

Einfluss der Wechselwirkungen auf die Substratanbindung von Atmosphärendruck-Plasmaschichten

VON DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

genehmigte Dissertation
von

Wehid Rahimi, M.SC.

2022

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Behrens
Tag der Promotion: 28.11.2022

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acrylnitril
AFM	Rasterkraftmikroskop
akt.	aktiviert
AP-PECVD	Atmosphärendruck-plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Kohlenstoff
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement (charge-coupled device)
CR	Chloropren-Kautschuk
CSM	Chlorsulfoniertes Polyethylen
DBE	Dielektrische Barrierenentladung
DIK	Deutsches Institut für Kautschuktechnologie
DOS	Dioctylsebacat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-(Monomer)-Kautschuk
ERS	Rußgefüllte EPDM-Probe
ES	Ungefüllte EPDM-Probe
EUSD	Upside-down gemischte EPDM-Probe
EWRS	Rußgefüllte EPDM-Probe mit Weichmacherzusatz
EWRS_-1	Rußgefüllte EPDM-Probe mit inkompatiblen Weichmacherzusatz
FILK	Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen

Fl	Fluorierung
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
GFS	Grenzflächenspannung
Gl.	Gleichung
GPF	Gasphasenfluorierung
gStahl	polierter bzw. glatter Stahl
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
HNBR	Hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
i. e.	id est
KW	Kontaktwinkel
l	flüssig bzw. liquid
LP-PECVD	Niederdruck-plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (Low Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)
mind.	mindestens
MBT	2-Mercaptopbenzothiazol
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
NDP	Niederdruckplasma
NR	Naturkautschuk
NRS	Rußgefüllte NBR-Probe
NS	Ungefüllte NBR-Probe
NWRS	Rußgefüllte NBR-Probe mit Weichmacherzusatz
NWRS₋₁	Rußgefüllte NBR-Probe mit inkompatiblen Weichmacherzusatz
O	Sauerstoff
OFE	Oberflächenenergie
oR	ohne Reinigung
OWRK	Standardmethode zur Berechnung der freien Oberflächenenergie eines Festkörpers nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble

OxF	Oxyfluorierung
PCT	Plasma Cycle Time
PE-CVD	Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)
phr	parts per hundred rubber
R	Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
rStahl	rauer Stahl
s	fest bzw. solid
s.	siehe
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEM	Scanning electron microscope
Si	Silizium
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMDSO	Tetramethyldisiloxan
TMTD	Vulkacit Thiuram Beschleuniger
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZnO	Zinkoxid

Kurzfassung

Viele Eigenschaften von Elastomeren werden bereits bei der Verarbeitung des Kautschuks mit diversen Inhaltsstoffen festgelegt bzw. gesteuert. In dieser Arbeit wird