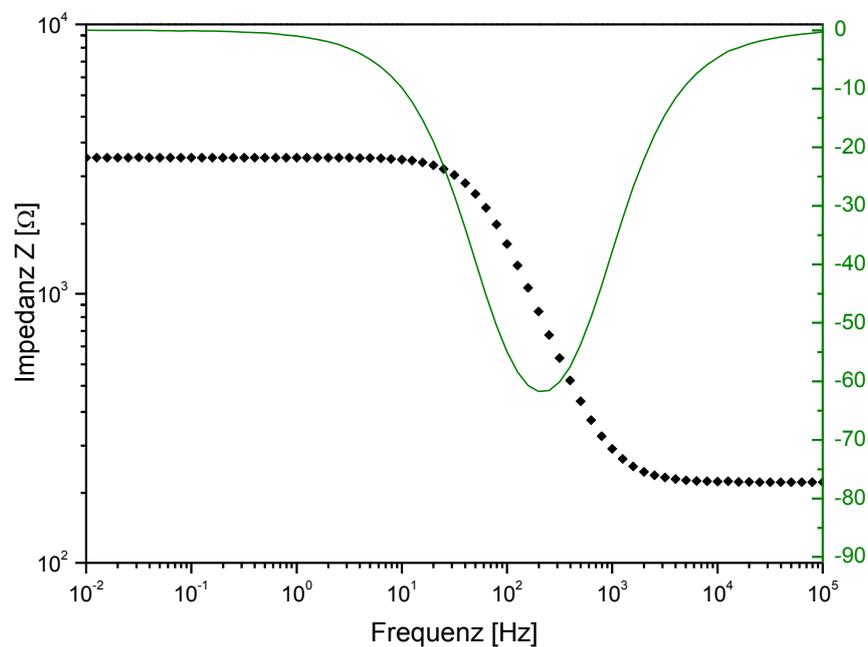


Abbildung 40: Beispiel für die Auftragung einer EIS-Messung nach Bode^[168]

Eine Phasenverschiebung $\phi \approx 0$ steht für keinen kapazitiven Einfluss. Das System verhält nahezu wie ein idealer Widerstand. Im Gegensatz dazu steht eine Phasenverschiebung von $\phi \approx -90^\circ$. Das System verhält sich vollständig kapazitiv, wie ein Kondensator mit der organischen Beschichtung als Dielektrikum.^[146,167]

Wie bereits erwähnt kann die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie zur Quantifizierung der Wasseraufnahme genutzt werden. Der Hauptgrund für die Degradation von Metall-Polymer-Systemen, wie zum Beispiel organischen Beschichtungen und Klebstoffen auf Metallen, ist der Transport des Elektrolyten durch die organische Schicht, wodurch es zum Verlust der Adhäsion gefolgt von Unterwanderung und damit zu direktem Kontakt zwischen Elektrolyt und metallischer Oberfläche kommt. Die Folge ist die Korrosion des Verbundes und Verlust der Bindungen zum Substrat.

Diese Information zur Wasseraufnahme kann aus EIS Messungen gewonnen werden, da sich durch die Diffusion von Wasser in eine organische Schicht, deren Dielektrizitätskonstante ändert. Wodurch sich wiederum die Kapazität ändert. Aus der Änderung der Kapazität C lässt sich die Wasseraufnahme ϕ berechnen.^[169]

$$C = \frac{A \varepsilon \varepsilon_0}{d}$$

(35)

mit	A	Fläche der Zelle
	ε	Dielektrizitätskonstante der organischen Beschichtung
	ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
	d	Dicke der organischen Beschichtung

Aus der Änderung der Kapazität C ergibt sich nach Brasher und Kingsbury die prozentuale Wasseraufnahme ϕ .^[169]

$$\phi = \frac{K \log\left(\frac{C_t}{C_0}\right)}{\log(\varepsilon_w)}$$

(36)

mit	K	Temperatur
	C_t	Kapazität zum Zeitpunkt t
	C_0	Kapazität zum Zeitpunkt t=0
	ε_w	Dielektrizitätskonstante des Wassers

4.5 Methoden der Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie, im Englischen Atomic Force Microscopy, kurz AFM, ist ein Verfahren zur optischen Abbildung der Topografie von Oberflächen von elektrisch leitenden, aber vor allem auch elektrisch nichtleitenden Oberflächen.^[170] Entwickelt wurde diese Methode 1986 von Binnig, Quate et al..^[171]

Die Rasterkraftmikroskopie ist trotz ihrer Nomenklatur nicht vergleichbar mit konventionellen mikroskopischen Methoden wie der bereits vorgestellten Lichtmikroskopie. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche mit einer sehr scharfen Prüfspitze abgetastet. Die Cantileverspitzen sind im Allgemeinen von V-förmiger Geometrie, zwischen 100–200 μm lang, ca. 20–40 μm breit und weisen eine Dicke von 0,5–1 μm auf.^[172] Die Prüfspitze kann zum einen die Oberfläche abhängig vom Messmodus in direktem Kontakt abtasten, wechselwirkt aber auch mit der zu untersuchenden Oberfläche. Die Spitze erfährt durch die Oberfläche repulsive, sowie adhäsive Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes von der Oberfläche. Es wird ein hochauflöstes Bild der Oberflächentopografie erhalten.^[173] Die maximale Auflösung der Rasterkraftmikroskopie liegt derzeit im Bereich der atomaren Ebene.^[174]

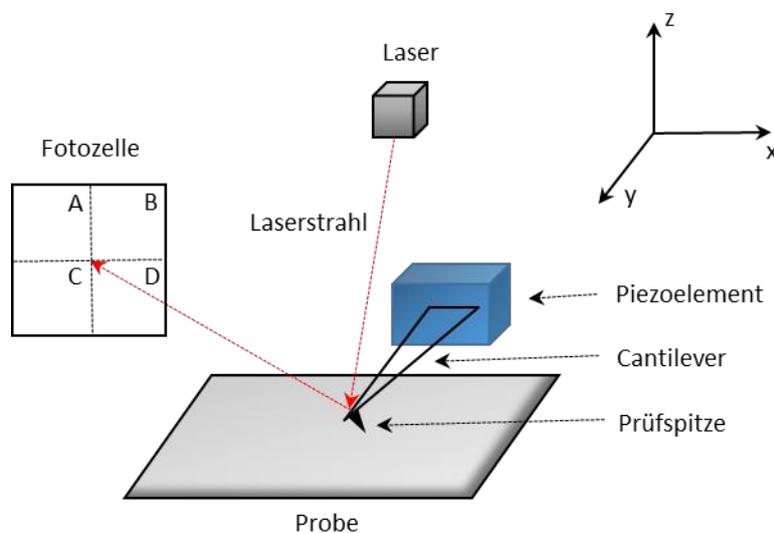


Abbildung 41: Aufbau eines Rasterkraftmikroskops^[173]

Die Prüfspitze befindet sich unter einem Cantilever, welcher an einem Piezoelement aufgehängt ist. Das Piezoelement steuert die Bewegung der Prüfspitze in Relation zur Oberfläche und rastert diese ab. Über einen auf die Prüfspitze gerichteten Laserstrahl, welcher von dieser reflektiert wird und auf eine Photozelle trifft, wird die Bewegung des Cantilevers detektiert.^[175,176] Zur Verbesserung der Reflektion ist die Oberseite des Cantilevers häufig mit Gold oder Aluminium beschichtet.^[177,178]

Aus dieser Bewegung werden Rückschlüsse auf die Interaktion zwischen der Oberfläche und der Spitze geschlossen, welche die Daten zur Berechnung des hochaufgelösten Bildes der Oberfläche liefern.

Die Rasterkraftmikroskopie kann dabei in verschiedenen Messmoden angewendet werden. Hier sei zum einen der Kontaktmodus erwähnt, bei dem die Prüfspitze stets mit der zu untersuchenden Oberfläche in Kontakt ist, es wird so ein Topografiebild erhalten.

Im kontaktfreien Modus wird die Oberfläche von der Prüfspitze in konstantem Abstand gerastert und interagiert berührungsfrei aufgrund der repulsiven und attraktiven Kräfte mit der Oberfläche.

Als letztes Beispiel sei der sogenannte „Tapping Mode“ genannt. Bei diesem Modus oszilliert der Cantilever mit einer durch das Piezoelement vorgegeben Frequenz nahe der Resonanzfrequenz während des Rasterns über der Probenoberfläche. Die Resonanzfrequenz liegt typischerweise im Bereich zwischen 20–200 kHz. Es werden so anziehende und abstoßende Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberfläche gemessen.^[170]

4.5.1 Chemische Kraftmikroskopie

Die Chemische Kraftmikroskopie, im Englischen „Chemical Force Microscopy“, kurz CFM basiert auf dem Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie mit der Erweiterung um eine chemische Modifikation des Cantilevers. Hierfür werden typischerweise mit Gold beschichtete Cantilever verwendet.^[170]

Die chemische Modifikation beruht auf der Reaktion von Thiolen mit Gold. Thiole weisen die Thiolgruppe, eine S-H-Endgruppe auf.

Die Thiole sind aliphatische Moleküle vom Aufbau SH-R, mit R als Alkylkette. Die Alkylgruppe kann als Kopfgruppe eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, Voraussetzung ist, dass diese nicht mit der Goldoberfläche des Cantilevers reagiert, wie zum Beispiel eine Carbonsäuregruppe COOH.^[179] Die Thiolgruppe reagiert spontan mit der Gold Oberfläche des Cantilevers unter Bildung einer Schwefel-Gold-Bindung und Bildung eines dicht gepackten „self-assembled monolayers“, kurz SAM auf der Spitze des Cantilevers.^[180,181,182] Der chemisch modifizierte Cantilever geht spezifische Wechselwirkungen mit der Oberfläche ein. Diese spezifischen Wechselwirkungen hängen von der chemischen Beschaffenheit der zu untersuchenden Oberfläche ab.^[179] Die Wechselwirkung wird in Form von Kraft-Abstandskurven gemessen, die es erlauben Adhäsionsprozesse auf Oberflächen zwischen spezifischen chemischen Gruppen zu untersuchen. Moderne Rasterkraftmikroskope wie das JPK NanoWizard® 3 AFM mit denen ein „Quantitative Imaging“, kurz QI-Mode, durchgeführt werden kann, bieten die Möglichkeit mit chemisch modifizierten Cantilevern Topografie, Adhäsion sowie die lokale Mechanik auf Oberflächen simultan während einer Messung zu untersuchen.^[183]

Hierbei werden hochaufgelöste Topografiebilder der Oberfläche mit einem chemisch modifizierten Cantilever aufgenommen. Dieser intendiert zum einen in die Oberfläche, wodurch die lokale Mechanik wie Steifigkeit bzw. E-Modul untersucht werden. Zum anderen wechselwirkt die Kopfgruppe spezifisch mit der Probe. Es wird zu jedem Pixel eine Kraft-Abstands-Kurve aufgenommen, wodurch eine Information über die Adhäsion gewonnen wird.^[184] Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion können in Korrelation gesetzt und zur Untersuchung von Prozessen an Grenzflächen genutzt werden.

4.5.2 Einzelmolekül Spektroskopie

Die Einzelmolekül Spektroskopie, im Englischen „Single Molecule Force Microscopy“, kurz SMFS, ist eine weitere auf dem Rasterkraftmikroskop basierende Methode, mit der die Interaktionen zwischen einzelnen Moleküle untersucht werden können. Es werden inter- und intramolekulare Kräfte im Bereich zwischen pN und nN gemessen, welche auftreten, wenn kovalente Bindungen reißen bzw. gezielt abgerissen werden.^[170] Dazu werden die Cantilever mit Polymeren modifiziert, so lassen sich eine Reihe von Adsorptions –und Desorptionsprozessen auf der Oberfläche während eines einzelnen Experiments untersuchen. Eine weit verbreitete Methode ist die Silanisierung der Cantilever.^[185] Zwar konnten so erfolgreich Untersuchungen durchgeführt werden, jedoch haben sich Verschleiß und Alterung der so modifizierten Spitzen als nachteilig erwiesen.^[186] Aus diesem Grund hat sich die Thiol Chemie als Anbindungsart an Cantilever etabliert, welche bereits bei der chemischen Kraftmikroskopie erläutert wurde.^[187]

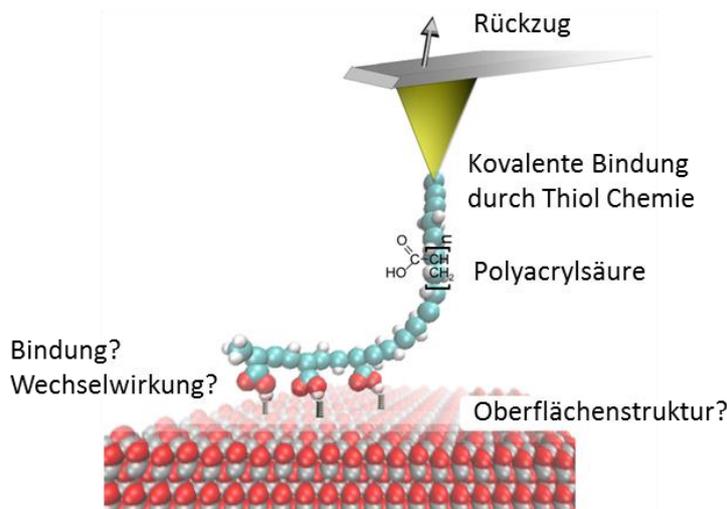


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Einzelmolekül Spektroskopie mit Polyacrylsäure modifiziertem Cantilever^[188]

Jedoch wird diese bei der Einzelmolekül Spektroskopie nur als Vorstufe eingesetzt, um die Cantilever mit Polymeren, wie zum Beispiel Polyacrylsäure zu funktionalisieren. Hierzu werden mit Gold beschichtete Cantilever zunächst mit einem „self assembled monolayer“ mit einer Carbonsäure Kopfgruppe durch Thiol Chemie modifiziert. Die Funktionalisierung mit Polyacrylsäure erfolgt in einem zweiten Schritt durch Reaktion der Carbonsäuregruppen des SAMs mit Ethylendiamin und schließlich mit der Polyacrylsäure.^[186]

Das am Cantilever gebundene Polymer tritt bei Annäherung mit der Oberfläche in Interaktion. Die Information wird durch den Rückzug von der Oberfläche erhalten. Die Fälle a und b in Abbildung 43 zeigen den Abriss einer einzelnen Bindung bzw. den Abriss einer ganzen Reihe von Bindungen entlang der Kette des Polymers.^[186]

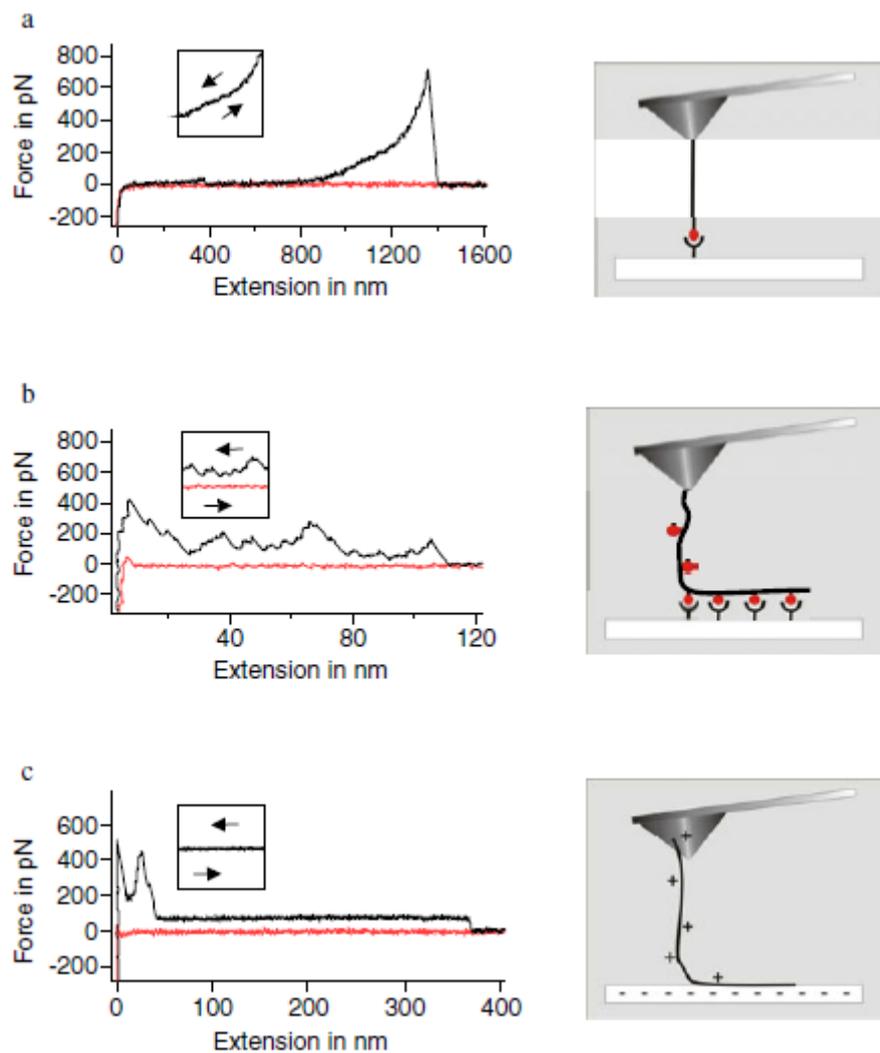


Abbildung 43: Möglichkeiten der Desorption bei der Einzelmolekül Spektroskopie^[186]

Der Abriss der Bindung ist ein irreversibler Prozess. Bevor die Bindung reißt, wird durch den Rückzug die Polymerkette gestreckt, was einen reversiblen Prozess darstellt. Diese Streckung ist in den Kraft-Abstands-Kurven von Fall a deutlich zu beobachten. Ein kontinuierlicher Anstieg der Kraft, mit zunehmendem Abstand, bis zum Versagen der Bindung an der Oberfläche, an dem Punkt an dem die Zugkraft die Adhäsionskraft übersteigt, ist charakteristisch für die Desorption einer einzelnen Bindung.^[186]

Fall b zeigt den multiplen Abriss von Bindungen. Das Polymer ist über eine Reihe von Bindungen an die Oberfläche gebunden. Während des Rückzuges von der Oberfläche kommt es wiederum zunächst zur Streckung des Polymers, jedoch ist diese aufgrund der Vielzahl an funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette, welche auf der Oberfläche adsorbiert sind, nicht so stark ausgeprägt wie bei der Einzelnen Desorption aus dem Nicht-Gleichgewichtszustand. Nach Streckung und Desorption tritt dieser Prozess erneut auf. Das Polymer wird gestreckt bis die nächste adsorbierte Bindung von der Oberfläche durch Abriss getrennt wird. Dies tritt solange auf, bis alle Gruppen der Polymerkette von der Oberfläche desorbiert sind. Die Kraft-Abstands-Kurve zeigt ein „Sägezahn-Profil“, welches typisch für Mehrfachabrisse aus dem Nicht-Gleichgewichtszustand ist.^[186]

Fall c zeigt die Desorption einer Reihe Bindungen aus dem Gleichgewichtszustand und die daraus resultierenden Plateaus in den Kraft-Abstands-Kurven. Diese Desorption ist im Gegensatz zu den Abrissereignissen ein reversibler Prozess. Es ist möglich sich der Oberfläche wieder anzunähern, was zur erneuten Adsorption führen würde. Die Desorption der Bindungen läuft schneller ab als der Rückzug des Cantilevers. Eine Streckung der Polymerkette bleibt aus. Auch eine aneinander Reihung von mehreren Desorptionereignissen findet nicht statt, da alle auf der Oberfläche adsorbierten funktionellen Gruppen zeitgleich bei geringen Zugkräften desorbieren.^[186]

Desorptionsprozesse aus dem Nicht-Gleichgewichtszustand weisen aufgrund der kovalenten Bindungen, welche zwischen dem modifiziertem Cantilever und der Oberfläche vorliegen, höhere Kräfte als die Desorption aus dem Gleichgewichtszustand auf.^[189,190,190] Dementsprechend lassen sich beide Desorptionsprozesse bzw. der voran gegangenen Adsorptionereignisse und damit vorliegenden Bindungsverhältnisse in Chemisorption für den Nicht-Gleichgewichtszustand und Physisorption für den Gleichgewichtszustand unterteilen.^[162]

Die Quantifizierung der Desorptionsprozesse zur Untersuchung der molekularen Adhäsion erfolgt dabei durch eine statistische Auswertung mit Hilfe von Histogrammen, welche aus den Kraft-Abstands-Kurven erstellt werden. Die Histogramme zeigen mit welcher Häufigkeit und Kraft, Desorptionsprozesse auftreten. Diese Häufigkeitsverteilungen lassen die Ermittlung einer mittleren Adhäsionskraft zu, aus welcher unter Berücksichtigung der experimentellen Parameter, sowie unter Kenntnis der Oberflächenchemie Rückschlüsse auf die vorliegenden Wechselwirkungen und Bindung an der Grenzfläche gezogen werden können (vgl. Kapitel 6.4).^[190]

Eine weiterführende Variante der Einzelmolekül Spektroskopie ist die sogenannte Dynamische Einzelmolekül Spektroskopie, im Englischen „Dynamic Force Microscopy“, kurz DFM. Diese Methode wird vor allem zur Untersuchung der thermodynamischen und kinetischen Parameter an der Grenzfläche während des Desorptionsprozesses herangezogen. Bei der Einzelmolekül Spektroskopie wird unter einer konstanten Kraft des Cantilevers gemessen. Bei der Dynamischen Einzelmolekül Spektroskopie wird anstelle der konstanten Kraft die sogenannte „Loading Rate“ verwendet. Die „Loading Rate“ r ist die Abzugskraft des Cantilevers als Funktion der Zeit.^[191]

$$r = \left(\frac{dF}{dt} \right)$$

(37)

Hintergrund dieser Methode ist die bereits bei der Interpretation der Kraft-Abstands-Kurven erläuterte Zeitabhängigkeit der Interaktion der Funktionalität des Cantilevers mit der Oberfläche. Für die meisten experimentellen Systeme wird die „Loading Rate“ als lineare Funktion zunehmender Kraft über die Zeit gewählt.^[191] Zur Ermittlung der kinetischen Parameter des Systems aus den gewonnenen Daten hat sich das Bell-Evans Modell etabliert. In neuer Zeit wurden darauf aufbauende weitere Modelle entwickelt. Das Bell-Evans Modell ist jedoch das am weitesten verbreitete Modell. Es basiert auf Bells Arbeiten zur spezifischen Adhäsion zwischen Zellen,^[192] welches durch Evans und Ritchie zur Entwicklung des Modells zur Auswertung der Dynamischen Einzelmolekül Spektroskopie, herangezogen wurde.^[193] Das Bell-Evans Modell geht davon aus, dass die Kraft $F(r)$ während des Abzuges proportional zum Logarithmus der „Loading Rate“ ist.^[194]

$$F(r) = \left(\frac{k_B T}{\chi_\beta} \right) \ln \frac{r \chi_\beta}{k_0 k_B T}$$

(38)

mit	k_b	Boltzmann Konstante
	T	Temperatur
	χ_β	Potentialbarriere
	r	Loading Rate
	k_0	Dissoziationskonstante für die Rückreaktion

Desweiteren ermöglicht das Bell-Evans Modell die Berechnung der Gibbs-Energie, auch als Freie Enthalpie bekannt. Voraussetzung für die Anwendung des Modells ist jedoch die Kenntnis über die Dissoziationskonstante für die Rückreaktion.^[194]

$$-\Delta G = k_B T \ln \frac{k_0 h}{k_B T}$$

(39)

mit h Plancksches Wirkungsquantum

Die Kenntnis der Gibbs-Energie ermöglicht es, Rückschlüsse über den Ablauf der Reaktion an der Grenzfläche zu ziehen. Läuft diese freiwillig ab, ist die Gibbs-Energie $\Delta G < 0$, es handelt sich um exogene Reaktionen. Ist die Gibbs-Energie $\Delta G > 0$, ist die Reaktion endogen und erfordert eine Aktivierungsenergie. Dementsprechend liegt bei $\Delta G = 0$ eine Gleichgewichtssituation vor.^[195]

Das Dudko-Hummer-Szabo Modell hingegen vereinfacht das Bell-Evans Modell, und reduziert dies auf das stochastische Modell einer Feder.^[196] Zur Bestimmung der kinetischen Konstante wird Kramers Diffusionstheorie^[197] genutzt. Desweiteren kann mit dem Dudko-Hummer-Szabo Modell die Lebenszeit der Bindungen an der Grenzfläche berechnet werden.^[194]

Während sowohl das Bell-Evans Modell als auch das Dudko-Hummer-Szabo Modell reversible Bindungen nicht berücksichtigen, haben Friddle und De Yoreo^[198] ein Modell unter Berücksichtigung eben dieser reversiblen Bindung entwickelt.^[194]

4.6 Makroskopische Prüfmethoden

4.6.1 90°-Schälprüfung

Trotz der Möglichkeit die Adhäsion auf molekularer Ebene mittels Einzelmolekül Spektroskopie zu untersuchen, ist es für akademische Fragestellungen und technische Anwendungen erforderlich, die Adhäsion zwischen Füge­teilen auf makroskopischer Ebene zu untersuchen. Auf diese Weise kann die Adhäsion von Verklebungen als wichtige Kennzahl, aber vor allem auch zur Korrelation zwischen molekularen Grenzflächen Prozessen und makroskopischen Anwendungen im Bereich kommerzieller Produkte zu dessen Steuerung beitragen.^[199,200]

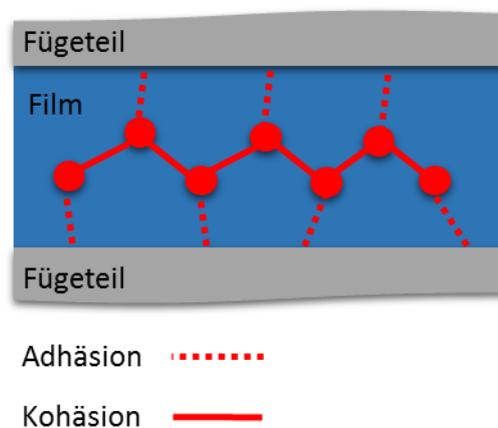


Abbildung 44: Schematische Darstellung einer Verklebung^[201]

Entscheidend für eine maximale Adhäsion ist eine entsprechende Kohäsion innerhalb des Films. Dieser kann eine applizierte Klebstoffschicht oder auch eine Folie sein. Eine Verklebung kann als ideal betrachtet werden, wenn während der Schälprüfung kohäsives Versagen der Probe auftritt. Das bedeutet, es liegt kein Grenzflächenbruch zwischen Füge­teil und Film vor, sondern das Versagen tritt innerhalb des Films auf. Dementsprechend ist die Adhäsionskraft an der Grenzfläche für das geprüfte System maximal.^[202]

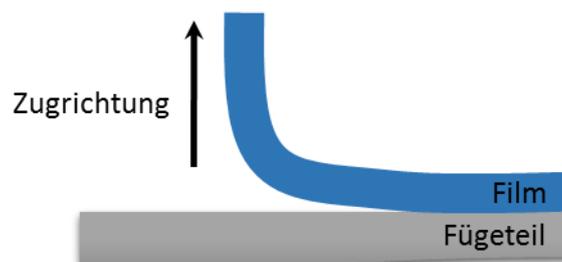


Abbildung 45: Schematische Darstellung der 90°-Schälprüfung^[202]

Es gibt eine Reihe an Schälzugprüfungen, welche je nach Bauteil und Anforderung an dieses angewendet werden können.^[202] Die 90°-Schälprüfung nach DIN EN 28510-1 ermöglicht die Untersuchung der Haftung von Filmen, appliziert auf fixierten Fügeteilen. Der Film wird dazu im Winkel von 90° vom Fügeteil gezogen. Die entsprechende Kraft wird mittels Kraftmessdose detektiert. Da die Adhäsionskraft in Abhängigkeit zur Probenbreite steht, wird diese einheitlich in N/mm angegeben.^[203]

4.6.2 T-Schälprüfung

Eine weitere Schälprüfung zur Messung der Grenzflächenhaftung ist die T-Schälprüfung. Diese Methode ist besonders für flexible Fügeteile geringer Dicken geeignet, wie zum Beispiel für Sandwichwerkstoffe in Form von Metall/Polymer/Metall Laminaten.^[101] Voraussetzung ist, dass sich beide Fügeteile, ohne geschädigt zu werden, um 90° verformen lassen. Ist diese Voraussetzung gegeben, können die nicht verklebten oder laminierten Enden zur Prüfung entsprechend umgeformt werden. Im Gegensatz zur 90°-Schälprüfung findet der Abzug in beide Richtungen gegenläufig statt. Was eine entsprechende Zugprüfmaschine mit gegeneinander verfahrbarer Traverse erfordert. Die Auswertung und Ergebnisausgabe erfolgt analog zur 90°-Schälprüfung mittels Kraftmessdose der Zugprüfmaschine und in der Darstellung der Schälkraft in N/mm.^[204]

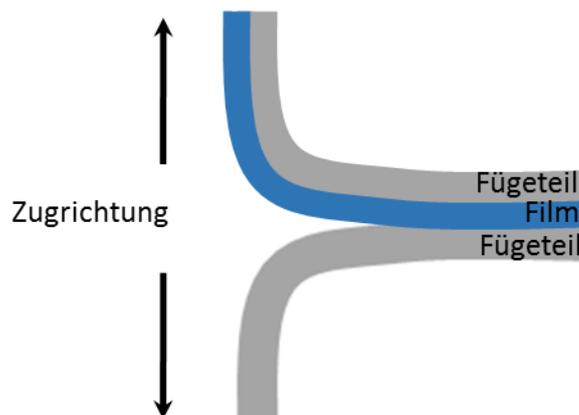


Abbildung 46: Schematische Darstellung der T-Schälprüfung^[202]

5 Experimenteller Teil

5.1 Schwingungsspektroskopie

5.1.1 FT-Infrarotspektroskopie in Abgeschwächter Totalreflexion

Die Abgeschwächte Total Reflexion wurde zur Charakterisierung der Kernschicht ($d=0,32$ mm) des Sandwichwerkstoffes herangezogen. Sowie für LD-PE und PA6 (GoodFellow, $d=0,5$ mm). Maleinsäureanhydrid, kurz MSA (99,9 %) wurde von Sigma Aldrich bezogen.

Die ATR-Messungen wurden mit einem Bio-Rad Excalibur FTS-3000 (Agilent Technologies Inc., USA) und ZnSe-ATR-Einheit und der Software Resolution 4.0 (Agilent Technologies Inc., USA) durchgeführt. Als Detektor wurde ein DTGS-Detektor mit 512 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} genutzt. Der Andruck wurde manuell für ein ideales Signal-Rausch-Verhältnis eingestellt.

5.1.2 Diskret Polarisiert Modulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

DPM-IRRAS Messungen wurden in situ zur Charakterisierung der funktionalisierten Grenzschicht auf elektrolytisch verzinktem Stahl (ZE 75/75, $d=0,25$ mm) mit einem Bruker Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Deutschland) in Kombination mit einem MCT Detektor, Auflösung 4 cm^{-1} und der Software Opus 7 (Bruker Optik GmbH, Deutschland) durchgeführt.

Für p- und s-polarisierte IR-Strahlung wurde jeweils der Mittelwert aus vier Einkanalspektren mit 64 Scans erhalten. Als Referenzprobe diente das unbeschichtete Substrat. Durch Subtraktion der Spektren aus s-polarisiertem und p-polarisiertem Licht wurde das Spektrum der applizierten Beschichtung erhalten.

5.1.3 Raman Spektroskopie

Für die Raman Untersuchungen der Kernschicht ($d=0,32$ mm) wurde ein Renishaw In Via Raman Spektroskop (Renishaw PLC, UK) in Kombination mit einem Leica DM 2500 M Mikroskop und einem Objektiv mit 100facher Vergrößerung eingesetzt. Für die Messungen wurde ein 633 nm Ar-Laser (17,5 mW) mit 50 % Leistung betrieben. Die Raman Maps auf der Kernschicht ($d=0,32$ mm) wurden über $50 \times 40\text{ }\mu\text{m}^2$ mit einer Schrittweite von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ in x,y-Richtung aufgenommen.

5.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung von feuerverzinktem Stahl (Z100, $d=0,7$ mm), Aluminium und Zink (GoodFellow, 99,999 %, $d=1,5$ mm) wurde mit einem Quantera II Scanning XPS Microprobe (Physical Electronics, USA) ermittelt. Als Röntgenquelle diente eine monochromatische Al K_{α} -Quelle mit einem $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ Spot. Die Messungen wurden in einem Winkel von 45° zur Probenoberfläche durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren wurden am C1s Signal auf 284,8 eV kalibriert. Die Auswertung und Quantifizierung, sowie die Subtraktion des Untergrundes nach Shirley erfolgte mit CasaXPS (Casa Software Ltd.).

5.3 Mikroskopie

5.3.1 Lichtmikroskopie

Die Bruchbildanalyse der Metall/Polymer/Metall Lamine wurde mittels Lichtmikroskop des Typs Zeiss Axio Vert.A1 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) durchgeführt. Als Objektiv wurde eine 50fache Vergrößerung im Hellfeldmodus verwendet. Die Aufnahmen erfolgten mittels Software ZEN 2 (blue edition) (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland).

5.3.2 Konfokale Raster Laser Mikroskopie

Zur Untersuchung der Veränderung der Topografie durch Wasseraufnahme wurde die Oberfläche der Proben der Kernschicht ($d=0,32$ mm) optisch mit einem Konfokalen Laser Raster Mikroskop Olympus LEXT OLS3100 (Olympus K.K., Japan) untersucht. Die Messungen erfolgten mit einem 408 nm LD Laser bei 100facher Vergrößerung.

5.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächen von feuerverzinktem Stahl (Z100, $d=0,7$ mm), Aluminium und Zink (GoodFellow, 99,999 %, $d=1,5$ mm) wurden optisch durch den Einsatz eines Rasterelektronenmikroskops Typs FE-SEM Merlin[®] Microscope (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) untersucht. Die Aufnahmen wurden mittels Inlense-Detektor bei einem Arbeitsabstand von 5 mm und einer Beschleunigungsspannung des primären Elektronenstrahls von 5 kV erstellt.

5.4 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Mittels EIS-Messungen wurde die Wasseraufnahme der Kernschicht ($d=0,32$ mm), sowie von LD-PE und PA6 (GoodFellow, $d=0,5$ mm) an Halbzeugen untersucht.

Zur Präparation der Halbzeuge wurden Lamine von elektrolytisch verzinktem Stahl (ZE75/75, $d=0,25$ mm) mit einem industriellen Standard zur Haftvermittlung und Kernschicht, sowie von LD-PE und PA6 mit nicht vorbehandelten Edelstahl Deckblechen in einer Laborplattenpresse Schwabenthan Polystat 200 (VOGT Labormaschinen, Deutschland) bei 240 °C, 8 bar, 60 s hergestellt. Aufgrund in diesem Fall erwünschter mangelnder Haftung zum nicht vorbehandelten Edelstahl, konnte das Deckblech manuell mechanisch entfernt und so die Kernschicht, sowie LD-PE und PA6 zur EIS-Messung freigelegt werden.

Die EIS-Messungen wurden mit, auf 30 °C und 60 °C temperierten, Aufsatzzellen (Fläche $A=14,52$ cm²) an einem Gamry Reference 600 in Kombination mit einem Electrochemical Multiplexer ECM 8 (Gamry Instruments, USA) genutzt. Mit einer Anregungsamplitude von 20 mV und einem Frequenzbereich von $100.000 - 0,1$ Hz in Boratpuffer bei $\text{pH}=8,2$. Die Steuerung und Datenaufnahme erfolgte mit Gamry Framework v6.22, die Auswertung mit Gamry Echem Analyst v6.21 (Gamry Instruments, USA).

5.5 Methoden der Rasterkraftmikroskopie

Die Untersuchungen der Topografie der Kernschicht wurden mit einem JPK NanoWizard® 2 AFM (JPK Instruments AG, Deutschland) durchgeführt. Zur Steuerung wurde das System mit der JPK Control Software v4 (JPK Instruments AG, Deutschland) betrieben. Die Auswertung der erhaltenden Daten erfolgte mit JPK Data Processing v4.3.46 (JPK Instruments AG, Deutschland).

Als Cantilever wurden, über Anfatec (Anfatec Instruments AG, Deutschland) bezogene, MikroMasch HQ:NCS18/AI (NanoWorld Holding AG, Schweiz) verwendet.

5.5.1 Chemische Kraftmikroskopie

Die Untersuchungen zur Topografie, Adhäsion und zur lokalen Mechanik auf der Kernschicht ($d=0,32$ mm) wurden mit einem JPK NanoWizard® 3 AFM (JPK Instruments AG, Deutschland) im QI-Mode durchgeführt. Die Aufzeichnung der Ergebnisse fand mit der JPK Control Software v4 (JPK Instruments AG, Deutschland) statt. Zur Auswertung wurde JPK Data Processing v4.3.46 (JPK Instruments AG, Deutschland) genutzt.

Zur chemischen Modifikation wurden kommerziell mit Gold beschichtete Cantilever MikroMasch HQ:NCS18/Cr-Au (NanoWorld Holding AG, Schweiz) verwendet. Ebenfalls über Anfatec (Anfatec Instruments AG, Deutschland) bezogen. Die Cantilever wurden mit einer aliphatischen CH_3 -Kopfgruppe und ein Carboxylgruppe COOH funktionalisiert.

Zur Vorbereitung der chemischen Modifikation wurden die Cantilever mittels RCA Standard Clean 1 (RCA-SC-1)^[205] zur Entfernung organischer Kontaminationen gereinigt. Dazu wurden die AFM-Spitzen bei 80 °C, 120 s in einer Lösung aus Wasserstoffperoxid (35 % w/w) und Ammoniumhydroxid (20 % w/w) im Verhältnis 1:1 von behandelt. Im Anschluss wurden die Cantilever mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.^[206] Die chemische Modifikation mit 1-Octadecanethiol (Sigma-Aldrich Co. LLC, USA) und 16-Mercaptohexadecansäure (Sigma-Aldrich Co. LLC, USA) erfolgte durch Immersion in 1 mM ethanolische Lösung über 12 h.^[207] Im Anschluss wurden die Cantilever mit Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und für die entsprechenden Messungen verwendet.

5.5.2 Einzelmolekül Spektroskopie

Die Einzelmolekül Spektroskopie wurde zur Untersuchung der Adhäsion auf feuerverzinktem Stahl (Z100, $d=0,7$ mm) mit einem JPK NanoWizard® 2 AFM (JPK Instruments AG, Deutschland) und JPK Control Software v4 (JPK Instruments AG, Deutschland) durchgeführt. Zur Auswertung wurde JPK Data Processing v4.3.46 (JPK Instruments AG, Deutschland) verwendet.

Mittels Einzelmolekül Spektroskopie wurde feuerverzinkter Stahl (Z100, $d=0,7$ mm), Aluminium und Zink (GoodFellow, $99,999$ %, $d=1,5$ mm) untersucht. Der Stahl wurde in dressierter, als auch in nicht dressierter Form untersucht. Wobei herauszustellen ist, dass es sich bei dem dressierten und nicht dressiertem Material um Material derselben Produktionscharge handelt. Das heißt, dass es sich bei dem Schmelztauchüberzug um den identischen Überzug handelt. Das feuerverzinkte Material unterscheidet sich somit ausschließlich über den Dressiergrad bzw. über die nicht Dressierung.

Zur Vorbereitung der Einzelmolekül Spektroskopie wurden die Proben auf 20 x 20 mm² zugeschnitten und unterschiedlichen Reinigungsprozeduren unterzogen. Zum einen erfolgte eine 3-Stufen Lösemittelreinigung mit Tetrahydrofuran (THF), Isopropanol und Ethanol jeweils 15 Minuten im Ultraschallbad. Zum anderen eine alkalische Reinigung bei 70 °C ± 5 °C über 60 s. Im Anschluss wurden die Proben mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Aluminium und Zink (GoodFellow, 99,999 %, d=1,5 mm) wurden poliert. Dazu wurden die Proben ebenfalls auf 20 x 20 mm² zu geschnitten und mit Schleifpapier der Körnungen 80, 120, 240, 600 und 1000 schrittweise nass geschliffen. Im Anschluss wurde die Oberfläche in 2-Stufen mit Diamantpaste der Körnungen 3 µm und 1 µm poliert. Die polierten Proben wurden mit Reinstwasser gespült und mit Ethanol getränkter Watte im Wischverfahren von Polierrückständen befreit. Zu weiteren Reinigung wurden die Proben in Ethanol 15 min im Ultraschallbad gereinigt. Erneut mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Poliertes Aluminium und Zink wurde für die Einzelmolekül Messungen, analog zum Stahl, zum einen mittels 3-Stufen Lösemittelreinigung mit Tetrahydrofuran (THF), Isopropanol und Ethanol jeweils 15 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Zum anderen mittels alkalischer Reinigung bei 70 °C ± 5 °C über 60 s. Im Anschluss wurden die Proben ebenfalls mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Alle Proben, feuerverzinkter Stahl, sowie poliertes Aluminium und Zink wurden abschließend zur vollständigen Entfernung organischer Kontaminationen mittels Niederdruck Sauerstoffplasma behandelt. Durchgeführt in einem Diener Plasma Cleaner Zepto B (Diener electronic GmbH + Co. KG, Deutschland). Vor der Reinigung wurde die Kammer 3-mal mit Sauerstoff gespült und evakuiert. Bei 0,4 bar Druck reinem Sauerstoff und 50 % Leistung wurde die Proben 10 min im Sauerstoffplasma gereinigt.

Die Proben wurden unmittelbar nach 3-Stufen Lösemittelreinigung bzw. alkalischer Reinigung und der Behandlung im Sauerstoffplasma für die Adhäsionsuntersuchungen verwendet. Das bedeutet, die Proben unterlagen keiner Lagerung, sondern wurden gezielt für die Einzelmolekül Spektroskopie hergestellt. Dies ist erforderlich um eine Rekontamination der Probenoberfläche minimal zu halten.

Für die Einzelmolekül Messungen wurden wie für die Chemische Kraftmikroskopie kommerziell mit Gold beschichtete Cantilever über Anfatec (Anfatec Instruments AG, Deutschland) bezogen. In diesem Fall MikroMasch HQ:NCS17/Cr-Au (NanoWorld Holding AG, Schweiz). Die Cantilever wurden mit Polyacrylsäure funktionalisiert.

Vorbereitend wurden die AFM-Spitzen mittels RCA Standard Clean 1 (RCA-SC-1)^[205] zur Entfernung organischer Kontaminationen gereinigt. Dazu wurden die AFM-Spitzen bei 80 °C, 120 s in eine Lösung von Wasserstoffperoxid (35 Gewichtsprozent) und Lösung von Ammoniumhydroxid (20 Gewichtsprozent) im Verhältnis 1:1 eingelegt. Im Anschluss wurden die Cantilever mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.^[206]

Die Funktionalisierung erfolgte über 2-Stufen. Zunächst wurde der vergoldete Cantilever mit einem bifunktionellen Polyethylenglykol, α -Mercapto- ω -amino PEG Hydrochlorid, PEG- $M_w=10.000$ g/mol (Rapp Polymere GmbH, Deutschland) modifiziert. Die Bifunktionalität umfasst eine Thiolgruppe zur Anbindung an den Cantilever zum anderen eine Aminogruppe zur Anbindung der Polyacrylsäure an den Cantilever in der zweiten Modifikationsstufe. Es wurde eine 0,05 mM Lösung in Reinstwasser im Ultraschall homogenisiert. Die gereinigten Cantilever wurden 2 h zur Reaktion in die Lösung gegeben, im Anschluss mit Reinstwasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die zweite Stufe der Modifikation mit Polyacrylsäure erfolgte augenblicklich im Anschluss.^[188,208,209,210]

Zur Anbindung der Polyacrylsäure wurden die Cantilever aus der ersten Stufe in 2 ml einer Polyacrylsäure-Lösung 5 g/l, PAAc- $M_w=450.000$ g/mol (Sigma-Aldrich Co. LLC, USA) mit 20 μ l Lösung aus Phosphat gepufferter Salzlösung (PBS), mit 30 mg N-Hydroxysuccinimid (NHS) und 150 mg 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) Carbodiimid (EDC) in 10 ml PBS für 1 Stunde gebracht. Im Anschluss wurden die AFM-Spitzen mit Reinstwasser gespült. Vor Verwendung wurden diese mindestens 12 h in 1 mM Ethylen-diamintetraessigsäure Lösung (EDTA) zur Komplexierung von Fremdionen gelagert. Auch bei nicht Verwendung bzw. Wiederverwendung wurden die Cantilever in EDTA gelagert.^[188,208,209,210]

Die eigentliche Einzelmolekül Spektroskopie wurde im Elektrolyten Natriumperchlorat (NaClO_4) 1 mM bei einem pH-Wert von pH=9 durchgeführt. Die Adhäsion wurde in einem Bereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ mit einer Auflösung von 16×16 Kraft-Abstands-Kurven untersucht. Für die Erstellung der Histogramme wurden jeweils 100 Kraft-Abstands-Kurven herangezogen, wobei ausschließlich das letzte Ereignis für die Auswertung verwendet wurde. Die Federkonstante wurde jeweils aus der Auslenkung von 5 Kraft-Abstands-Kurven auf Glas mit einem Setpoint von 3-6 mV ermittelt. Mit den kalibriertem Cantilever wurden die Adhäsionsmessungen mit einem konstanten Setpoint von 5 nN durchgeführt.

5.6 Makroskopische Prüfmethoden

5.6.1 90°-Schälprüfung

Der 90°-Schälzugtest wurde zur Untersuchung der Haftung der Kernschicht ($d=0,32$ mm) an einem Modellsystem nach Quellung durchgeführt. Hierzu wurden Stahl/Polymer Laminat als Halbzeug, analog zu Probenpräparation der EIS-Messungen, hergestellt. Es wurden Lamine von elektrolytisch verzinktem Stahl (ZE75/75, $d=0,25$ mm) mit Vorbehandlungen zur Haftvermittlung und Kernschicht mit nicht vorbehandelten Edelstahl Deckblechen in einer Laborplattenpresse Schwabenthan Polystat 200 (VOGT Labormaschinen, Deutschland) bei 240 °C, 8 bar, 60 s hergestellt. Aufgrund in diesem Fall erwünschter mangelnder Haftung zum nicht vorbehandelten Edelstahl, konnte das Deckblech manuell mechanisch entfernt und so die Kernschicht zur Auslagerung freigelegt werden. Als Vorbehandlung kamen technische Haftvermittler A und B zum Einsatz, um eine ungewollte Enthftung zu inhibieren.

Die Proben wurden auf 60×40 mm², die darauf laminierte Kernschicht vor der Auslagerung in 60×5 mm² Prüfstreifen geschnitten. Die Auslagerung erfolgte in Reinstwasser. Die Prüfung wurde mittels Imada ZP2 (Imada Inc., USA), die Datenaufzeichnung mittels Imada ZP Recorder v2.10 (Imada Inc., USA) durchgeführt. Von jeder Probe einer Variante wurden 1000 Messpunkte aus Bereichen konstanter Kraft für die Auswertung herangezogen. Für jede Variante wurden jeweils 6 Proben untersucht, woraus die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichung berechnet und in N/mm angegeben werden.

5.6.2 T-Schälprüfung

Die T-Schälprüfung wurde zur Prüfung der Haftung der funktionalisierten Grenzfläche mittels Zwick Roell Z 20 (Zwick GmbH & Co. KG, Deutschland) durchgeführt.

Jeweils zwei Proben aus elektrolytisch verzinktem Stahl (ZE75/75, $d=0,25$ mm) mit funktionalisierter Grenzfläche der Maße 100×20 mm² wurden analog zu einem Metall/Polymer/Metall Laminat mittels Schwabenthan Polystat 200 bei 240 °C, 8 bar, 60 s (VOGT Labormaschinen, Deutschland) hergestellt. Die mittels testXpert II (Zwick GmbH & Co. KG, Deutschland) ermittelten Schälwerte werden in N/mm angegeben.

5.7 Aufbau zur Funktionalisierung der Grenzfläche

Die Funktionalisierung der Grenzfläche wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt. Zum einen durch eine chemische Gasphasenabscheidung. Zum anderen mittels einer plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung. Als Präkursor wurde bei beiden Abscheidungen Acrylsäure (Sigma-Aldrich Co. LLC, USA) verwendet. Durch chemische Gasphasenabscheidung wurde auf dem Substrat eine Adsorbatschicht aus Acrylsäure abgeschieden. Mittels Atmosphärendruck Plasma ein Plasmapolymer auf der Oberfläche erzeugt.

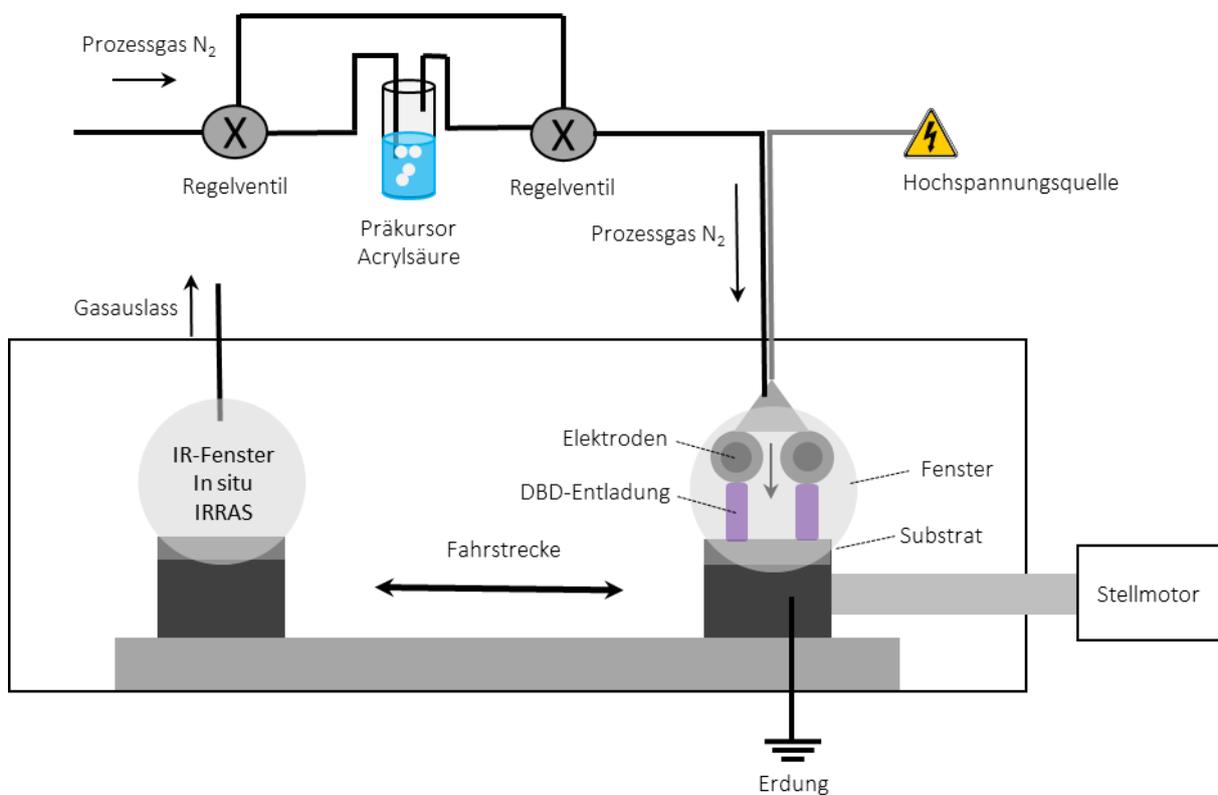


Abbildung 47: Schematischer Aufbau der Kammer zur Funktionalisierung der Grenzfläche

Abbildung 47 zeigt den Aufbau der Plasmakammer zur Funktionalisierung der Grenzfläche. Der experimentelle Aufbau bietet grundsätzlich die Möglichkeit der Abscheidung von Plasmapolymeren mittels Niederdruckplasma oder mittels Atmosphärenplasma, sowie die Möglichkeit der Durchführung der chemischen Gasphasenabscheidung ohne Plasmaunterstützung. Das Substrat kann über eine Fahrstrecke in x-Richtung bewegt werden. Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit der in situ DPM-FT-IRRAS Messungen der abgeschiedenen Schichten.

Die hier durchgeführte Funktionalisierung der Grenzfläche wurde nur mittels chemischer Gasphasenabscheidung und Atmosphärendruckplasma durchgeführt.

Als Trägergas wird Stickstoff (Stickstoff 5.0, Linde AG, Deutschland) verwendet. Der Stickstoffstrom verfügt über einen Bypass zum Verdampfer für den Präkursor. Das Trägergas wird durch den Partialdruck des Präkursors mit diesem angereichert, wieder zusammengeführt und in die Plasmakammer an die Elektroden geleitet. Es wird ein Trägergasstrom 400 l/h und ein Präkursorstrom von 100 l/h durch den Verdampfer, das heißt 100 l/h Stickstoff durch Acrylsäure geleitet, verwendet. Wodurch sich ein Verbrauch von 1,96 g Acrylsäure pro Betriebsstunde ergibt.

Die Elektroden bestehen aus Kupferzylindern eingebettet in Keramikrohre (Al_2O_3), dessen Enden durch einen kommerziell erhältlichen 2-Komponenten Epoxidkleber (UHU Plus Endfest 300, UHU GmbH & Co, Deutschland) verschlossen sind. Die Keramik bildet das Dielektrikum für die direkte Dielektrische Barriere Entladung.

Zur chemischen Gasphasenabscheidung wurde das Substrat, elektrolytisch verzinkter Stahl (ZE75/75, $d=0,25$ mm), über die Fahrstrecke unter dem mit Acrylsäure versetzten Gasstrom bewegt und so die Adsorbatschicht auf dem Substrat abgeschieden.

Die Abscheidung des Plasmapolymers erfolgt mittels einer plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung, einem Atmosphärendruckplasma. Zwischen beiden Elektroden mit gleichem Potential und geerdetem Substrat (ZE75/75, $d=0,25$ mm) wird eine direkte Dielektrische Barriere Entladung gezündet. Zur Beschichtung bewegt sich die Probe über die Fahrstrecke unter der Entladung hindurch, wodurch diese mit einem Plasmapolymers aus Acrylsäure beschichtet wird.

Als Hochspannungsquelle für den Plasmaprozess dient ein Redline G2000 Plasmagenerator (Redline Technologies Elektronik GmbH, Deutschland). Mit den folgenden konstanten Prozessparametern für den Plasmaprozess. Spannung $U=190$ V, Frequenz $f=30,4$ kHz, $d=14,8$ %, $t_{\text{on}}=0,1$ ms, $t_{\text{off}}=0,0$ ms. Demensprechend fand keine Pulsung der Spannung bzw. des Plasmas statt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung der Kernschicht

Zur Erklärung und Verständnis des Haftungsmechanismus des Hybridwerkstoffes ist es zunächst erforderlich, die Komponenten des Stahl/Polymer/Stahl-Sandwichsystems im Detail zu untersuchen. Hier steht besonders die polymere Kernschicht im Fokus, welche entscheidend die Eigenschaften hinsichtlich Produktion und Anwendung des Systems beeinflusst.

Die verwendete Kernschicht stellt als Polymerblend aus 55 Gewichtsprozent Polyamid 6 (PA 6) und 45 Gewichtsprozent Polyethylen niedriger Dichte (LD-PE) ein komplexes Materialsystem dar. Dabei kann in einem Polymer durch Warm- oder Kaltverstrecken eine Orientierung der Makromoleküle erreicht werden. Durch diese Orientierung können zum Beispiel mechanische und technologische Eigenschaften von Polymeren eingestellt werden.^[211]

Zusätzlich kann Polyethylen chemisch modifiziert sein, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid (MSA). Eine solche Funktionalisierung kann unter anderem durch „grafting“ von LD-PE erzielt werden. Als „grafting“, im deutschen Pfropfung, wird die Copolymerisation zu einer Haupt- und Seitenkettenstruktur bezeichnet. In diesem Fall würde die Hauptgruppe aus LD-PE, mit einer Seitenkette aus MSA bestehen.^[212] Das „grafting“ von Polyethylen mit Maleinsäureanhydrid könnte dabei zwei entscheidende Funktionen haben.

Zum einen kann durch die Interaktion von MSA mit dem vorbehandelten Substrat Stahl die Adhäsion im Verbund erhöht werden. Zum anderen kann durch „grafting“ mit MSA die Kompatibilisierung des Polymerblends erreicht werden. Die Kompatibilisierung, das heißt die Mischbarkeit von Polymeren, hängt von einer Vielzahl von Faktoren wie der Konfiguration der Makromoleküle, dem Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung, sowie der chemischen Struktur ab. Ein Großteil der Polymere, wie auch Polyamid 6 und Polyethylen sind jedoch nicht mischbar und damit sogenannte inkompatible Blends. Eine Möglichkeit die Kompatibilisierung von PA 6 und LD-PE in einem Polymerblend zu erzielen ist das „grafting“ von LD-PE mit MSA.^[213]

6.1.1 Grenzflächenuntersuchung der Kernschicht

Die Grenzflächenuntersuchung der Kernschicht mittels ATR-Infrarotspektroskopie soll einen Beleg dafür liefern, dass die Folie aus einem PA 6-Kern und LD-PE mit MSA-Gruppen an der Oberfläche besteht. Zur Vereinfachung der Identifikation der Banden im Spektrum werden Referenzproben der Einzelkomponenten untersucht. Das beinhaltet PA 6 und LD-PE, sowie MSA.

Abbildung 48 zeigt das ATR-Spektrum der Kernschicht und der Einzelkomponenten. Das Spektrum des LD-PE zeigt bei 2916 cm^{-1} und 2846 cm^{-1} die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung der CH_2 -Gruppe. Das Polyamid 6 liefert bei 3300 cm^{-1} die charakteristische Bande der NH-Gruppe, sowie die symmetrische und antisymmetrische Bande bei 1637 cm^{-1} und 1541 cm^{-1} der C=O-Gruppe des PA 6. Die Signale für die C=O-Gruppe des cyclischen, ungesättigten Maleinsäureanhydrids sind zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Bande der symmetrischen C=O-Schwingung liegt bei 1855 cm^{-1} , die der antisymmetrischen Schwingung bei 1778 cm^{-1} .^[214]

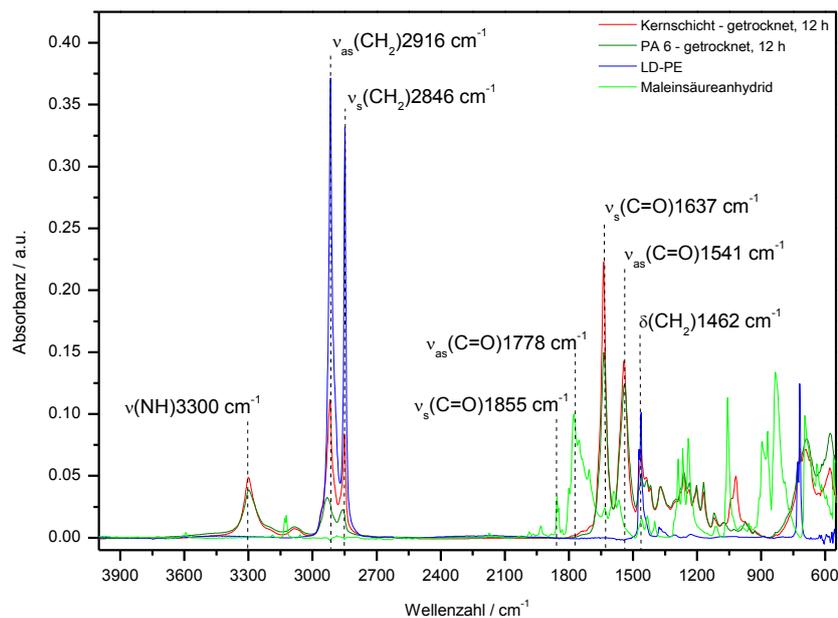


Abbildung 48: ATR-Infrarotspektrum der Kernschicht, sowie der Einzelkomponenten

Die Kernschicht zeigt die Banden der CH_2 -Gruppen des Polyethylens, sowie die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung der Carbonylgruppe des Polyamid 6. Ebenso die Streckschwingung der NH-Gruppe bei 3300 cm^{-1} .^[214]

Zur genaueren Beurteilung der Oberflächenfunktionalität der Kernschicht mit Maleinsäureanhydrid zeigt Abbildung 49 einen Ausschnitt der ATR-Spektrums. Betrachtet wird der Wellenzahlbereich der charakteristischen Schwingung der Carbonylgruppe des Anhydrids.

Die Kernschicht weist, wie bereits erwähnt, die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung der C=O-Gruppe des PA 6 bei 1637 cm^{-1} und 1541 cm^{-1} auf.^[175] Ein Signal des Anhydrids bei höheren Wellenzahlen im ATR-Spektrum der Kernschicht ist nicht vorhanden. MSA dagegen zeigt die für ein cyclisches Anhydrid charakteristischen symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der C=O-Gruppe bei 1855 cm^{-1} und 1778 cm^{-1} .^[214]

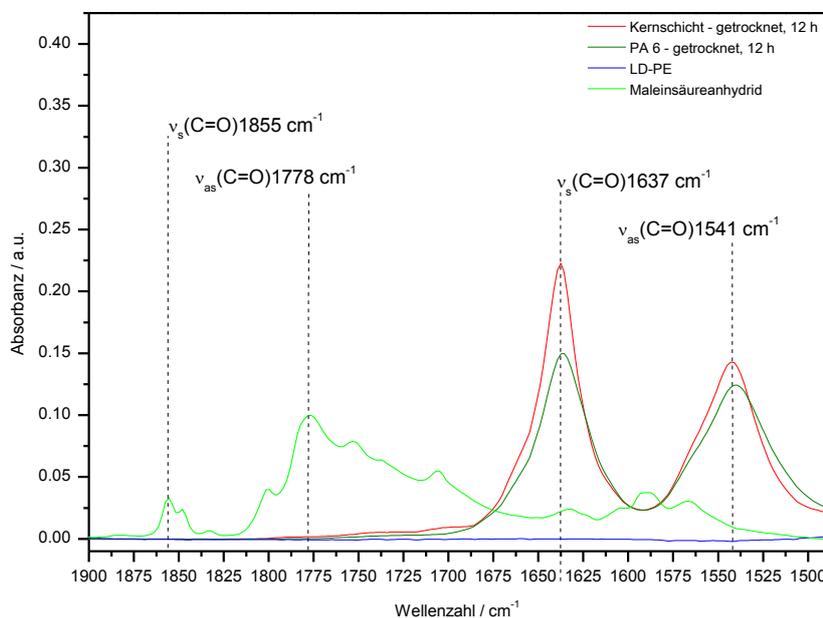


Abbildung 49: Ausschnitt ATR-Infrarotspektrum der Kernschicht

Die ATR-Spektroskopie zeigt, dass die Kernschicht ein Blend aus Polyamid 6 und Polyethylen ist. Ein Nachweis der Oberflächenfunktionalität durch MSA kann nicht erbracht werden. Es ist keine Bande einer Carbonylgruppe im Wellenzahlbereich eines Anhydrids nachweisbar.

Eine mögliche Ursache dafür liegt in der hohen Eindringtiefe der Abgeschwächten Totalreflexion. In Abhängigkeit der Wellenlänge der eindringenden IR-Strahlung liegt die im μm -Bereich.^[215] Im Falle einer monomolekularen Belegung mit MSA auf der Oberfläche ist es möglich, dass die hohe Signalintensität der Bulkphase aus LD-PE und PA 6 das Signal geringerer Intensität des Anhydrids vollständig überlagern.

Die weitere Untersuchung der Kernschicht wird mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Das Vorgehen entspricht dem der ATR-Spektroskopie. Das heißt zur Vereinfachung der Identifikation der Banden im XPS-Spektrum werden neben der Kernschicht auch die Einzelkomponenten untersucht.

Die C1s-Detailspektren der Kernschicht und Einzelkomponenten sind in Abbildung 50 zusammengestellt. Polyethylen zeigt erwartungsgemäß als reiner Kohlenwasserstoff nur das Signal einer C-C Kohlenstoffspezies bei 285,1 eV. Polyamid 6 zeigt das C-C-Signal der Kohlenstoffkette bei 285,2 eV, sowie die Signale der C-N-Bindung bei 286,3 eV und der Carbonylgruppe bei 288,2 eV. Von besonderem Interesse ist der Nachweis von Maleinsäureanhydrid. MSA zeigt im C1s Spektrum die Banden der C-C-Bindung bei 285,1 eV und die der C-O-Bindung bei 286,6 eV. Das für ein Anhydrid charakteristische C=O-Signal liegt bei 289,1 eV.^[216]

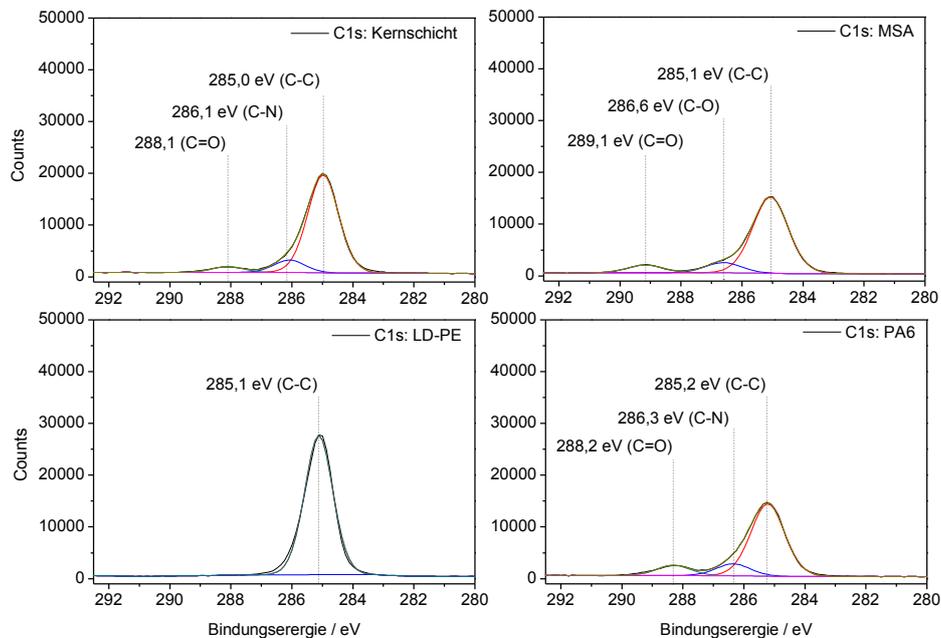


Abbildung 50: C1s Spektrum der Kernschicht, sowie der Einzelkomponenten LD-PE, PA6 und MSA

Bei detaillierter Betrachtung des C1s-Spektrums der Kernschicht sind drei Kohlenstoffspezies nachweisbar. Zum einen eine C-C-Bindung bei 285,0 eV, welche sowohl auf LD-PE als auch auf PA 6 zurückzuführen ist. Die C-N-Bindung bei 286,1 eV und die der C=O-gruppe bei 288,1 eV belegen eindeutig den PA 6 Anteil an der Kernschicht. Eine C=O-Bindung, die zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, was für ein Anhydrid zu erwarten ist, kann nicht im C1s-Spektrum nachgewiesen werden.^[216] Auch mittels XPS kann kein Nachweis der MSA-Funktionalität erbracht werden. Die XPS-Untersuchung deutet wie die ATR-Messung auf ein Polymerblend aus Polyethylen und Polyamid hin.

Mittels der direkten Analytik zur Untersuchung der Oberflächenchemie kann auf der Oberfläche der Kernschicht kein Maleinsäureanhydrid als Funktionalität nachgewiesen werden. MSA dient zur Funktionalisierung, als auch zur Kompatibilisierung des Blends, woraus sich die Möglichkeit eines indirekten Nachweises durch die Untersuchung der Homogenität des Blends ergibt. Mittels Raman Mapping ist es möglich kompatible und inkompatible Blends auf Homogenität zu untersuchen.^[217]

Abbildung 51 zeigt zunächst die Raman-Spektren von Polyethylen und Polyamid 6, sowie die Kernschicht vor und nach Laminierung. Eine Raman-Spektrum von MSA zur Vereinfachung der Identifikation der Banden wird nicht benötigt, da der Nachweis für MSA nicht über die Zuordnung des Signals des Anhydrids erfolgt, sondern über die Größe und Struktur der Phasen des LD-PE und PA 6 im Mapping. Aus den Raman-Spektren selbst können zusätzliche Informationen über die Kristallinität des Polymers erhalten werden. Die Untersuchung der Kernschicht vor und nach Laminierung geben Aufschluss über Einfluss von Temperatur und Druck auf das Blend, sowie auf Reorganisation bei Erwärmung über den Schmelzbereich der Kernschicht.

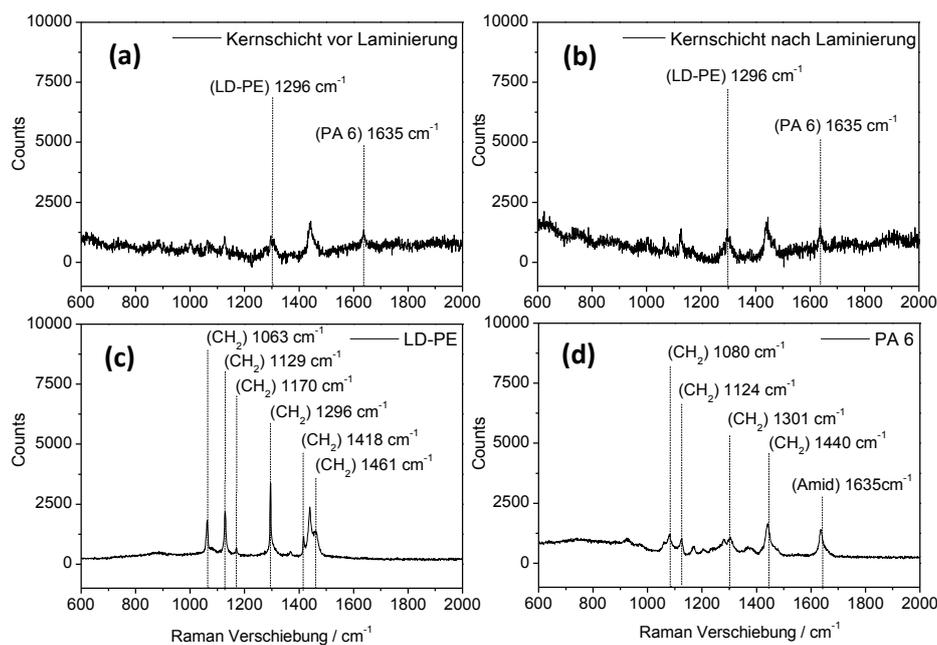


Abbildung 51: Raman Spektrum der Kernschicht vor der Laminierung (a), der Kernschicht nach Laminierung (b), sowie der Einzelkomponenten LD-PE (c) und PA 6 (d)

Das Raman-Spektrum von LD-PE (c) beinhaltet Banden der $(\text{CH}_2)_n$ -Struktur des LD-PE, die charakteristisch für kristalline, amorphe und anisotrope Phasen sind. Die Banden bei 1418 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} sind ein Beleg für kristalline Phasen, wogegen die Bande bei 1373 cm^{-1} ein Indiz für amorphe Phasen im LD-PE ist.^[218]

Auch können Informationen auf die Konformation der $-(\text{CH}_2)_n$ -Kette gewonnen werden. Das Auftreten der Banden bei 1461 , 1296 , 1129 und 1063 cm^{-1} weist auf eine *all-trans*- $(\text{CH}_2)_n$ -Konformation hin. Demnach liegen kristalline Phasen in *all-trans*- $(\text{CH}_2)_n$ -Konformation vor. Die Bande bei 1080 cm^{-1} , welche mit dem Signal bei 1063 cm^{-1} zusammenfällt, deutet auf eine *trans* und *gauche* Konformation hin.

Polyamid 6 (vgl. Abbildung 51 d) zeigt bei 1635 cm^{-1} die charakteristische Bande für eine Amid Gruppe. Da PA 6 wie LD-PE über eine $-(\text{CH}_2)_n$ -Struktur verfügt, zeigen sich auch die CH_2 -Banden, wie beim LD-PE.^[219] Die CH_2 -Banden bei 1461 und 1418 cm^{-1} fallen zu einem CH_2 -Signal bei 1440 cm^{-1} zusammen (vgl. Abbildung 51). Die Raman Spektren der Kernschicht zeigen im Vergleich mit den Spektren von LD-PE und PA 6 ein hohes Grundrauschen.

Das Signal bei 1635 cm^{-1} ist eindeutig dem PA 6, das Signal bei 1296 cm^{-1} eindeutig dem LD-PE zuzuordnen, womit diese Signale zur Verhältnisberechnung herangezogen werden können. In Relation zum Signal des LD-PE bei 1296 cm^{-1} ist das Signal bei 1301 cm^{-1} des PA 6 vernachlässigbar klein. Ein Einfluss auf die Verhältnisbildung ist damit auszuschließen. Das Verhältnis von PA 6 zu LD-PE wird in Raman Maps grafisch dargestellt und liefert eine Information über Homogenität des Blends.^[217]

$$\frac{I_{PA\ 6}}{I_{PE}} = \frac{I_{1635 \text{ cm}^{-1}}}{I_{1296 \text{ cm}^{-1}}}$$

(40)

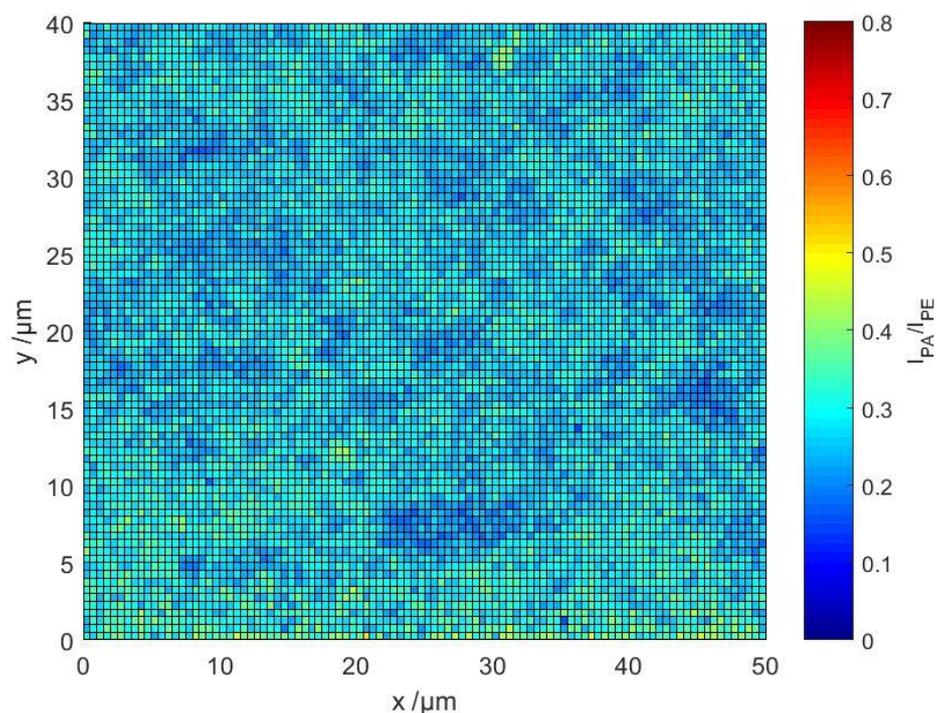


Abbildung 52: Raman Mapping der freistehenden Kernschicht

Das Raman Mapping in Abbildung 52 der Kernschicht zeigt eine Verteilung über einen Bereich von $50 \times 40 \mu\text{m}^2$ der beiden Polymere vergleichbar mit einer Dispersion, aus Polyamid 6 und LD-PE. Auffällig sind Domänen mit erhöhtem Anteil an Polyethylen. Das Verhältnis von PA 6 zu LD-PE beträgt in diesen Bereichen 0,1 bis 0,2. Die Phasenverteilung ist für ein Polymerblend sehr fein. Aufgrund der geringen Phasenseparation und der damit verbundenen Homogenität kann von einem kompatiblen Blend gesprochen werden. Dies ist ein Indiz für gefropftes Polyethylen, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid. Wäre dies nicht der Fall wäre im Raman Mapping eine heterogene See-Insel-Struktur zu verzeichnen. Diese See-Insel-Struktur würde eine eindeutige Phasenseparation im zweistelligen μm -Bereich, vergleichbar mit Tropfen in einer Matrix zeigen.^[217]

In Abbildung 53 ist das Raman Mapping der Kernschicht nach dem Laminieren gezeigt. Auf diese Weise kann der Einfluss von Temperatur und Druck auf das Polymerblend beurteilt werden. Es zeigt sich ebenfalls eine Inhomogenität der Phasen aus Polyamid und Polyethylen. Im Gegensatz zu der nicht laminierten Kernschicht, das heißt ohne thermischen Einfluss, ist jedoch eine Veränderung des Verhältnisses von Polyamid zu Polyethylen zu beobachten. Der Anteil an PA 6 gegenüber LD-PE an der Phasengrenzfläche der Kernschicht nimmt zu. Durch das Erwärmen der Kernschicht über den Erweichungspunkt kommt es zu einer Neuorientierung innerhalb des Blends. Die Zusammensetzung der polymeren Phasen wird verändert.

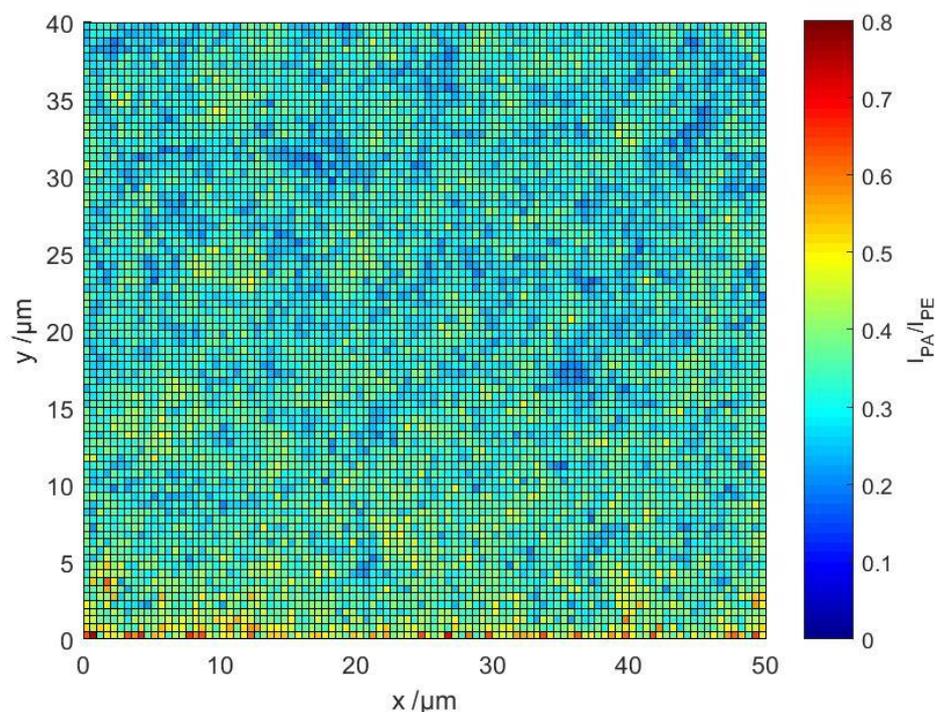


Abbildung 53: Raman Mapping der freistehenden Kernschicht nach Laminierung gegen einen Si-Wafer bei 240°C , 60 s, 8 bar

6.1.2 Schrägschnittuntersuchung der Kernschicht

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Kernschicht im Kern wurde ein Schrägschnitt der Folie präpariert und mittels XPS untersucht. Zum Vergleich wurden ebenfalls Schrägschnitte der Einzelkomponenten PA 6, LD-PE und Maleinsäureanhydrid untersucht.

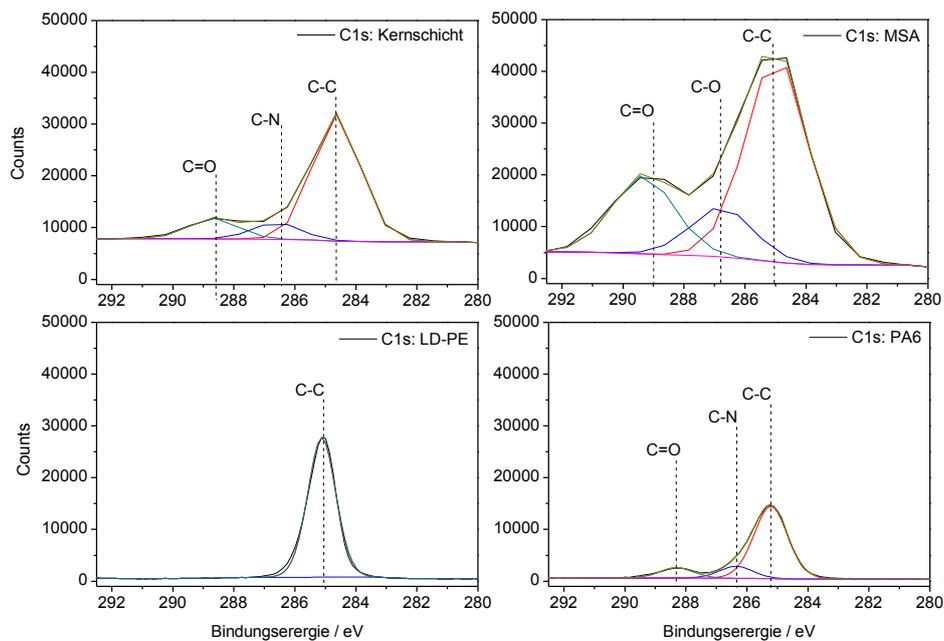


Abbildung 54: C1s Spektrum der Kernschicht, sowie der Einzelkomponenten LD-PE, PA6 und MSA

Polyethylen und Polyamid 6 zeigen, wie erwartet in der Bulkphase die gleichen Banden im C1s-Spektrum wie an der Oberfläche. LD-PE zeigt die Bande der $-(CH_2)_n$ -Kette bei 285,1 eV. PA 6 liefert die charakteristischen Banden für die Amidgruppe bei 288,2 eV und 286,3 eV, sowie das Signal der Kohlenstoffkette bei 285,2 eV. MSA als Einzelkomponente ist im Schrägschnitt ebenfalls eindeutig identifizierbar. Die Carbonylgruppe zeigt eine Bindungsenergie von 289,4 eV. Die Banden der C-O-Bindung und der Kohlenstoffkette liegen bei 287,9 eV bzw. bei 286,0 eV.^[216] Ein Unterschied zur Oberfläche der Einzelkomponente MSA zeigt sich erwartungsgemäß nicht.

Die Kernschicht liefert wie an der Oberfläche Signale der Bindung der $-(CH_2)_n$ -Kette für LD-PE und PA 6 bei 284,6 eV. Detektiert wird auch die C-N-Bindung bei 286,2 eV und die der C=O-Bindung bei 288,6 eV.^[216] Die Kernschicht unterscheidet sich in Bulkphase nicht von der Zusammensetzung an der Oberfläche. Besteht daher auch im Kern aus einer Mischung aus LD-PE und PA 6.

6.1.3 Diskussion

Die Kernschicht für den Sandwichwerkstoff konnte erfolgreich untersucht und bezüglich der Grenzfläche, sowie der Bulkphase im Detail charakterisiert werden.

An der Oberfläche stellt sich die Kernschicht als Blend aus Polyamid 6 und Polyethylen dar. Dies konnte sowohl mittels ATR-Infrarotspektroskopie, XPS-Messungen, sowie Raman Spektroskopie nachgewiesen werden. Die eindeutige Identifikation der Banden im IR-Spektrum wird durch die Untersuchung der Einzelkomponenten LD-PE und PA 6 erreicht. Ein direkter Nachweis für Maleinsäureanhydrid als Oberflächenfunktionalisierung konnte durch spektroskopische Methoden nicht erbracht werden. Die Kernschicht zeigt keine spezifischen Banden für Maleinsäureanhydrid.

Ein eindeutiges Indiz dafür, dass eine Funktionalisierung der Kernschicht vorliegt, kann über Homogenitätsuntersuchungen des Blends mittels Raman Mapping vorgebracht werden. Polymerblends aus Polyethylen und Polyamid stellen sogenannte inkompatible Blends dar. Das bedeutet beide Polymere sind nicht mischbar. In einem Blend würde es daher zur Phasenseparation beider Komponenten kommen. Eine solche Entmischung würde im Raman Mapping durch eine See-Insel-Struktur leicht nachweisbar sein. Die Kernschicht zeigt keine solche Phasenseparation in Form einer See-Insel-Struktur. Das Raman Mapping zeigt eine sehr feine Phasenverteilung für ein Polymerblend. Ohne die Modifikation von Polyethylen, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid durch „grafting“, also das Pfropfen von MSA durch Copolymerisation zu einer Haupt- und Seitenkettenstruktur, wäre eine derartige Phasenverteilung im Blend zwischen LD-PE und PA 6 nicht möglich. Daher kann die Schlussfolgerung aufgestellt werden, dass die Kernschicht aus einem Blend aus gepfropften Polyethylen und Polyamid 6 besteht.

Schrägschnittuntersuchungen an der Kernschicht zeigen, dass das Polymerblend auch in der Bulkphase ein Blend aus Polyethylen und Polyamid 6 ist. Ein Schichtaufbau aus gepfropften Polyethylen an der Oberfläche und Polyamid 6 in der Bulkphase liegt nicht vor.

Die präzise Charakterisierung der Kernschicht, insbesondere die der Phasengrenzfläche, ist von entscheidender Bedeutung für die Erklärung und das Verständnis des Haftungsmechanismus im Verbund. Eine Oberflächenfunktionalität, wie zum Beispiel durch Maleinsäureanhydrid, bietet die Möglichkeit der Wechselwirkung mit dem Substrat bzw. der Vorbehandlung zur Adhäsionsvermittlung an der Grenzschicht.

6.2 Wasseraufnahme der Kernschicht

Polyamid 6 nimmt aufgrund der chemischen Struktur bis zu 9,5 Gewichtsprozent Wasser auf. Die Ursache liegt in der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen des PA 6 und den Hydroxygruppen des Wassers. Polyethylen hingegen nimmt nahezu kein Wasser auf (vgl. Kapitel 3.5). Erklärbar ist dies durch die Kohlenwasserstoffstruktur des LD-PE. Die Kernschicht besteht aus einem Blend beider Polymere (vgl. Kapitel 6.1).

Dieser Umstand macht es notwendig, die Kernschicht für die Produktion der Stahl/Polymer/Stahl Verbundes wasserfrei zu halten. Durch die Erwärmung des Polymerblends während des Prozesses würde es sonst zur Verdampfung des Wassers und damit zur Schädigung des Sandwichaufbaus kommen. Die Schädigung der Kernschicht durch Verdampfung des Wassers würde zu einer Verminderung der Adhäsion an der Grenzschicht und damit zu deutlich geringere Haftung im Verbund führen.

Die freistehende Kernschicht wird daher im Detail hinsichtlich der Wasseraufnahme untersucht. Hierbei wird ein Stahl/Polymer Halbzeug des Verbundes ohne Stahldeckblech verwendet. Von Interesse ist hierbei zum einen die Veränderung der Topografie durch die Wasseraufnahme. Diffundiert Wasser in ein getrocknetes Polymer dringt dieses in das zur Verfügung stehende freie Volumen ein. Dies führt zur Massen- und Volumenzunahme. Die Zunahme an Masse und Volumen kann wiederum Auswirkungen auf die Topografie des Films nehmen.^[220]

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Wasseraufnahme des Polymerblend quantifiziert. Hierfür wird die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) herangezogen. Mit dieser Methode kann neben der Quantifizierung der Wasseraufnahme auch ein Rückschluss auf die Struktur des Polymerblend gezogen werden.

Abschließend wird der Effekt der Wasseraufnahme auf die Haftung im Verbund untersucht. Auch hierbei wird ein Stahl/Polymer Halbzeug des Verbundes ohne Stahldeckblech als Modellsystem verwendet. Dringt Wasser bis an die Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat, das heißt bis zur haftvermittelnden Zwischenschicht, vor kann dies zum Verlust der Adhäsion führen.

6.2.1 Topografie Änderung durch Wasseraufnahme

In Abbildung 55 ist das AFM-Bild der freistehenden Kernschicht nach Trocknung bei 110 °C über 12 Stunden gezeigt. Durch Trocknung der Kernschicht wird das Wasser aus dem Polymerblend vollständig entfernt. Das AFM-Bild zeigt daher die Topografie des Films ohne Einfluss von Wasser auf diese.

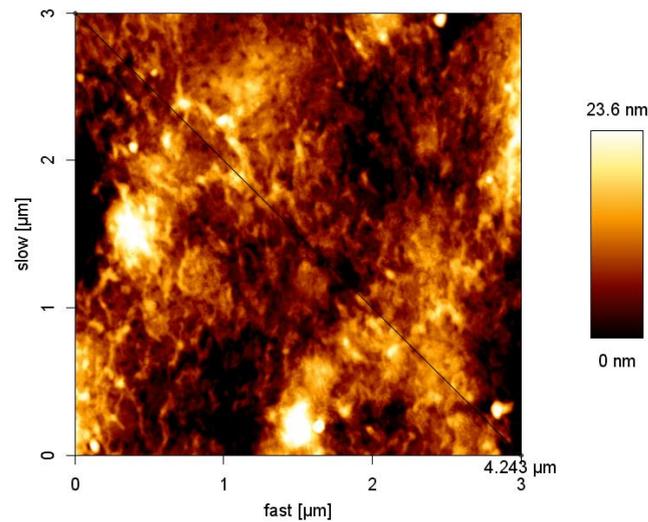


Abbildung 55: Freistehende Kernschicht nach Trocknung, 12 h, 110 °C

Abbildung 55 zeigt zwei sphärische Bereiche, bei denen es sich möglicherweise um ins Polymer eingeschlossene Partikel des Füllstoffes handelt. Daraus resultiert eine Peak zu Peak Höhe von 23,6 nm.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 56 das AFM-Bild der freistehenden Kernschicht nach Auslagerung in Wasser nach 24 Stunden gezeigt. Auch hier ist ein Bereich der auf Füllstoffe hindeutet, herauszustellen. Die Peak zu Peak Höhe ist mit 64,7 nm näherungsweise um den Faktor 3 größer.

Nach Auslagerung der freistehenden Kernschicht in Wasser zeigt sich im AFM-Bild neben dem angesprochenen Füllstoff Partikel eine deutliche Phasenbildung. Ein Hinweis darauf, dass die Wasseraufnahme ausschließlich über die PA 6 Phasen des Blends stattfindet.

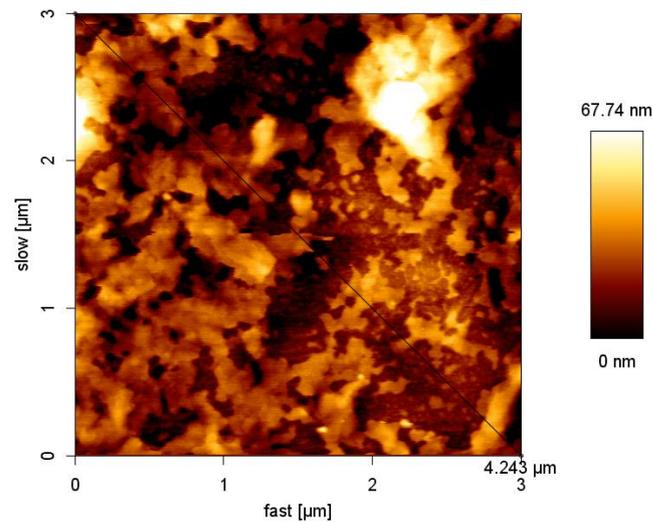


Abbildung 56: Freistehende Kernschicht nach Auslagerung in Wasser, 24 h, RT

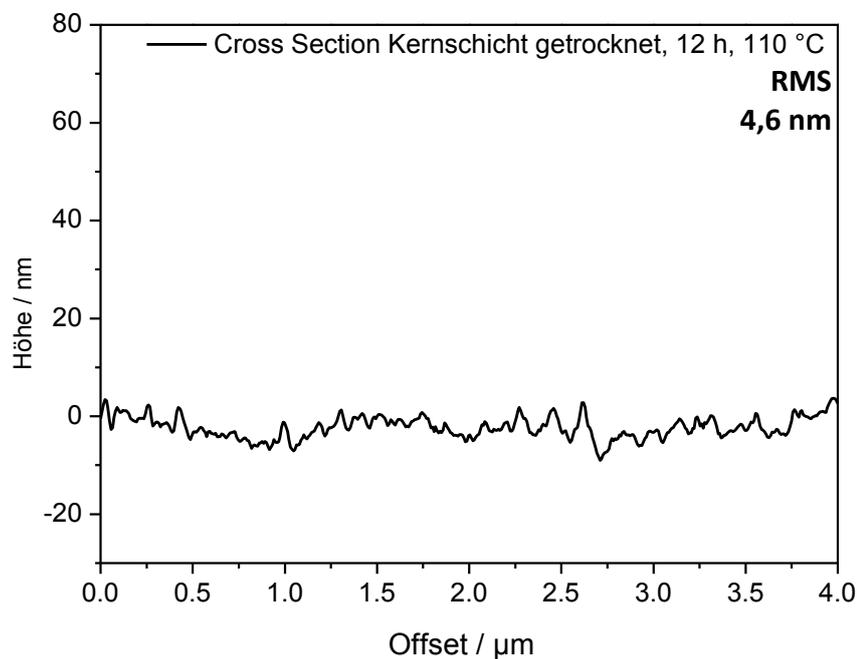


Abbildung 57: Cross Section der freistehenden Kernschicht nach Trocknung, 12 h, 110 °C

Die Cross Section in Abbildung 57 schließt diese Partikel aus und zeigt so ein aussagekräftigeres Bild der Topografie der Kernschicht. Dieses ist mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit (RMS) von 4,6 nm homogener als das AFM-Bild zeigt.

Die Cross Section der Kernschicht nach der Auslagerung in Wasser zeigt eine deutliche Veränderung der Topografie gegenüber der getrockneten Kernschicht.

Die mittlere quadratische Rauigkeit nimmt um den Faktor 3 zu. Die Cross Section zeigt die Bildung einer Faltenstruktur. Ein Indiz für freie Volumina innerhalb des Blends. Die Ursache der Faltenstruktur liegt in der Zusammensetzung des Blends aus Polyethylen und Polyamid. Die Wasseraufnahme läuft ausschließlich über die Phase des Polyamid 6. Das unpolare Polyethylen nimmt nahezu kein Wasser auf. Durch die Aufnahme von Wasser durch PA 6 kommt es zur Volumenzunahme innerhalb des Blends. Ist die Volumenzunahme über die PA 6-Phasen größer als die freien Volumina innerhalb der Phase, werden interne Spannungen innerhalb der Phasen und an der Phasengrenze zum LD-PE aufgebaut. Das Wasser diffundiert nicht in die LD-PE Phase und die internen Spannungen führen zur Bildung der in Cross Section zu sehenden Faltenstruktur.

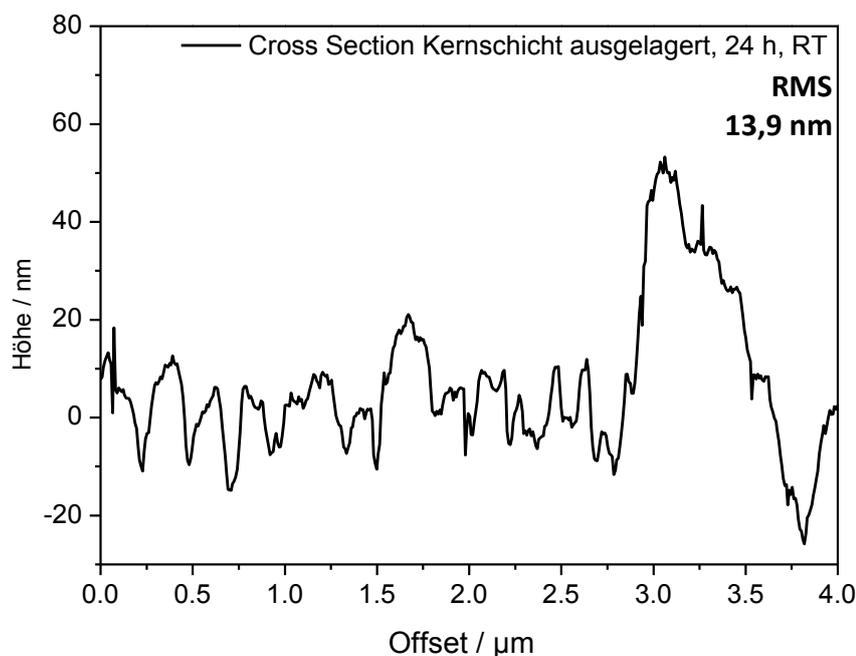


Abbildung 58: Cross Section der freistehenden Kernschicht nach Auslagerung in Wasser, 24 h, RT

Um weiteren Aufschluss über die Veränderung der Topografie der Kernschicht durch die Wasseraufnahme zu erhalten, wird diese mit dem Konfokalen Raster Laser Mikroskop untersucht. Die Konfokale Raster Laser Mikroskopie bietet den Vorteil, dass trotz Veränderung der Topografie durch die Aufnahme von Wasser, ein präzise fokussiertes Bild erhalten wird. Da der rasternde Laser für jeden Punkt in der Ebene neu fokussiert wird.

Die Kernschicht wird für die Untersuchungen analog zu den AFM-Messungen zunächst 12 Stunden bei 110 °C getrocknet. Im Anschluss über 6 Tage in Reinstwasser ausgelagert. Es erfolgt jeweils nach 24 Stunden Auslagerung die Untersuchung mittels Konfokal Raster Laser Mikroskop, wobei stets dieselbe Stelle betrachtet wird. Im Anschluss an 6 Tage Auslagerung wird die Kernschicht erneut getrocknet, um den Effekt der Topografie Veränderung durch Wasseraufnahme auf Reversibilität zu untersuchen. Hierbei wird die Kernschicht sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite, sowie nach Laminierung gegen einen Siliziumwafer untersucht.

Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse der Kernschicht Außenseite nach den Auslagerungsversuchen. Die getrocknete Kernschicht zeigt auf der Oberfläche Einschlüsse, welche dem Polymerblend zugesetzte Füllstoffe sein könnten. Bereits nach einem Tag Auslagerung zeigt sich eine mikroskopische Faltenstruktur. Diese nimmt nach 2 Tagen Auslagerung weiter zu. Eine weitere Veränderung der Faltenstruktur ist bis nach dem sechsten Tag der Auslagerung optisch nicht feststellbar. Nach Trocknung der ausgelagerten Kernschicht zeigt sich ein Rückgang der mikroskopischen Faltenstruktur durch Wasseraufnahme und die Neubildung einer makroskopischen Faltenstruktur.

Abbildung 60 zeigt die Innenseite der Kernschicht nach Auslagerung in Wasser. Nach Trocknung zeigt die Kernschicht auf der Innenseite weniger Einschlüsse und ist glatter. Nach Auslagerung zeigt sich die von der Innenseite bekannte Faltenstruktur jedoch mit deutlichen Unterscheidungen in Bezug auf die Zeitskala. Die Bildung der Faltenstruktur ist langsamer. Erst nach 6 Tagen zeigt sich die Faltenstruktur, welche auf der Außenseite bereits nach 2 Tagen auftritt. Die Wasseraufnahme ist ebenfalls reversibel und nach der Trocknung dementsprechend nicht mehr vorhanden. Wie auch auf der Außenseite führt die Trocknung zu einer makroskopischen Faltenbildung.

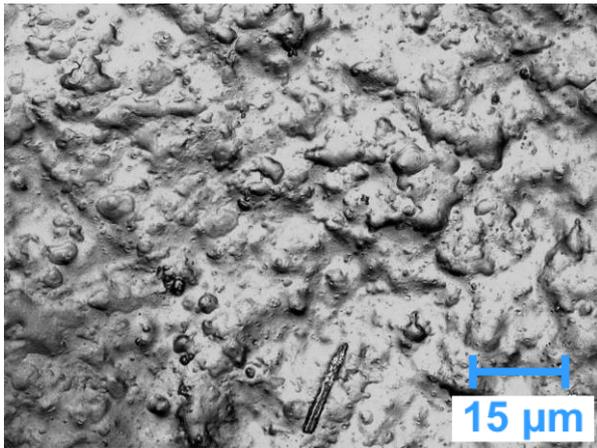
In Abbildung 61 sind die Ergebnisse der Auslagerung der gegen einen Silizium Wafer laminierten Kernschicht gezeigt. Durch die Laminierung wird die Topografie des Silizium Wafers auf der Kernschicht abgebildet. Dementsprechend zeigt das Bild der getrockneten, laminierten Kernschicht kein Bild der Kernschicht selbst. Es kann daher nur eine Information über die Veränderung der Topografie durch Wasseraufnahme gewonnen werden. Die Auslagerung in Wasser wie auch die erneute Trocknung, der gegen einen Silizium Wafer laminierten Kernschicht, weist keine Veränderung gegenüber der getrockneten Ausgangslage auf.

Die Raster Konfokale Laser Mikroskopie zeigt wie die AFM-Messung eine Veränderung der Topografie der freistehenden Kernschicht durch Auslagerung in Wasser und bestätigt damit das Ergebnis.

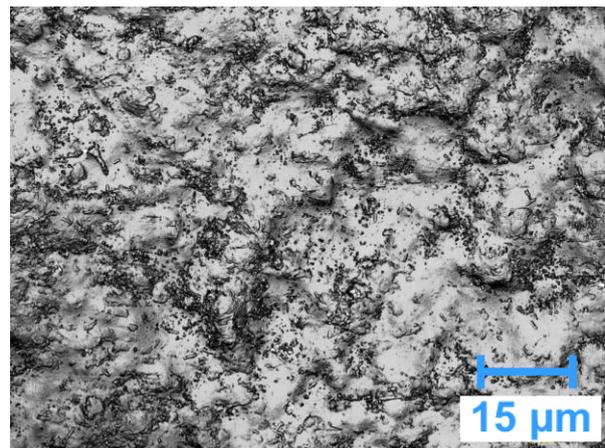
Ergänzend zu den Ergebnissen der AFM Untersuchung zeigt sich ein Unterschied zwischen der Innen- und Außenseite der Kernschicht. Die Ausbildung der Faltenstruktur durch Wasseraufnahme über die Innenseite des Blends ist zeitlich gegenüber der Außenseite verzögert. Die Kernschicht ist eine Extrusionsfolie, die während des Prozesses mit der Innenseite der Folienbahnen über die Rollen der Folienstraße geführt werden. Da die Kernschicht zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgekühlt ist, wird so die Topografie verändert. Die Rauigkeit wird reduziert. Die geringe Oberflächenrauigkeit verzögert die Wasseraufnahme. Die Wasseraufnahme selbst läuft ausschließlich über die PA 6 Phasen der Kernschicht. Das Polyethylen nimmt aufgrund der reinen Kohlenwasserstoffstruktur nahezu kein Wasser auf. Die mittels Raster Konfokal Laser Mikroskop nachgewiesene Faltenstruktur bestätigt die Hypothese der Bildung von internen Spannungen innerhalb der Kernschicht. Ist die Volumenzunahme über die PA 6-Phasen größer als die freien Volumina innerhalb der PA 6 Phasen selbst, führt dies zum Aufbau von Spannungen innerhalb des Films und Bildung der Faltenstruktur.

Die Trocknung nach Wasseraufnahme zeigt die Bildung einer neuen Faltenstruktur. Während der Trocknung verdunstet die große Menge an aufgenommenem Wasser innerhalb des Films. Dies führt zu einer Volumenzunahme gefolgt von einer Abnahme eben dieses Volumens durch die Trocknung. Die Folge ist die Schrumpfung des Films und Bildung einer Faltenstruktur. Ein Zusammenhang zwischen der Streckrichtung durch Kaltverstrecken der Kernschicht und der Faltenstruktur nach Trocknung kann nicht festgestellt werden.

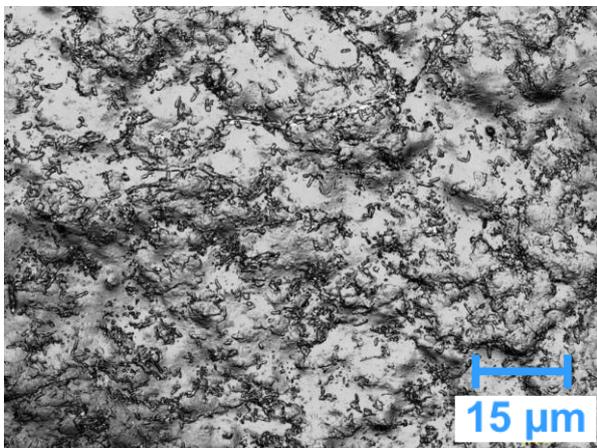
Im Gegensatz zur Kernschicht im Ausgangszustand zeigt die Kernschicht nach Laminierung gegen einen Silizium Wafer keine Bildung einer Faltenstruktur. Weder durch Wasseraufnahme, noch durch erneutes trocknen im Anschluss an die Wasseraufnahme ist eine Faltenstruktur feststellbar. Natürlich kann daraus nicht gefolgert werden, dass es keine Wasseraufnahme nach dem Aufschmelzen und Abkühlen der Kernschicht gibt. Es zeigt sich nur keine Veränderung der Topografie. Eine mögliche Ursache ist in der Neuorientierung der Kernschicht und der Veränderung der Phasenzusammensetzung zu sehen. Durch die Neu- oder Umorientierung innerhalb des Films werden trotz Wasseraufnahme keine internen Spannungen aufgebaut. Möglicherweise aufgrund der Reduzierung der freien Volumina durch Erwärmung über den Erweichungspunkt des Polymerblends.



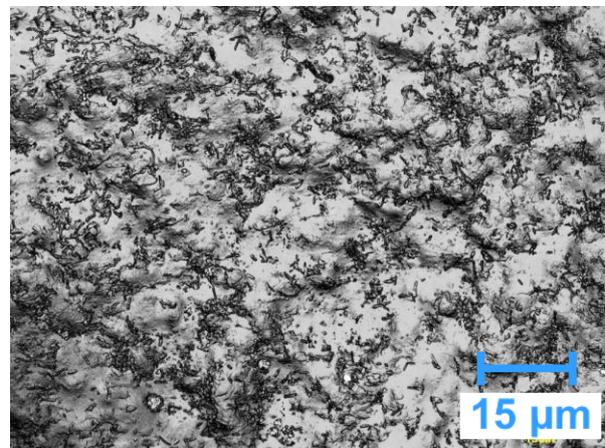
Außenseite, Getrocknet



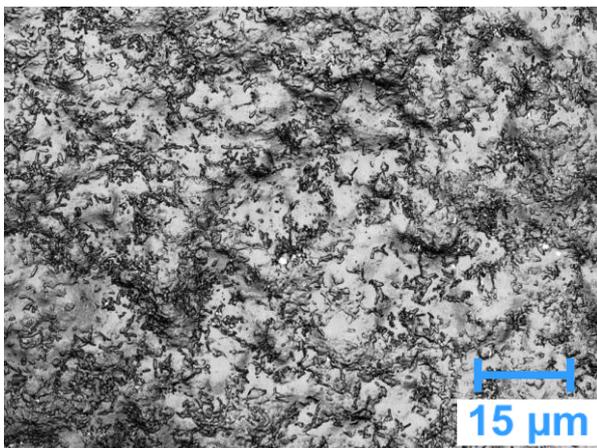
Außenseite, 1 Tag in Wasser



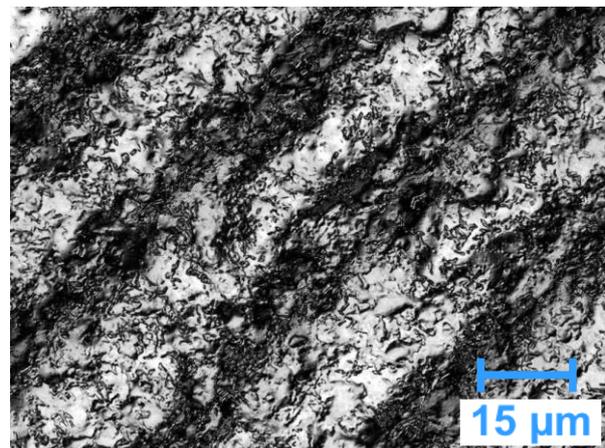
Außenseite, 2 Tage in Wasser



Außenseite, 3 Tage in Wasser

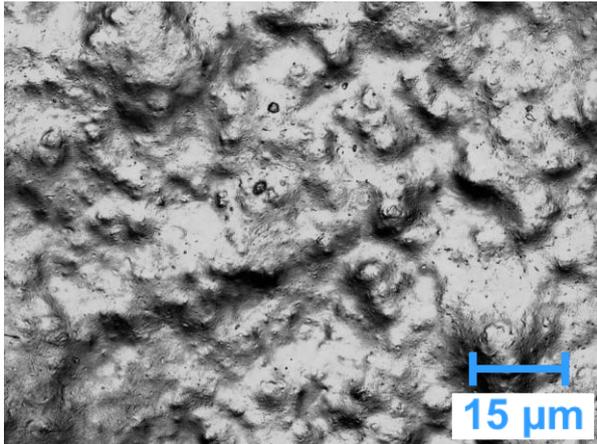


Außenseite, 6 Tage in Wasser

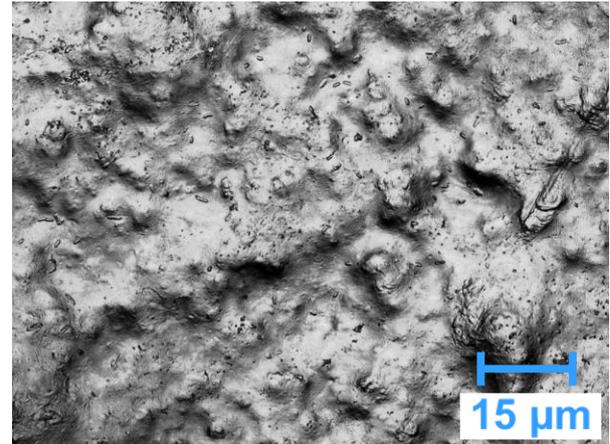


Außen, erneut getrocknet

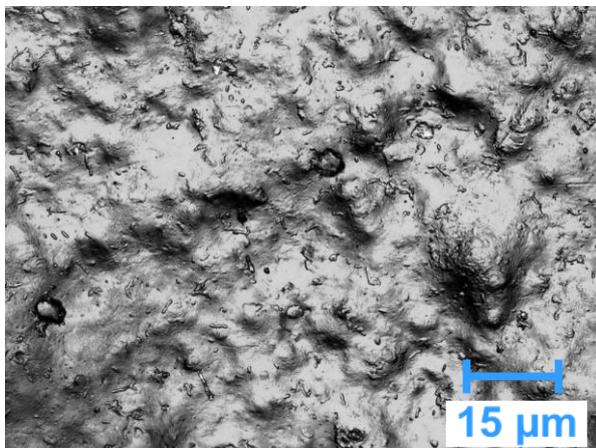
Abbildung 59: Konfokale Raster Laser Mikroskopie der freistehenden Kernschicht Außenseite nach Auslagerung in Wasser



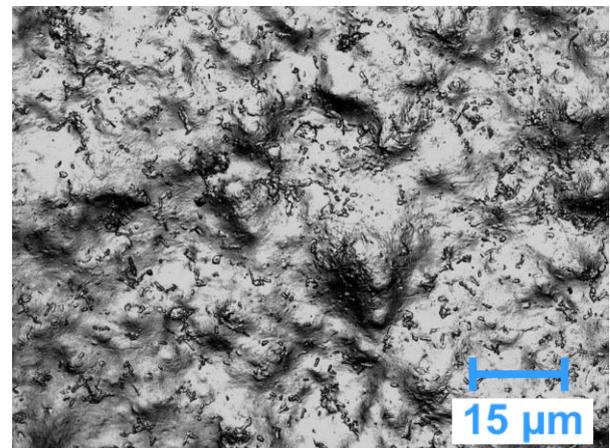
Innenseite, getrocknet



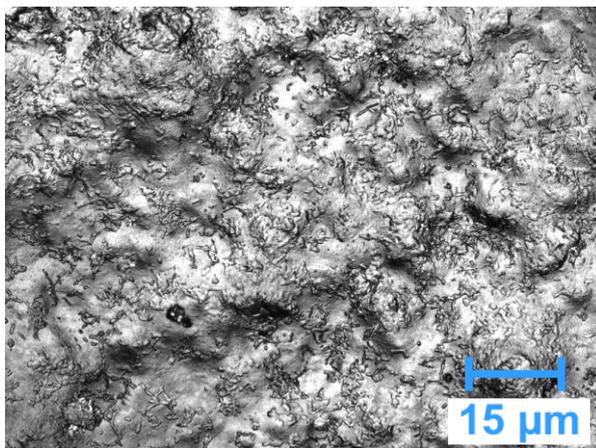
Innenseite, 1 Tag in Wasser



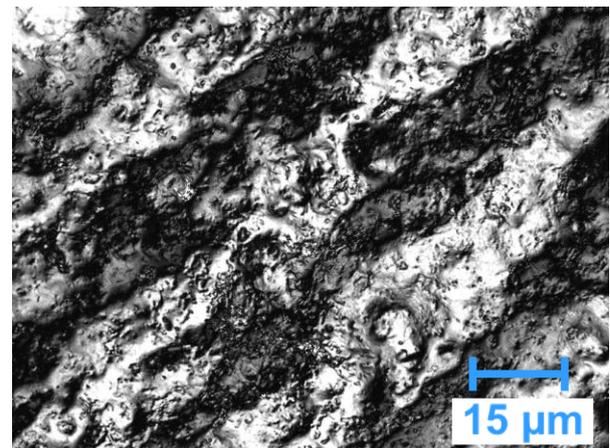
Innenseite, 2 Tage in Wasser



Innenseite, 3 Tage in Wasser

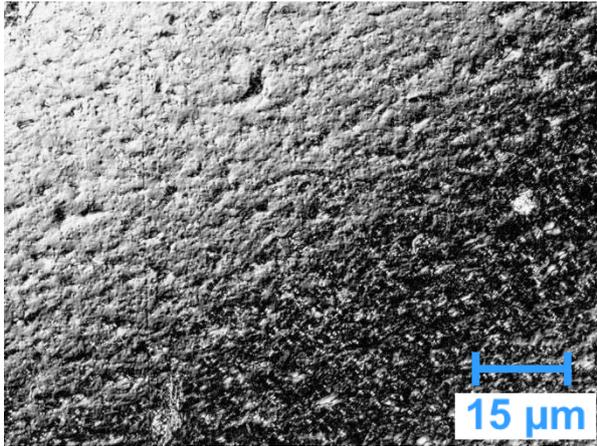


Innenseite, 6 Tage in Wasser

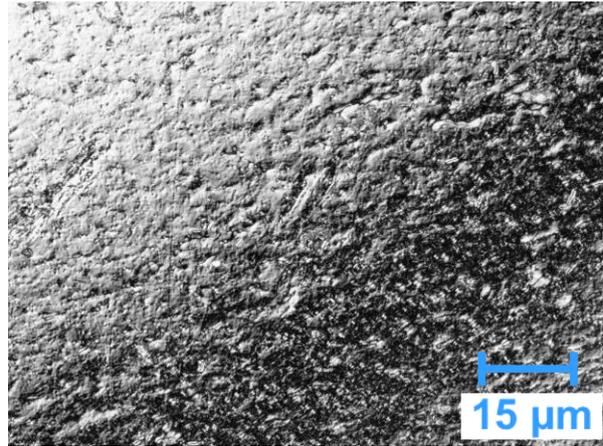


Innenseite, erneut getrocknet

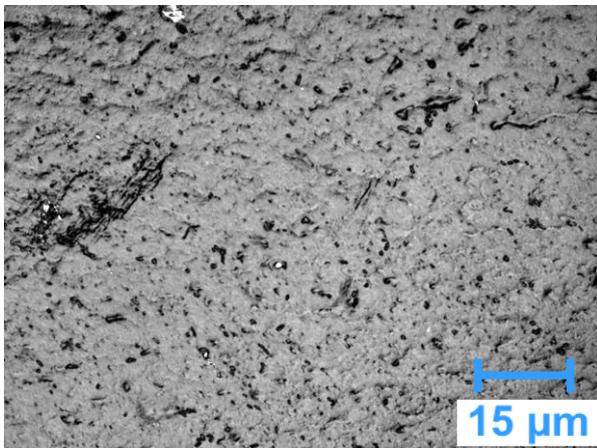
Abbildung 60: Konfokale Raster Laser Mikroskopie der freistehenden Kernschicht Innenseite nach Auslagerung in Wasser



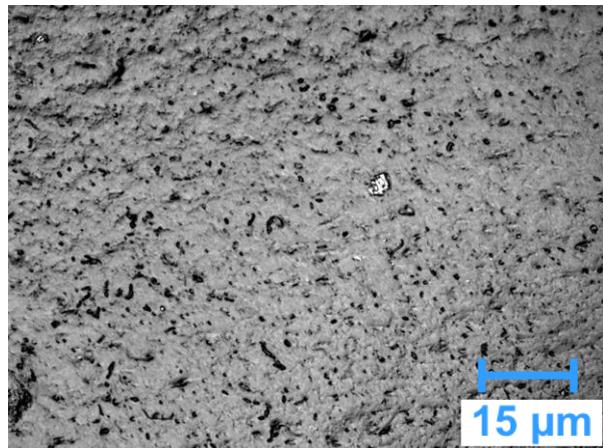
Laminiert, getrocknet



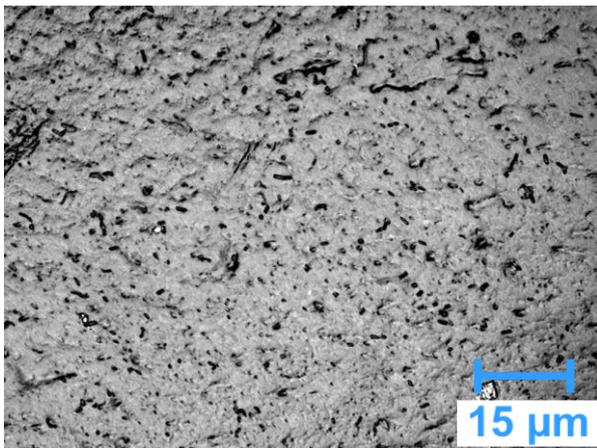
Laminiert, 1 Tag in Wasser



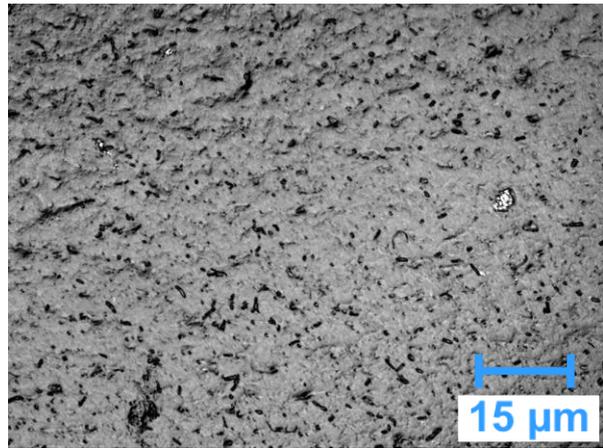
Laminiert, 2 Tage in Wasser



Laminiert, 3 Tage in Wasser



Laminiert, 6 Tage in Wasser



Laminiert, erneut getrocknet

Abbildung 61: Konfokale Raster Laser Mikroskopie der freistehenden, gegen einen Si-Wafer bei 240°C, 60 s, 8 bar, laminierten Kernschicht nach Auslagerung in Wasser

6.2.2 Quantifizierung der Wasseraufnahme

In Abbildung 62 ist das Impedanz Spektrum, sowie die Phasenverschiebung von Polyethylen über 168 Stunden dargestellt. In der Auftragung nach Bode ist die auf die Fläche normierte Impedanz gegen die Frequenz doppelt logarithmisch aufgetragen. Zur besseren Übersicht ist die Phasenverschiebung gegen den Logarithmus der Frequenz separat aufgetragen. Die Streuung der Messwerte im Frequenzbereich um 50 Hz ist auf die Netzwechselfrequenz zurückzuführen, welche durch den Potentiostaten nicht kompensiert werden kann.

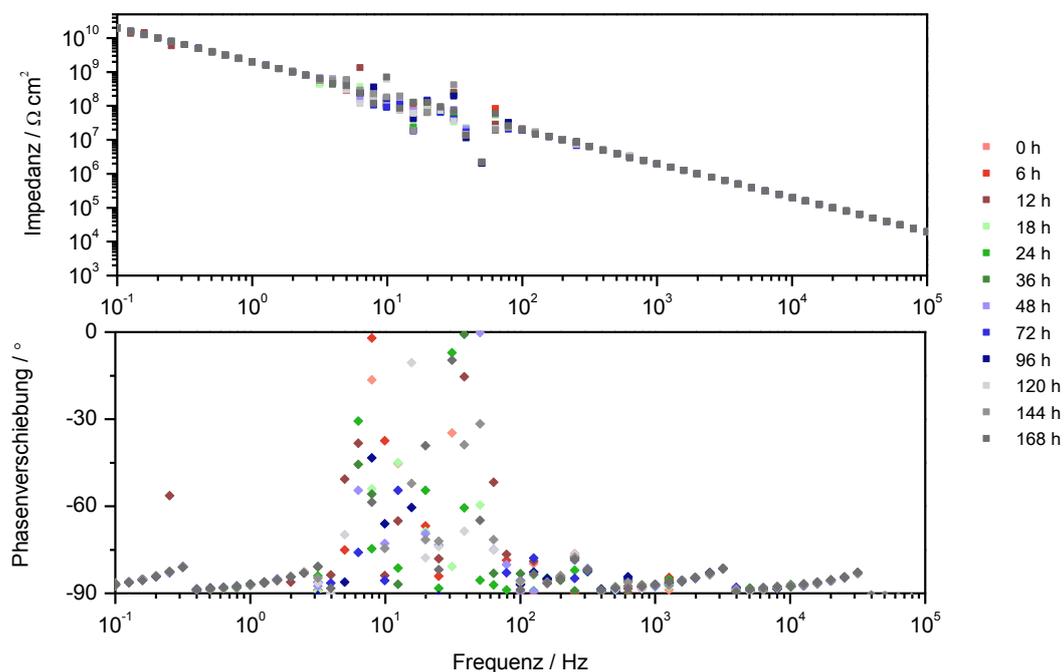


Abbildung 62: Impedanz Spektrum (oben) und Phasenverschiebung (unten) von LD-PE bei 30 °C

Zu Beginn der Immersion in den Elektrolyten zeigt Polyethylen eine hohe Impedanz im Bereich von $10^{10} \Omega$. Das Bode Diagramm zeigt eine Gerade konstanter Steigung. Die Phasenverschiebung beträgt nahezu -90° . Das System verhält sich wie ein Kondensator mit Polyethylen als Dielektrikum.^[221] Über die Immersion im Elektrolyten von 168 Stunden zeigt sich keine Veränderung der Impedanz, sowie der Phasenverschiebung. Das Polymer nimmt kein Wasser auf, was zu einer Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des Systems und damit zur Veränderung der Impedanz und Phasenverschiebung führen würde. Der Verlauf der EIS-Messung entspricht den Erwartungen, da Polyethylen weniger als 0,015 Gewichtsprozent Wasser aufnimmt (vgl. Kapitel 3.5).

Das Impedanz Spektrum von Polyamid 6, sowie die dazu gehörige Phasenverschiebung ist in Abbildung 63 dargestellt. Wie bei der EIS-Messung von Polyethylen zeigt sich auch hier erneut die starke Streuung der Werte im Bereich der Netzwechselfrequenz um 50 Hz.

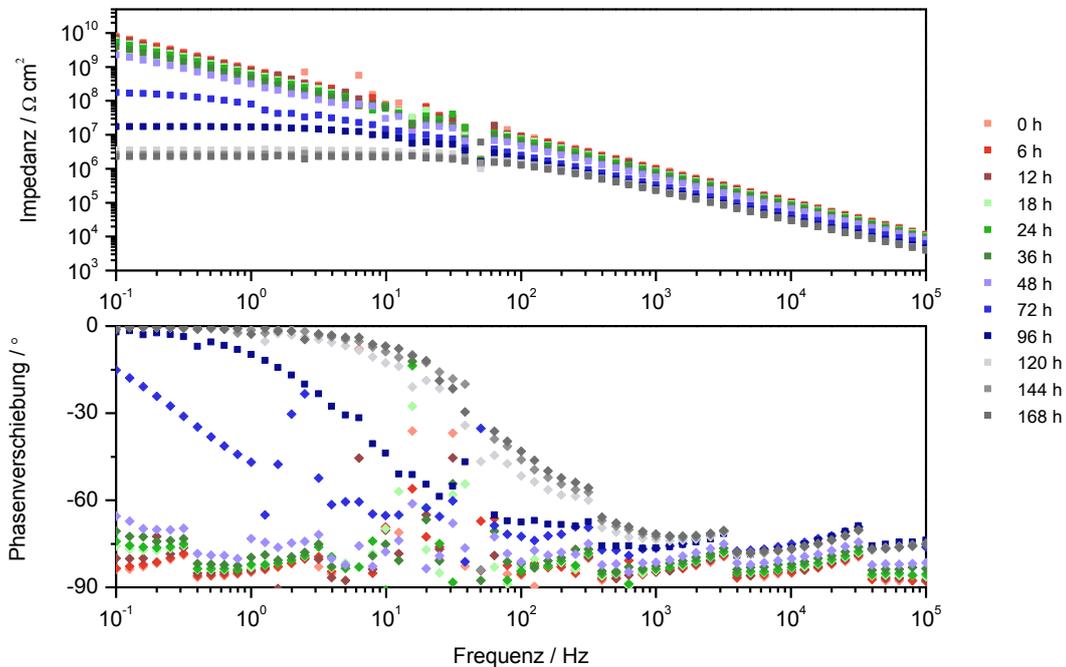


Abbildung 63: Impedanz Spektrum (oben) und Phasenverschiebung (unten) von PA6 bei 30 °C

Das EIS-Spektrum von Polyamid 6 zeigt zu Beginn der Immersion, wie das Polyethylen, eine hohe Impedanz. Der lineare Verlauf des Impedanz Spektrums zeigt, dass sich das System zu Beginn wie ein Kondensator mit PA 6 als Dielektrikum verhält. Mit Zunahme der Immersion im Elektrolyten zeigt sich bereits nach 6 Stunden eine Abnahme der Impedanz bei niedrigen Frequenzen. Diese Abnahme setzt sich mit zunehmender Zeit fort. Das System verhält sich nicht länger wie ein Kondensator. Dies belegt auch die Phasenverschiebung, welche zu Beginn von -90° mit Immersion im Elektrolyten abnimmt. Nach 120 Stunden ist eine deutliche Abnahme der Impedanz und der Phasenverschiebung zu verzeichnen. Die Phasenverschiebung beträgt zu diesem Zeitpunkt fast 0° . Das System zeigt eine Veränderung von kapazitiven zu ohmschen Verhalten. Ursächlich dafür ist die Wasseraufnahme des Polyamid 6 (vgl. Kapitel 3.5). Durch diese verändern sich die dielektrischen Eigenschaften des Polymers, woraus eine Abnahme der Impedanz resultiert. Es zeigt sich eine Elektrolytaufnahme bis hin zur elektrischen Leitfähigkeit zum metallischen Substrat.^[166,222]

Die Ergebnisse der EIS-Messung der freistehenden Kernschicht sind in Abbildung 64 gezeigt. Das Impedanz Spektrum (oben), sowie die Phasenverschiebung (unten) zeigen im Bereich der Frequenz der Netzwechselfspannung um 50 Hz, wie bei Polyethylen und Polyamid, eine starke Streuung der Werte.

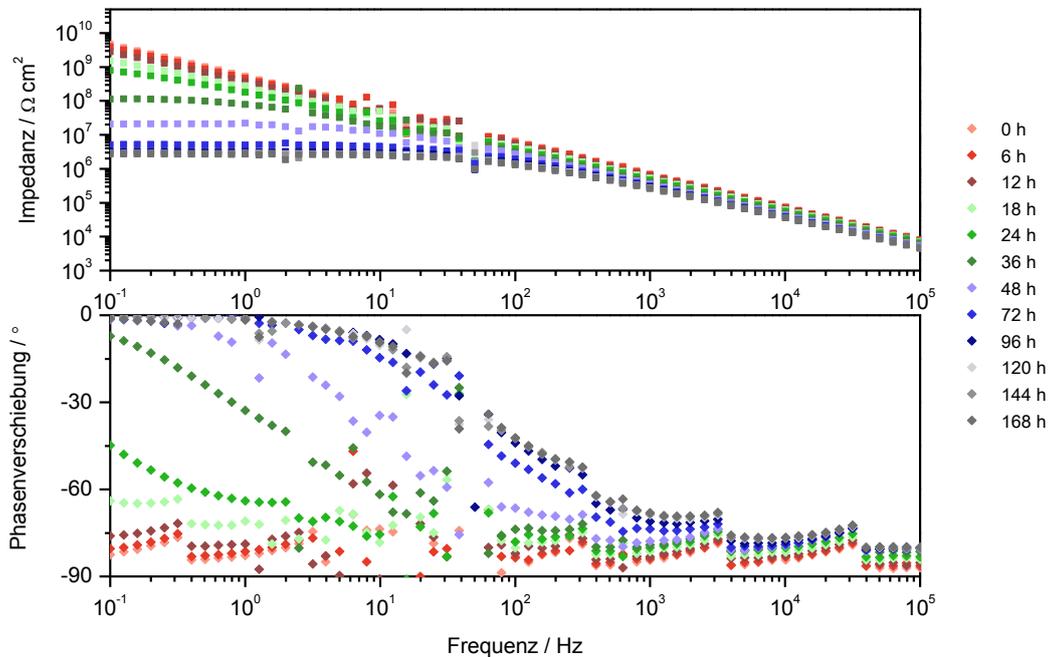


Abbildung 64: Impedanz Spektrum (oben) und Phasenverschiebung (unten) der freistehenden Kernschicht bei 30 °C

Zu Beginn der Messung zeigt die Kernschicht bei Immersion in den Elektrolyten eine hohe Impedanz. Das System ist vollständig kapazitiv und verhält sich wie ein Kondensator mit der Kernschicht als Dielektrikum. Nach 6 Stunden im Elektrolyten beginnt die Impedanz bei niedrigen Frequenzen abzunehmen. In Korrelation dazu nimmt die Phasenverschiebung ebenfalls ab. Dieser Verlauf setzt sich mit der Zeit fort, bis nach 120 Stunden die Impedanz nicht weiter abnimmt. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Phasenverschiebung fast 0°. Das System zeigt eine Veränderung von kapazitiven zu ohmschen Verhalten. Der Grund für die Veränderung von kapazitiven zu ohmschen Verhalten ist auf die Wasseraufnahme der Kernschicht zurückzuführen, mit der sich die dielektrischen Eigenschaften der Kernschicht verändern. Das Impedanz Spektrum der Kernschicht zeigt einen vergleichbaren Verlauf der Impedanz von Polyamid 6. Da die Kernschicht wie gezeigt aus einem Blend aus Polyamid 6 und Polyethylen besteht (vgl. Kapitel 6.1), lässt die EIS-Messung die Hypothese zu, dass die Wasseraufnahme über die Phase des PA 6 abläuft. Dieses Verhalten entspricht der Theorie, welcher nach die Wasseraufnahme in Polymerblends aus Polyamid 6 und Polyethylen ausschließlich über die Phase des PA 6 abläuft (vgl. Kapitel 3.5). Es zeigt sich eine Elektrolytaufnahme bis zur elektrischen Leitfähigkeit bis zum metallischen Substrat.^[166,222]

Die Abnahme der Impedanz über die Zeit von Polyamid und der Kernschicht zeigt sich besonders bei niedrigen Frequenzen, was die Wasseraufnahme über Poren im Polymerfilm anzeigt. Polyethylen hingegen zeigt über die gesamte Immersion im Elektrolyten ausschließlich kapazitives Verhalten. Als reiner Kohlenwasserstoff nimmt Polyethylen nahezu kein Wasser auf.

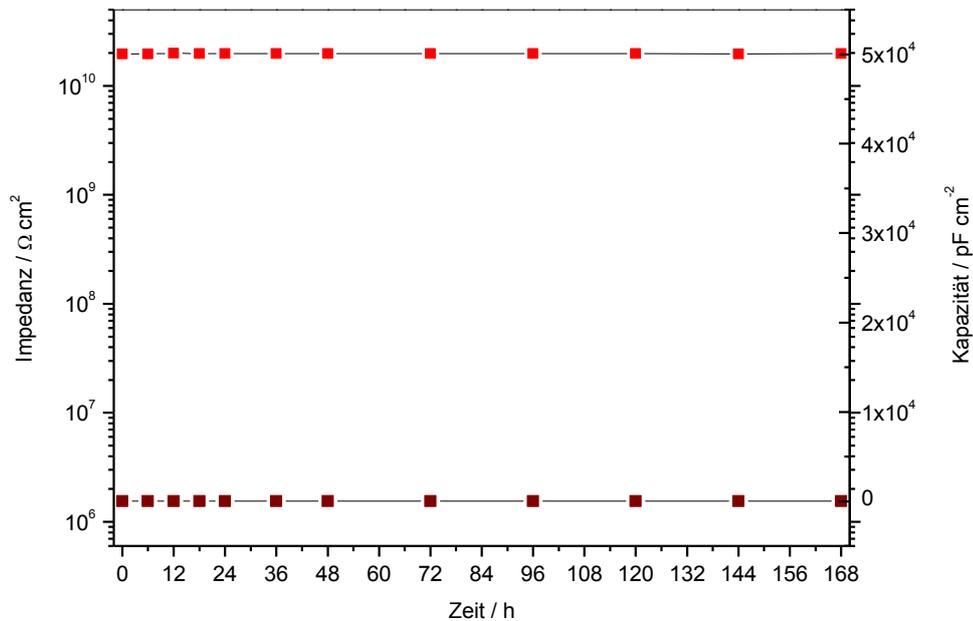


Abbildung 65: Verläufe der Impedanz bei 0,1 Hz und der Kapazität bei 10^4 Hz von LD-PE bei 30 °C

In Abbildung 65 ist die Impedanz bei 0,1 Hz, sowie die Kapazität bei 10^4 Hz des Polymers gegen die Zeit aufgetragen. Die Berechnung der Kapazität des Polymers erfolgt nach Gleichung (35) (vgl. Kapitel 4.4). Die Verbindung der farbigen Messpunkte dient ausschließlich zur Verbesserung der optischen Darstellung der Auftragung. Polyethylen nimmt keine signifikante Menge an Wasser auf, dementsprechend zeigt sich keine Veränderung der Impedanz über die Zeit. Der Widerstand verändert sich nicht.

Erwartungsgemäß zeigt sich auch keine Veränderung der Kapazität des Polymerfilms aus Polyethylen. Porenwiderstand und Kapazität zeigen einen linearen Verlauf ohne Steigung. Die Berechnung der Wasseraufnahme nach Brasher und Kingsbury Gleichung (35) (vgl. Kapitel 4.4) liefert eine prozentuale Wasseraufnahme von 0,02 Gewichtsprozent, was mit dem Verlauf des Porenwiderstands, der Kapazität sowie der Theorie übereinstimmt (vgl. Kapitel 3.5).

Dem gegenüber steht die Auftragung der Impedanz bei 0,1 Hz, sowie die der berechneten Kapazität bei 10^4 Hz von Polyamid 6. Die Verbindung der Messpunkte dient ausschließlich der verbesserten optischen Darstellung des Verlaufs von Impedanz und Kapazität. Diese impliziert keinen linearen Zusammenhang zwischen den Messwerten.

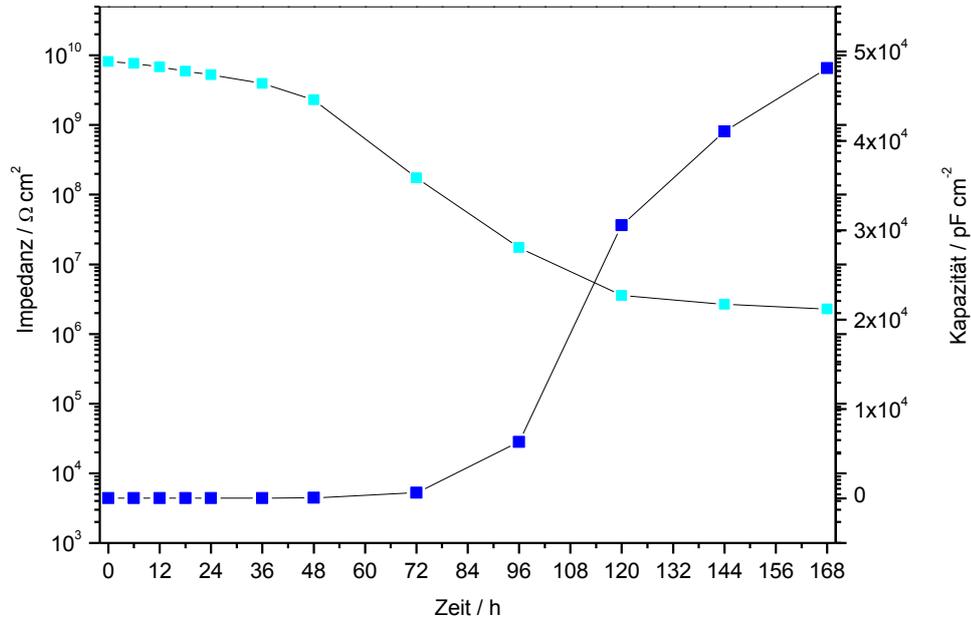


Abbildung 66: Verläufe der Impedanz bei 0,1 Hz und der Kapazität bei 10^4 Hz von PA 6 bei 30°C

Nach Immersion von Polyamid 6 zeigt sich bereits nach 6 Stunden eine Abnahme der Kapazität bei 0,1 Hz. Die Kapazität dagegen beginnt zuzunehmen. Besonders deutlich wird dies ab einer Immersionszeit von 48 Stunden. Der Abnahme der Impedanz steht die Zunahme der Kapazität gegenüber. Zu erklären ist dies über die veränderten dielektrischen Eigenschaften des Polyamids durch die Aufnahme des Elektrolyten. Zu Beginn der Immersion zeigt Polyamid ein vollständig kapazitives Verhalten. Die Aufnahme des Elektrolyten führt zur Abnahme der Impedanz. Die daraus resultierende zunehmende elektrische Leitfähigkeit führt zur Zunahme der Kapazität. Eine Berechnung der Wasseraufnahme nach Brasher und Kingsbury Gleichung (35) (vgl. Kapitel 4.4) aus der Kapazität ist zwar möglich, liefert jedoch unrealistisch hohe Werte für die Wasseraufnahme, welche bei 9,5 Gewichtsprozent liegt.^[139] Dies ist nach Brasher und Kingsbury ein Indiz für einen inhomogenen Film, das heißt Poren innerhalb des Polymers, die sich senkrecht zum Substrat orientieren. Diese füllen sich über die Zeit mit dem Elektrolyten. Die Impedanz und die Kapazität, sowie die Wasseraufnahme, welche aus der Impedanz berechnet werden, nehmen zu, spiegeln jedoch nicht die tatsächliche Wasseraufnahme des Polymerfilms wider,^[166] stattdessen werden wertvolle Information über die Struktur des Polymerfilms gewonnen.

Der Veränderung der Impedanz bei 0,1 Hz, sowie die der Kapazität bei 10^4 Hz der Kernschicht ist in Abbildung 67 aufgetragen. Die Verbindung der Messpunkte stellt keinen linearen Zusammenhang der Ergebnisse dar, sondern dient ausschließlich der verbesserten Darstellung.

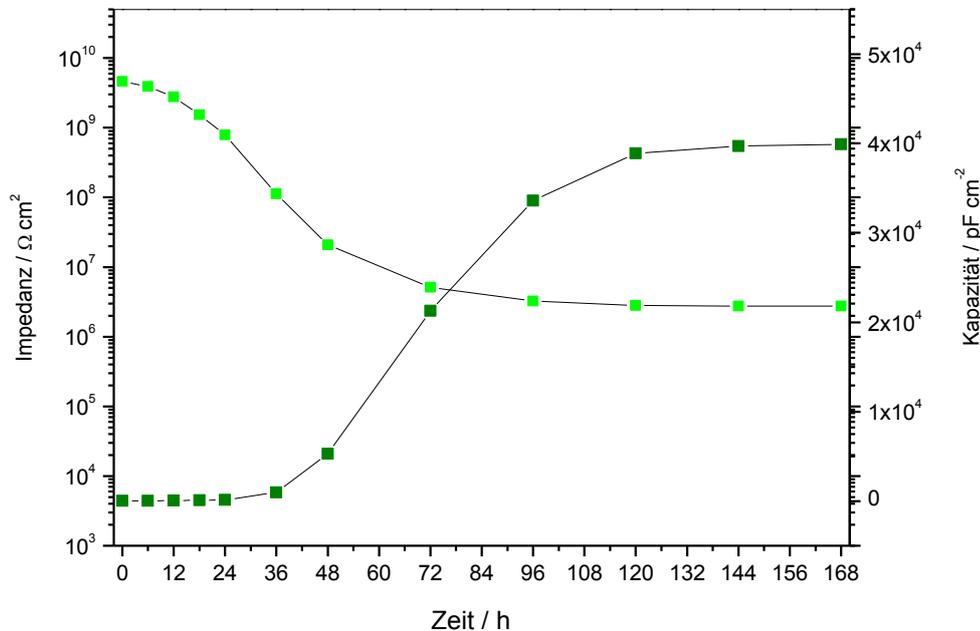


Abbildung 67: Verläufe der Impedanz bei 0,1 Hz und der Kapazität bei 10^4 Hz der freistehenden Kernschicht bei 30°C

Die Kernschicht zeigt nach 6 Stunden Immersion gegenüber der Startmessung eine Abnahme der Impedanz bei 0,1 Hz. Mit zunehmender Zeit im Elektrolyten nimmt die Impedanz kontinuierlich ab. Durch die Elektrolytaufnahme des Polymerblends nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu, was wiederum eine Zunahme der Kapazität zur Folge hat. Nach 48 Stunden ist eine deutliche Abnahme der Impedanz verbunden mit einer Zunahme der Kapazität festzustellen. Nach 120 Stunden laufen Impedanz die bei 0,1 Hz und die Kapazität bei 10^4 Hz einer Sättigung entgegen. Es liegt eine Elektrolytaufnahme über die perkolierte PA 6 Phase der Kernschicht vor.

Eine Berechnung der Wasseraufnahme nach Brasher und Kingsbury führt zum Erhalt deutlich zu hoher Werte für die Wasseraufnahme. Die Kernschicht weist somit genau wie Polyamid 6 Poren auf, welche senkrecht zum Substrat orientiert sind, wodurch die Diskrepanz bei der Quantifizierung der Wasseraufnahme zu erklären ist. Gravimetrisch wird eine Wasseraufnahme von $5,2 \pm 0,1$ Gewichtsprozent für das Polymerblend aus 55 Gewichtsprozent PA 6 und 45 Gewichtsprozent LD-PE ermittelt. Dies bestärkt das Ergebnis der EIS-Messungen, dass die Wasseraufnahme über die PA 6 Phase stattfindet und korreliert mit den Ergebnissen von Kamal et al., dass in einem PA 6/LD-PE Blend der Anteil an PA 6 der dominierende Faktor der Wasseraufnahme ist (vgl. Kapitel 3.5).

6.2.3 Haftung nach Wasseraufnahme

Der Einfluss der Wasseraufnahme der freistehenden Kernschicht auf die Haftung im Stahl/Polymer Halbzeug als Modellsystem ist in Abbildung 68 dargestellt. Aufgetragen ist der Schälwert der 90°-Schälzugprüfung nach Trocknung, sowie nach Wasseraufnahme nach 12 und 24 Stunden und erneute Trocknung nach Auslagerung. Untersucht wird der Einfluss der Wasseraufnahme auf die unbeschichtete Referenz, auf nicht vorbehandelten elektrolytisch verzinkten Stahl, sowie auf die Haftvermittler A und Haftvermittler B.

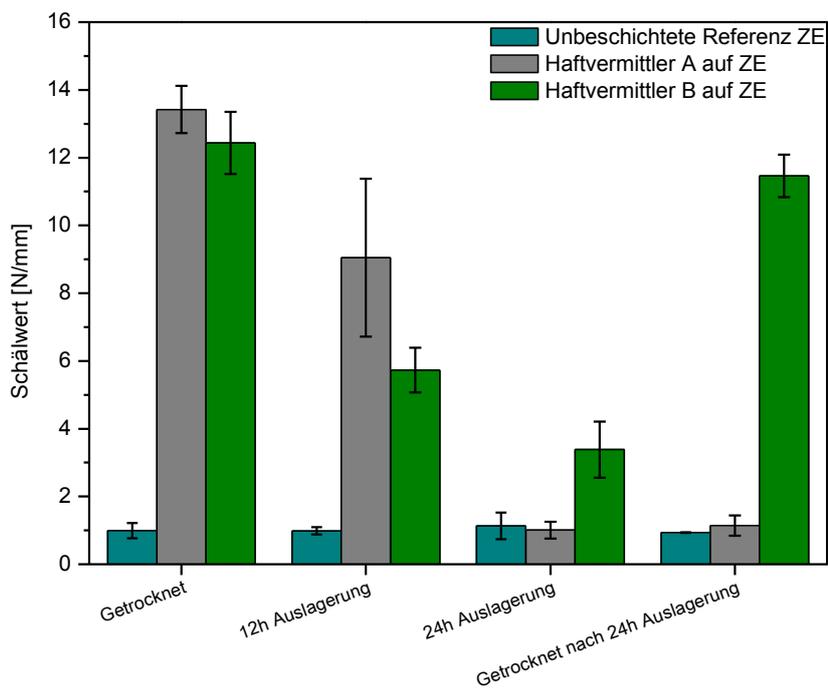


Abbildung 68: Schälzugprüfung des Stahl/Polymer Halbzeugs nach Wasseraufnahme der freistehenden Kernschicht bei 30 °C

Die unbeschichtete Referenz zeigt erwartungsgemäß eine geringe Haftung von ca. 1 N/mm unabhängig von Auslagerung und Trocknung. Die nasschemischen Haftvermittler zeigen ein kohäsives Versagen bei der Schälzugprüfung. Nach Auslagerung über 12 Stunden nimmt die Haftung beider Haftvermittler im Rahmen des Fehlers um 50 % ab. Die Auslagerung von Haftvermittler A über 24 Stunden führt zu nahezu vollständigem Verlust der Haftung auf das Niveau der unbeschichteten Referenz. Der Haftvermittler B zeigt nach Auslagerung über 24 Stunden ebenfalls einen deutlichen Verlust der Adhäsion um ca. 75 % des Ausgangswertes. Die Trocknung im Anschluss an die Auslagerung, zeigt eine Reversibilität des Haftungsverlustes des Haftvermittlers B. Es wird im Rahmen des Fehlers der Ausgangswert von ca. 12 N/mm erhalten, welcher zu kohäsiven Versagen führt.

Ursächlich für die hohen Haftungswerte ist vermutlich die Bildung von kovalenten Bindungen an der Grenzschicht zwischen Kernschicht und Haftvermittler. Der Haftungsverlust ist damit auf die Hydrolyse der kovalenten Bindungen zurückzuführen. Im Fall des Haftvermittlers B ist der Haftungsverlust bzw. die damit verbundene Hydrolyse reversibel.

Da es sich bei den Haftvermittlern, um sich bereits im Markt befindende Systeme handelt, kann an dieser Stelle keine Aussage über die chemische Zusammensetzung getroffen werden. Das Ergebnis der Haftungsprüfung nach Wasseraufnahme zeigt jedoch den Einfluss der Wasseraufnahme auf das Modellsystem Stahl/Polymer Halbzeug, welcher wie gezeigt, zu deutlichem oder gar vollständigem Verlust der Adhäsion auf das unzureichende Niveau ohne Haftvermittler führt.

6.2.4 Diskussion

Die Aufnahme von Wasser der Kernschicht führt zur Veränderung der Topografie der Kernschicht. Mittels AFM Untersuchungen wird eine Zunahme der mittleren quadratischen Rauigkeit um den Faktor 3 festgestellt. Die Wasseraufnahme läuft über die Poren der Polyamid 6 Phase ab. Das Polyethylen hat keinen Einfluss auf die Wasseraufnahme der Kernschicht, wie durch EIS-Messungen gezeigt. Eine Quantifizierung der Wasseraufnahme der Kernschicht, aber auch des reinen Polyamid 6 mittels EIS-Messung nach Brasher und Kingsbury ist nicht möglich, bzw. führt zu Ergebnissen weit über der physikalisch möglichen Wasseraufnahme. Ursächlich für dieses Phänomen ist die Porenstruktur des Polymers und der Kernschicht. Diese heterogene Struktur ist nicht vereinbar mit der Theorie nach Brasher und Kingsbury, wonach es sich um homogene Polymerfilme handeln muss.

Mit der Wasseraufnahme verbunden ist eine Volumenzunahme innerhalb des Blends, wodurch es zur Bildung einer Faltenstruktur des Blends kommt. Hervorgerufen wird diese durch den Aufbau interner Spannungen aufgrund des Volumenzuwachses. Nach der Laminierung, das heißt dem Erwärmen der Kernschicht über den Erweichungspunkt, zeigt sich nach Auslagerung in Wasser keine Faltenstruktur. Das Aufschmelzen der Kernschicht führt zu einer Neuorientierung der Polymerphasen von Polyethylen und Polyamid 6, wodurch der Volumenzuwachs nach Wasseraufnahme ohne Aufbau von internen Spannungen verbunden ist.

Die Auslagerung der freistehenden, laminierten Kernschicht in einem Stahl/Polymer Halbzeug als Modellsystem in Wasser führt zum Verlust der Adhäsion an der Grenzschicht zum Substrat und damit zum Haftungsverlust. Hervorgerufen wird dieser Haftungsverlust vermutlich durch die Hydrolyse der kovalenten Bindungen an der Grenzfläche zwischen Kernschicht und der haftvermittelnden Zwischenschicht.

6.3 Lokale Mechanik und Adhäsion der Kernschicht

Mit dem Hintergrund der Kernfrage, der Erklärung und des Verständnisses des Haftungsmechanismus wird die Kernschicht in Kapitel 6.1 auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Dies bezieht sowohl die Bulkphase, als auch die Grenzfläche der Kernschicht mit ein. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche lässt bereits eine Hypothese über Grenzflächenprozesse im Sandwichsystem zu.

Um Adhäsion und lokale Mechanik der Kernschicht an der Grenzfläche im Detail zu untersuchen und in Korrelation mit der chemischen Zusammensetzung zu bringen, wird die Chemische Kraftmikroskopie genutzt. Mit dieser AFM-basierten Methode ist es möglich, an exakt derselben Stelle die Topografie, die Mechanik sowie die Adhäsion zu untersuchen.

Die Kernschicht ist ein Blend aus Polyamid 6 und Polyethylen niedriger Dichte. Das Raman Mapping zeigt eine Phasenverteilung auf der Größenskala eines kompatiblen Polymerblends, was darauf schließen lässt, dass das LD-PE chemisch modifiziert, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid gepfropft, ist. Die thermische Belastung der Kernschicht während des Laminierprozesses führt zu einer Veränderung der Phasengrenzfläche. Durch das Erwärmen des Blends über die Erweichungstemperatur kommt es zu einer Neuorientierung der Komponenten im Blend (vgl. Kapitel 6.1.1).

Vor diesem Hintergrund wird die Chemische Kraftmikroskopie mit funktionalisierten AFM-Spitzen durchgeführt. Die Funktionalisierung umfasst die Modifikation mit einem unpolaren aliphatischen Rest, sowie einer Carbonsäure Modifikation als polare Funktionsgruppe. Die Chemische Kraftmikroskopie wird dabei sowohl auf der Kernschicht im Ausgangszustand, als auch auf der Kernschicht mit thermischer Belastung durchgeführt. Die in Kapitel 6.1.1 gezeigte Neuorientierung der PA 6 und LD-PE Phasen lässt eine Veränderung in der lokalen Mechanik und Adhäsion erwarten, da beide Polymere sich in Mechanik und chemischer Struktur unterscheiden.

6.3.1 Topografie Änderung durch Laminierung

Zur Untersuchung des Einflusses der thermischen Belastung durch die Laminierung während des Produktionsprozesses auf die Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion wird die Kernschicht gegen einen Silizium Wafer verpresst.

Abbildung 69 zeigt das Topografiebild der Kernschicht vor und nach dem Verpressen. Durch das Aufschmelzen des Blends während der Laminierung wird die Topografie des Silizium-Wafers auf der Kernschicht abgebildet. Die Oberflächenrauigkeit der Kernschicht wird deutlich reduziert.

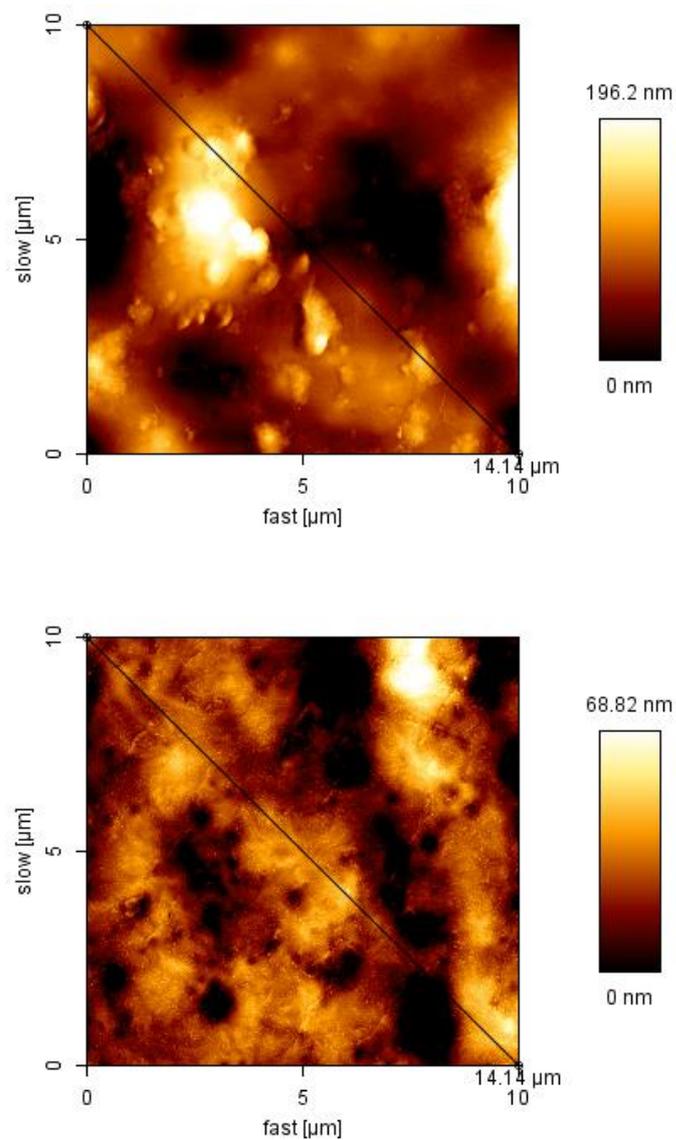


Abbildung 69: Topografie Änderung der Kernschicht durch Verpressen gegen Si-Wafer, 240 °C, 8 bar, 60 s

Besonders deutlich wird die Abnahme der Rauigkeit bei der Betrachtung der „Cross Section“ der Kernschicht vor und nach dem Verpressen. Durch das Verpressen gegen den Silizium Wafer nimmt die mittlere quadratische Rauigkeit (RMS) um den Faktor ≈ 3 ab.

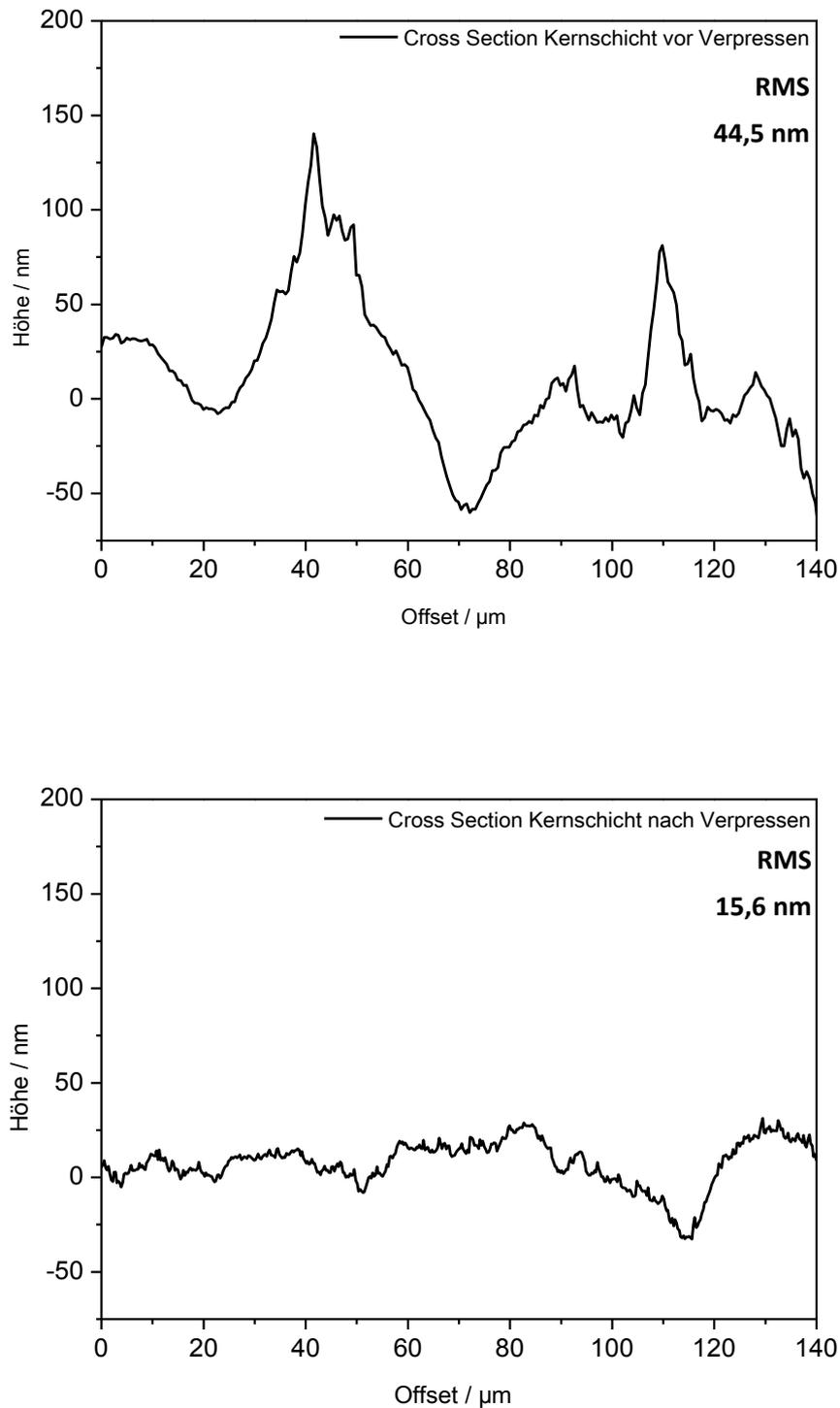


Abbildung 70: Cross Section der Kernschicht vor (oben) und nach (unten) dem Verpressen gegen Si-Wafer, 240 °C, 8 bar, 60 s

6.3.2 Lokale Mechanik und Adhäsion vor Laminierung

In Abbildung 71 ist die Topografie, die Mechanik und Adhäsion der Kernschicht gezeigt. Die Messung wurde vor dem Verpressen mittels aliphatisch modifiziertem Cantilever durchgeführt. Das Topografiebild zeigt die hohe Rauigkeit des Polymerblends mit einer Peak zu Peak Höhe von 64 nm. Die Unschärfe des Topografiebildes ist durch die hohe elektrostatische Aufladung des Polymerblends während der Messung zu erklären.

Die lokale Mechanik der Kernschicht ist grafisch als E-Modul dargestellt. Die Berechnung des E-Moduls erfolgt über die Indentation des Cantilever in das Polymerblend mittels des Hertz Modells.^[223] Es zeigen sich deutlich Phasen unterschiedlichster E-Moduln. Zum Vergleich reines Polyethylen niedriger Dichte hat einen E-Modul von 0,2 GPa, wobei Polyamid 6 mit 3,1 GPa einen deutlich höheren E-Modul aufweist.^[224] Vereinfacht kann auch von weichen und harten Phasen innerhalb des Blends gesprochen werden. Das Raman Mapping hat gezeigt, dass das Blend aus Polyamid und Polyethylen inhomogen ist und Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist. Das AFM-Bild der Mechanik bestätigt die Raman Maps. Die Phasen unterschiedlicher E-Moduln zeigen die inhomogene Verteilung beider Polymere im Blend. Der minimal ermittelte E-Modul liegt zwar deutlich höher als der des reinen LD-PE. Es gilt jedoch zu beachten, dass die AFM-Messung ausschließlich an der Grenzfläche durchgeführt wird. Die genaue Zusammensetzung der Bulkphase hinsichtlich der Phasen aus LD-PE und PA6 wird nicht berücksichtigt. Polyamid 6 Phasen in der dreidimensionalen Struktur der Kernschicht können die Messung des tatsächlichen E-Modul von LD-PE während der Indentation des Cantilevers beeinflussen.

Wird nun ergänzend zur lokalen Mechanik der Kernschicht die lokale Adhäsion betrachtet, fällt auf, dass die Bereiche hohen E-Moduls eine geringe Adhäsion des aliphatisch modifizierten Cantilevers zeigen. Im Bereich des geringen E-Moduls ist eine hohe Adhäsion zu verzeichnen. Dies lässt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Phasen im Blend zu. Polyamid 6 ist aufgrund der Amidgruppe polar, wodurch zwischen dem aliphatischen Rest des Cantilevers und dem Polymer nur geringere attraktive Kräfte wirken. Polyethylen als unpolare Kohlenwasserstoff bietet die Möglichkeit der van der Waals Wechselwirkung zwischen dem aliphatischen Cantilever und dem LD-PE. Zwar ist das LD-PE mit MSA gepfropft, jedoch kann bei ausreichend langen Kohlenstoffrückgrad die Wechselwirkung entlang der $-(CH_2)_n$ -Kette auftreten.

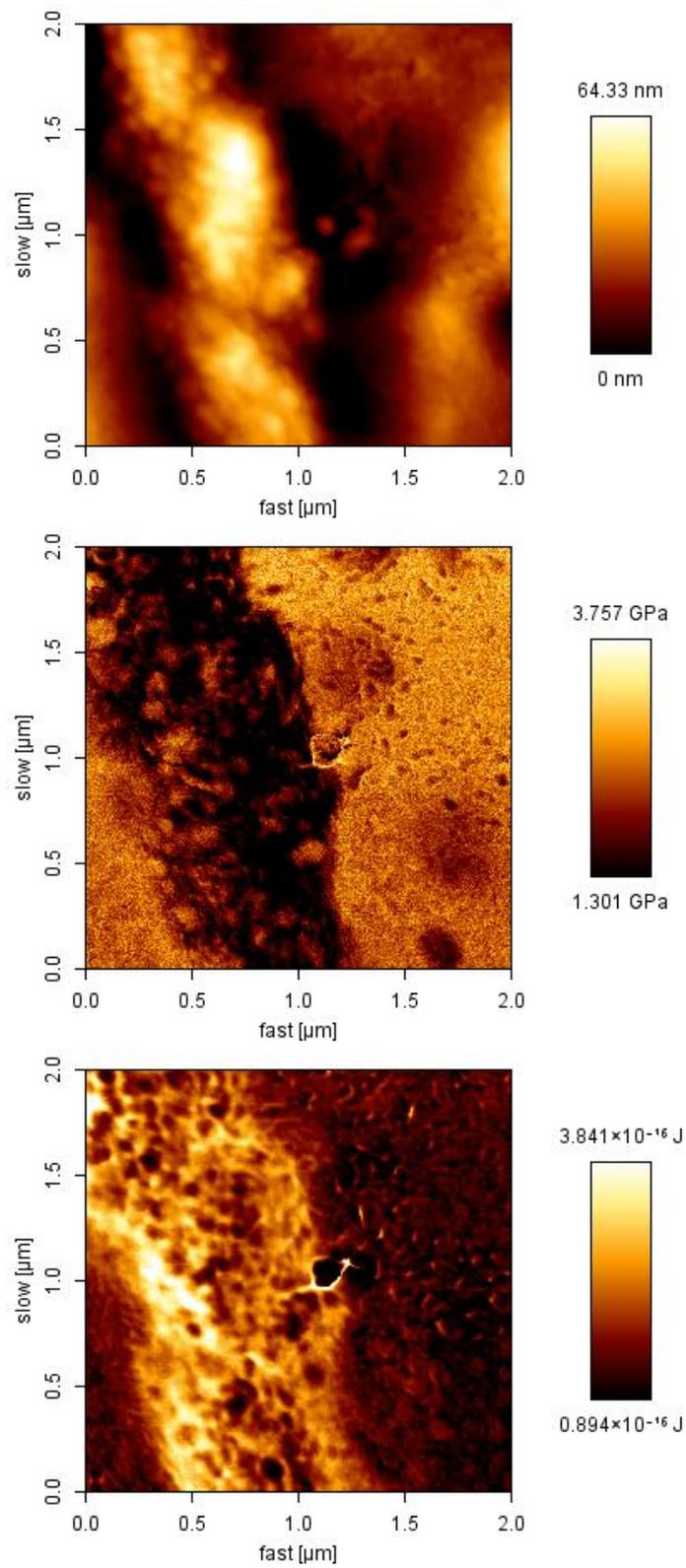


Abbildung 71: Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion mit aliphatisch modifiziertem Cantilever vor dem Verpressen

Abbildung 72 zeigt die Bilder der Topografie mit dazugehöriger lokaler Mechanik und Adhäsion der Messung mit Carbonsäure funktionalisiertem Cantilever auf der Kernschicht. Das Topografiebild zeigt eine deutlich geringere Rauigkeit gegenüber der Messung mit aliphatischer AFM-Spitze. Die Peak zu Peak Höhe beträgt 25,6 nm. Natürlich hat die chemische Modifikation der AFM-Spitze keinen Einfluss auf die Topografiemessung. Es zeigt vielmehr die inhomogene Oberflächentopografie der Kernschicht.

Die Analyse des E-Moduls liefert ein Minimum von 0,9 GPa und ein Maximum von 1,6 GPa. Im direkten Vergleich mit der Messung mit aliphatischer Spitze sind auch die Werte des E-Moduls geringer und liegen unter dem von PA 6 mit 3,1 GPa und über dem des LD-PE mit 0,2 GPa. Dies bestätigt die bereits mit dem Topografiebild gezeigte Inhomogenität des Blends, welche sich nicht nur auf die Topografie, sondern auch auf die lokale Mechanik beziehen lässt. Es kann auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass die Phasen mit geringem E-Modul primär aus LD-PE bestehen. Die Phasen höheren E-Modul haben einen erhöhten Anteil an Polyamid 6.

Ein besonderes Augenmerk sei auf die Adhäsion gelegt. Polymerphasen mit minimalem E-Modul zeigen die maximale Wechselwirkung mit der Carbonsäure Gruppe des Cantilevers.

Das Raman Mapping zeigt, dass die Kernschicht an der Oberfläche aus Mischphasen aus Polyethylen und Polyamid 6 besteht. Die Größenverteilung der Phasen deutet auf ein kompatibles Blend hin, in dem LD-PE chemisch modifiziert ist, wie zum Beispiel mit Maleinsäuregruppen, das heißt gefropft ist.

Die Kraftspektroskopie bestätigt die Hypothese des indirekten Nachweises der Funktionalisierung über die Homogenitätsuntersuchungen des Blends (vgl. Kapitel 6.1.1). Phasen mit geringem E-Modul bestehen primär aus Polyethylen. Reines Polyethylen mit einer unpolaren $-(CH_2)_n$ -Struktur würde nicht mit den Carbonsäuregruppen des Cantilevers in Wechselwirkung treten. Die polaren Maleinsäuregruppen des gefropften LD-PE können jedoch mit den polaren Carbonsäuregruppen des AFM-Cantilevers in Wechselwirkung treten, was zu einer höheren Adhäsion führen würde. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die höhere Adhäsion in Bereichen geringen E-Moduls auch auf einen kontaktmechanischen Effekt durch die Indentierung des Cantilevers zurückzuführen sein könnte.

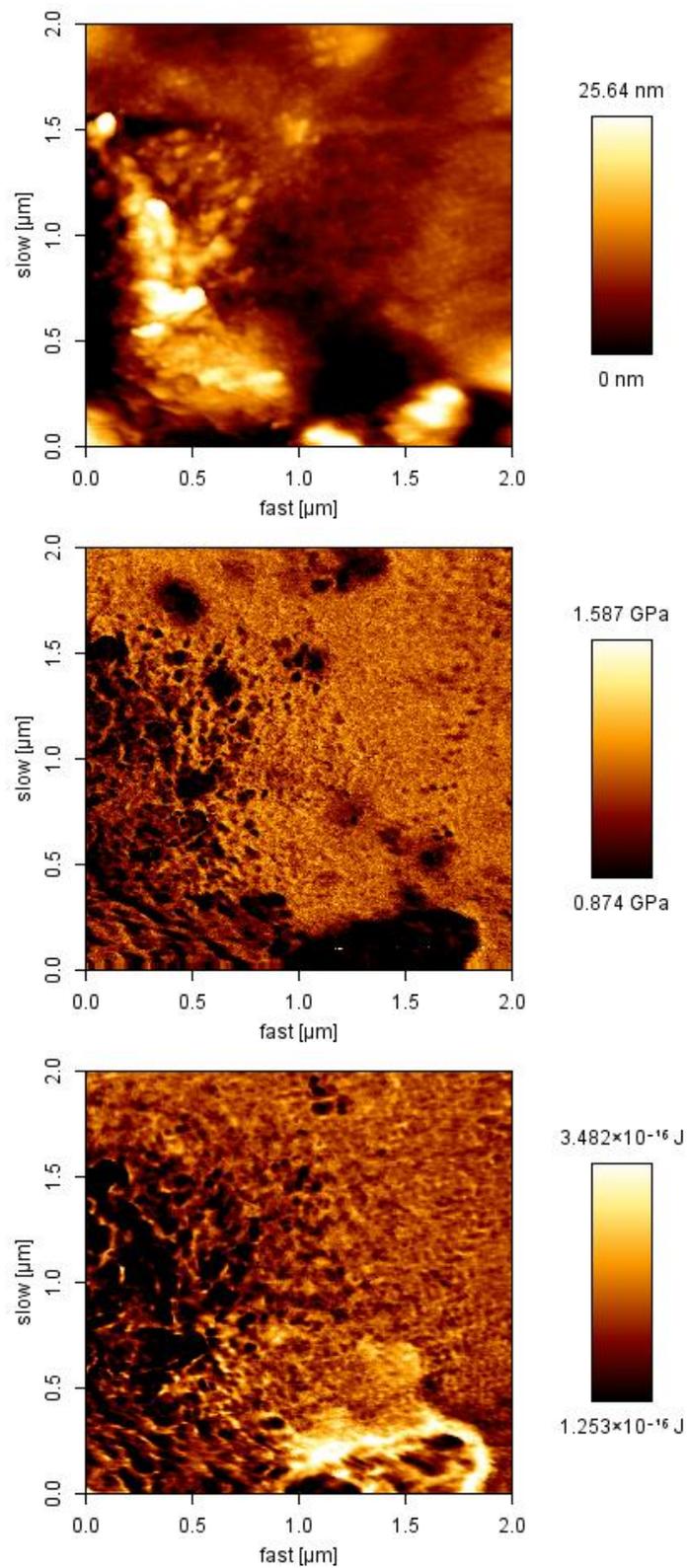


Abbildung 72: Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion mit Carbonsäure modifiziertem Cantilever vor dem Verpressen

6.3.3 Lokale Mechanik und Adhäsion nach Laminierung

Von besonderem Interesse ist die lokale Mechanik, aber vor allem die Adhäsion nach der Laminierung, welche im Detail untersucht wird. Der Zustand der Kernschicht nach der Laminierung ist ausschlaggebend für die Haftung im Verbund. Die Neuorientierung der Polymerphasen durch das Aufschmelzen der Kernschicht während des Prozesses kann dabei einen Einfluss auf die Haftung im Verbund haben.

Die Topografie nach der Laminierung gegen einen Silizium Wafer ist um den Faktor 3 geringer gegenüber dem Ausgangszustand der Kernschicht (vgl. Kapitel 6.3.1). Das Topografie Bild in Abbildung 73 zeigt eine Peak zu Peak Höhe von 31,5 nm. Diese ist größer als vor dem Verpressen der Kernschicht in Abbildung 72. Dies bestätigt ein weiteres Mal die lokal unterschiedliche Rauigkeit des Polymerblends.

Eine signifikante Veränderung zeigt der E-Modul durch die Laminierung gegen einen Silizium Wafer in Abbildung 73. Nach Verpressen der Kernschicht verschieben sich die Unterschiede im E-Modul von der Meso- in die Nanoskala. Auch verschiebt sich die Größenordnung der E-Module zu höheren Werten. Das Minimum liegt bei 2,6 GPa, das Maximum bei 4,2 GPa. Die Adhäsion gegenüber dem aliphatisch modifiziertem Cantilever zeigt ebenfalls eine Verschiebung der Unterschiede von der Meso- in die Nanoskala. Die Adhäsionsenergie ist gegenüber der Kernschicht vor der Laminierung geringer. Bereiche mit hohem E-Modul zeigen gegenüber dem aliphatischen Tip die geringste Adhäsion.

Die Ursache für die Verschiebung von Mechanik und Adhäsion von der Meso- in die Nanoskala liegt in der Zusammensetzung der Kernschicht. Das Patent für das Metall/Polymer/Metall Laminat^[11] führt neben der polymeren Zusammensetzung aus Polyamid 6 und Polyethylen die mögliche Zugabe von Talkum auf. Talkum wird Polymeren als Füllstoff zur Volumenvergrößerung, aber auch zur Modifikation der mechanischen Eigenschaften zugegeben. Dazu zählt unter anderem die Verbesserung der Steifigkeit des Polymers, also eine Erhöhung des E-Moduls.^[225] Dabei ist die Partikelgröße des Talkums maßgeblich für die Veränderung der Steifigkeit verantwortlich. Große Partikel des Füllstoffes führen zu hohen Spannungskonzentration an der Grenzfläche zwischen Polymermatrix und Füllstoff bei mechanischer Beanspruchung. Aufgrund der geringen Adhäsion zwischen Füllstoff und Polymermatrix nimmt der E-Modul ab. Auf der anderen Seite desto kleiner die Partikelgröße des Füllstoffes ist, umso geringer ist die Spannungskonzentration und umso größer die ist die Zunahme des E-Modul.^[226] Ein weiterer Effekt der Zugabe von Talkum ist die Verbesserung der Warmformbeständigkeit und damit eine Erhöhung der Dauergebrauchstemperatur.^[225]

Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Kernschicht Füllstoffe zugesetzt sind, welche während des Aufschmelzens an die Oberfläche migrieren. Die Adhäsion gegenüber dem anorganischen Füllstoff ist entsprechend gering.

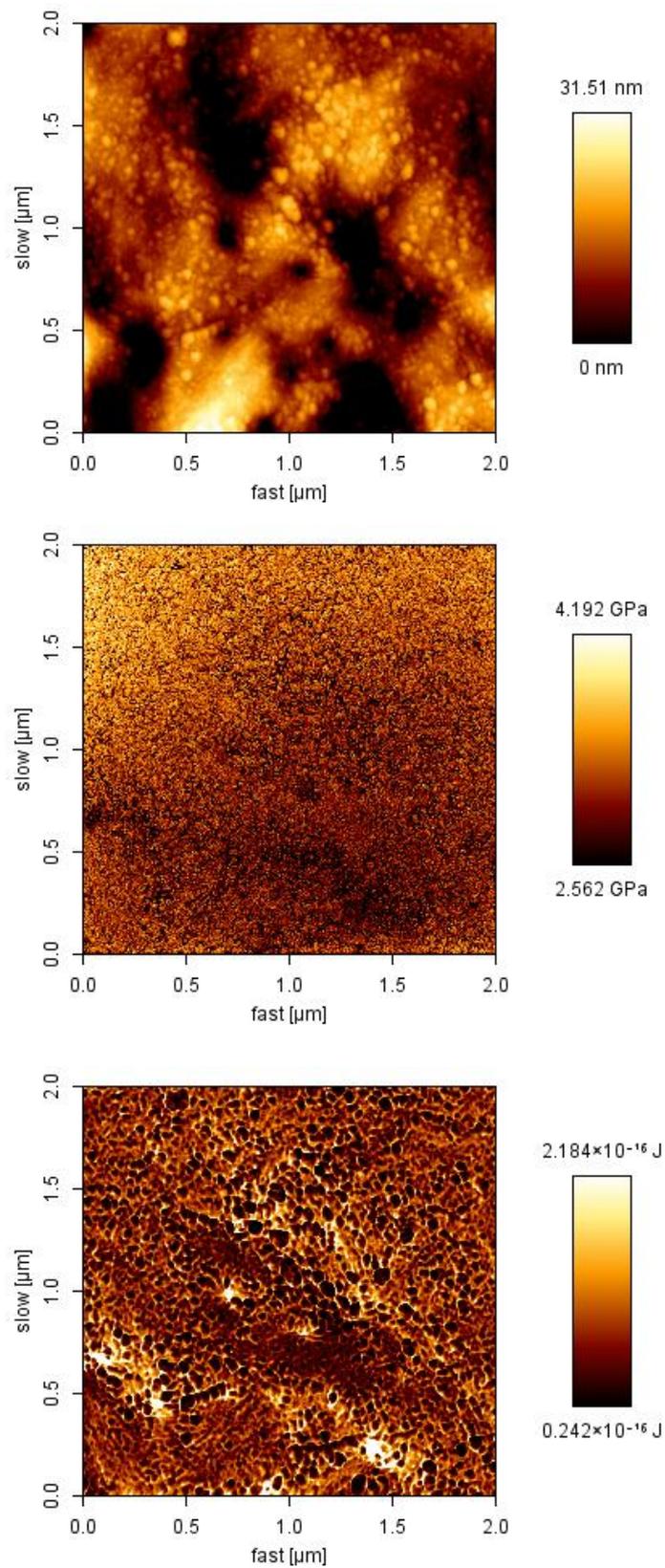


Abbildung 73: Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion mit aliphatisch modifiziertem Cantilever nach dem Verpressen

Die Chemische Kraftspektroskopie auf der Kernschicht nach dem Verpressen mit Carbonsäure funktionalisiertem Cantilever simuliert den Prozess an der Grenzfläche im Verbund. Im Stahl/Polymer/Stahl Sandwich beruht die Haftung an der Grenzfläche auf der Wechselwirkung zwischen dem Polymerblend und den Funktionsgruppen des Haftvermittlers (vgl. Kapitel 6.5). Aus diesem Grund ist besonders die Adhäsion auf der Kernschicht nach dem Verpressen von Bedeutung.

In Abbildung 74 sind die Ergebnisse der Kraftspektroskopie mit Carbonsäure funktionalisiertem Cantilever gezeigt. Das Topografie Bild liefert nach Laminierung gegen einen Silizium Wafer eine deutlich verminderte Rauigkeit als im Ausgangszustand. Die Peak zu Peak Höhe liegt bei 26,3 nm. Die Untersuchung der Steifigkeit des Polymers bestätigt die Messung mit aliphatisch modifiziertem Cantilever. Es zeigt sich eine Verschiebung der Phasengröße unterschiedliche mechanischer Eigenschaften von der Meso- in die Nanoskala.

Über weite Bereiche des Mechanik Bildes ist die Migration des Füllstoffes an die Oberfläche nachweisbar. Der E-Modul in diesen Bereichen liegt bei bis zu 5,3 GPa und damit deutlich über dem des reinen Polyamid 6 von 3,1 GPa.^[224] Die Oberfläche zeigt jedoch keine vollständige Migration der Füllstoffe an die Oberfläche. Kleine Bereiche weisen Phasen mit deutlich geringerem E-Modul auf. Bei Auswertung der Adhäsion zeigen die Bereiche des geringsten E-Moduls die maximal gemessenen Adhäsion Energien auf der Kernschicht.

Der geringe E-Modul ist nur durch einen erhöhten Anteil an Polyethylen in diesen Phasen zu erklären. Die hohe Adhäsion in diesen Phasen kann zum einen durch ein gepfropftes Polyethylen erklärt werden, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen. Reines Polyethylen würde aufgrund der unpolaren $-(CH_2)_n$ -Kette keine Wechselwirkung mit den polaren Funktionsgruppen der chemisch modifizierten AFM-Spitze eingehen. Es ist jedoch zu beachten, dass die hohe Adhäsionsenergie gerade in den Bereichen des geringen E-Moduls auch ein Effekt der Indentierung des Cantilevers in das Polymer darstellen kann.

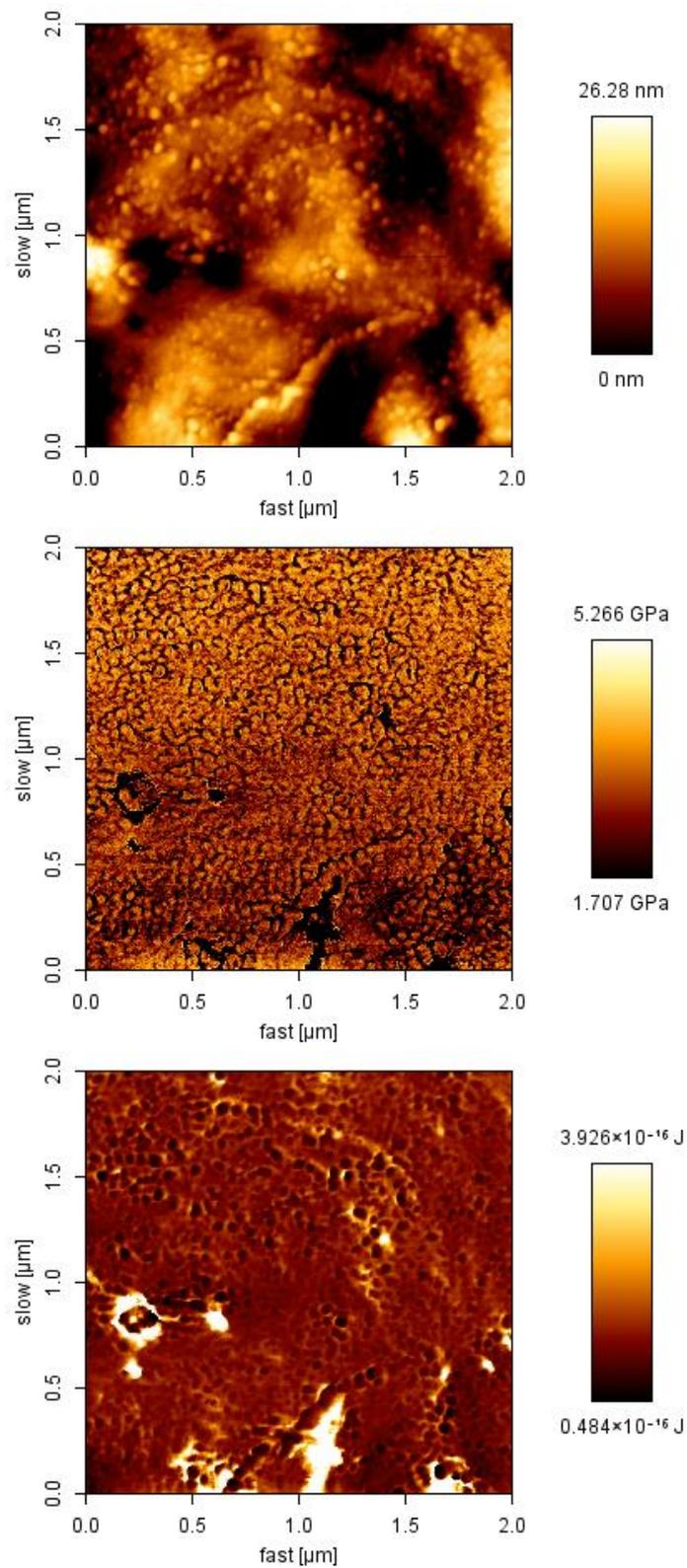


Abbildung 74: Topografie, lokale Mechanik und Adhäsion mit Carbonsäure modifiziertem Cantilever nach dem Verpressen

6.3.4 Diskussion

Die Untersuchung der Kernschicht mittels chemischer Kraftspektroskopie liefert ergänzend zur Charakterisierung der Kernschicht weitere entscheidende Informationen zur Erklärung und zum Verständnis des Haftungsmechanismus.

Die Kernschicht im Ausgangszustand zeigt Bereiche unterschiedlicher lokaler Mechanik. Dabei handelt es sich um Phasen mit hohem und niedrigem E-Modul. Phasen mit niedrigem E-Modul weisen auf einen erhöhten Polyethylen Anteil in diesen Bereichen hin. Phasen höherer Steifigkeit lassen einen höheren Gehalt an Polyamid schleißen. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Raman Untersuchung (vgl. Kapitel 6.1), welche ebenfalls Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung aus PA 6 und LD-PE zeigt. Die hohe Adhäsionsenergie in den Bereichen mit geringem E-Modul gemessen mit Carbonsäure modifiziertem Cantilever deuten auf eine Funktionalisierung von Polyethylen, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid hin. Reines Polyethylen würde mit dem polaren Cantilever aufgrund der unpolaren Kohlenwasserstoffkette keine Wechselwirkung eingehen. Auch hier korrelieren die Ergebnisse mit denen des Raman Mappings (vgl. Kapitel 6.1). Bei hoher Adhäsionsenergie verbunden mit geringem E-Modul ist jedoch auch ein kontaktmechanischer Effekt nicht auszuschließen.

Die Laminierung der Kernschicht gegen einen Silizium Wafer führt zur Abbildung der Topografie des Substrates und damit zu einer Abnahme der Rauigkeit. Temperatur und Druck während der Laminierung führen aber zur Veränderung der Kernschicht hinsichtlich der Oberflächenzusammensetzung. Dies zeigt bereits das Raman Mapping. Während des Laminierprozesses wird die Kernschicht über den Schmelzbereich erwärmt, wodurch es zu einer Neuorientierung der Polymerphasen kommt. Dies zeigen die Adhäsionsmessungen mit Carbonsäure funktionalisiertem AFM-Tip nach dem Verpressen gegen einen Silizium Wafer.

Neben einer Neuorientierung der Zusammensetzung der Polymerphasen ist eine Verschiebung im E-Modul und der molekularen Adhäsion von der Meso- in die Nanoskala nachweisbar. Ursächlich hierfür ist vermutlich eine Migration von zugesetzten Füllstoffen an die Oberfläche. Entsprechende Bereiche zeigen einen hohen E-Modul, aber nur eine geringe Adhäsion gegenüber dem mit Carbonsäuregruppen funktionalisiertem Cantilever.

6.4 Adhäsion auf feuerverzinktem Stahl

Zur Erklärung und zum Verständnis des Haftungsmechanismus im Verbundwerkstoff wird die Kernschicht als eine entscheidende Komponente des Systems im Detail untersucht. Nicht weniger von Bedeutung neben dem polymeren Kern ist das Substrat selbst. In diesem Kapitel wird feuerverzinkter Stahl (HDG) auf die Adhäsion untersucht. Bei dem feuerverzinkten Material handelt es dabei um ein technisches Substrat aus der Stahlproduktion für den Automobilsektor.

Die Untersuchung der Adhäsion wird mittels AFM-basierter Einzelmolekül Spektroskopie auf dem technischen Substrat durchgeführt. Ein mit Gold beschichteter AFM-Cantilever wird dazu mit Polyacrylsäure chemisch modifiziert. Die chemische Modifikation der AFM-Spitze interagiert in Abhängigkeit der Oberflächenchemie des Substrates HDG mit der Oberfläche, woraus eine unterschiedlich starke Adhäsion resultiert. Der Polyacrylsäure modifizierte Cantilever und HDG stellen dabei ein System Carbonsäuregruppen funktionalisierter Grenzfläche zur Haftvermittlung im Verbund dar (vgl. Kapitel 6.5).

Die Oberflächenchemie des Stahls beeinflusst maßgeblich die Adhäsion an der Grenzfläche. Aus diesem Grund wird das Substrat HDG in dressierter und nicht dressierter Form untersucht. Das Substrat unterscheidet sich dabei ausschließlich im Dressiergrad. Die Adhäsionsmessungen werden dabei nach unterschiedlichen Reinigungsstufen durchgeführt. Dies umfasst zum einen die Reinigung mit organischem Lösemittel, zum anderen eine alkalische Reinigung.

Feuerverzinkter Stahl enthält neben Zink zusätzlich Aluminium. Aus diesem Grund werden neben der Untersuchung der technischen Substrate poliertes Zink und Aluminium als Referenz untersucht. Die Reinigung ist dementsprechend analog zu feuerverzinktem Stahl.

Das Substrat feuerverzinkter Stahl, sowie die Referenzproben aus Aluminium und Zink werden zunächst hinsichtlich der Oberflächenchemie charakterisiert und im Anschluss auf die Adhäsion gegenüber Polyacrylsäure mittels AFM-basierter Einzelmolekül Spektroskopie untersucht.

6.4.1 Charakterisierung der Substrate

Das feuerverzinkte Material Z100, sowie die Referenzproben aus Aluminium und Zink werden mittels XPS auf die Oberflächenzusammensetzung untersucht. Die Proben sind mittels 3-Stufen Lösemittelreinigung, als auch alkalisch gereinigt. Die Proben werden im Anschluss unabhängig von der nasschemischen Reinigung mittels Sauerstoffplasma zur Entfernung verbleibender Kontamination gereinigt. Die nachstehende Tabelle 1 fasst die Ergebnisse der Oberflächenquantifizierung zusammen.

Tabelle 1: Oberflächenzusammensetzung der Substrate

Substrat	Atom %			
	C	O	Al	Zn
Z100 - dressiert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	15 ± 1	55 ± 1	10 ± 2	16 ± 3
Z100 - dressiert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	13 ± 1	55 ± 1	-	29 ± 1
Z100 – nicht dressiert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	14 ± 3	58 ± 2	17 ± 2	9 ± 1
Z100 – nicht dressiert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	15 ± 2	53 ± 1	-	27 ± 1
Aluminium – poliert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	21 ± 1	54 ± 1	20 ± 1	-
Aluminium – poliert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	22 ± 2	52 ± 2	24 ± 1	-
Zink – poliert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	29 ± 6	48 ± 3	-	22 ± 3
Zink – poliert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	24 ± 5	50 ± 2	-	25 ± 5

Die Oberfläche weist trotz nasschemischer Reinigung und Plasmabehandlung einen Restanteil Kohlenstoff auf. Zurückzuführen ist dieser auf eine unvermeidbare Rekontamination der Proben durch Proben transfer an der Atmosphäre. Der Grad der Kontamination ist jedoch erfahrungsgemäß in einer vertretbaren Größenordnung.

Der hohe Anteil an Sauerstoff an der Oberfläche aller Proben ist zum Teil auf organische Kontamination, jedoch primär durch das Vorhandensein von Oxiden und Hydroxiden, sowie Oxidhydroxiden zurückzuführen.

Von besonderem Interesse hinsichtlich der Adhäsionsuntersuchung ist der Anteil an Aluminium und Zink an der Oberfläche. Dressierter feuerverzinkter Stahl besteht an der Oberfläche aus einem AlOOH/ZnO Mischoxid. Im Schmelztauchüberzug überwiegt an der Oberfläche dabei das Zink. Durch die alkalische Reinigung wird das Aluminiumoxidhydroxid vollständig von der Oberfläche entfernt. Die Oberfläche besteht nach der alkalischen Reinigung ausschließlich aus Zink.

Nicht dressierter feuerverzinkter Stahl zeigt eine grundlegend andere Oberflächenzusammensetzung. Zwar besteht die Oberfläche auch aus einem AlOOH/ZnO Mischoxid, jedoch überwiegt bei nicht dressiertem Material der Anteil an Aluminium am metallischen Überzug. Durch eine alkalische Reinigung werden auch hier die Aluminiumspezies vollständig entfernt. Dementsprechend besteht auch bei nicht dressiertem Stahl die Oberfläche nach der alkalischen Reinigung ausschließlich aus Zink.

Poliertes Aluminium besteht erwartungsgemäß an der Oberfläche, neben einer geringen organischen Kontamination, weitgehend aus dem Mischoxid Aluminiumoxidhydroxid. Die Referenzprobe aus poliertem Zink weist ebenfalls hinsichtlich der Oberflächenzusammensetzung keine Besonderheiten auf und besteht vermutlich aus Zinkoxid und Zinkhydroxid.

Die genaue Zusammensetzung der Oberfläche der Substrate Z100 und der Referenzproben Aluminium und Zink hinsichtlich des Anteils an Oxid und Hydroxid wird im Detail an Hand der O1s Detailspektren untersucht.

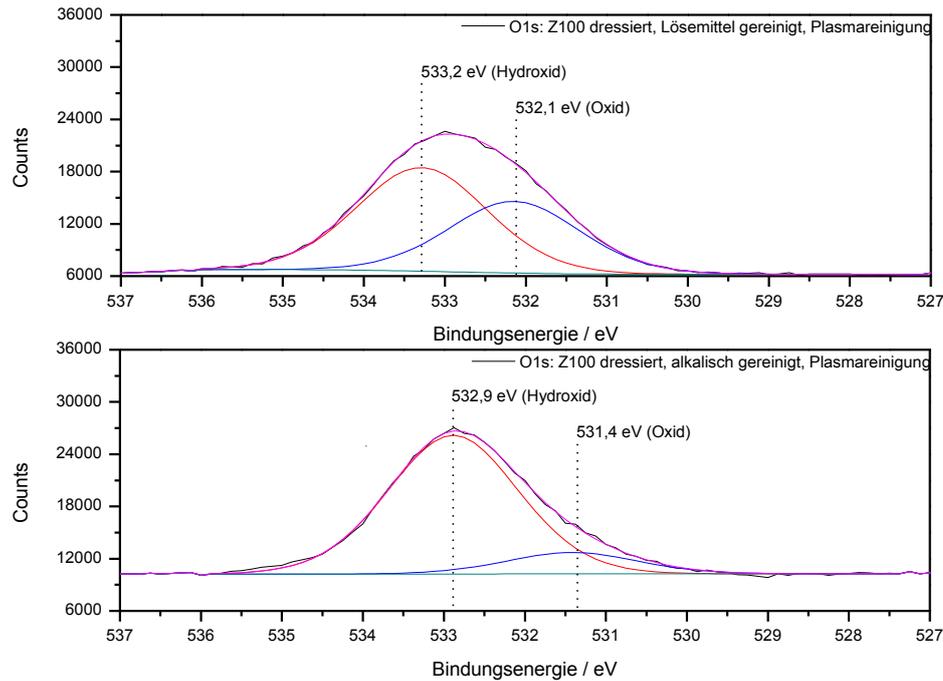


Abbildung 75: O1s Spektrum Z100 - dressiert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt (oben), alkalisch/O₂-Plasma gereinigt (unten)

Abbildung 75 zeigt das O1s Detailspektrum von dressiertem feuerverzinktem Stahl Z100 nach der 3-Stufen Lösemittel Reinigung (oben) sowie der alkalischen Reinigung (unten). Die Auswertung des Spektrums zeigt ein Signal für das Oxid bei 532, 1 eV.^[216] Das zu höheren Bindungsenergien verschobene Signal des Hydroxides liegt bei 533,2 eV.^[216] Nach der Lösemittelreinigung, welche ausschließlich Kontaminationen von der Oberfläche entfernt, liegt auf der Oberfläche des dressierten Materials der Sauerstoff zu größerem Anteil als Hydroxid vor. Die Oberfläche besteht aus einem AlOOH/ZnO Mischoxid.

Durch die alkalische Reinigung wird die Oberflächenchemie verändert. Das Verhältnis von Oxid 531,4 eV^[216] zu Hydroxid 532,9 eV^[216] ist gegenüber der Lösemittelreinigung invers. Der Reinigungsprozess entfernt das AlOOH von der Oberfläche (vgl. Tabelle 1). Durch die alkalische Reinigung nimmt der oxydische Anteil an der Oberfläche ab. Das sich an der Oberfläche befindende Zink liegt dementsprechend hauptsächlich als Zinkhydroxid vor.

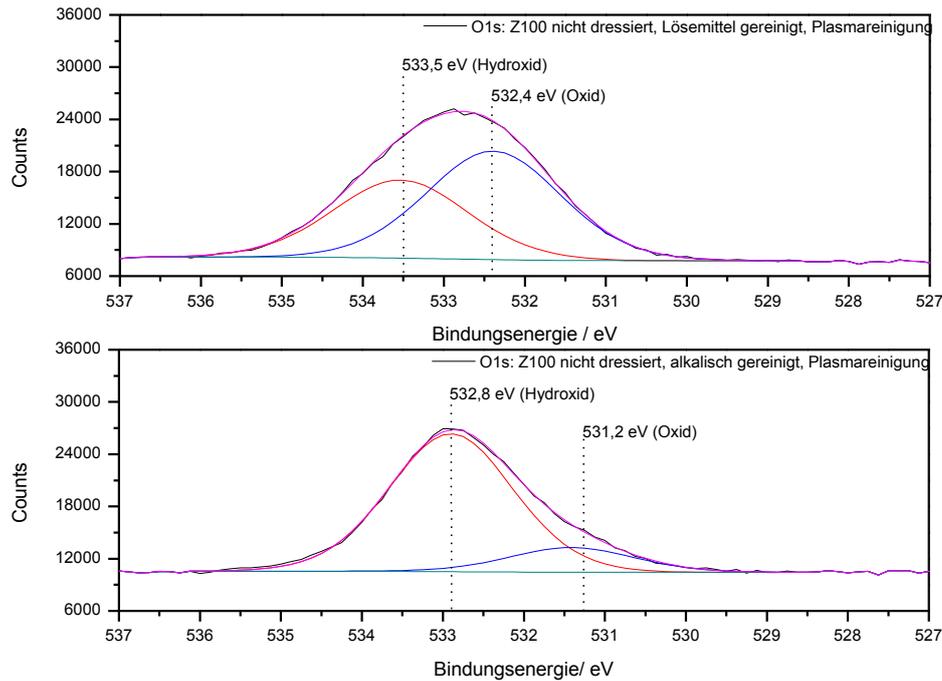


Abbildung 76: O1s Spektrum Z100 - nicht dressiert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt (oben), alkalisch/O₂-Plasma gereinigt (unten)

Das nicht dressierte Material besteht an der Oberfläche wie das dressierte Material ebenfalls aus einem Mischoxid. Das O1s Detailspektrum liefert die Signale für zwei Sauerstoffspezies. Ein oxydisches Signal bei 532,4 eV, sowie das zu höheren Bindungsenergien verschobene Signal eines Hydroxids bei 533,5 eV.^[216] Ein Mischoxid aus Aluminiumoxidhydroxid und Zinkoxid (vgl. Tabelle 1). Im Gegensatz zum dressierten Z100 ist das Verhältnis von Hydroxid zum Oxid auf die Seite des Oxids verschoben (vgl. Abbildung 75).

Nach der alkalischen Reinigung des nicht dressierten Materials sind weiterhin eine oxydische und hydroxydische Sauerstoffspezies bei 531,2 eV bzw. 532,8 eV identifizierbar.^[216] Durch die alkalische Reinigung wird das Verhältnis von Oxid zum Hydroxid auf die Seite des Hydroxids verschoben. Das Aluminium wird von der Oberfläche entfernt (vgl. Tabelle 1). Die Oberfläche besteht nach der alkalischen Reinigung zu einem großen Teil aus Zinkhydroxid.

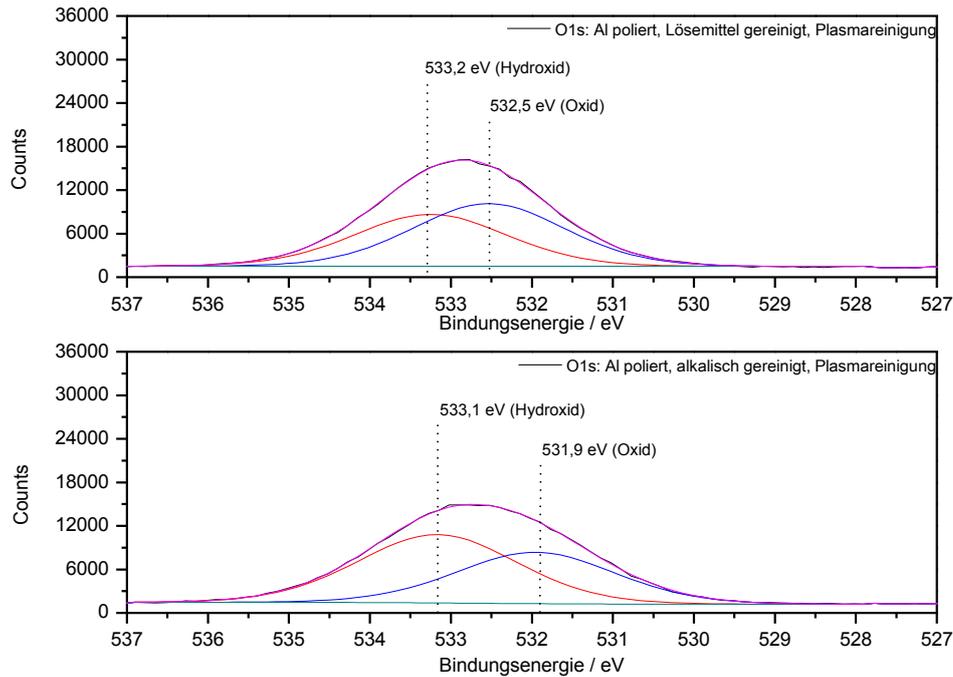


Abbildung 77: O1s Spektrum Aluminium - poliert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt (oben), alkalisch/O₂-Plasma gereinigt (unten)

Das O1s Detailspektrum von Aluminium als Referenzprobe ist in Abbildung 77 gezeigt. Das polierte Aluminium zeigt an der Oberfläche Signale für oxydischen Sauerstoff bei 532,5 eV und bei 533,2 eV für hydroxydische Sauerstoffspezies.^[216] Es liegt ein Aluminiumoxidhydroxid vor, wobei das Verhältnis von Oxid zu Hydroxid auf der Seite des Hydroxids liegt.

Durch die alkalische Reinigung kommt es zur Verschiebung des Verhältnisses von Oxid bei 531,9 eV^[216] und Hydroxid bei 533,1 eV^[216] auf die Seite des Hydroxides. Die Oberfläche besteht wie nach der Lösemittelreinigung aus einem Aluminiumoxidhydroxid. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass neben dem Aluminiumoxidhydroxid durch die alkalische Reinigung auch Aluminiumhydroxid Al(OH)₃ gebildet wird.

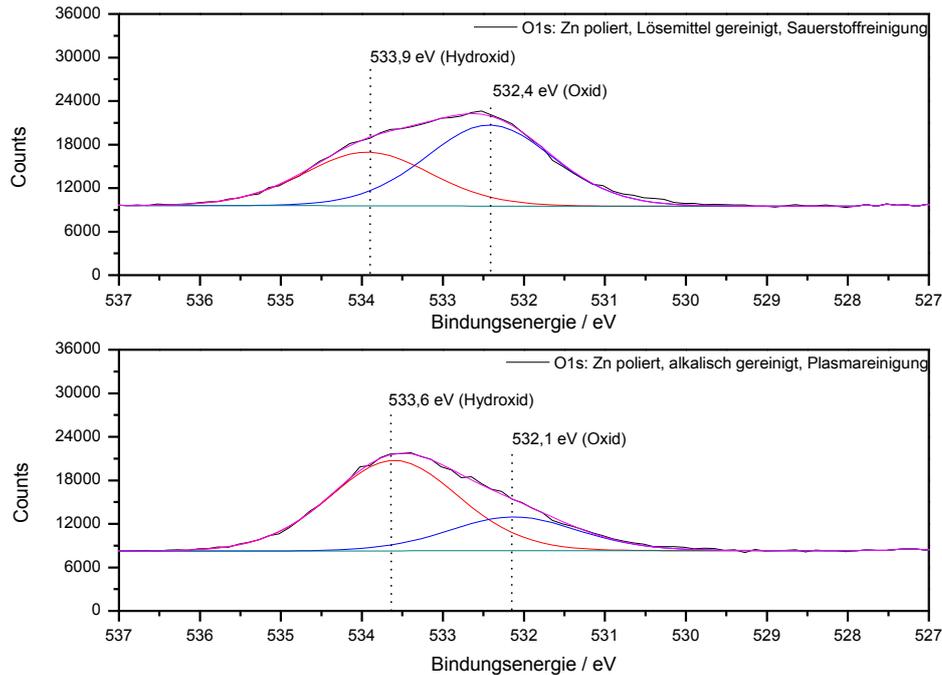


Abbildung 78: O1s Spektrum Zink -poliert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt (oben), alkalisch/O₂-Plasma gereinigt (unten)

Abbildung 78 zeigt das O1s Spektrum von poliertem Zink als zweite Referenzprobe. Die Auswertung des O1s Spektrum liefert nach der Lösemittelreinigung ein Signal des Oxids bei 532,4 eV.^[216] Eine zweite Sauerstoffspezies bei 533,9 eV ist dem Hydroxid zuzuordnen.^[216] Die Oberfläche des polierten Zinks besteht demnach aus Zinkoxid ZnO und Zinkhydroxid Zn(OH)₂. Mit einem höheren Anteil an Zinkhydroxid Zn(OH)₂.

Nach der alkalischen Reinigung der Probe sind bei 532,1 eV ein Signal der oxydischen Spezies und bei 533,5 eV das Signal der hydroxydischen Sauerstoffspezies identifizierbar.^[216] Die Oberfläche des polierten Zink besteht, wie nach der Lösemittelreinigung, aus Zinkoxid ZnO und Zinkhydroxid Zn(OH)₂. Durch die alkalische Reinigung wird das Verhältnis jedoch deutlich auf die Seite des Zinkhydroxids Zn(OH)₂ verschoben.

Bereits die detaillierte Betrachtung der O1s Spektren zeigt eine Verschiebung der Verhältnisse von Hydroxid zu Oxid durch die alkalische Reinigung. Die Quantifizierung anhand dieser zeigt konsistent die Verschiebung des Verhältnisses auf die Seite des Hydroxids. Die alkalische Reinigung führt zu einer Oberflächenhydroxylierung auf feuerverzinktem Stahl Z100, sowie auf den Referenzproben Zink und Aluminium.

Nach der alkalischen Reinigung besteht Z100 in dressierter und nicht dressierter Form an der Oberfläche primär aus Hydroxid. Da das Aluminium durch die alkalische Reinigung vollständig entfernt wird (vgl. Tabelle 1) handelt es sich dabei um Zinkhydroxid $Zn(OH)_2$. Nach der Lösemittelreinigung hingegen liegt auf der Oberfläche ein $AlOOH/ZnO$ Mischoxid vor.

Tabelle 2: Verhältnis von Hydroxid zu Oxid der Substratoberfläche

Substrat	O1s	
	Atom %	
	Hydroxid	Oxid
Z100 - dressiert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	59 ± 1	41 ± 1
Z100 - dressiert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	87 ± 1	13 ± 1
Z100 – nicht dressiert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	42 ± 2	58 ± 2
Z100 – nicht dressiert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	89 ± 1	11 ± 1
Aluminium – poliert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	45 ± 1	55 ± 1
Aluminium – poliert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	57 ± 2	43 ± 2
Zink – poliert Lösemittel gereinigt Sauerstoffplasma	40 ± 3	60 ± 3
Zink – poliert Alkalisch gereinigt Sauerstoffplasma	73 ± 2	27 ± 2

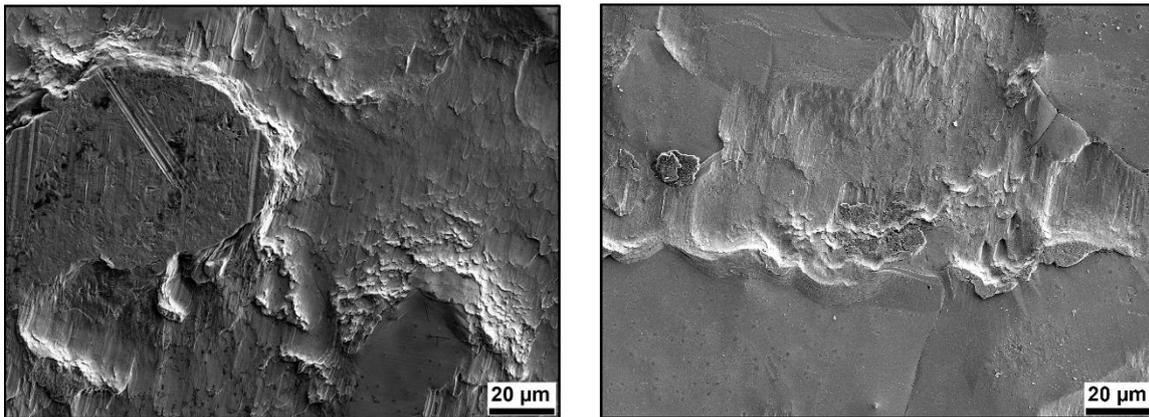


Abbildung 79: Z100 - dressiert, Lösemittel/ O_2 -Plasma gereinigt (links), alkalisch/ O_2 -Plasma gereinigt (rechts)

Abbildung 79 zeigt die REM-Bilder von dressiertem feuerverzinktem Stahl Z100 nach Lösemittels/ O_2 -Plasma Reinigung, sowie nach der alkalischen/ O_2 -Plasma Reinigung. Deutlich auszumachen ist die durch den Dressierprozess erzeugte charakteristische Oberflächentopografie. Die mittels XPS nachzuweisende Veränderung der Oberflächenchemie durch die alkalische/ O_2 -Plasma Reinigung führt zu keiner optischen Veränderung des Substrates.

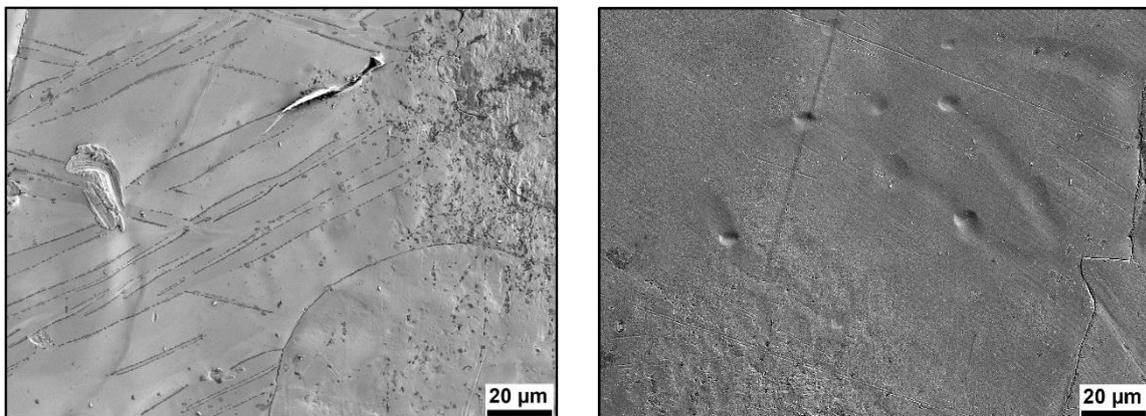


Abbildung 80: Z100 - nicht dressiert, Lösemittel/ O_2 -Plasma gereinigt (links), alkalisch/ O_2 -Plasma gereinigt (rechts)

Abbildung 80 zeigt die REM-Bilder des nicht dressierten feuerverzinkten Stahls Z100. Die Oberflächenrauigkeit ist gegenüber dem dressierten Material erwartungsgemäß geringer. Der nicht dressierte Schmelztauchüberzug zeigt keine signifikante Rauigkeit. Eine Veränderung der Topografie durch die alkalischen/ O_2 -Plasma Reinigung gegenüber der Lösemittel/ O_2 -Plasma Reinigung liegt, wie bei dressiertem Material, nicht vor.

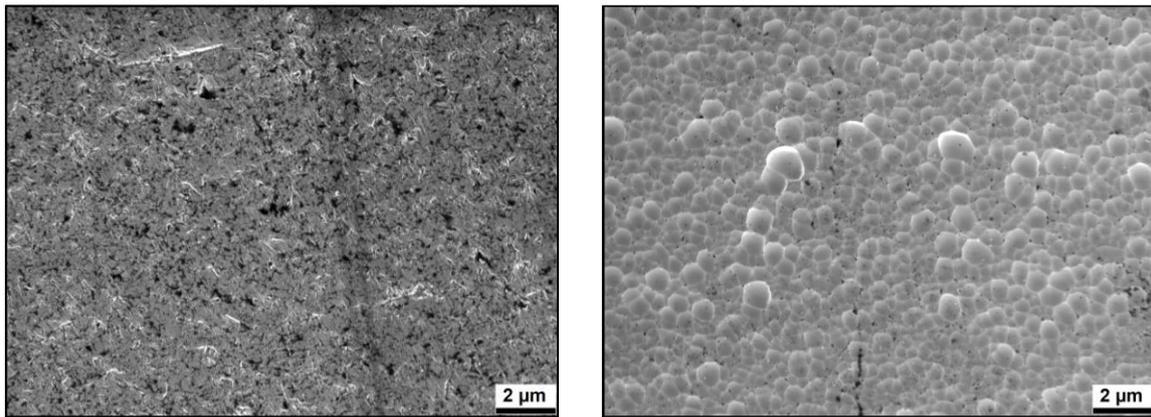


Abbildung 81: Aluminium - poliert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt (links), alkalisch/O₂-Plasma gereinigt (rechts)

Abbildung 81 (links) zeigt die REM-Aufnahme von poliertem Aluminium nach der Lösemittel/O₂-Plasma Reinigung. Die REM-Aufnahme zeigt eine für Aluminiumoxidhydroxid charakteristische Struktur.^[227] Durch die alkalische/O₂-Plasma Reinigung von Aluminium kommt es zu einer Hydroxylierung der Oberfläche, was eine signifikante Veränderung der Oberflächenstruktur zur Folge hat. Abbildung 80 (rechts) zeigt die für amorphe Aluminiumhydroxid Al(OH)₃ typischen sphärischen Partikel.^[228]

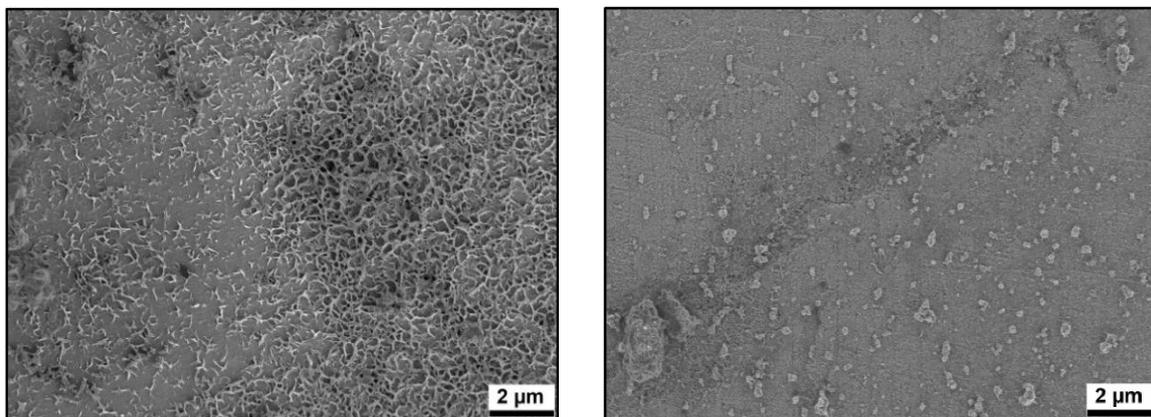


Abbildung 82: Zink - poliert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt (links), alkalisch/O₂-Plasma gereinigt (rechts)

Abbildung 82 (links) zeigt das REM-Bild von poliertem Zink nach der Lösemittel/O₂-Plasma Reinigung. Deutlich erkennbar ist die stäbchenartige Struktur des Zinkoxids ZnO.^[229] Durch die alkalische/O₂-Plasma Reinigung wird die für Zinkoxid charakteristische Struktur entfernt. In Korrelation mit den XPS Ergebnissen (vgl. Abbildung 78 und Tabelle 2) wird die Oberflächenhydroxylierung und damit verbundene Bildung von Zinkhydroxid Zn(OH)₂ deutlich.

6.4.2 Einzelmolekül Spektroskopie auf feuerverzinktem Stahl

In Abbildung 83 ist die Kraft-Abstandskurve und das Histogramm der Einzelmolekül Spektroskopie mit Polyacrylsäure funktionalisiertem Cantilever auf dressiertem feuerverzinktem Stahl Z100 nach Lösemittel/O₂-Plasma dargestellt.

Die Kraft-Abstandskurve zeigt in schwarz die Annäherungskurve bis zum Kontakt, wodurch ein Anstieg der Kraft resultiert. Die Polyacrylsäure bzw. die Carbonsäure Gruppen treten mit der Oberfläche in Wechselwirkung. Rot dargestellt ist die Abzugskurve, also die Entfernung von der Oberfläche. Nach Überwindung der Interaktion von Cantilever und Oberfläche entfernt sich dieser kontinuierlich von der Oberfläche. Das Makromolekül wird aufgrund der Wechselwirkung zwischen Carbonsäuregruppen an der Oberfläche gestreckt. Mit zunehmendem Abstand und zunehmender Streckung der Kohlenstoffkette der Polyacrylsäure überwiegt die Zugkraft die Adhäsionskraft an der Oberfläche. Die Kraft-Abstandskurve zeigt ein typisches „Sägezahnprofil“. Das Makromolekül wird nach „Abriss-Ereignissen“ einzelner Bindungen zur Oberfläche abschließend vollständig in all-trans Konformation verstreckt. Bei vollständiger Streckung der Polyacrylsäure übersteigt schließlich die Zugkraft die Adhäsionskraft an der Oberfläche, wodurch das Makromolekül vollständig von der Oberfläche desorbiert.

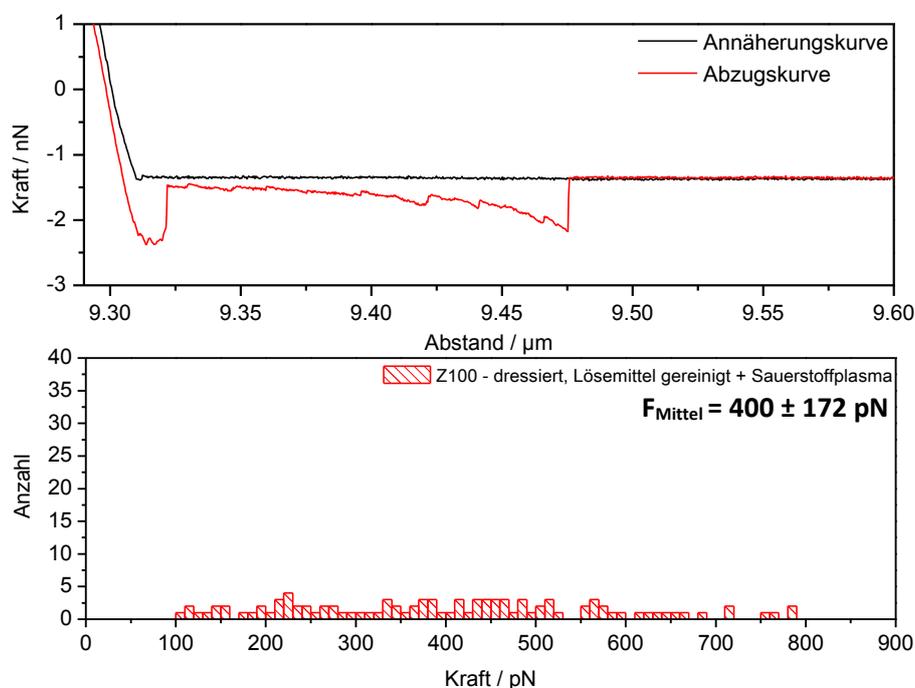


Abbildung 83: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Z100 - dressiert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt

Das Histogramm in Abbildung 83 (unten) zeigt die statistische Auswertung der Adhäsionskraft aus 100 Kraft-Abstandskurven. Es ergibt sich ein Mittelwert der Adhäsionskraft im Bereich der Chemisorption von $F_{\text{Mittel}} = 400 \pm 172$ pN. Die große Streuung der Kräfte beruht auf der komplexen Oberflächens Zusammensetzung des feuerverzinkten Stahls. Der an der Oberfläche aus einem AlOOH/ZnO Mischoxid besteht. Das Mischoxid bietet der Carbonsäuregruppe die Möglichkeit sowohl mit dem Aluminium, sowie dem Zink Bindungen einzugehen, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels detailliert untersucht und erläutert werden.

Abbildung 84 (oben) zeigt die Kraft-Abstandskurve auf dressiertem feuerverzinktem Stahl nach alkalischer Reinigung. Die rot dargestellte Abzugskurve des Cantilevers von der Oberfläche zeigt, wie nach der Lösemittel/O₂-Plasma Reinigung, ein „Sägezahnprofil“. Nach dem Kontakt des Cantilevers mit der Oberfläche wechselwirken die Carbonsäure Gruppen der Polyacrylsäure mit der Oberfläche. Der Abzug des Cantilever führt zur Streckung der Kohlenstoffkette und stufenweiser Desorption der Carbonsäuregruppen bis hin zur all-*trans*-Konformation und vollständigen Desorption des Makromoleküls.

Bei der Betrachtung des Histogramms fällt auf, dass zum einen die Streuung der Kräfte deutlich geringer gegenüber der Lösemittel/O₂-Plasma Reinigung ist. Zum anderen das der Mittelwert mit 101 ± 45 pN deutlich geringer ist. Dieser Adhäsionskraft liegt im Bereich der Physisorption an der Grenze zur Chemisorption. Ursächlich dafür ist die Veränderung der Oberflächens Zusammensetzung gezeigt mittels XPS (vgl. Tabelle 1). Die Entfernung von Aluminium bietet der Carbonsäuregruppe ausschließlich die Möglichkeit der Interaktion mit dem verbleibenden Zink.

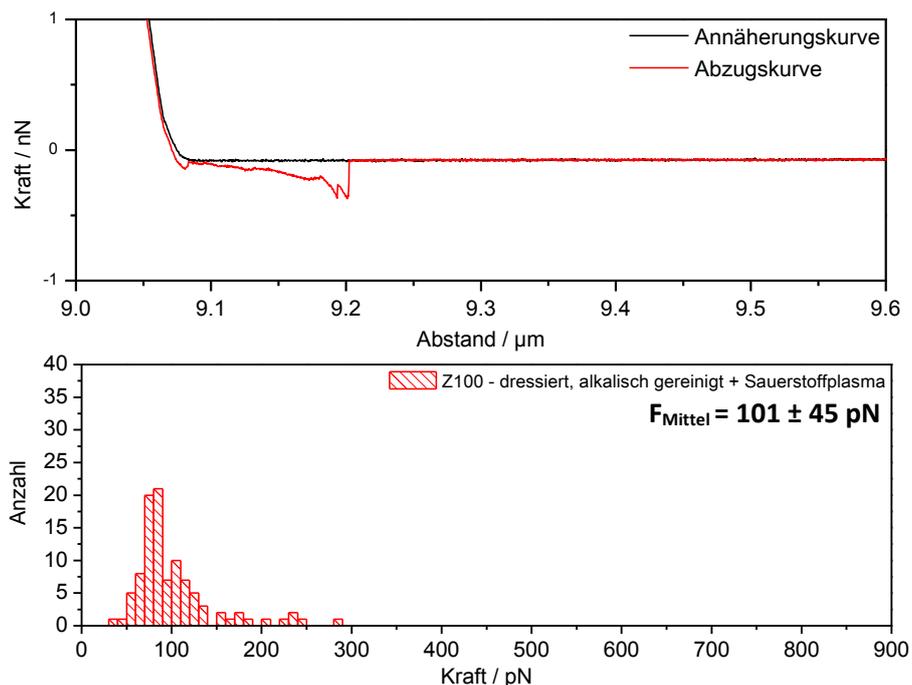


Abbildung 84: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Z100 - dressiert, alkalisch/O₂-Plasma gereinigt

Die Kraft-Abstandskurve, sowie das Histogramm von nicht dressiertem feuerverzinktem Stahl ist in Abbildung 85 gezeigt. Die Abzugskurve des Cantilevers zeigt ein „Sägezahnprofil“ mit Abriss Ereignis. Nach der Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche tritt die Carbonsäure Gruppe mit dieser in Wechselwirkung. Durch die kontinuierliche Vergrößerung des Abstandes wird die Kohlenstoffkette in all-trans Konformation vollständig verstreckt. Die Abzugskraft übersteigt schließlich die Adhäsionskraft der Bindung zwischen Carbonsäure Gruppe und Oberfläche, wodurch das Abrissevent zu erklären ist.

Das Histogramm der statistischen Auswertung in Abbildung 85 (unten) zeigt eine große Streuung der Desorptionskräfte. Die Kräfte liegen im Bereich der Chemisorption bei $F_{\text{Mittel}} = 374 \pm 155 \text{ pN}$. Kräfte und Streuung dieser ist vergleichbar mit den Ergebnissen auf dressiertem Material nach Lösemittel/ O_2 -Plasma Reinigung. Der Vergleich der Oberflächenzusammensetzung (vgl. Tabelle 1) zeigt, dass dressiertes und nicht dressiertes Material eine vergleichbare Oberflächenzusammensetzung aufweisen. Beide Substrate bestehen aus einem AlOOH/ZnO Mischoxid, wodurch die vergleichbaren Adhäsionskräfte zu Stande kommen. Festzustellen ist, dass das Dressieren des Stahls keinen signifikanten Einfluss auf die Adhäsion hat.

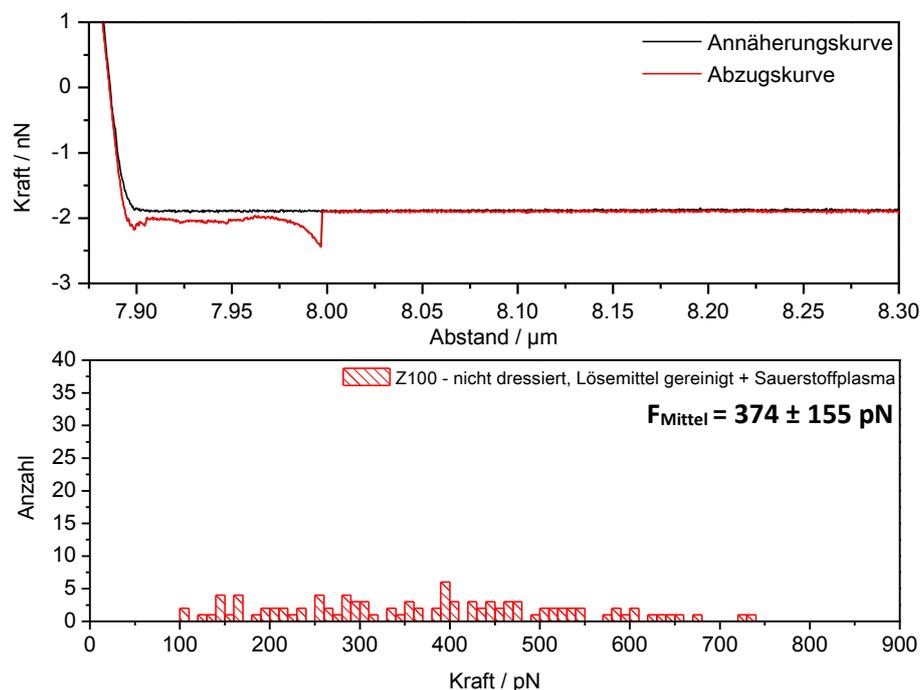


Abbildung 85: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Z100 - nicht dressiert, Lösemittel/ O_2 Plasma gereinigt

Die Ergebnisse der Adhäsionsuntersuchung nach der alkalischen Reinigung von nicht dressiertem feuerverzinktem Stahl ist in Abbildung 86 gezeigt. Die Kraft-Abstandskurve (oben) zeigt einen veränderten Desorptionsprozess auf der Oberfläche. Zunächst erfolgt die Annäherung an die Oberfläche bis zum Kontakt des Cantilever, wodurch ein Anstieg der Kraft erfolgt. Im Anschluss erfolgt die Entfernung von der Oberfläche. Nachdem die attraktiven Kräfte zwischen Cantilever und Oberfläche überwunden sind, wird der Abstand weiter vergrößert. Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Kraft-Abstandskurven zeigt sich kein Abriss Ereignis, sondern ein sogenanntes Desorptionsplateau, ein Desorptionsprozess aus dem Gleichgewichtszustand. Das bedeutet, dass der Desorptionsprozess bei zunehmendem Abstand zeitlich schneller erfolgt als die Streckung des Makromoleküls. Alle mit dem Substrat in Wechselwirkung stehen Carbonsäuregruppen desorbieren zeitgleich von der Oberfläche, bevor die Auslenkung bzw. die daraus resultierende Kraft ausreicht das Makromolekül zu strecken.

Das Histogramm zeigt eine geringe Streuung der Adsorptionskräfte mit einem Mittelwert von 126 ± 44 pN. Auch das nicht dressierte Material zeigt nach der alkalischen Reinigung eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung. Das Aluminium wird von der Oberfläche vollständig entfernt. Vergleichbar mit den Ergebnissen auf dressiertem Material nach alkalischer Reinigung (vgl. Tabelle 1).

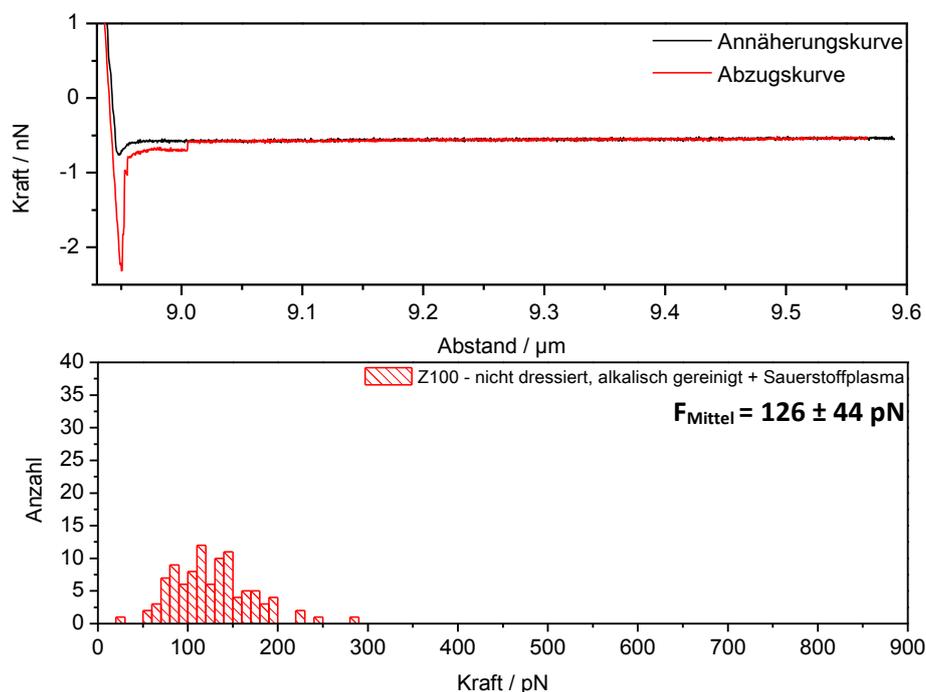


Abbildung 86: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Z100 - nicht dressiert, Alkalisch/O₂-Plasma gereinigt

6.4.3 Einzelmolekül Spektroskopie auf Aluminium und Zink

In Abbildung 87 ist die Kraft-Abstands Kurve und das Histogramm der Referenzmessung auf poliertem Aluminium abgebildet. Die Annäherungskurve des Cantilevers an die Oberfläche ist schwarz dargestellt. Der Kontakt der AFM-Spitze führt zum Anstieg der Kraft und zur Interaktion der AFM-Spitze mit der Oberfläche. Die Polyacrylsäure wechselwirkt und adsorbiert auf der Oberfläche. Es folgt die Entfernung des Cantilevers von der Oberfläche, dargestellt als rote Abzugskurve. Diese zeigt ein „Sägezahnprofil“ mit mehreren isolierten Abriss Ereignissen als Desorptionsprozess. Während der kontinuierlichen Vergrößerung des Abstandes wird das Makromolekül der Polyacrylsäure gestreckt, wodurch es aufeinander folgend zur Desorption einzelner Carbonsäure Gruppen kommt.

Es ist festzuhalten, dass obwohl diverse isolierte Ereignisse vorliegen, nur das letzte Desorptionsereignis zur statistischen Auswertung verwendet wird. Das Histogramm zeigt Adhäsionskräfte im Mittel von 104 ± 49 pN im Bereich der Physisorption an der Grenze zur Chemisorption. Aluminium besteht nach der Lösemittel/ O_2 -Plasma Reinigung aus einer reinen $AlOOH$ Schicht auf der Oberfläche wie mittels XPS gezeigt, woraus eine vergleichbar geringe Streuung der Adhäsionskräfte resultiert.

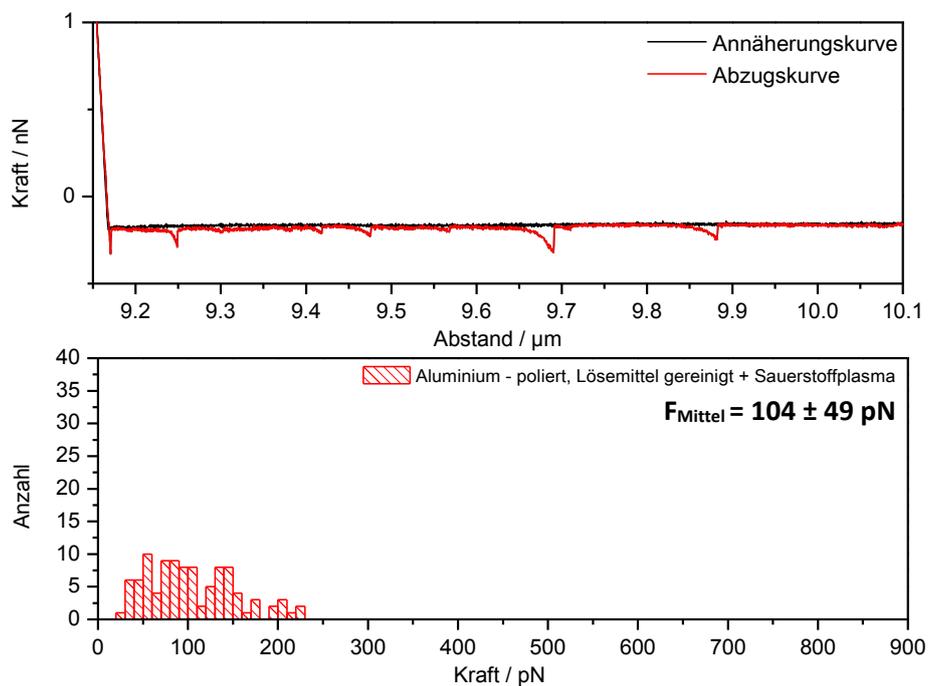


Abbildung 87: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Aluminium - poliert, Lösemittel/ O_2 -Plasma gereinigt

Die Resultate der Untersuchung der Adhäsionskräfte auf poliertem Aluminium nach alkalischer/ O_2 -Plasma Reinigung sind in Abbildung 88 aufgetragen. Bei Analyse der Kraft-Abstandskurve fällt zum einen die sehr geringe Adhäsionskraft auf, zum anderen, dass liegt kein „Sägezahnprofil“ vor. Nach der alkalischen Reinigung zeigt sich auf Aluminium ein veränderter Desorptionsprozess. Es handelt sich um eine Desorption aus dem Gleichgewichtszustand. Die Desorption aus dem Gleichgewichtszustand führt zu den bereits auf nicht dressiertem alkalischer/ O_2 -Plasma gereinigtem Stahl beobachteten Desorptionsplateaus. Die auf der Oberfläche adsorbierten Carbonsäure Gruppen desorbieren zeitgleich von der Oberfläche, bevor die Zeit bzw. Kraft ausreichend groß zur Dehnung des Makromoleküls ist. Die auftretenden Kräfte dabei, sind gering. Das Histogramm zeigt eine enge Verteilung der Adhäsionskräfte auf der Oberfläche. Der Mittelwert von 40 ± 11 pN liegt im Bereich der Physisorption.

Ursächlich für den veränderten Desorptionsprozess von der Oberfläche ist die durch die alkalische Reinigung veränderte Oberflächenzusammensetzung, durch die es zur Hydroxylierung der Oberfläche kommt. Nach der alkalischer/ O_2 -Plasma Reinigung besteht die Oberfläche primär aus Aluminiumhydroxid, welches eine geringere Adhäsionskraft aufweist, wie das Histogramm zeigt.

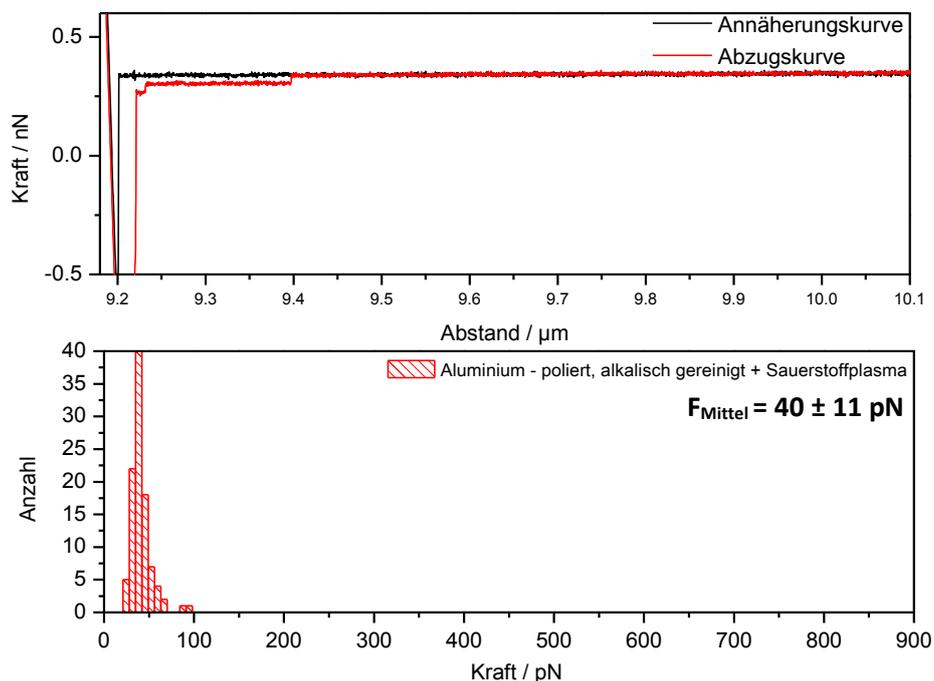


Abbildung 88: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Aluminium - poliert, alkalisch/ O_2 -Plasma gereinigt

Abschließend sind die Ergebnisse der Einzelmolekül Spektroskopie der Referenzmessung auf poliertem Zink gezeigt. Abbildung 89 zeigt die Kraft-Abstands-Kurve sowie das Histogramm nach Lösemittel/O₂-Plasma Reinigung.

Nach Annäherung des funktionalisierten Cantilevers an die Oberfläche treten die Carbonsäure Gruppen in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Zinks und adsorbieren auf dieser. Die in Rot dargestellte Abzugskurve des Cantilevers von der Oberfläche zeigt die Desorption der auf der Oberfläche adsorbierten Carbonsäuregruppen. Mit zunehmender Entfernung der AFM-Spitze kommt es zu Desorption der Carbonsäure Gruppen von der Oberfläche in aufeinander folgenden Abriss Ereignissen. Es zeigt sich das typische „Sägezahnprofil“ für Desorptionen aus dem nicht Gleichgewichtszustand. Dieses kommt durch die Streckung des Makromoleküls zustande. Bei maximaler Streckung zu all-trans Konformation zwischen den einzelnen adsorbierten Segmenten führt die zunehmende Zugkraft zum „Abriss“ der Bindung von der Oberfläche und das daraus folgende sofortige Nachlassen der Kraft.

Das Histogramm zeigt eine breite Verteilung der Kräfte in einer Größenordnung die im Mittel mit 330 ± 172 pN im Bereich der Chemisorption liegt. Ursächlich für die breite Streuung der Kräfte ist die chemische Zusammensetzung des Zinks nach der Lösemittel/O₂-Plasma Reinigung. Das polierte Zink besteht an der Oberfläche aus Zinkoxid und Zinkhydroxid, wodurch unterschiedliche Möglichkeiten der Wechselwirkung und die damit verbundene Streuung der Adhäsionskräfte resultieren.

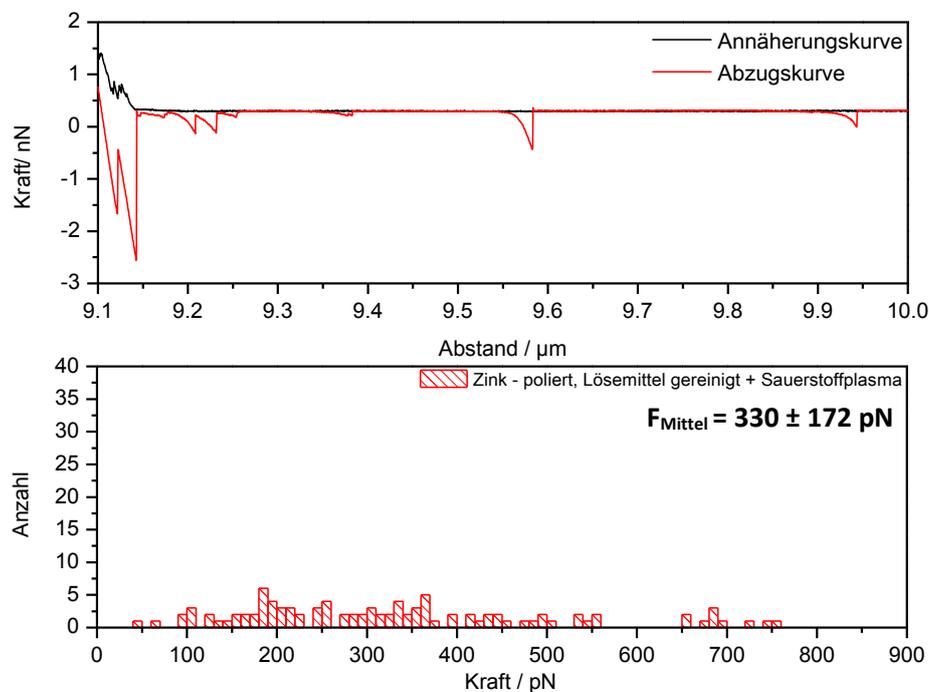


Abbildung 89: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Zink - poliert, Lösemittel/O₂-Plasma gereinigt

Abbildung 90 zeigt die Ergebnisse der Messung auf poliertem Zink nach der alkalischen/ O_2 -Plasma Reinigung. Nach Annäherung und Kontakt mit der Oberfläche des polierten Zinks interagieren die Carbonsäure Gruppen des, mit Polyacrylsäure funktionalisierten Cantilevers, mit der Oberfläche des Zinks und adsorbieren auf dieser. Die Abzugskurve zeigt Desorptionsprozesse in Form von „Abriss-Ereignissen“ auf. Ursächlich für die „Abriss-Ereignisse“ ist die Streckung der Kohlenstoffkette bis zur maximalen Auslenkung dieser in all-*trans*-Konformation, gefolgt vom „Abriss“ der Bindung von der Oberfläche.

Das Histogramm nach der alkalischen Reinigung zeigt, wie bei den zuvor gezeigten Messergebnissen nach alkalischer Reinigung, unabhängig vom Substrat eine geringere Streuung der Adhäsionskräfte verbunden mit einer geringeren Intensität eben dieser Kräfte. Der Grund liegt in der Hydroxylierung der Oberfläche durch die alkalische Reinigung. Durch alkalische/ O_2 -Plasma Reinigung wird die Oberflächensammensetzung verändert und besteht primär aus Zinkhydroxid, womit geringere attraktive Kräfte an der Oberfläche verbunden sind.

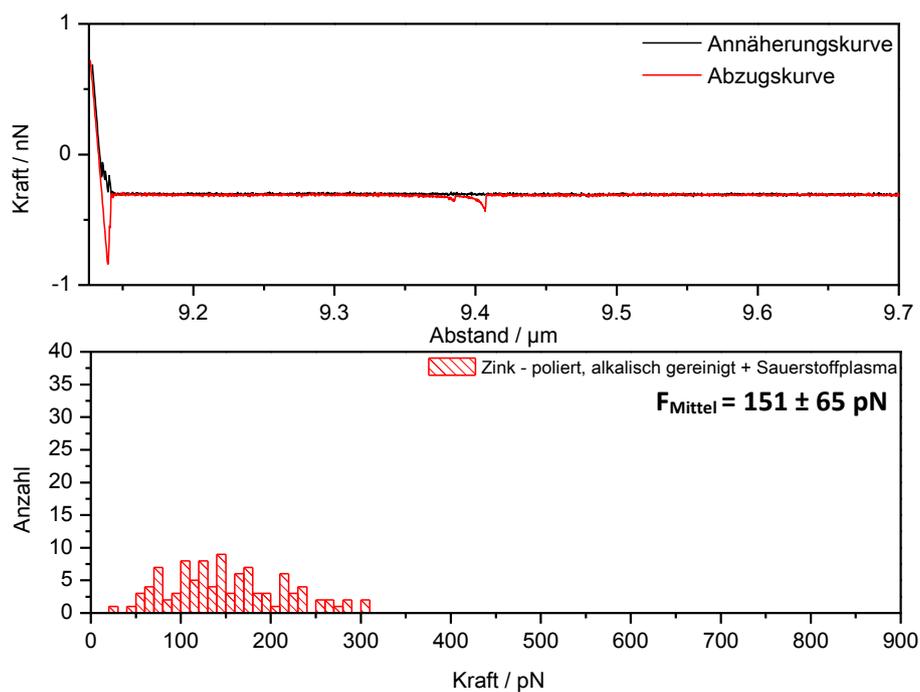


Abbildung 90: Kraft-Abstand Kurve (oben) und Histogramm (unten) Zink - poliert, Alkalisch/ O_2 -Plasma gereinigt

6.4.4 Diskussion

Mit der AFM-basierten Einzelmolekül Spektroskopie wird erfolgreich die Adhäsion auf technischen Substraten bestehend aus feuerverzinktem Stahl, sowie auf Referenzproben aus poliertem Aluminium und Zink mit einem Polyacrylsäure funktionalisiertem Cantilever untersucht. Die nachstehende Tabelle fasst die gemessenen Adhäsionskräfte zunächst zusammen, bevor diese in Korrelation mit der Oberflächenzusammensetzung gebracht werden.

Tabelle 3: Übersicht über die Adhäsionskräfte auf feuerverzinktem Stahl Z100, Aluminium und Zink

Substrat	Reinigung + Sauerstoffplasma	
	3 Stufen Lösemittel gereinigt	Alkalisch gereinigt
Z100 – dressiert	400 ± 172 pN	101 ± 45 pN
Z100 – nicht dressiert	374 ± 155 pN	126 ± 44 pN
Aluminium – poliert	104 ± 49 pN	40 ± 11 pN
Zink – poliert	330 ± 172 pN	151 ± 65 pN

Auf Lösemittel/O₂-Plasma gereinigtem feuerverzinktem Stahl Z100 zeigen sich Bindungskräfte im Bereich der Chemisorption. Im Gegensatz dazu zeigen sich auf Lösemittel/O₂-Plasma gereinigtem Stahl deutlich verminderte Adhäsionskräfte. Die alkalische/O₂-Plasma Reinigung führt zu einer Hydroxylierung der Oberfläche, wie mittels XPS gezeigt. Dies führt zu einer Absenkung der Bindungsstärke gegenüber der Lösemittel/O₂-Plasma gereinigten Oberfläche. Auffällig sind besonders die geringen Adhäsionskräfte auf alkalische/O₂-Plasma gereinigtem Aluminium. Da jedoch weder dressierter noch nicht dressierter feuerverzinkter Stahl reine AlOOH Schichten an der Oberfläche hat, sondern AlOOH/ZnO Mischoxide, besteht zunächst einmal kein Widerspruch zu den Referenz Messungen auf poliertem Aluminium. Das Dressieren des feuerverzinkten Materials führt zu keiner signifikanten Beeinflussung der molekularen Adhäsion.

Die Ursache für die höheren Bindungskräfte auf dem Lösemittel/O₂-Plasma gereinigtem feuerverzinktem Stahl Z100 liegt in der Desorption von koordinativen Bindungen aus dem nicht Gleichgewichtszustand.

Der pK_5 -Wert von Polyacrylsäure, also der pH-Wert an dem protonierte und deprotonierte Carbonsäure Gruppen im Gleichgewicht vorliegen liegt ca. bei $pH=6$.^[230] Bei $pH=9$ liegen daher die Carbonsäure Gruppen der Polyacrylsäure vollständig deprotoniert vor. Die Oberfläche hingegen ist bei $pH=9$ positiv geladen. Der Ladungsnullpunkt, also der pH-Wert an dem an der Oberfläche kein Ladungsüberschuss vorliegt, liegt bei Aluminium-Oxyhydroxid in Natriumperchlorat bei $pH=10,4$.^[231] Der Ladungsnullpunkt von Zinkoxid liegt bei $pH=10,2$.^[232] Die Messung unter dem Ladungsnullpunkt bei $pH=9$ führt zu einer positiven Oberflächenladung. Diese ermöglicht die Interaktion der COO^- Gruppen mit dem dreiwertigen Aluminium Al^{3+} , sowie dem zweiwertigen Zink Zn^{2+} auf der Oberfläche unter Bildung koordinativer Bindungen.

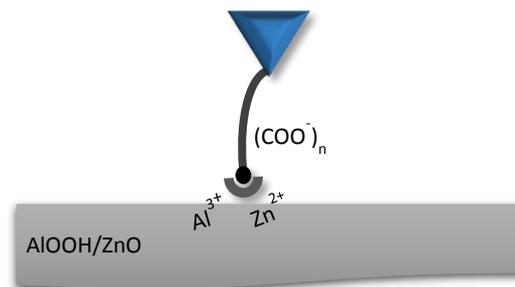


Abbildung 91: Schematische Darstellung der Desorption von koordinativen Bindungen aus dem nicht Gleichgewichtszustand nach Lösemittel/ O_2 -Plasma Reinigung bei $pH=9$ in Natriumperchlorat

Die alkalische/ O_2 -Plasma Reinigung führt zu einer Hydroxylierung der Oberfläche von feuerverzinktem Stahl, sowie den Referenzproben Aluminium und Zink. Im alkalischen Medium verlieren Hydroxid Oberflächen Protonen und erzeugen so negativ geladene Oberflächen.^[233] Im Elektrolyten Natriumperchlorat bei $pH=9$ ist somit die Oberfläche als auch der Cantilever negativ geladen. Zu den attraktiven Kräften zwischen COO^- Gruppen und dem zweiwertigen Zink Zn^{2+} kommen daher repulsive Kräfte gegenüber der negativ geladenen Oberfläche, woraus geringere Adhäsionskräfte auf der Oberfläche resultieren.

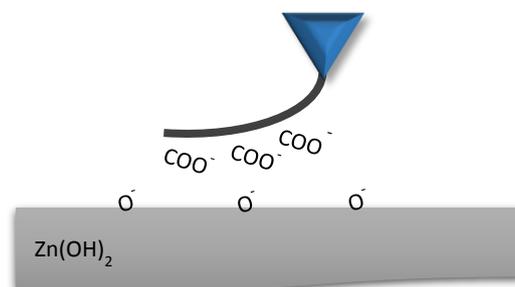


Abbildung 92: Schematische Darstellung der Desorption aus dem Gleichgewichtszustand nach alkalischer/ O_2 -Plasma Reinigung bei $pH=9$ in Natriumperchlorat

Die Adhäsion und die daraus resultierende Haftung auf Aluminium-Oxyhydroxid ist besser als zu Zinkhydroxid. Dementsprechend ist die alkalische/ O_2 -Plasma Reinigung von Nachteil für die Haftung im Sandwich Verbund mit feuerverzinktem Stahl.

6.5 Funktionalisierung der Grenzfläche

Für eine ausreichende Haftung im Verbund zwischen den Deckblechen aus Stahl und dem polymeren Kern ist eine Funktionalisierung der Substrate erforderlich. Aktuell erfolgt diese Funktionalisierung durch eine kommerzielle Vorbehandlung mit der eine Konversionsschicht an der Grenzfläche zum Stahl erzeugt wird. In diesem Kapitel wird eine mögliche Alternative für die aktuell verwendete Konversionschemie vorgestellt. Die Funktionalisierung der Grenzfläche erfolgt zum einen mittels chemischer Gasphasenabscheidung zur Erzeugung von Adsorbatschichten aus Acrylsäure. Des Weiteren wird die Oberfläche mittels einer plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung unter atmosphärischen Bedingungen mit Acrylsäure als Präkursor funktionalisiert. Auf diese Weise wird auf der Oberfläche ein Plasmapolymer aus Acrylsäure abgeschieden.

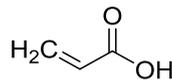


Abbildung 93: Strukturformel der Acrylsäure

Ziel der Funktionalisierung von elektrolytisch verzinktem Stahl ist zum einen eine mögliche Alternative gegenüber einer konventionellen nasschemischen Vorbehandlung, aber auch die weitere Untersuchung und Erklärung des Haftungsmechanismus im Verbund. Nach der Untersuchung und Charakterisierung der Kernschicht in Bezug auf Oberflächenchemie, sowie Topografie, Adhäsion, lokaler Mechanik und Wasseraufnahme bietet die Abscheidung von Modellschichten die Möglichkeit die Haftung an der Grenzfläche unter definierten Bedingungen zu untersuchen.

Die Untersuchung beinhaltet zum einen die chemische Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten mittels in situ DPM-IRRAS. Als zweiten Schritt werden Modell Stahl/Polymer/Stahl Sandwich Verbunde hergestellt. Dies beinhaltet nach der Funktionalisierung und Charakterisierung das Formpressen zum Sandwich. Die hergestellten Verbunde werden im Anschluss durch T-Schälzugprüfung auf die Haftung im Verbund untersucht. Die so erhaltene Information über Haftung wird in Korrelation mit den Ergebnissen der in situ DPM-IRRAS Messungen gesetzt. Abschließend folgt die Bruchbildanalyse. Die nach der Schälzugprüfung freigelegte Grenzfläche wird optisch mittels Lichtmikroskopie untersucht. So kann zwischen adhäsiven und kohäsiven Bruch im Verbund unterschieden und Information über den Enthafungsprozess gewonnen werden.

6.5.1 Abscheidung von Adsorbatschichten

Die Abscheidung von Adsorbatschichten aus Acrylsäure auf elektrolytisch verzinktem Stahl ist eine chemische Gasphasenabscheidung. Bei dem Prozess kommt kein Plasma zum Einsatz. Das Substrat ZE wird dem mit Acrylsäure angereichertem Trägergasstrom ausgesetzt.

Der variierte Parameter der Versuche ist die Abscheidungszeit, das heißt die Verweildauer der Probe im Träger- bzw. Präkursorgasstrom. Der Gasstrom, sowie der Anteil an Präkursor sind konstant. Im Anschluss an die Abscheidung folgt die in situ DPM-IRRAS Messung. Abbildung 94 zeigt das IRRAS-Spektrum der auf ZE abgeschiedenen Adsorbatschichten bei variiertter Beschichtungszeit.

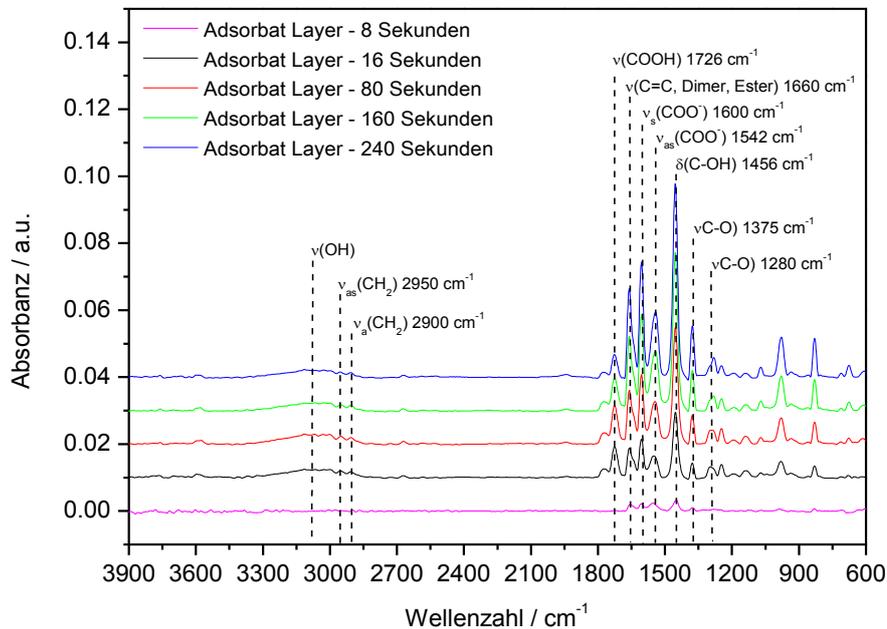


Abbildung 94: DPM-IRRAS-Spektrum der Adsorbatschicht aus Acrylsäure auf ZE-Stahl

Bei erster Betrachtung des Reflexionsspektrums fällt auf, dass mit zunehmender Beschichtungszeit die Intensität der Banden über den gesamten Wellenzahlbereich zunimmt. Zwischen 2800 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} zeigt eine breite Bande das OH-Signal der Carbonsäuregruppe der Acrylsäure.^[234] Nach 8 Sekunden Beschichtungszeit ist kein OH-Signal vorhanden. Eine Verdopplung der Beschichtungszeit führt unmittelbar zu einer deutlichen Ausprägung des Signals. Bei 2950 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} liegt die Bande der antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung der endständigen CH_2 -Gruppe der Acrylsäure.^[235]

Die Deformationsschwingung der C-OH-Bindung der Acrylsäure liegt bei 1456 cm^{-1} . Die Banden bei 1375 cm^{-1} und 1280 cm^{-1} sind als Deformationsschwingung den C-O-Gruppen zuzuordnen. Die Streck-schwingung bei 1660 cm^{-1} weist auf drei mögliche Gruppen auf der Oberfläche hin. Zum einen auf die C-C-Doppelbindung der ungesättigten Carbonsäure. Zum anderen auf Dimere der Carbonsäure Gruppe, sowie auf mögliche Estergruppen, entstanden durch Selbstkondensation der Acrylsäure.^[236]

Von besonderem Interesse für die Charakterisierung der Adsorbatschicht und Interpretation ist der Bereich der C-O-Schwingungen der Carbonsäuregruppe zwischen 1600 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} . Die Bande bei 1600 cm^{-1} und bei 1542 cm^{-1} belegen eine deprotonierte Form der Carbonsäure COO^- . Bei 1726 cm^{-1} liegt die Streck-schwingung der C=O-Gruppe, welche charakteristisch für die C=O-Gruppe einer freien Carbonsäuregruppe, wie der der Acrylsäure ist.^[237] Die freie Carbonsäuregruppe ist als funktionelle Gruppe auf der Oberfläche von Interesse für die Haftung im Verbund.

Abbildung 95 zeigt die Zunahme der freien Carbonsäuregruppe bei Zunahme der Beschichtungszeit. Eine Verdopplung der Beschichtungszeit von 8 Sekunden auf 16 Sekunden führt auch zu einer Verdopplung der Intensität des Signals der Carbonsäure. Die weitere Erhöhung der Prozesszeit um den Faktor 5, 10 und 15 führt jedoch nicht zu einer entsprechenden Vervielfachung der Intensität des Carbonsäure Signals. Eine Erhöhung der Beschichtungszeit um den Faktor 15 führt lediglich zu einer Erhöhung der Intensität der Carbonsäure Bande 1726 cm^{-1} um den Faktor 2.

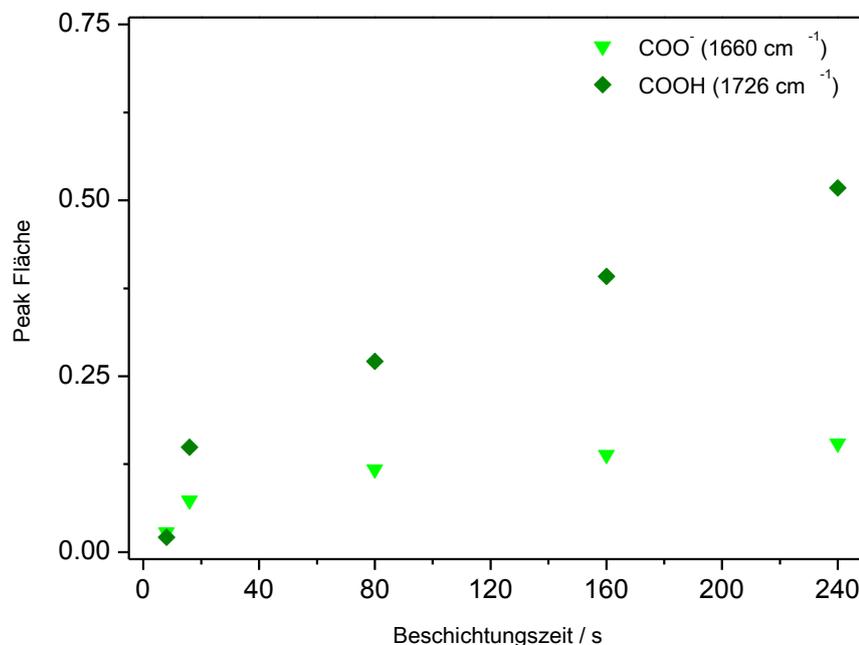


Abbildung 95: Zunahme der deprotonierten und freien Carbonsäure Gruppen der Adsorbatschicht aus Acrylsäure
Berechnung durch Integration der IR-Signale der Banden von COO^- und COOH des IR-Spektrums in Abbildung 94

Die mittels DPM-IRRAS Messungen gewonnenen Informationen über die Adsorbatschicht von Acrylsäure auf ZE-Stahl lassen folgende Schlussfolgerung der abgeschiedenen Schicht zu.

Die deprotonierte Carbonsäure Gruppe COO^- lässt auf eine Reaktion der Carbonsäure Gruppe COOH mit dem Zinküberzug schließen, unter Bildung eines Zinkacrylates $\text{Zn}^{2+}/\text{COO}^-$.^[238] Das heißt die Carbonsäure Gruppe COOH der Acrylsäure reagiert mit dem Zinkoxid ZnO an der Oberfläche des Substrats.

Die Intensität der mit der Oberfläche reagierten und damit deprotonierten Carbonsäure Gruppe ist im direkten Vergleich zur freien Carbonsäure Gruppe bei zunehmender Beschichtungszeit geringer, wie in Abbildung 95 gezeigt. Zusammen mit der Bande der Kohlenstoffdoppelbindung, sowie der möglichen weiteren Reaktion der Carbonsäure Gruppe zu Dimeren oder der Selbstkondensation, kann von einer Multilagenbildung der Adsorbatschicht ausgegangen werden. Bei einer Beschichtungszeit von 8 Sekunden ist keine freie Carbonsäuregruppe nachweisbar. Im Infrarotspektrum ist ausschließlich die Bande der deprotonierten Form vorhanden. Das belegt, dass zunächst eine Reaktion der Carbonsäure Gruppe mit dem Zink abläuft. Erst nach 16 Sekunden Beschichtungszeit tritt die freie Säure Gruppe im Spektrum auf. Ein Indiz dafür, dass die Zinkoberfläche bereits nach 8 Sekunden Beschichtungszeit gegenüber der Acrylsäure weitgehend gesättigt ist. Es kommt zu keiner weiteren Reaktion mehr mit dem Zinkoxid.

Eine weitere Zunahme der COOH -Intensität entsprechend des Faktors der Zunahme der Beschichtungszeit ist nicht nachweisbar. Dies bestätigt die Hypothese der Bildung einer Multischicht unter weiterer Reaktion der freien Säuregruppe. Dies kann sowohl die Dimer Bildung durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Carbonsäuregruppen sein. Aber auch eine Selbstkondensation zweier Carbonsäuregruppen der Acrylsäure zum Ester ist möglich,^[236,239,239] wie das IRRAS-Spektrum belegt.

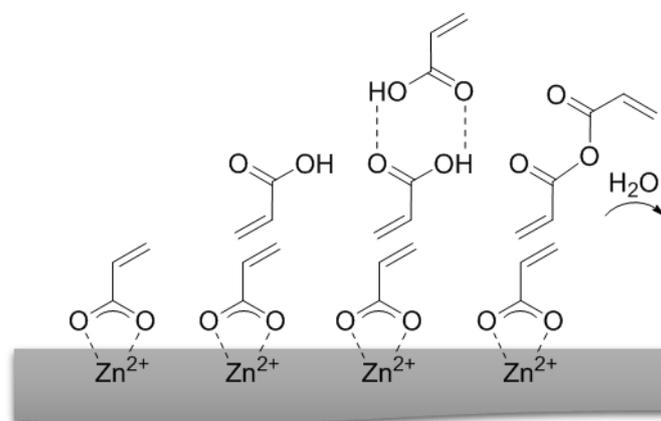


Abbildung 96: Mögliche Struktur der Adsorbatschicht aus Acrylsäure auf ZE-Stahl

6.5.2 Abscheidung von Plasmapolymere

Die Plasmapolymere von Acrylsäure (ppAA) mittels Plasma unterstützter Gasphasenabscheidung wird unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

Bei der Plasmapolymere von Acrylsäure treten zwei Hauptprozesse auf. Der erste Schritt ist die Aktivierung der endständigen Doppelbindung der Acrylsäure, was zur Bildung von Radikalen führt, gefolgt von einer Kettenwachstumsreaktion. Der zweite Schritt ist aufgrund der hohen Energiedichte im Plasma eine Fragmentation der Monomere, gefolgt von einer Polyrekombination von Radikalen und Monomerfragmenten. Beide Prozesse führen im Allgemeinen zu einer unregelmäßigen, ungesättigten oder auch verzweigten Struktur. Nicht zu vernachlässigen ist außerdem eine Degradation und Abtragung der abgeschiedenen Schicht durch das Plasma.^[237] Aufgrund der unregelmäßigen Strukturen der Produkte werden in der Nomenklatur Plasmapolymere von konventionellen Polymeren unterschieden.

Der variierte Prozessparameter des Atmosphärendruckplasmas ist die Beschichtungszeit analog zu den abgeschiedenen Adsorbatschichten. Die Plasmapolymere werden in situ unmittelbar nach dem Plasmaprozess mittels DPM-IRRAS Messung untersucht. Abbildung 97 zeigt das Spektrum der Plasmapolymere aus Acrylsäure mit variiertem Beschichtungsdauer im Vergleich.

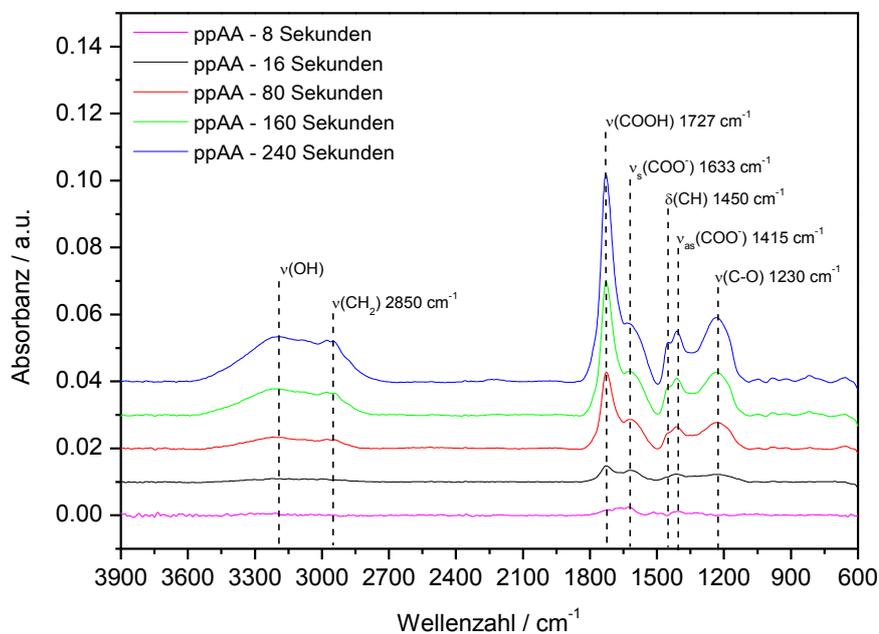


Abbildung 97: DPM-IRRAS Spektrum der Plasmapolymere aus Acrylsäure auf ZE-Stahl

Das Reflexionsspektrum der Plasmapolymere unterscheidet sich grundlegend von dem der Adsorbatschicht. Gegenüber den zahlreichen scharfen Banden des Spektrums der Adsorbatschicht fällt bei erster Betrachtung die geringere Anzahl und Breite der Signale auf. IR-Spektren mit entsprechend breiten Banden sind charakteristisch für Plasmapolymere aus Acrylsäure.^[240]

Bei detaillierter Betrachtung des IRRAS-Spektrums der Plasmapolymere zeigt sich ein breites Signal der OH-Gruppe der Carbonsäure zwischen 2800 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} bei längeren Beschichtungszeiten von 80 Sekunden, 160 Sekunden und 240 Sekunden.^[241] Ebenso wie das Signal der Streckschwingung der CH_2 -Gruppe, welches mit dem der OH-Gruppe zusammenfällt. Eine Unterscheidung in antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung ist nicht möglich. Nach 8 Sekunden und 16 Sekunden Beschichtungszeit ist kein Signal der OH-Gruppe, wie auch CH_2 -Signal nachweisbar. Bei 1727 cm^{-1} ist mit Zunahme der Beschichtungszeit von 16 Sekunden bis 240 Sekunden eine deutliche Zunahme der freien Carbonsäuregruppe, wie auch die antisymmetrischen Streckschwingung der deprotonierten Carbonsäure COO^- bei 1660 cm^{-1} zu verzeichnen.^[241] Bei 8 Sekunden Beschichtungszeit ist nur ein schwach ausgeprägtes COOH -Signal vorhanden, ebenso wie das der deprotonierten Säure. Bei niedrigeren Wellenzahlen sind noch die Deformationsschwingung der CH-Gruppe, sowie die symmetrische Streckschwingung der deprotonierten Carbonsäure COO^- und bei 1230 cm^{-1} eine C-O Schwingung in einem breiten Signal eindeutig identifizierbar.^[241]

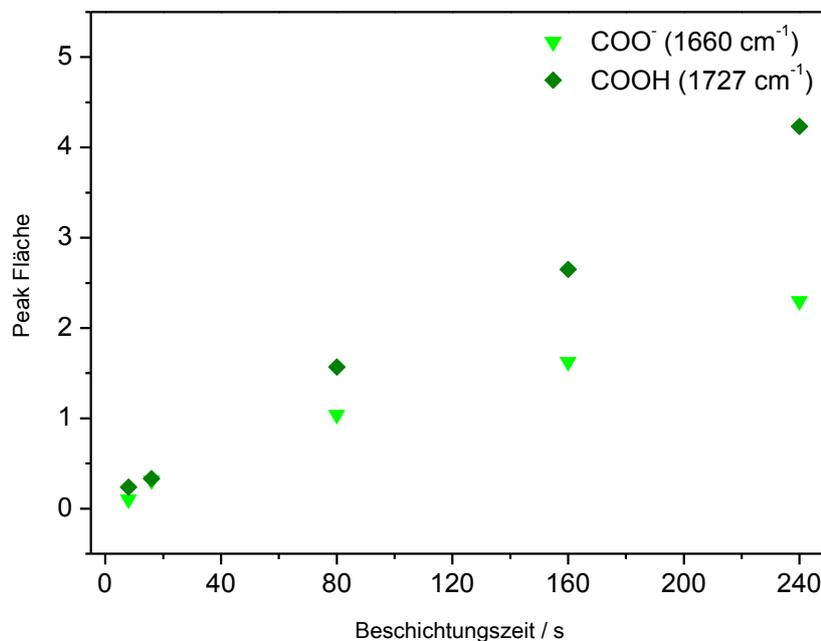


Abbildung 98: Zunahme der deprotonierten und freien Carbonsäure Gruppen des Plasmapolymers aus Acrylsäure
Berechnung durch Integration der IR-Signale der Banden von COO^- und COOH des IR-Spektrums in Abbildung 97

Zusammenfassend über alle Banden des Plasmapolymers ist eine deutliche Zunahme der Intensitäten über die Beschichtungszeit feststellbar. Dies lässt auf eine Zunahme der Schichtdicke des Plasmapolymers schließen.

Von besonderem Interesse ist, wie bei der Adsorbatschicht die freie Carbonsäuregruppe als Oberflächenfunktionalität zur Haftvermittlung im Verbund.

In Abbildung 98 ist die Zunahme der Carbonsäuregruppe bei Zunahme der Beschichtungszeit dargestellt. Nach 8 Sekunden Beschichtung von ZE-Stahl mit dem Plasmapolymers aus Acrylsäure ist wie bereits im IRRAS-Spektrum zu erkennen kein signifikanter Anteil einer freien Carbonsäuregruppe am Plasmapolymers nachweisbar. Mit zunehmender Beschichtungszeit kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Intensität an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Ab einer Beschichtungszeit von 16 Sekunden ist der Anstieg linear. Der lineare Anstieg nach 16 Sekunden Plasmaprozess lässt in Kombination mit der bei 8 Sekunden schwach ausgeprägten COOH-Bande darauf schließen, dass das Plasmapolymers aus Acrylsäure zunächst wie die Adsorbatschicht mit dem Zinküberzug unter Bildung eines Zinkacrylates $\text{Zn}^{2+}/\text{COO}^-$ reagiert.^[238] Mit Zunahme der Beschichtungszeit ist die Reaktion der Carbonsäuregruppe mit der Zinkoberfläche abnehmend, wodurch die Carbonsäuregruppen als Oberflächenfunktionalität erhalten bleiben. Mit weiter zunehmender Beschichtungszeit von 80, 160 und 240 Sekunden nimmt der Anteil der freien Carbonsäuregruppe, wie in Abbildung 98 gezeigt, stark zu. Mit Zunahme der Beschichtungszeit ist von einer Zunahme der Schichtdicke auszugehen. Der Einfluss der Schichtdickenzunahme auf die Haftung wird im folgenden Kapitel 6.5.3 im Detail untersucht.

Eine mögliche Struktur des Plasmapolymers aus Acrylsäure ist in Abbildung 99 dargestellt. Wie bereits erläutert, führen Plasmapolymersationen zu komplexen nicht regelmäßigen chemischen Strukturen,^[237] daher stellt dies nur eine von einer Vielzahl von möglichen Reaktionsprodukten dar.

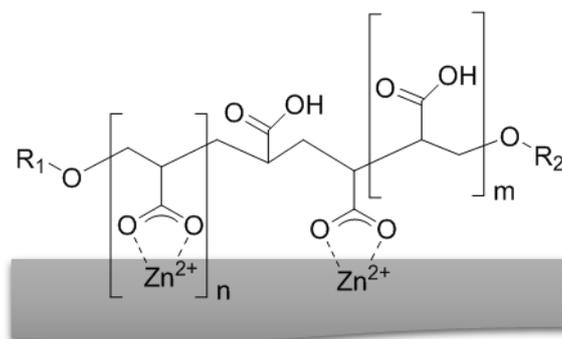


Abbildung 99: Mögliche Struktur des Plasmapolymers aus Acrylsäure auf ZE-Stahl

6.5.3 Adsorbatschichten und Plasmapolymere als Haftvermittler

Die Funktionalisierung der Grenzschicht mittels Adsorbatschichten und Plasmapolymere stellt eine mögliche Alternative für die Haftvermittlung im Stahl/Polymer/Stahl Verbund zum industriellen Standard dar. Entscheidend dafür ist eine hinreichende Haftung im Verbund. Die abgeschiedenen Adsorbatschichten und Plasmapolymere zur Funktionalisierung der Grenzfläche von ZE-Stahl werden in Anschluss an die Charakterisierung auf die Haftung im Verbund mittels T-Schälzugprüfung untersucht. Die Schälzugprüfung liefert als Ergebnis die Schälzugkraft in N/mm.

6.5.4 Haftungsprüfung der Adsorbatschichten

Die Ergebnisse der T-Schälzugprüfung der Adsorbatschichten bei variierteter Beschichtungszeit sind in Abbildung 100 als Säulendiagramm grafisch dargestellt.

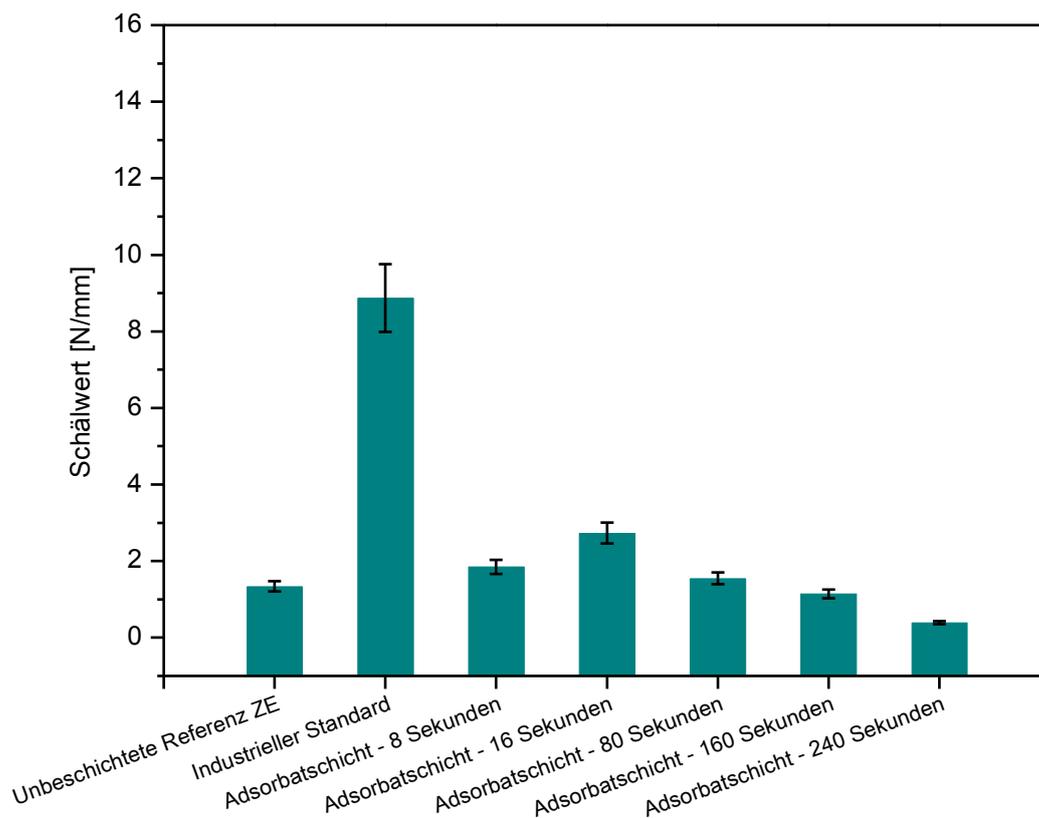


Abbildung 100: Schälzugprüfung des Verbundes mit Adsorbatschicht funktionalisierter Grenzfläche

Als Referenzproben dienen zum einen unbeschichtete Proben aus ZE-Stahl. Die Haftung im Verbund ohne Funktionalisierung der Grenzfläche markiert den unteren Bezugspunkt der unzureichenden Haftung mit $1,3 \pm 0,1$ N/mm. Auf der anderen Seite steht der industrielle Standard. Mit diesem wird eine Haftung von $8,9 \pm 0,9$ N/mm erzielt. Der industrielle Standard zeigt bei der Schälzugprüfung ein kohäsives Bruchbild, womit der Schälwert der maximalen Haftung im Verbund entspricht.

Bei Betrachtung der Schälwerte der Adsorbatschichten ist zunächst festzuhalten, dass die Haftvermittlung im Sandwich deutlich hinter der des Standards zurückbleibt. Bei einer Beschichtungszeit von 8 Sekunden liegt die Haftung mit $1,9 \pm 0,2$ N/mm nur geringfügig höher als die der unbeschichteten Referenzprobe. Mit 16 Sekunden Beschichtungszeit kann die Haftung zwar auf $2,7 \pm 0,3$ N/mm gesteigert werden, was im Vergleich zum Standard jedoch weiterhin unzureichend ist. Eine weitere Erhöhung der Beschichtungszeit auf 80, 160 und 240 Sekunden führt zu einer Abnahme der Haftung und schließlich mit $0,4 \pm 0,1$ N/mm nach 240 Sekunden Beschichtungszeit zu einem Schälwert unter dem der unbeschichteten Referenz.

Die maximal erreichbare Haftung im Sandwich mit einer Adsorbatschicht aus Acrylsäure liegt bei $2,7 \pm 0,3$ N/mm nach 16 Sekunden. Ursächlich für die mangelnde Haftung nach 8 Sekunden ist die Reaktion der Carbonsäuregruppen mit dem Zink zum Zinkacrylat. Es stehen keine Funktionsgruppen an der Oberfläche zur Interaktion mit der Kernschicht zur Verfügung, wie das IRRAS-Spektrum in Abbildung 94 belegt. Nach 16 Sekunden ist im IRRAS-Spektrum der Nachweis der Carbonsäuregruppen möglich, dementsprechend steigt die Haftung an.

Die Abnahme der Haftung nach 80, 160 und 240 Sekunden trotz Zunahme der Carbonsäuregruppen an der Oberfläche (vgl. Abbildung 95) kann mit Hilfe der Theorie der schwachen Grenzschicht, besser bekannt unter dem Englischen Begriff „weak boundary layer“ erklärt werden. Die Theorie des „weak boundary layer“ nach Bikerman^[242] geht davon aus, dass die mangelnde Adhäsion oder der Verlust der Adhäsion an einer Grenzschicht auf die mangelnde Kohäsion innerhalb der Grenzschicht zurückzuführen ist. Dementsprechend handelt es sich um ein kohäsives Versagen innerhalb der haftvermittelnden Schicht bei minimaler Haftung. Innerhalb der Multilage der Adsorbatschicht aus Acrylsäure gibt es keine ausreichende Kohäsion, aufgrund fehlender kovalenter Bindungen innerhalb der Schicht. Der Haftungsverlust und Bruch während der T-Schälzugprüfung findet innerhalb der Adsorbatschicht statt.

6.5.5 Haftungsprüfung der Plasmapolymere

Die Schälwerte der Haftungsprüfung der Plasmapolymere aus Acrylsäure sind in Abbildung 101 aufgetragen.

Zur Beurteilung der Haftung werden als Referenzproben wie bei den Adsorbatschichten Stahl/Polymer/Stahl-Verbunde mit unbeschichteten ZE-Stahl, sowie ein industrieller Standard als Haftvermittler herangezogen. Der Schälwert im Verbund ohne Funktionalisierung der Grenzfläche liegt bei $1,4 \pm 0,1$ N/mm. Die Referenzprobe des Standards zeigt eine Haftung von $8,8 \pm 0,2$ N/mm bei der Schälzugprüfung. Mit einem kohäsiven Bruchbild stellt der industrielle Standard die maximale Haftung im Verbund dar.

Im Gegensatz zur Adsorbatschicht aus Acrylsäure liefern die Plasmapolymere aus Acrylsäure deutlich höhere Haftungswerte bei der T-Schälzugprüfung der Sandwichwerkstoffe, welche zum Teil auf dem Niveau des industriellen Standards liegen.

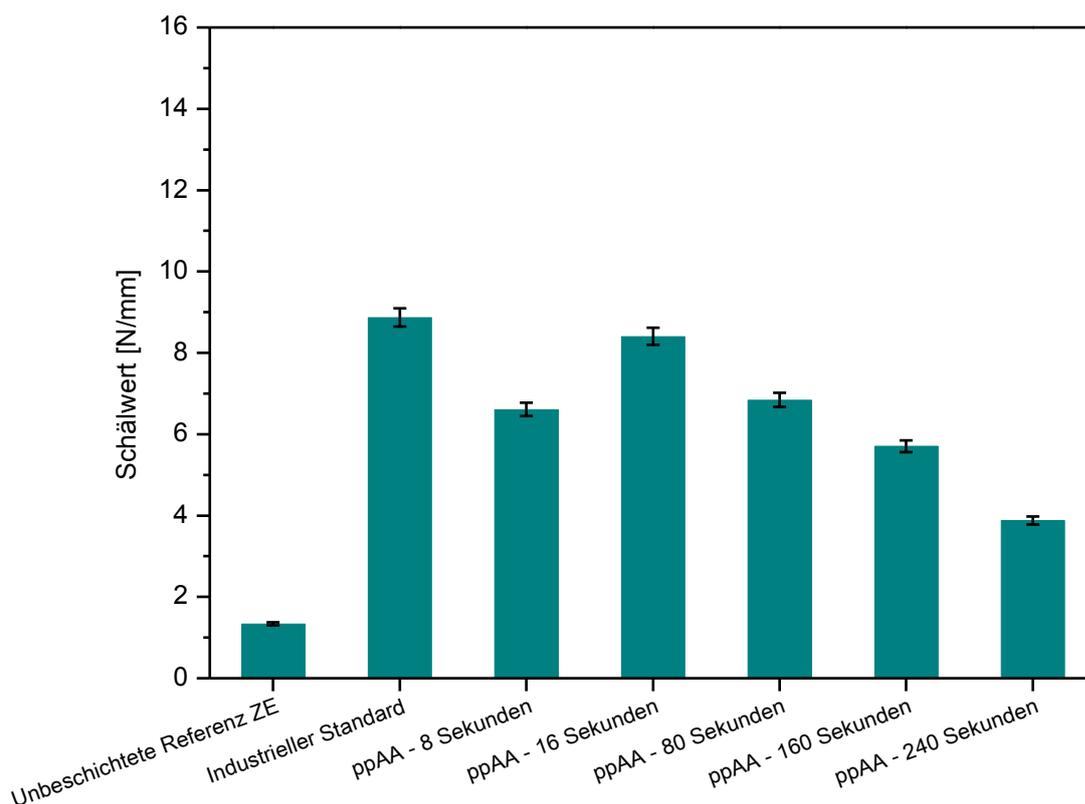


Abbildung 101: Schälzugprüfung des Verbundes mit Plasmapolymere funktionalisierter Grenzfläche

Bei detaillierter Betrachtung der Haftvermittlung zeigt sich ein vergleichbarer Verlauf der Schälwerte wie bei den Adsorbatschichten aus Acrylsäure. Nach 8 Sekunden Plasmapolymerisation liegt die Haftung bei $6,6 \pm 0,2$ N/mm. Damit liegt die Haftung ca. 2,5 Mal so hoch wie die maximale Schälkraft der Adsorbatschichten bei deutlich geringer Intensität der Carbonsäuregruppen im IRRAS-Spektrum.

Nach 16 Sekunden Beschichtungszeit wird mit $8,4 \pm 0,2$ N/mm der maximale Schälwert der Plasmapolymere erzielt, der im Bereich des Standards liegt. Die Schichtdicke nimmt zu, wie die zunehmende Intensität der COOH-Bande im IRRAS-Spektrum belegt. Mit höheren Beschichtungszeiten von 80, 160 und 240 Sekunden nimmt die Haftung trotz Zunahme der Oberflächenfunktionalität der freien Carbonsäuregruppe kontinuierlich ab. Nach 240 Sekunden Plasmapolymerisation liegt die Haftung bei $3,8 \pm 0,1$ N/mm. Damit ist diese zwar deutlich höher als die unbeschichtete Referenz und die Schälwerte der Adsorbatschichten, jedoch auch deutlich geringer als der maximale Schälwert nach 16 Sekunden Plasmaabscheidung.

Bei der Abscheidung des Plasmapolymers reagiert die abgeschiedene Schicht zunächst über die Carbonsäuregruppen mit der Oberfläche unter Bildung des Zinkacrylats $\text{Zn}^{2+}/\text{COO}^-$. Dies erklärt die Adhäsion an der Grenzschicht zwischen Plasmapolymer und dem verzinkten Substrat. Mit zunehmender Beschichtungszeit auf 16 Sekunden nimmt die Schichtdicke und Funktionsgruppendichte an der Oberfläche zu, was zu vergleichbaren Schälwerten mit dem des Standards im Verbund führt.

Wird die Beschichtungszeit weiter auf 80, 160 und 240 Sekunden erhöht, nimmt die Schichtdicke weiter zu (vgl. Abbildung 98). Die Haftung nimmt jedoch trotz der erhöhten Anzahl an freien Carbonsäuregruppen (vgl. Abbildung 98) ab. Durch die längere Verweildauer des Plasmapolymers im Plasma kommt es zur Degradation des Polymers. Die hohe Energiedichte im Plasma schädigt das Netzwerk des Plasmapolymers, wodurch die Kohäsion innerhalb des Plasmapolymers abnimmt. Es wird ein „weak boundary layer“ erzeugt, was zum Haftungsverlust innerhalb des erzeugten Plasmapolymers führt.

6.5.6 Untersuchung der Bruchbilder

Im Anschluss an die T-Schälzugprüfung wird das Bruchbild der freigelegten Grenzschicht mittels Lichtmikroskopie untersucht. So kann eine Aussage über kohäsives oder adhäsives Versagen des Sandwichaufbaus getroffen werden.

Abbildung 102 zeigt zunächst die Komponenten im Ausgangszustand ohne Laminierung und anschließende Schälzugprüfung.

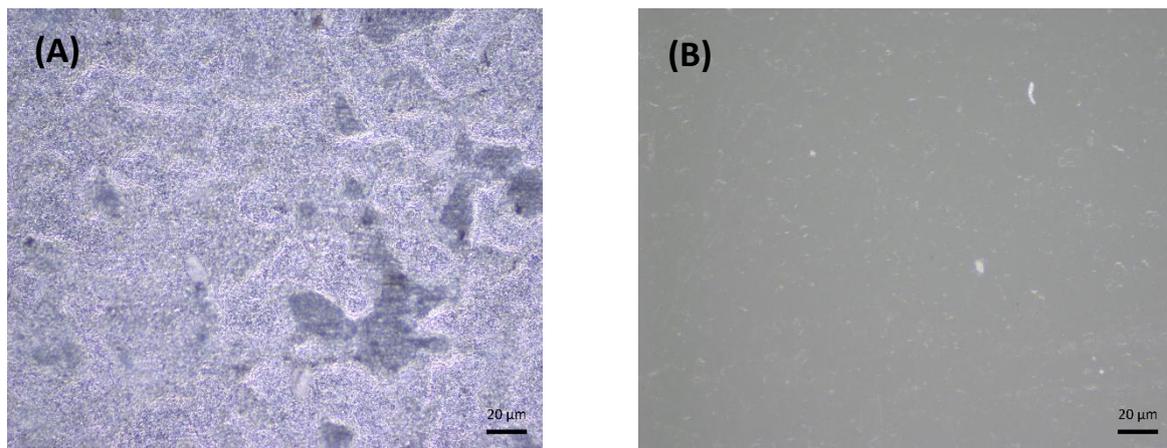


Abbildung 102: Substrat ZE (A) und Kernschicht (B) im Ausgangszustand

Auf dem metallischen Substrat ist deutlich die Mikrostruktur der elektrolytischen Verzinkung zu erkennen. Die Polymere Kernschicht erscheint optisch gegenüber dem Substrat glatter und weist keine erkennbare Struktur auf.

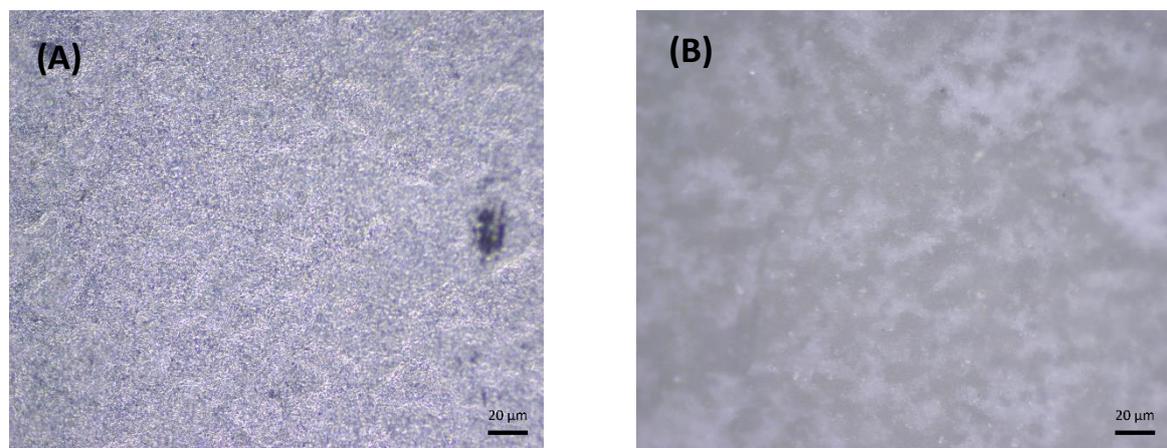


Abbildung 103: Bruchbild nicht vorbehandelter Referenz nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Die Schälzugprüfung im Anschluss an das Laminieren des nichtvorbehandelten Substrates mit der Kernschicht zum Sandwichwerkstoff liefert ein adhäsives Bruchbild. Eine Veränderung des Substrates ist nicht feststellbar. Die Kernschicht hingegen weist partiell helle, weiße Bereiche auf. Obwohl die Haftung ohne Haftvermittler mit $1,4 \pm 0,1$ N/mm mangelhaft ist, sind unter dem Mikroskop bereits Anzeichen eines Weißbruchs, im Englischen als „Crazing“ bezeichnet, nachzuweisen.^[243]

Das „Crazing“ ist charakteristisch für das spannungsinduzierte Bruchverhalten von amorphen Polymeren. Dementsprechend tritt der Weißbruch auch bei der Kernschicht, einem Blend aus teilkristallinem LD-PE und PA6 auf. Ein „Craze“ ist ein Bruch unter Last. Das bedeutet verstretchte und damit orientierte Polymerketten die an der Oberfläche durch feine Fibrillen verbrückt sind. Diese entstehen während der Zugbelastung von Polymeren durch lokalisierte Deformation. Bei den Fibrillen handelt es sich um Makromoleküle des Polymers die aus dem „Craze“ herausgezogen werden. Das Wachstum der Fibrillen unter Zugbelastung kann schließlich zum Bruch der Polymerketten und damit zum Bruch und Bauteilversagen führen. Die optische Erscheinung des Weißbruchs entsteht durch Streuung des Lichtes am „Craze“.^[244]

Das kohäsive Bruchbild der Schälzugprüfung mit industriellem Standard zeigt den vollständigen Weißbruch, sowohl auf dem Substrat, als auch auf der Kernschicht. Der Bruch findet in der Kernschicht statt. Was bedeutet, dass die Adhäsion an der Grenzfläche zwischen Substrat und Haftvermittler, sowie zwischen Haftvermittler und Kernschicht größer ist als die Kohäsion innerhalb des Polymers.

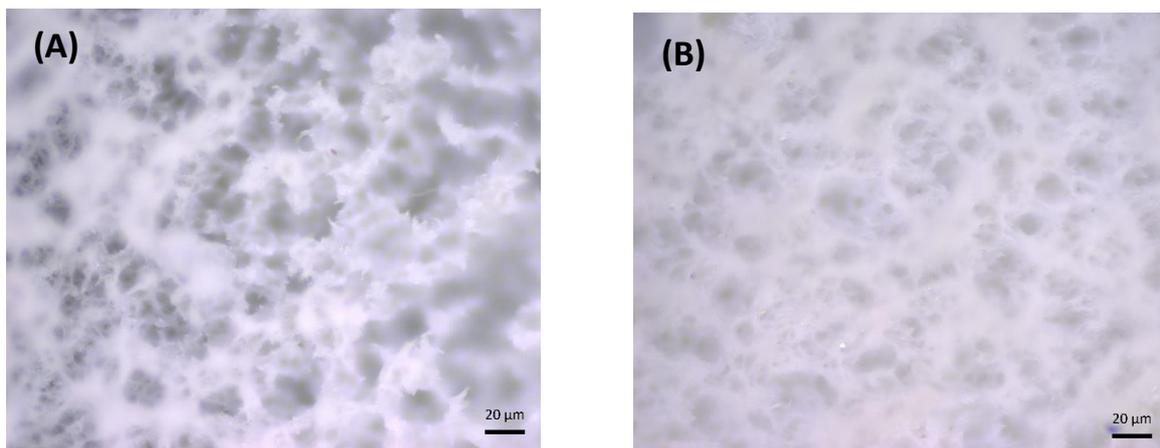


Abbildung 104: Kohäsives Bruchbild mit industriellem Standard als Haftvermittler nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B) bei vollständigem Weißbruch

Adsorbatschichten

Das Bruchbild der Adsorbatschicht nach 8 Sekunden Beschichtung zeigt auf der Seite des Substrates keine Veränderung gegenüber der Referenz ohne Laminierung und dem Bruch von ZE ohne Haftvermittler. Die Kernschicht zeigt nur partiell schwach ausgeprägte Bereiche eines Weißbruches, vergleichbar mit dem Bruchbild der Haftungsprüfung ohne Haftvermittler. Dies korreliert mit den geringen Schälwerten der Probe. Das Bruchbild ist vollständig adhäsiv.

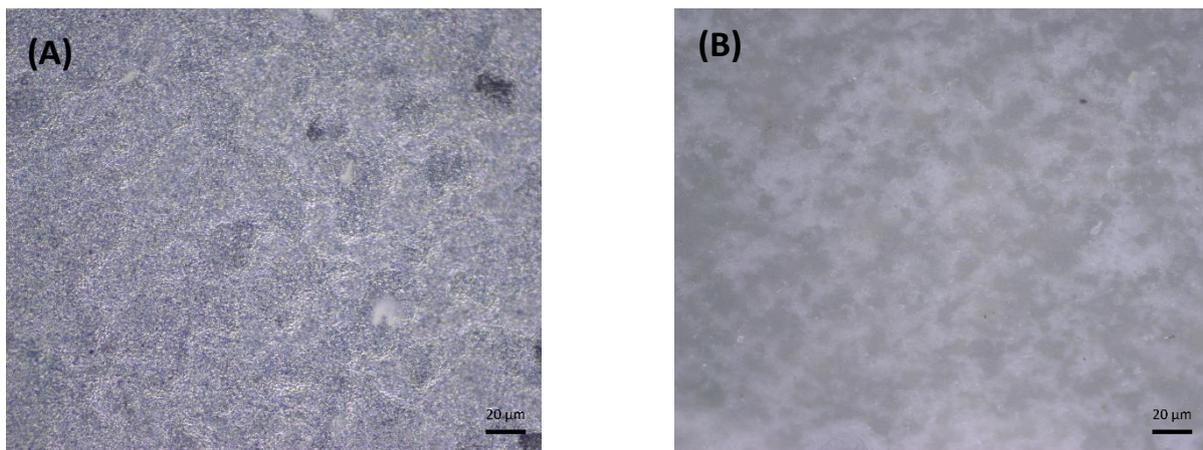


Abbildung 105: Bruchbild mit Adsorbatschicht 8 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Nach 16 Sekunden Beschichtungszeit zeigt die Adsorbatschicht die maximale Haftung im Verbund für die Adsorbatschichten, dementsprechend nimmt auch der Anteil am Weißbruch, also der Schädigung des Polymers zu. Das Substrat weist keine Rückstände des Polymers auf, dementsprechend ist auch dieses Bruchbild als adhäsiv zu bezeichnen.

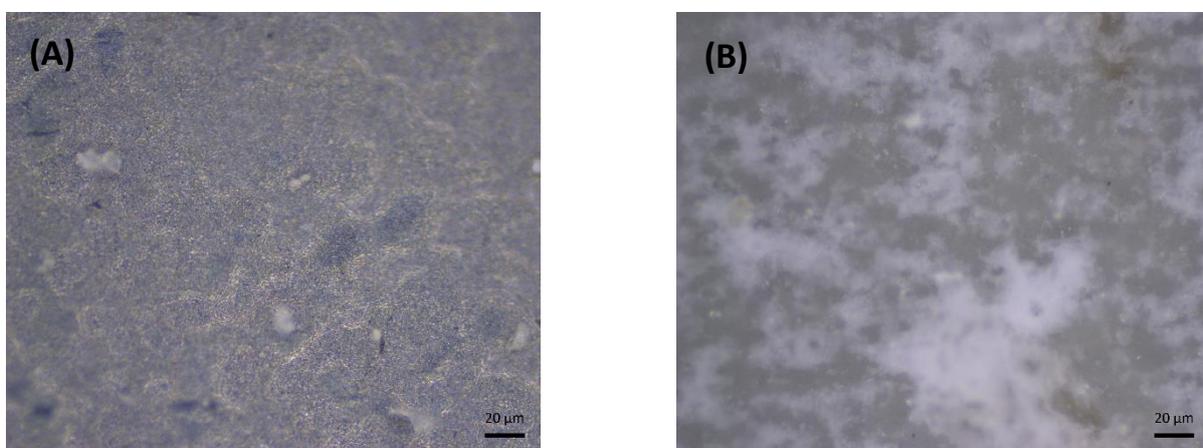


Abbildung 106: Bruchbild mit Adsorbat Layer 16 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Bei einer Beschichtungszeit von 80 Sekunden nimmt die Adhäsion an der Grenzschicht ab. Der Anteil am Weißbruch verhält sich entsprechend und ist geringer.

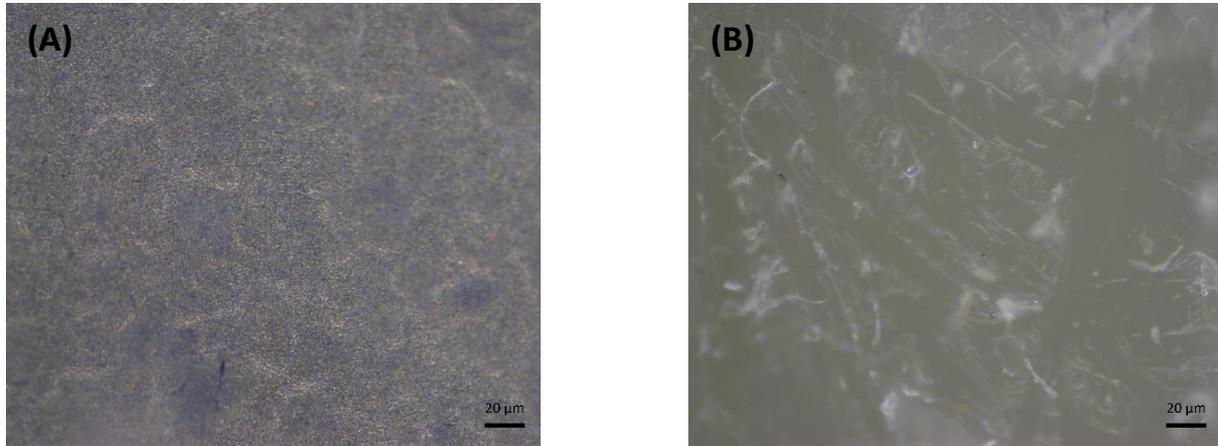


Abbildung 107: Bruchbild mit Adsorbatschicht 80 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Die Abbildung 108 und Abbildung 109 zeigen die adhäsiven Bruchbilder bei einer Beschichtungszeit von 160 und 240 Sekunden. Die Adhäsion an der Grenzfläche ist zu gering, um ausreichend hohe lokale Spannung an der Oberfläche des Polymers zu erzeugen damit Makromoleküle verstreckt und Fibrillen erzeugt werden. Der Weißbruch bleibt aus.

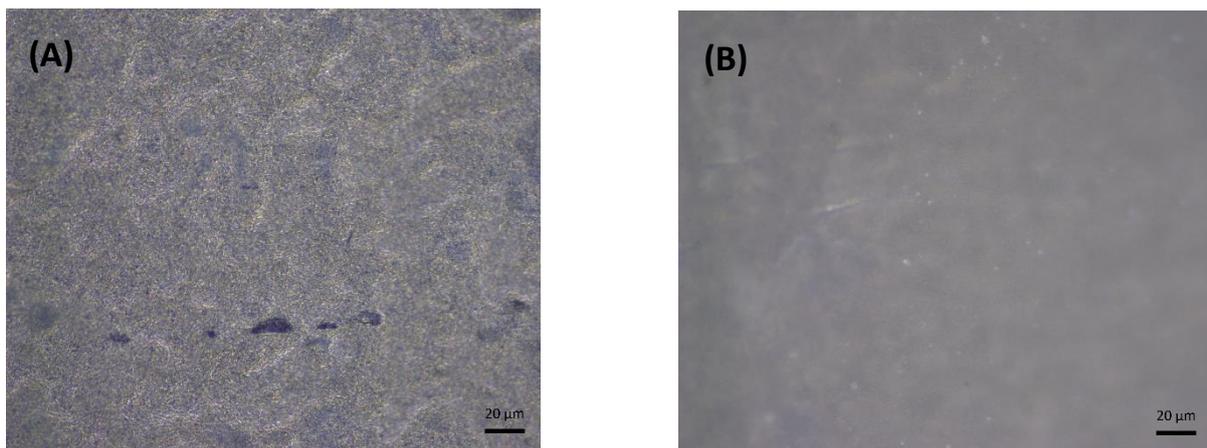


Abbildung 108: Bruchbild mit Adsorbatschicht 160 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

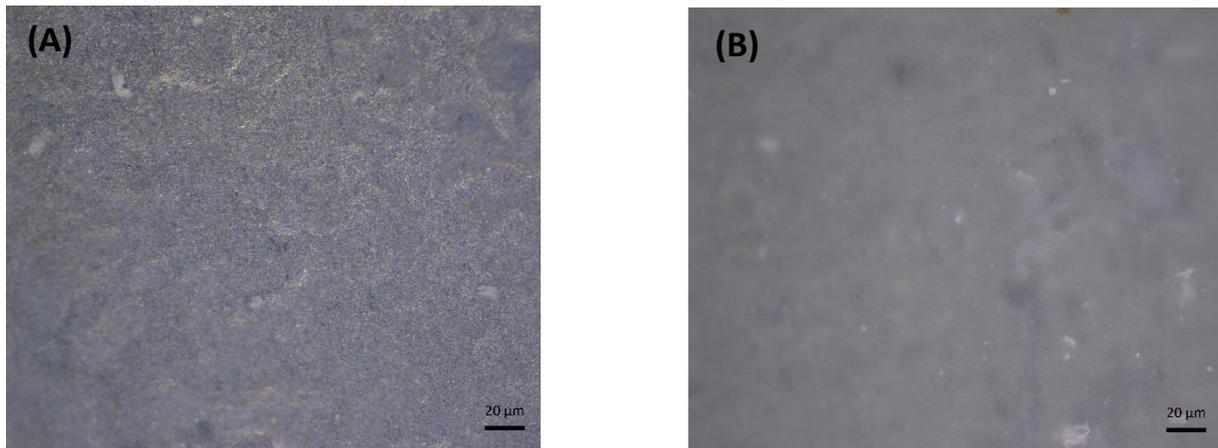


Abbildung 109: Bruchbild mit Adsorbatschicht 240 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Plasmapolymere

Im Gegensatz zu den Adsorbatschichten aus Acrylsäure zeigen die Plasmapolymere eine deutlich höhere Adhäsion im Verbund, dies spiegelt sich auch in den Bruchbildern wieder. Nach 8 Sekunden Beschichtungszeit ist das Bruchbild der Probe nach der Schälzugprüfung adhäsiv und eine deutliche Craze-Bildung auf der Kernschicht erkennbar.

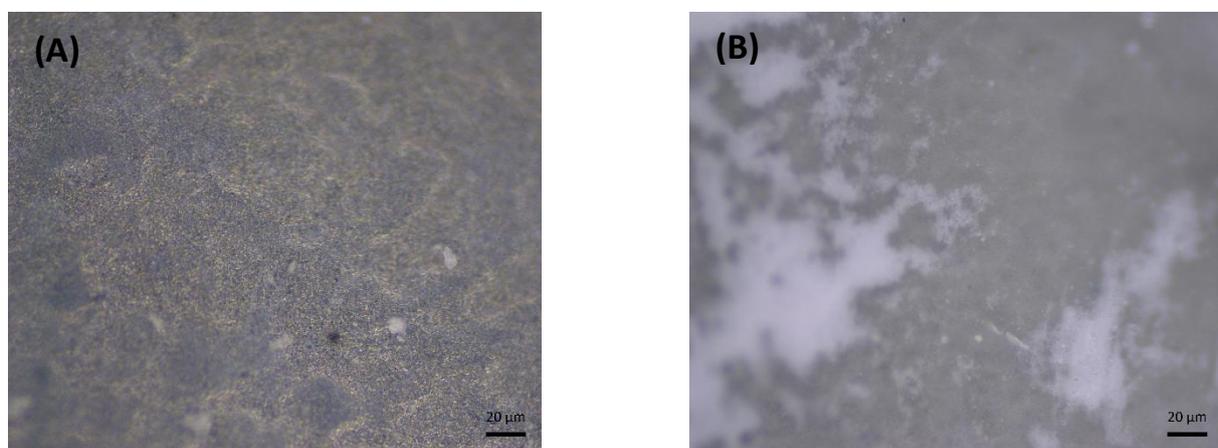


Abbildung 110: Bruchbild mit ppAA 8 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

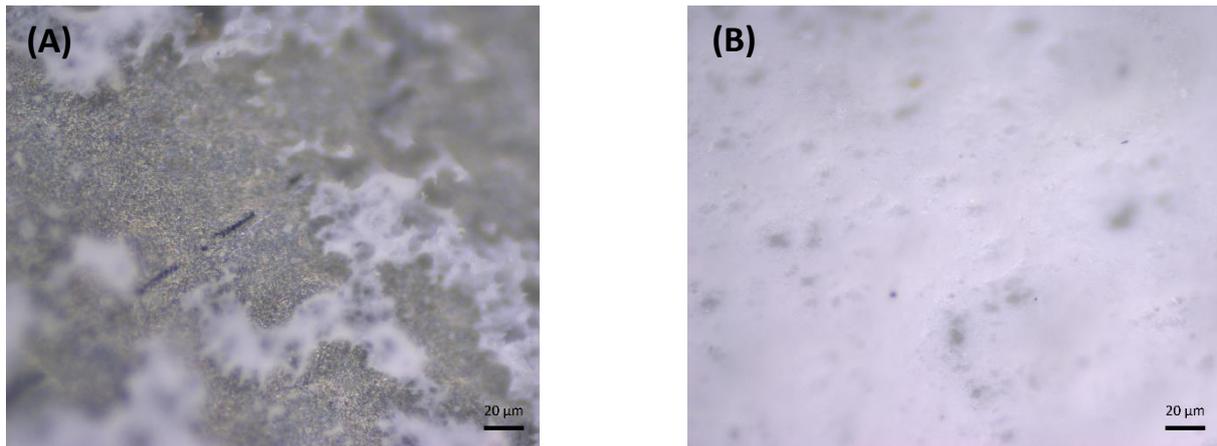


Abbildung 111: Bruchbild mit ppAA 16 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Nach 16 Sekunden Plasmapolymersation wird auf ZE-Stahl die maximale Haftung im Sandwichwerkstoff erreicht. Das Bruchbild zeigt einen Mischbruch. Das bedeutet, dass Bruchbild zeigt adhäsive und kohäsive Anteile. Auf dem Substrat (A) in Abbildung 111 sind deutlich Anhaftungen der Kernschicht zu erkennen. Das Versagen tritt partiell in der Kernschicht auf. Dies korreliert mit den Haftungswerten im Vergleich mit der nasschemischen Vorbehandlung, welche minimal bessere Adhäsion an der Grenzschicht zeigt und daher im Bruchbild vollständig kohäsiv ist.

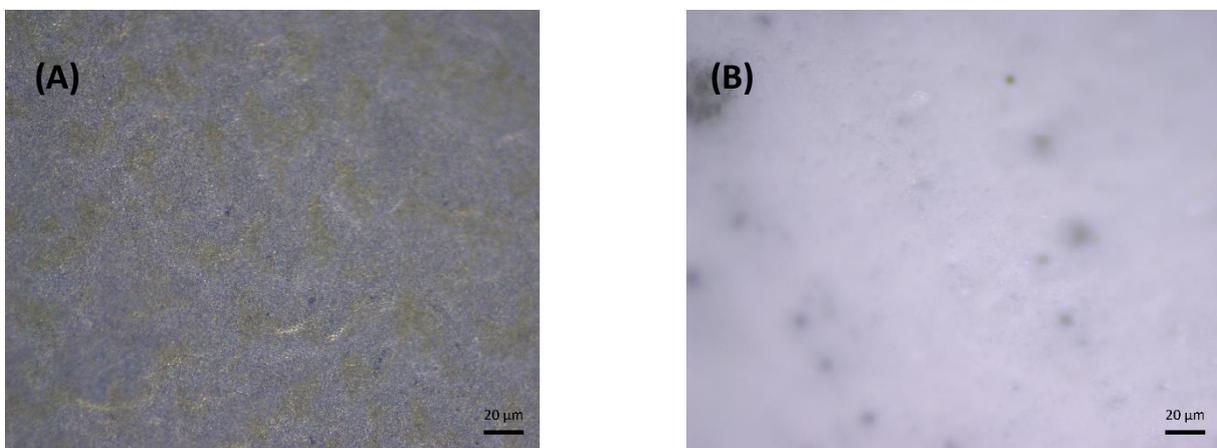


Abbildung 112: Bruchbild mit ppAA 80 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

Mit weiterer Erhöhung der Beschichtungszeit nimmt die Haftung ab. Das adhäsive Bruchbild nach 80 Sekunden Abscheidung des Plasmapolymers zeigt zwar einen vollständigen Weißbruch, jedoch ist auf dem Substrat (A) kein Rückstand der Kernschicht nachweisbar.

Die Zugbeanspruchung des Polymers ist durch die hohe Adhäsion entsprechend hoch, so dass es über den gesamten Bereich zur Craze-Bildung kommt. Jedoch ist die Adhäsion zu gering für das Versagen des Polymers und einen damit verbundenen kohäsiven Bruch.

Umso länger die Beschichtungszeit gewählt wird, umso schlechter wird auch die Haftung im Verbund. Die Abbildung 113 und Abbildung 114 zeigen die Bruchbilder der Plasmapolymere nach 160 und 240 Sekunden Funktionalisierung. Mit Abnahme des Schälwertes bzw. der Adhäsion nimmt auch die Bildung des Weißbruches ab. Dementsprechend liegt nach 160 Sekunden eine höhere Craze-Bildung gegenüber 240 Sekunden Plasma vor.

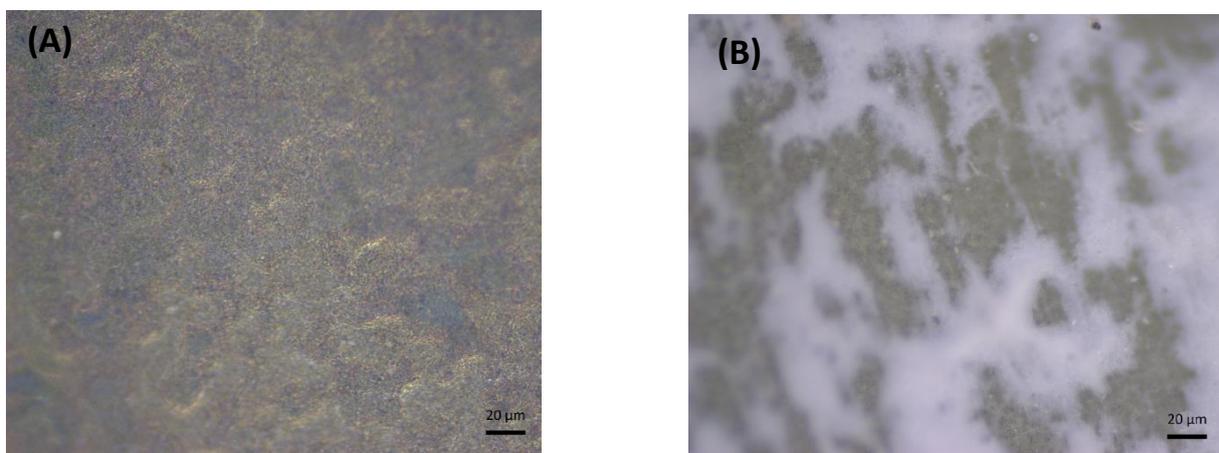


Abbildung 113: Bruchbild mit ppAA 160 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

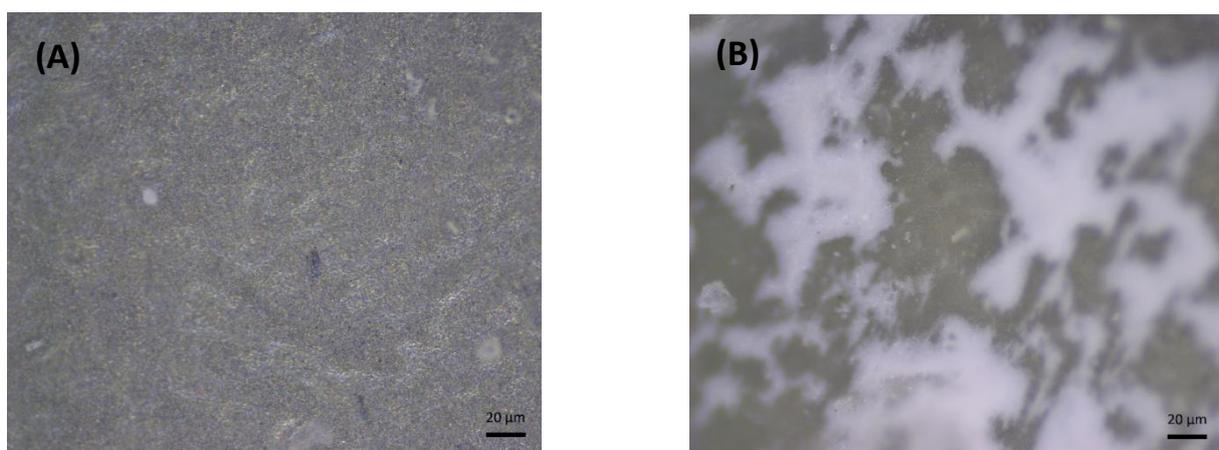


Abbildung 114: Bruchbild mit ppAA 240 Sekunden nach Schälzugprüfung von Substrat (A) und Kernschicht (B)

6.5.7 Diskussion

Die Plasmapolymersation stellt eine Möglichkeit der Funktionalisierung von elektrolytisch verzinktem Stahl dar. Mittels Plasmapolymere aus Acrylsäure kann im Vergleich mit der unbeschichteten Referenzprobe eine signifikante Verbesserung der Haftung im Verbund erzielt werden. Nach einer Beschichtungszeit von 16 Sekunden liegt der Schälwert auf dem Niveau der Konversionsschicht, was sich im Bruchbild als Mischbruch widerspiegelt. Auch wenn mittels Nasschemie ein kohäsives Versagen im Verbund erreicht wird, sind beide Vorbehandlungen unter Berücksichtigung des Fehlers vergleichbar.

DPM-IRRAS Messungen des Plasmapolymers, sowie der Adsorbatschicht aus Acrylsäure zeigen eine chemische Reaktion der Acrylsäure mit der Zinkschicht des Substrates unter Bildung des Zinkacrylates $\text{Zn}^{2+}/\text{COO}^-$. Die Bindung an das Zink erklärt die Adhäsion an der Grenzschicht zwischen Substrat und haftvermittelnder Schicht wie dem Plasmapolymere oder der Adsorbatschicht. Die Haftungswerte der Adsorbatschicht bleiben deutlich hinter denen des Plasmapolymers zurück, was die Schälzugprüfung bestätigt und sich in adhäsiven Bruchbildern zeigt. Ursache dafür ist die mangelnde Kohäsion innerhalb der Adsorbatschicht aus Acrylsäure, da diese nicht durch Plasmapolymersation vernetzt ist. Die Adsorbatschicht bildet bei zunehmender Beschichtungszeit eine Multilage, welche ausschließlich durch Wasserstoffbrücken und mögliche Esterbindungen zwischen den Monomeren durch Selbstkondensation verbunden ist. Ein verzweigtes Netzwerk, wie das des Plasmapolymers, liegt nicht vor. Es kann daher bei der Adsorbatschicht von einem „weak boundary layer“ gesprochen werden.

Auch die Plasmapolymere aus Acrylsäure zeigen bei Zunahme der Beschichtungszeit eine Verschlechterung der Haftung. Durch die Zunahme der Plasmapolymersation nimmt auch die Verweilzeit der bereits abgeschiedenen Schicht im Plasma zu. Dies führt zu einer Degradation des Plasmapolymers, welche den Verlust der Adhäsion bei der Schälzugprüfung erklärt.

Bis zur Degradation des Plasmapolymers nimmt die Haftung im Verbund über die Beschichtungszeit zu. Die Zunahme der Beschichtungszeit führt unmittelbar zu einer Erhöhung der Intensität der freien Carbonsäuregruppe COOH im DPM-IRRAS-Spektrum und damit zu einer höheren Schichtdicke. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Wechselwirkungen zwischen Carbonsäuregruppen und der polymeren Kernschicht ausschlaggebend für die Haftung im Stahl/Polymer/Stahl Verbund sind.

7 Übergreifende Zusammenfassung

Die Kernschicht wird erfolgreich auf die chemische Zusammensetzung untersucht und entsprechend charakterisiert. Diese besteht aus einem Polymerblend aus Polyamid 6 und Polyethylen. Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen auf die Homogenität des Blends mittels Raman Mapping kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein chemisch modifiziertes Polyethylen, wie ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen, handelt. Die chemische Modifikation ist zum einen notwendig zur Kompatibilisierung des Polymerblends, führt aber zum anderen zur Funktionalisierung der Kernschicht. Durch die Laminierung der Kernschicht, welche zum Aufschmelzen dieser führt, kommt es zu einer Neuorientierung der Phasen aus PA 6 und LD-PE (vgl. Kapitel 6.1). Weitere Belege für eine Modifikation des Polyethylens, werden durch die AFM-basierte Chemische Kraft Spektroskopie gewonnen. Die Adhäsion von Phasen geringeren E-Moduls gegenüber Carbonsäure modifizierten Cantilevern bestätigt die Hypothese des gepfropften Polyethylens (vgl. Kapitel 6.3). Die Kernschicht nimmt über die Polyamid 6 Phase Wasser auf, wie mittels Elektrochemischer Impedanz Spektroskopie gezeigt. Die Poren der PA 6 Phase haben dabei eine Orientierung senkrecht zur Substrat Oberfläche. Die Polyethylen Phase leistet erwartungsgemäß keinen Beitrag zur Wasseraufnahme des Blends (vgl. Kapitel 6.2).

Erstmals konnte erfolgreich die AFM-basierte Einzel Molekül Spektroskopie zur Untersuchung der Adhäsion auf Produktionsmaterial aus feuerverzinktem Stahl eingesetzt werden. Es wird gezeigt, dass die Adhäsion gegenüber dem Schmelztauchüberzug aus einem Mischoxid aus Aluminiumoxidhydroxid und Zinkoxid auf der Bildung von koordinativen Bindungen zwischen Al^{3+} und Zn^{2+} beruht. Auch wird gezeigt, dass die Adhäsion und damit die Haftung gegenüber Aluminiumoxidhydroxid besser ist als zu Zinkhydroxid (vgl. Kapitel 6.4).

Die Plasmapolymerisation von Acrylsäure unter Normaldruck stellt eine mögliche Alternative zur Haftvermittlung im Verbund dar. DPM-IRRAS-Messungen belegen die erfolgreiche Funktionalisierung der Grenzfläche. Es wird gezeigt, dass die Haftung gegenüber der Kernschicht auf der Interaktion mit Carbonsäure Gruppen an der Oberfläche beruht. Zur Haftvermittlung im Verbund ist neben der Adhäsion an der Grenzfläche durch die Oberflächenfunktionalisierung auch die durch Plasmapolymerisation erzeugte Kohäsion innerhalb des Plasmapolymers von großer Wichtigkeit. Adsorbatschichten aus Acrylsäure zeigen im Gegensatz zu den Plasmapolymerelementen aufgrund eben dieser fehlenden Kohäsion nur geringere haftvermittelnde Eigenschaften (vgl. Kapitel 6.5).

8 Übergreifende Schlussfolgerungen

Die zentrale Kernfrage dieser Arbeit ist das Verständnis und die Erklärung des Haftungsmechanismus in einem Stahl/Polymer/Stahl Verbund. Unter anderem mit der Charakterisierung der Kernschicht und der Funktionalisierung der Grenzfläche wurden entscheidende Erkenntnisse erzielt.

Die Kernschicht wird als homogenes Polymerblend aus Polyamid 6 und Polyethylen identifiziert. Die Homogenitätsuntersuchung der Kernschicht mittels Raman Mapping zeigen, dass es sich aufgrund der nicht vorhandenen Phasenseparation von PA 6 und LD-PE zu einer See-Insel-Struktur vermutlich um ein gepfropftes Polyethylen, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid, handelt. Die Ergebnisse der AFM-basierten Chemischen Kraft Spektroskopie (vgl. Kapitel 6.3) bestätigen weitgehend die Ergebnisse der Raman Messungen (vgl. Kapitel 6.1). Bei den Ergebnissen der Chemischen Kraft Spektroskopie sind jedoch auch kontaktmechanische Effekte zu berücksichtigen. Zwei entscheidende Funktionen sind der mögliche Grund für die Modifikation des Polyethylens. Zum einen ist es die Kompatibilisierung des Polymerblends. Ohne Pfropfung des Polyethylens wären beide Polymere nicht mischbar. Ein inkompatibles, heterogenes Blend wäre die Folge. Ein solches inkompatibles Blend würde sich von den mechanischen und technologischen Eigenschaften grundlegend von einem kompatiblen Polymerblend unterscheiden. Des Weiteren würde durch die Pfropfung des LD-PE eine Funktionalisierung der Oberfläche der Kernschicht erreicht. Eine Modifikation des Polyethylens der Kernschicht ist daher wahrscheinlich.

Die Erwärmung über den Schmelzbereich der Kernschicht während der Laminierung zum Verbund führt zu einer Neuorientierung der Polymerphasen. Wie mittels AFM-basierter Chemischer Kraft Spektroskopie (vgl. Kapitel 6.3) nachgewiesen wird, kann gepfropftes Polyethylen, als modifiziertes Polymer, wie mit Maleinsäureanhydrid als Funktionsgruppe, an der Oberfläche der Kernschicht in Wechselwirkung mit der zur Haftvermittlung eingesetzten ultradünnen Zwischenschicht treten. Die durch die Wechselwirkung an der Oberfläche erzeugte Adhäsion führt wiederum zur Erzeugung der erforderlichen Haftung im Stahl/Polymer/Stahl Verbund. Ein möglicher Mechanismus der Haftvermittlung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels unter Miteinbezug der Ergebnisse der Funktionalisierung der Grenzfläche im Detail betrachtet.

Die freistehende Kernschicht nimmt $5,2 \pm 0,1$ Gewichtsprozent Wasser auf. Die Wasseraufnahme erfolgt dabei über die Polyamid 6 Phase, wie durch EIS Messungen gezeigt (vgl. Kapitel 6.2.2). Das Polyethylen hingegen trägt nicht zur Wasseraufnahme der Kernschicht bei.

Die Wasseraufnahme der Kernschicht macht es erforderlich, die Kernschicht vor der Verarbeitung zum Stahl/Polymer/Stahl Verbund zu trocknen bzw. diese unter Ausschluss von Luftfeuchte zu lagern. Bei Verarbeitung einer feuchten Kernschicht kommt es während der Laminierung zur sofortigen Verdampfung des sich in der Kernschicht befindenden Wassers, was eine Schädigung des Sandwichwerkstoffes und damit verbundenen Haftungsverlust zur Folge hat. Eine Substitution des Polyamides, durch ein nicht hygroskopisches Polymer, kommt aufgrund der geforderten mechanischen und technologischen Eigenschaften an den Verbund zurzeit nicht in Frage.

Die Wasseraufnahme der Kernschicht hat im Stahl/Polymer Halbzeug, in Abhängigkeit des eingesetzten Haftvermittlers, einen Einfluss auf die Haftung im Modellsystem. Dieser zeigt sich primär in einem signifikanten Verlust der Haftung bei der Schälzugprüfung (vgl. Kapitel 6.2.3).

Die AFM-basierte Einzel Molekül Spektroskopie mit Polyacrylsäure funktionalisierten Cantilevern wird erstmals erfolgreich zur Untersuchung der molekularen Adhäsion auf feuerverzinktem Stahl angewendet (vgl. Kapitel 6.4). Der Mechanismus der molekularen Adhäsion beruht dabei auf der Bildung von koordinativen Bindungen zwischen Al^{3+} und Zn^{2+} mit dem Schmelztauchüberzug des Stahls. Die entscheidende Erkenntnis, ist die bessere molekulare Adhäsion gegenüber Aluminiumoxidhydroxid, als zu Zinkhydroxid. Durch die alkalische Reinigung, welche die Standardreinigung für feuerverzinkten Stahl entspricht, kommt es zur Hydroxylierung der Oberfläche, das Aluminiumoxidhydroxid wird vollständig entfernt. Aufgrund der durch die AFM-basierte Einzel Molekül Spektroskopie gewonnen Erkenntnisse, kann daher gefolgert werden, dass die alkalische Reinigung bei feuerverzinktem Stahl als Substrat von Nachteil für die Haftung im Verbund ist. Es ist davon auszugehen, dass mit ausschließlich Lösemittel gereinigtem feuerverzinktem Stahl, bei Einsatz des gleichen Haftvermittlers eine höhere Haftung im Verbund gegenüber dem alkalisch gereinigten Substrat erzielt werden kann.

Plasmapolymere aus Acrylsäure zeigen als Haftvermittler im Stahl/Polymer/Stahl Verbund Schälwerte, welche auf dem Niveau des industriellen Standards liegen (vgl. Kapitel 6.5.5). Die Plasmapolymerisation unter Normaldruck bietet dabei die Möglichkeit der vereinfachten Prozessführung. Im Gegensatz zu Niederdruckprozessen wird keine komplexe Vakuumtechnik für den Prozess benötigt, eine Anlage für die Plasmapolymerisation unter Normaldruck würde sich durch eine geringere Anlagenperipherie und geringere Betriebskosten auszeichnen.

Durch DPM-IRRAS-Messungen wird gezeigt, dass die Abscheidung von Plasmapolymeren aus Acrylsäure unter Normaldruck auf elektrolytisch verzinktem Stahl zur Funktionalisierung der Grenzfläche mit Carbonsäure Gruppen führt. Mit zunehmender Beschichtungszeit nimmt die Funktionsgruppendichte auf der Oberfläche zu, jedoch damit auch die Verweildauer der abgeschiedenen Schicht im Plasma. Die hohe Verweildauer des Plasmapolymeres im Plasma führt jedoch zu einer Degradation des Plasmapolymeres und damit einem Verlust der Haftung in Abhängigkeit der Zeit im Plasma. Für die Prozessführung zur Erzeugung der maximalen Haftung im Sandwich, mit einem Plasmapolymer aus Acrylsäure als Haftvermittler, ergibt sich damit eine ideale Prozesszeit für die Plasmapolymerisation. Es ist festzuhalten dass diese, in Bezug auf eine maximale Haftung, ideale Beschichtungszeit in Abhängigkeit zu den weiteren Parametern des Prozesses, wie Trägergasstrom, Präkursorgasstrom, Leistung und Frequenz, steht(vgl. Kapitel 5.7). Die für die Haftung ideale Beschichtungszeit von 16 Sekunden bezieht sich somit auf den hier verwendeten Parametersatz des Aufbaus zur Funktionalisierung der Grenzfläche. Eine Anpassung der Prozessparameter würde die Ermittlung der idealen Beschichtungszeit für den angepassten Parametersatz erfordern.

Die Funktionalisierung der Grenzfläche mit einem Plasmapolymer aus Acrylsäure zeigt zum einen das Potential der abgeschiedenen Schicht als Haftvermittler für den Stahl/Polymer/Stahl Verbund auf. Zum anderen werden so wertvolle Erkenntnisse zur Erklärung des Haftungsmechanismus gewonnen. Die Haftung des Plasmapolymeres gegenüber dem Substrat resultiert dabei aus der Reaktion von Carbonsäure Gruppen mit der verzinkten Oberfläche unter Bildung eines Zinkacrylates, wie die DPM-IRRAS-Messungen belegen (vgl. Kapitel 6.5.2). Unter Verknüpfung der Ergebnisse aus der Charakterisierung der Kernschicht ist es möglich, den Prozess an der Grenzfläche zwischen Plasmapolymer und Kernschicht zu erklären.

Zunächst sind die Oberflächenfunktionen zu betrachten. Auf der Seite des Substrates Stahl sind das die Carbonsäure Gruppen des abgeschiedenen Plasmapolymeres. Die Kernschicht ist mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert (vgl. Kapitel 6.1). Die Referenzmessungen der Schälzugprüfung zeigen eine unzureichende Haftung im Verbund bei fehlendem Haftvermittler. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Haftung auf der Wechselwirkung zwischen Kernschicht und Plasmapolymer beruht.

Das heißt im Detail beruht die Haftung im Verbund nicht ausschließlich auf einer Wechselwirkung, sondern auf einer Reaktion an der Grenzfläche während der Laminierung zum Verbund. Ursächlich für die hohe Adhäsion im Stahl/Polymer/Stahl Verbund und die daraus resultierende Haftung im Verbund ist vermutlich die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen den Funktionsgruppen des Haftvermittlers und den Funktionsgruppen der Kernschicht. Diese kovalente Bindung wird während des Laminierprozesses gebildet in dem die Kernschicht aufgeschmolzen und unter Druck mit den Deckblechen zum Verbund verpresst wird.

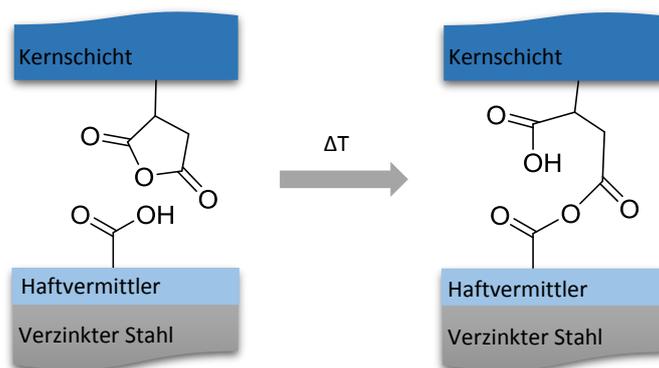


Abbildung 115: Hypothese: Mechanismus der Haftvermittlung im Stahl/Polymer/Stahl Sandwich Verbund

Die durch die ringöffnende Reaktion entstandenen Carbonsäure Gruppen an der Oberfläche der Kernschicht bieten die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Haftvermittler und dem polymeren Kern. Die Wasserstoffbrückenbindungen können ergänzend zu den kovalenten Bindungen zwischen Kernschicht und Substrat zur Haftvermittlung im Verbund beitragen.

Der Haftungsmechanismus ist somit eine Kombination aus kovalenten Bindungen und physikalischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen der ultradünnen haftvermittelnden Zwischenschicht und der Kernschicht. Die Kernschicht wird während des Laminierprozesses aufgeschmolzen, was auch die Möglichkeit der mechanischen Verklammerung als Beitrag der Haftung bieten würde. Da jedoch, wie gezeigt, die Haftung ohne haftvermittelnde Zwischenschicht, wie einem Plasmapolymere aus Acrylsäure, unzureichend gering ist, ist der mechanische Anteil an der Gesamthaftung im Stahl/Polymer/Stahl Verbund weitgehend zu vernachlässigen.

9 Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen haben zu entscheidenden Erkenntnissen zur Beantwortung der Kernfrage nach dem Verständnis und der Erklärung des Haftungsmechanismus beigetragen. Die gewonnenen Antworten bieten jedoch Raum für weitere Fragestellungen und Untersuchungen, mit denen das Verständnis der molekularen Adhäsion weiter vertieft, sowie der Stahl/Polymer/Stahl Sandwichwerkstoff und der dahinterstehende Prozess gezielt optimiert werden kann.

Die Kernschicht wird erfolgreich im Detail auf die chemische Zusammensetzung, sowie den Aufbau untersucht. Der Nachweis der Funktionalisierung wird dabei indirekt über die Phasenverteilung zwischen Polyamid und Polyethylen des Polymerblends erbracht. Ein direkter analytischer Nachweis konnte nicht erbracht werden und steht an dieser Stelle noch aus. Eine Möglichkeit diesen zu erbringen ist die Untersuchung der Einzelkomponenten der Produktion der Kernschicht vor der Compoundierung, also vor der eigentlichen Herstellung der Polymerblends, das heißt, der Kernschicht. Von besonderem Interesse wäre dabei die Untersuchung der Polyethylen Komponente mittels FT-IR-ATR und XPS zum Nachweis einer Funktionalisierung, wie zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid. Der Vorteil bei der Untersuchung des Ausgangsstoffes des Blends liegt vor allem darin, dass Polyethylen als reiner Kohlenwasserstoff mit einer $-(CH_2)_n$ -Kettenstruktur im Bandenbereich eines Anhydrids keine weiteren Banden aufweist. Durch das isolierte Auftreten einer charakteristischen Bande, wird die Identifizierung von Maleinsäureanhydrid am modifizierten Polyethylen als Ausgangsstoff für die Kernschicht deutlich vereinfacht.

Die erfolgreiche Durchführung der AFM-basierten Einzel Molekül Spektroskopie auf technischen Substraten der Produktion führt zu wertvollen Erkenntnissen der molekularen Adhäsion auf feuerverzinktem Stahl. Die AFM-basierte Einzel Molekül Spektroskopie kann dabei auch auf weiteren technischen Substraten durchgeführt werden. Als Substrate kommen zum einen elektrolytisch verzinkter Stahl, sowie Edelstähle, aber auch Zink Magnesium Stähle in Frage. Neben der AFM-basierten Einzel Molekül Spektroskopie sind entsprechende Substrate zur Interpretation der Ergebnisse ergänzend mittels XPS-Messungen und FE-REM Aufnahmen im Detail zu charakterisieren. Das gewonnene Wissen aus Oberflächenchemie und molekularer Adhäsion kann zur gezielten Verbesserung der Haftung im Stahl/Polymer/Stahl Verbund herangezogen werden. Das bedeutet konkret, insbesondere bei feuerverzinktem Stahl als Deckblech, keine alkalische Reinigung des Substrates durchzuführen. Das ausschließlich Lösemittel gereinigte Substrat wird im Anschluss zum Sandwich entsprechend laminiert und die Haftung mittels Schälzugprüfung ermittelt. Im Vergleich mit alkalisch gereinigtem feuerverzinktem Stahl ist eine deutlich höhere Haftung im Verbund zu erwarten.

Die hohe Haftung im Verbund beruht vermutlich auf einer Grenzflächenreaktion während der Laminierung zum Verbund. Dabei reagiert die Carbonsäure Gruppe des Haftvermittlers mit der Anhydrid Gruppe der Kernschicht unter Bildung einer kovalenten Bindung. Zur Untersuchung dieser Hypothese des Haftungsmechanismus ist die Nachstellung der Laminierung in einem Modellsystem denkbar.

Das Experiment sähe dabei wie folgt aus: Mittels AFM-basierter Chemischer Kraft Spektroskopie zwischen einem mit Maleinsäureanhydrid Gruppen bzw. dem gesättigten zyklischen Anhydrid dem Bernsteinsäureanhydrid funktionalisierten Cantilever und einer mit Carbonsäure Gruppen funktionalisierten Oberfläche kann der Prozess der Laminierung an der Grenzfläche nachgestellt werden.

Zur Nachstellung des Prozesses wären dabei zwei Schritte durchzuführen. Im ersten Schritt wäre die Realisierbarkeit des Experimentes in einem idealisierten Modellsystem nachzuweisen. Die Funktionalisierung der Oberfläche würde zunächst durch eine Modelloberfläche bestehend aus einem „self assembled monolayer“, kurz SAM, mit Carbonsäuregruppen als Kopfgruppe auf Gold realisiert werden. Dieser SAM bildet die Oberflächenfunktionalität des Substrats Stahl mit appliziertem Haftvermittler nach. Als weiterer Schritt wäre dann verzinkter Stahl mit appliziertem Haftvermittler mittels AFM-basierter Chemischer Kraft Spektroskopie zu untersuchen.

Die Chemische Kraft Spektroskopie würde unter den Reaktionsbedingungen des Laminierprozesses bei 240 °C durchgeführt werden. Das JPK NanoWizzard III am Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Universität Paderborn ermöglicht die Chemische Kraft Spektroskopie bei entsprechend hohen Temperaturen. Als Referenzmessungen würden Messungen bei Raumtemperatur herangezogen werden. Die Ausbildung der kovalenten Bindung würde gegenüber Messungen bei Raumtemperatur zu deutlich höheren Adhäsionskräften an der Grenzfläche führen.

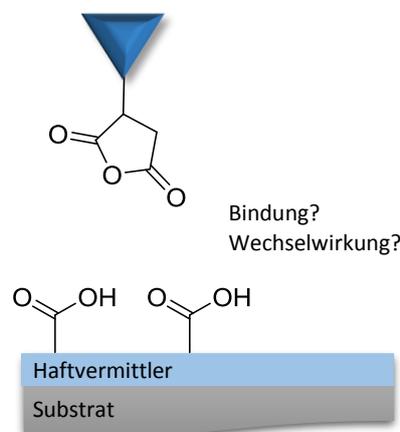


Abbildung 116: Schematische Darstellung der Chemischen Kraft Spektroskopie zur weiterführenden Untersuchung des Haftungsmechanismus im Verbund

Die Plasmapolymerisation von Acrylsäure unter Normaldruck auf elektrolytisch verzinktem Stahl stellt eine Möglichkeit der Funktionalisierung des Substrates zur Haftvermittlung dar. Auch die Plasmapolymere auf verzinktem Stahl können mittels Chemischer Kraft Spektroskopie auf die Wechselwirkung gegenüber einem Anhydrid funktionalisierten Cantilever untersucht werden. Von Vorteil dabei ist, dass die Plasmapolymere im Detail auf die chemische Zusammensetzung untersucht werden können, wodurch die mittels Chemischer Kraft Spektroskopie zu untersuchenden Grenzflächenprozesse des Modellsystems für den Haftungsmechanismus präzise analysiert und erklärt werden können.

Der Prozess der Plasmapolymerisation von Acrylsäure bietet dabei die Möglichkeit, in Bezug auf eine maximale Haftung im Verbund, weiter optimiert zu werden, um ein kohäsives Versagen bei der Schälzugprüfung zu erzielen. Hier stehen im Besonderen die experimentellen Parameter der Plasmapolymerisation im Fokus. Die Prozessparameter wie Trägergasstrom, Präkursorgasstrom, Leistung und Frequenz beeinflussen sich dabei gegenseitig bzw. stehen in Beziehung zueinander.

Der Trägergasstrom und Präkursorgasstrom beeinflussen die Verweilzeit des Präkursor in der Entladung und damit die Elektronendichte und Fragmentierung des Präkursors. Auch Leistung und Frequenz haben einen direkten Einfluss auf die Fragmentierung der Acrylsäure. Eine höhere Leistung würde dabei zu einer höheren Elektronenenergie und damit zu einer besseren Vernetzung führen. Wird die Leistung jedoch zu groß gewählt, kann es auch zu einer zu starken Fragmentierung der Acrylsäure und der Funktionsgruppe dieser kommen, wodurch die Funktionalisierung der Oberfläche nicht mehr zu gewährleisten wäre.^[245] Um eine gezielte Optimierung der Prozessparameter zur weiteren Optimierung der Haftung im Stahl/Polymer/Stahl Verbund zu erreichen, ist daher ein umfangreiches Parameter Screening durchzuführen.

Ergänzend zur Verbesserung der Plasmapolymerisation und Haftvermittlung sind die Alterungseigenschaften des Plasmapolymers aus Acrylsäure zu untersuchen. Diese sind besonders im Hinblick auf eine technische Anwendung von Interesse. Die sich ergebenden Fragestellungen beziehen sich auf die Lagerstabilität und damit eine mögliche Veränderung des Plasmapolymers bei der Lagerung. Es ist zu untersuchen, wie sich das Plasmapolymere unter atmosphärischen Bindungen, also unter Kontakt mit Luftfeuchte und Sauerstoff verhält. Entsprechende Experimente können mit dem Aufbau zur Funktionalisierung der Grenzfläche durchgeführt werden. In der hermetisch abgeschlossenen Kammer kann die Alterung unter definierten Bedingungen untersucht werden. Aus den gewonnen Erkenntnissen können die notwendigen Bedingungen für eine eventuelle Lagerung des Plasmapolymers aus Acrylsäure ermittelt werden.

Im Bereich der Haftvermittler bieten neben Plasmapolymere aus Acrylsäure nanoskalige Zinkoxid-schichten ein großes Potential. Die sogenannten Zinkoxid Nanorods sind eben solche Schichten. Ö. Özcan hat ausführliche Untersuchungen zur Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung von ZnO-Nanorods auf Metallen durchgeführt.^[246] Der Haftungsmechanismus beruht dabei auf der Ausbildung von van der Waals Kräften an der Grenzschicht.

Erste Versuche von hydrothermal abgeschiedenen Zinkoxid Nanorods als Haftvermittler im Stahl/Polymer/Stahl Verbund sind vielversprechend. Für einen Einsatz als Haftvermittler ist es jedoch notwendig, die Applikationszeit deutlich zu reduzieren. Eine mögliche Alternative zu hydrothermalen Abscheidung stellt die Spritzapplikation der nanoskaligen Zinkoxidschichten aus wässriger Lösung dar. Auf diese Weise kann die Prozesszeit drastisch verkürzt werden, womit eine in Line Applikation denkbar wäre. Eine in line Applikation des Haftvermittlers würde die Logistik der Prozessführung zur Produktion vereinfachen, sowie die benötigte Anlagentechnik reduzieren. Die Applikation des Haftvermittlers würde keine zusätzliche Anlage erfordern.

Abbildung 117 zeigt die Ergebnisse der Schälzugprüfung mit hydrothermal abgeschiedenen Zinkoxid-Nanorods aus wässriger Zinknitrat Lösung bei 95 °C auf elektrolytisch verzinktem Stahl. Die Abscheidungszeit zur Bildung der ZnO-Nanorods liegt dabei bei 30 Minuten und 60 Minuten. Die Haftung im Verbund bleibt nur geringfügig unter dem Niveau des industriellen Standards, wodurch das Potential der Zinkoxid-Nanorods als potentieller Haftvermittler deutlich wird.

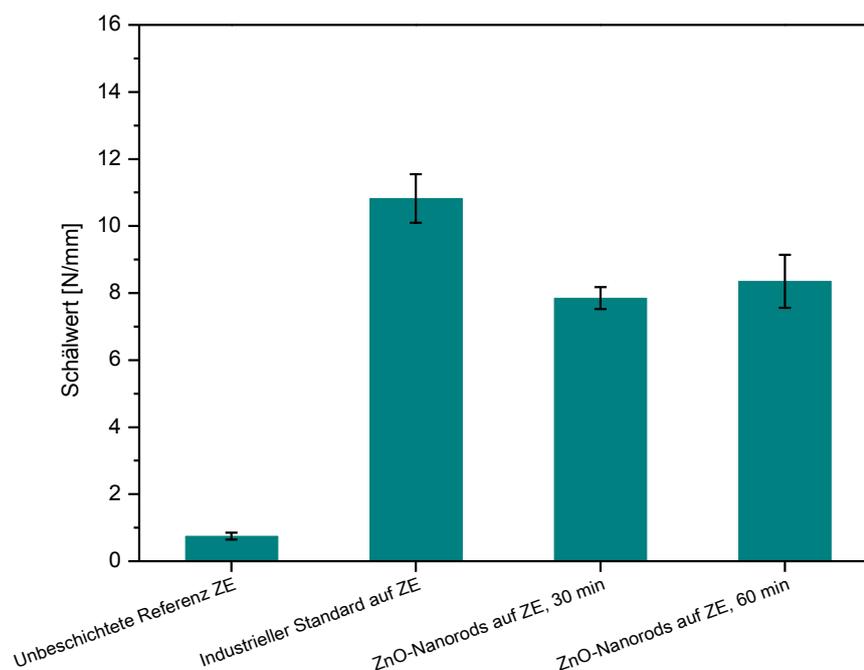


Abbildung 117: Schälzugprüfung von hydrothermal abgeschiedenen ZnO-Nanorods als Haftvermittler im Verbund

10 Literaturverzeichnis

- [1] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), *Umfrage: Kraftstoffverbrauch ist wichtigstes Kriterium beim Autokauf*, Berlin, **2013**.
- [2] *Climate change 2014. Synthesis report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, **2015**.
- [3] *Climate change 2007. The physical science basis; contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1. Aufl., UNEP, New York, **2007**.
- [4] B. Chatain, *Begrenzung der CO₂-Emissionen von Pkw*, Brüssel, **2014**.
- [5] Michael Schroeren, Leiter des Presse- und Informationsstabes, "Die EU-Verordnung zur Verminderung der CO₂ - Emissionen von Personenkraftwagen", zu finden unter http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eu_verordnung_co2_emissionen_pkw.pdf, **2009**.
- [6] *Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge. Verordnung (EG) Nr. 715/2007*, **2007**.
- [7] SAE International (Hrsg.) *SAE Technical Paper Series*, SAE International, 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, **2015**.
- [8] S. Das, *The Cost of Automotive Polymer Composites: A Review and Assessment of DOE's Lightweight Materials Composites Research*, **2001**.
- [9] J. Njuguna, *Lightweight composite structures in transport. Design, manufacturing, analysis and performance*, Elsevier Science, Amsterdam, Boston, **2016**.
- [10] D. Haber in *SAE Technical Paper Series* (Hrsg.: SAE International), SAE International, 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, **2015**.
- [11] A. Gauriat, C. Calvez, F. Schmit, C. Nazikkol, C. Filthaut, R. Herd Smith, J. Pac, EP1504892 A1, **2003**.
- [12] W.-S. Kim, I.-H. Yun, J.-J. Lee, H.-T. Jung, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, 30, 408.
- [13] L.-H. Lee (Hrsg.) *Fundamentals of Adhesion*, Springer, Boston, MA, **1991**.
- [14] S. J. Marshall, S. C. Bayne, R. Baier, A. P. Tomsia, G. W. Marshall, *Dental Materials* **2010**, 26, e11-e16.
- [15] K. L. Mittal, A. Pizzi (Hrsg.) *Materials engineering, Vol. 14*, Marcel Dekker, New York, NY, **1999**.
- [16] S. N. Gorb, K. Koch, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, 5, 1450.
- [17] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3. Aufl., Academic Press, Burlington, MA, **2011**.
- [18] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Hrsg.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [19] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., De Gruyter, Berlin, New Yorker, NY, **2011**.
- [20] V. A. Parsegian, *Van der Waals forces. A handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*, Cambridge Univ. Press, New York, NY, **2006**.
- [21] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Sov. Phys. Usp.* **1961**, 4, 153.
- [22] K. Autumn, *MRS Bull.* **2007**, 32, 473.
- [23] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419.
- [24] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford Univ. Press, New York, **1997**.

- [25] Z. R. Farag, J. F. Friedrich, S. Krüger, G. Hidde, M. E. Moustapha, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2015**, *30*, 231.
- [26] G. Fourche, *Polym. Eng. Sci.* **1995**, *35*, 957.
- [27] V. E. Basin, *Progress in Organic Coatings* **1984**, *12*, 213.
- [28] P. V. Vasconcelos, F. J. Lino, R. J. Neto, P. Henrique, *MSF* **2004**, *455-456*, 635.
- [29] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 948.
- [30] P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 156.
- [31] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2008**, *28*, 59.
- [32] B. Adolphi, E. Jahne, G. Busch, X. Cai, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2004**, *379*, 646.
- [33] K. Wapner, G. Grundmeier, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 163.
- [34] M. Harun, S. Lyon, J. Marsh, *Progress in Organic Coatings* **2003**, *46*, 21.
- [35] J. M. Chovelon, L. E. Aarch, M. Charbonnier, M. Romand, *The Journal of Adhesion* **2006**, *50*, 43.
- [36] P. G. Shewmon, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1979**, *17*, 39.
- [37] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1998**, *22*, 1.
- [38] F. B. Knight, *Essentials of Brownian motion and diffusion*, American Mathematical Society, Providence, R.I., **1981**.
- [39] B. Yao, G. Wang, J. Ye, X. Li, *Materials Letters* **2008**, *62*, 1775.
- [40] H. R. Asemani, P. Ahmadi, A. A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, *Progress in Organic Coatings* **2016**, *94*, 18.
- [41] W. Reitz, *Materials and Manufacturing Processes* **1993**, *8*, 269.
- [42] G. K. Glass, C. L. Page, N. R. Short, *Corrosion Science* **1991**, *32*, 1283.
- [43] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Begriffsbestimmungen für die Einteilung der Stähle Deutsche Fassung EN 10020:2000, 01.040.77; 77.080.20*, **2000**, Beuth Verlag, Berlin.
- [44] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, *Organic Coatings. Science and Technology*, 3. Aufl., Wiley, J, New York, NY, **2007**.
- [45] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1990**.
- [46] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2515.
- [47] J. W. Cambel, *Corrosion. Fundamentals, testing and prevention*, 4. Aufl., ASM International, Materials Park, Ohio, **2008**.
- [48] J. R. Davis, *Corrosion. Understanding the basics*, ASM International, Materials Park, OH, **2000**.
- [49] R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 4. Aufl., Wiley, J, New York, NY, **2008**.
- [50] M. Mouanga, P. Berçot, J. Y. Rauch, *Corrosion Science* **2010**, *52*, 3984.
- [51] A. R. Marder, *Progress in Materials Science* **2000**, *45*, 191.
- [52] G. Krauss, D. K. Matlock, *Zinc-based steel coating systems. Metallurgy and performance*, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa., **1990**.
- [53] V. Furdanowicz, C. R. Shastry, *Metall and Mat Trans A* **1999**, *30*, 3031.
- [54] S. Kaboli, J. R. McDermid, *Metall and Mat Trans A* **2014**, *45*, 3938.
- [55] J. Strutzenberger, J. Faderl, *Metall and Mat Trans A* **1998**, *29*, 631.
- [56] C. M. Cotell, *Surface engineering*, 10. Aufl., ASM International, Materials Park, Ohio, **2007**.
- [57] Q.-I. MA, D.-c. WANG, H.-m. LIU, H.-m. LU, *Journal of Iron and Steel Research, International* **2009**, *16*, 64.
- [58] DIN e.V., *Stahl und Eisen. Maßnormen*, 10. Aufl., Beuth, Berlin [u.a.], **2011**.
- [59] X. Zhang, C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, *Corrosion Science* **2013**, *73*, 62.
- [60] F. Rosalbino, G. Scavino, D. Macciò, A. Saccone, *Corrosion Science* **2014**, *89*, 286.
- [61] A. Bohe, J. Vilche, K. Jüttner, W. Lorenz, W. Kautek, W. Paatasch, *Corrosion Science* **1991**, *32*, 621.

- [62] R. Ramanauskas, *Applied Surface Science* **1999**, *153*, 53.
- [63] N. C. Barnard, S. Brown, *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2846.
- [64] J. B. Horton, J. E. Crowley, A. R. Borzillo, CA 899729, **1972**.
- [65] J. H. Selverian, A. R. Marder, M. R. Notis, *MTA* **1989**, *20*, 543.
- [66] S. Li, B. Gao, G. Tu, L. Hu, S. Sun, G. Zhu, S. Yin, *Construction and Building Materials* **2014**, *71*, 124.
- [67] R. Y. Chen, D. J. Willis, *Metall and Mat Trans A* **2005**, *36*, 117.
- [68] J. H. Selverian, A. R. Marder, M. R. Notis, *J. Elec. Microsc. Tech.* **1987**, *5*, 223.
- [69] J. H. Selverian, M. R. Notis, A. R. Marder, *J. Mater. Eng.* **1987**, *9*, 133.
- [70] N. C. Hosking, M. A. Ström, P. H. Shipway, C. D. Rudd, *Corrosion Science* **2007**, *49*, 3669.
- [71] M. Arndt, J. Duchoslav, H. Itani, G. Hesser, C. K. Riener, G. Angeli, K. Preis, D. Stifter, K. Hingerl, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2012**, *403*, 651.
- [72] L. B. Vogelesang, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22*, 492.
- [73] S. H. Song, Y. S. Byun, T. W. Ku, W. J. Song, J. Kim, B. S. Kang, *Journal of Materials Science & Technology* **2010**, *26*, 327.
- [74] G. S. Bikakis, E. Karaiskos, E. P. Sideridis, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2016**.
- [75] M. Harhash, O. Sokolova, A. Carradó, H. Palkowski, *Composite Structures* **2014**, *118*, 112.
- [76] P. Achilles, *Dissertation*, Robinson College, Cambridge, **1998**.
- [77] P. Parlevliet, C. Weimer, *Thermoplastic high performance composites: environmental requirements on future helicopter airframes*, Edinburgh, Schottland, **2009**.
- [78] Vieille B, Casado V, Bouvet C., *Comparative study on the impact behaviour and damage tolerance of woven carbon fibre reinforced thermoplastic – and thermosetting – composites*, Venedig, Italien, **2012**.
- [79] D. R. Moore, J. C. Seferis, *Pure and Applied Chemistry* **1991**, 63.
- [80] M. Akermo, B. T. Astrom, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **1999**, *12*, 297.
- [81] O. Skawinski, *Journal of Sandwich Structures and Materials* **2004**, *6*, 399.
- [82] J. Grunewald, P. Parlevliet, V. Altstadt, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2015**, *1*.
- [83] F. C. Campbell, *Manufacturing technology for aerospace structural materials*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [84] R. Duchene, US5683782 A, **1997**.
- [85] F. Huebner, US4957577 A, **1990**.
- [86] P. Eyerer (Hrsg.) *VDI*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [87] J. Pflug, I. Verpoest, P. Bratfisch, et al., *Thermoplastic folded honeycomb cores - cost efficient production of all thermoplastic sandwich panels*, Peking, **2001**.
- [88] U. Breuer, M. Ostgathe, M. Neitzel, *Polym. Compos.* **1998**, *19*, 275.
- [89] M. Åkermo, B. Tomas Åström, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1998**, *29*, 485.
- [90] L. McGarva, *Dissertation*, Royal Institute of Technology, Stockholm, **2002**.
- [91] C. Ochoa-Putman, U. K. Vaidya, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 906.
- [92] R. H. Hansen, H. Schonhorn, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 203.
- [93] F. D. Egitto, L. J. Matienzo, *IBM J. Res. & Dev.* **1994**, *38*, 423.
- [94] P. P. Kulandaivel, R. Brooks, M. Dunmore, et al., *Processing and performance of thermoplastic composite sandwich beams for automotive applications*, Seattle, USA, **2005**.
- [95] A. C. Long (Hrsg.) *Woodhead Publishing series in textiles, Vol. 61*, Woodhead, Cambridge, **2007**.
- [96] Brooks R, Kulandaivel P, Rudd C., *Vacuum moulding of thermoplastic composite sandwich beams*, Paris, France.
- [97] A. Passaro, P. Corvaglia, O. Manni, L. Barone, A. Maffezzoli, *Polym Compos* **2004**, *25*, 307.

- [98] N. Reynolds, M. Pharaoh, N. Papadakis, et al., *All-thermoplastic composite parts for the automotive industry part A: Manufacture and testing*, Gaydon, United Kingdom, **2001**.
- [99] Schott & Meissner Maschinen- und Anlagenbau GmbH, "Thermofix®-Technologie", zu finden unter <http://www.schott-meissner.de/Doppelbandpressen.6.0.html>, **2016**.
- [100] H. Yamaguchi, F. Aoki, US 6,605,366 B2, **2013**.
- [101] F. Avril, R. Rahmé, M. Doux, D. Verchere, D. Sage, P. Cassagnau, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298, 644.
- [102] P. Provó Kluit, *Dissertation*, Delft University of Technology, Delft, **1997**.
- [103] M. Friedman, G. Walsh, *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 1756.
- [104] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, M. Mozetic, *Surf. Interface Anal.* **2008**, 40, 1444.
- [105] M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart, *European Polymer Journal* **2006**, 42, 1558.
- [106] A. N. Bhoj, M. J. Kushner, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2005**, 33, 250.
- [107] S. Debnath, R. Ranade, S. L. Wunder, G. R. Baran, J. Zhang, E. R. Fisher, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 1564.
- [108] H. Drnovská, L. Lapčík, V. Buršíková, J. Zemek, A. M. Barros-Timmons, *Colloid Polym Sci* **2003**, 281, 1025.
- [109] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 208, 281.
- [110] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2004**, 24, 171.
- [111] S. Guruvenket, G. Rao, M. Komath, A. M. Raichur, *Applied Surface Science* **2004**, 236, 278.
- [112] R. Dorai, M. J. Kushner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 666.
- [113] J. M. Grace, L. J. Gerenser, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2003**, 24, 305.
- [114] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, *Chemical Engineering Journal* **2016**, 284, 582.
- [115] Prof. A. von Keudell, *Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen. Wintersemester 2010/11*. Vorlesungsskript, Ruhr-Universität Bochum, **2013**.
- [116] R. A. Wolf, *Plastic surface modification. Surface treatment and adhesion*, Hanser, Munich, Cincinnati, Ohio, **2010**.
- [117] M. Lake, *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung. Vorbehandeln, Beschichten, Funktionalisieren und Kennzeichnen von Kunststoffoberflächen*, Hanser, München, **2009**.
- [118] S. J. Park, J. S. Jin, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 236, 155.
- [119] S.-H. Han, B.-J. Kim, J.-S. Park, *Thin Solid Films* **2014**, 572, 73.
- [120] H. S. Choi, V. V. Rybkin, V. A. Titov, T. G. Shikova, T. A. Ageeva, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 4479.
- [121] M. Nitschke, G. Schmack, A. Janke, F. Simon, D. Pleul, C. Werner, *Journal of biomedical materials research* **2002**, 59, 632.
- [122] U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2002**, 30, 1400.
- [123] B. Hünnekens, F. Peters, G. Avramidis, A. Krause, H. Militz, W. Viöl, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 1.
- [124] Plasmatreat GmbH, "Openair®-Plasma - atmosphärisches Plasma. Atmosphärendruckplasma statt Hoch- und Niederdruckplasma", zu finden unter <http://www.plasmatreat.de/>, **2016**.
- [125] M. Laroussi, T. Akan, *Plasma Process. Polym.* **2007**, 4, 777.
- [126] H.-G. Elias, *An introduction to polymer science*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1997**.
- [127] J. R. Fried, *Polymer science and technology*, 2. Aufl., Prentice Hall Professional Technical Reference, Upper Saddle River, NJ, **2003**.
- [128] N. S. Sangaj, V. C. Malshe, *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50, 28.

- [129] S. Marais, Q. T. Nguyen, C. Devallencourt, M. Metayer, T. U. Nguyen, P. Schaetzel, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2000**, *38*, 1998.
- [130] E. L. Cussler, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, 3. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2009**.
- [131] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe*, Thieme, Stuttgart, New York, **1985**.
- [132] J. Ruf, *Organischer Metallschutz. Entwicklung und Anwendung von Beschichtungstoffen*, Vincentz, Hannover, **1993**.
- [133] J. S. Vrentas, J. L. Duda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 403.
- [134] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer handbook, 4th edition*, Wiley, New York, Chichester, **2004**.
- [135] J. Comyn (Hrsg.) *Polymer permeability*, Elsevier Applied Science, London, **1985**.
- [136] N. S. Sangaj, V. C. Malshe, *Progress in Organic Coatings* **2004**, *50*, 28.
- [137] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [138] Goodfellow GmbH, "Polyethylen - niedriger Dichte. Materialinformationen", zu finden unter <http://www.goodfellow.com/G/Polyethylen-niedriger-Dichte.html>, **2016**.
- [139] P. Adriaensens, *Polymer* **2001**, *42*, 7943.
- [140] L.-T. Lim, I. J. Britt, M. A. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 197.
- [141] J. Hanspach, F. Pinno, *Acta Polym.* **1992**, *43*, 210.
- [142] M. R. Kamal, I. A. Jinnah, L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 1337.
- [143] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [144] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York, NY, **2013**.
- [145] Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier, *Analysis of Complex Materials Applied optical spectroscopy of interfaces and thin films. Wintersemester 2012/2013*. Vorlesungsskript, Universität Paderborn, **2013**.
- [146] Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier, *Reactions and Processes at Materials Surfaces. Wintersemester 2013/2014*. Vorlesungsskript, Universität Paderborn, **2014**.
- [147] Dr. Ralf Arnold, "Quantitative Bestimmung der molekularen Orientierung in monomolekular dünnen Filmen. Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRRAS)", zu finden unter <http://www.ir-spektroskopie.de/>, **1999**.
- [148] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310.
- [149] G. Grundmeier, E. Matheisen, M. Stratmann, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1996**, *10*, 573.
- [150] Sir Chandrasekhara Venkata Raman, *Nobel Lecture 1930, December 11*, 267.
- [151] J. Brandmüller, H. Moser, *Einführung in die Ramanspektroskopie*, 1. Aufl., Steinkopff, Heidelberg, Neckar, **2012**.
- [152] D. L. Andrews (Hrsg.) *Encyclopedia of applied spectroscopy*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2009**.
- [153] Kai Siegbahn, *Nobel Lecture 1981, December 8*.
- [154] Neal Fairley, *CasaXPS Manual. 2.3.15 Introduction to XPS and AES. Rev 1.2*, **2016**.
- [155] S. Tougaard, P. Sigmund, *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 4452.
- [156] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709.
- [157] Neal Fairley, *CasaXPS Manual. 2.3.15 Spectroscopy. Rev 1.3*, **2016**.
- [158] Mag. Michael Volgger, "Lichtmikroskopie. Theorie und Anwendung", zu finden unter <http://www.univie.ac.at/mikroskopie/>, **2008**.
- [159] S. W. Hell, *Nat Meth* **2009**, *6*, 24.
- [160] U. Böhm, S. W. Hell, R. Schmidt, *Nat Comms* **2016**, *7*, 10504.
- [161] S. Amelinckx, Dirk van Dyck, J. van Landuyt, Gustaaf van Tendeloo, *Handbook of Microscopy. Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1997**.

- [162] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2003**.
- [163] D. McMullan, *Scanning* **1995**, *17*, 175.
- [164] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [165] E. Barsoukov, J. R. Macdonald (Hrsg.) *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [166] D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.* **1954**, *4*, 62.
- [167] I. Klüppel, *Dissertation*, Universität Paderborn, Paderborn, **2008**.
- [168] Gamry Instruments, *Gamry Echem Analyst. Sample Potentiostatic EIS*, Gamry Instruments, Inc., Warminster, USA, **2015**.
- [169] C. Moreno, S. Hernández, J.J. Santana, J. González-Guzmán, R.M. Souto, S. González, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7390.
- [170] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surface Science Reports* **2005**, *59*, 1.
- [171] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [172] H.-J. BUTT, P. SIEDLE, K. SEIFERT, K. FENDLER, T. SEEGER, E. BAMBERG, A. L. WEISENHORN, K. GOLDIE, A. ENGEL, *Journal of Microscopy* **1993**, *169*, 75.
- [173] W. R. Bowen, N. Hilal, *Atomic force microscopy in process engineering. An introduction to AFM for improved processes and products*, 1. Aufl., Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2009**.
- [174] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, Ó. Custance, *Nature* **2007**, *446*, 64.
- [175] G. Meyer, N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 2400.
- [176] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire, J. Gurley, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 164.
- [177] H.-J. Butt, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *180*, 251.
- [178] T. Thundat, R. J. Warmack, G. Y. Chen, D. P. Allison, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2894.
- [179] F. Ahimou, F. A. Denis, A. Touhami, Y. F. Dufrêne, *Langmuir* **2002**, *18*, 9937.
- [180] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
- [181] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [182] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107.
- [183] M. Schneider, M. Zhu, G. Papastavrou, S. Akari, H. Möhwald, *Langmuir* **2002**, *18*, 602.
- [184] JPK Instruments AG, "QI-mode - Quantative Imaging with the Nanowizzard III AFM. Technical Note", zu finden unter www.jpk.com, **2016**.
- [185] W. Dettmann, M. Grandbois, S. André, M. Benoit, A. K. Wehle, H. Kaltner, H.-J. Gadius, H. E. Gaub, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2000**, *383*, 157.
- [186] C. Friedsam, M. Seitz, H. E. Gaub, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S2369-S2382.
- [187] M. Grandbois, *Science* **1999**, *283*, 1727.
- [188] M. Valtiner, *Dissertation*, Technischen Universität Wien, Wien, **2008**.
- [189] M. Valtiner, G. Grundmeier, *Langmuir* **2010**, *26*, 815.
- [190] C. Friedsam, A. D. C. Bécares, U. Jonas, M. Seitz, H. E. Gaub, *New J. Phys.* **2004**, *6*, 9.
- [191] P. Hinterdorfer, Y. F. Dufrene, *Nature methods* **2006**, *3*, 347.
- [192] G. Bell, *Science* **1978**, *200*, 618.
- [193] E. Evans, K. Ritchie, *Biophysical journal* **1997**, *72*, 1541.
- [194] F. T. Hane, S. J. Attwood, Z. Leonenko, *Soft matter* **2014**, *10*, 1924.
- [195] P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' physical chemistry*, 8. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2006**.
- [196] G. Hummer, A. Szabo, *Biophysical journal* **2003**, *85*, 5.
- [197] H. A. Kramers, *Physica* **1940**, *7*, 284.
- [198] R. W. Friddle, A. Noy, J. J. de Yoreo, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*, 13573.

- [199] J. Wielant, R. Posner, R. Hausbrand, G. Grundmeier, H. Terry, *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1664.
- [200] R. Posner, G. Giza, R. Vlasak, G. Grundmeier, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4837.
- [201] Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier, *Chemistry, Forces and Processes at Interfaces. Sommersemester 2013*. Vorlesungsskript, Universität Paderborn, **2013**.
- [202] D. E. Packham (Hrsg.) *Handbook of Adhesion*, John Wiley & Sons, New York, NY, **2005**.
- [203] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Klebstoffe - Schälprüfung für flexibel/starr geklebte Proben -Teil 1:90°-Schälversuch; Deutsche Fassung EN 28510-1, 83.180*, **2014**, Beuth Verlag, Berlin.
- [204] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Klebstoffe –T-Schälprüfung für geklebte Verbindungen aus flexiblen Fügeteilen (ISO 11339:2010); Deutsche Fassung EN ISO 11339:2010, 83.180*, **2010**, Beuth Verlag, Berlin.
- [205] W. Kern, D. A. Puotinen, *RCA Rev* **1970**, 187.
- [206] Kern W. & Puotinen D. A., *RCA Review* **1983**, 1970, 187.
- [207] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *Science* **1994**, *265*, 2071.
- [208] C. Friedsam, A. D. C. Bécares, U. Jonas, H. E. Gaub, M. Seitz, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 388.
- [209] G. T. Hermanson, *Bioconjugate techniques*, Academic Press, Amsterdam, **2008**.
- [210] M. Seitz, C. Friedsam, W. Jöstl, T. Hugel, H. E. Gaub, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 986.
- [211] M. Mackley, *Rheol Acta* **2010**, *49*, 443.
- [212] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren. Ein Lehrbuch*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1997**.
- [213] L. A. Utracki, *Can. J. Chem. Eng.* **2002**, *80*, 1008.
- [214] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2012**.
- [215] J. Greener, B. Abbasi, E. Kumacheva, *Lab on a chip* **2010**, *10*, 1561.
- [216] J. F. Moulder, J. Chastain, R. C. King, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., **1995**.
- [217] H. Sato, S. Sasao, K. Matsukawa, Y. Kita, T. Ikeda, H. Tashiro, Y. Ozaki, *appl spectrosc* **2002**, *56*, 1038.
- [218] T. Furukawa, H. Sato, Y. Kita, K. Matsukawa, H. Yamaguchi, S. Ochiai, H. W. Siesler, Y. Ozaki, *Polym J* **2006**, *38*, 1127.
- [219] P. Bentley, P. Hendra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51*, 2125.
- [220] A. Singh, M. Mukherjee, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8728.
- [221] J.-T. Zhang, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, *Progress in Organic Coatings* **2004**, *51*, 145.
- [222] R. Vlasak, I. Klueppel, G. Grundmeier, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 8075.
- [223] M. J. Rosenbluth, W. A. Lam, D. A. Fletcher, *Biophysical journal* **2006**, *90*, 2994.
- [224] A.-Y. Jee, M. Lee, *Polymer Testing* **2010**, *29*, 95.
- [225] W. Weißbach, *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung. Mit 300 Tafeln; [ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium]*, 15. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **2004**.
- [226] Y. W. Leong, M. B. Abu Bakar, Z. A. M. Ishak, A. Ariffin, B. Pukanszky, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3315.
- [227] Z. Wang, Y. Tian, H. Fan, J. Gong, S. Yang, J. Ma, J. Xu, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1321.
- [228] M. Kawano, *Clays and Clay Minerals* **1996**, *44*, 672.
- [229] Z. Rafiq, R. Nazir, Durr-e-Shahwar, M. R. Shah, S. Ali, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2*, 642.
- [230] L. Sonnenberg, J. Parvole, F. Kuhner, L. Billon, H. E. Gaub, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 6660.

- [231] G. Sposito (Hrsg.) *The environmental chemistry of aluminum*, Lewis Publ, Boca Raton, **1996**.
- [232] C. Kunze, M. Valtiner, R. Michels, K. Huber, G. Grundmeier, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 12959.
- [233] A. Degen, M. Kosec, *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, *20*, 667.
- [234] V. Sciaratta, U. Vohrer, D. Hegemann, M. Müller, C. Oehr, *Surface and Coatings Technology* **2003**, *174-175*, 805.
- [235] A. Fahmy, R. Mix, A. Schönhals, J. Friedrich, *Plasma Processes Polym.* **2012**, *9*, 273.
- [236] A. Fahmy, T. A. Mohamed, A. Schönhals, *Plasma Chem Plasma Process* **2015**, *35*, 303.
- [237] A. Fahmy, R. Mix, A. Schönhals, J. F. Friedrich, *Plasma Processes Polym.* **2011**, *8*, 147.
- [238] S.-C. Liufu, H.-N. Xiao, Y.-P. Li, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87*, 103.
- [239] H.-G. Elias, *Macromolecules. Volume 1 - Structure and Properties*, Springer US, Boston, MA, **1977**.
- [240] A. Liguori, A. Pollicino, A. Stancampiano, F. Tarterini, M. L. Focarete, V. Colombo, M. Gherardi, *Plasma Process. Polym.* **2016**, *13*, 375.
- [241] R. Morent, N. de Geyter, S. van Vlierberghe, E. Vanderleyden, P. Dubruel, C. Leys, E. Schacht, *Plasma Chem Plasma Process* **2009**, *29*, 103.
- [242] J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem.* **1967**, *59*, 40.
- [243] S. Heyden, S. Conti, M. Ortiz, *Mechanics of Materials* **2015**, *90*, 131.
- [244] W. Grellmann (Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [245] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Plasma Processes Polym.* **2012**, *9*, 1041.
- [246] Ö. Özcan, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, **2011**.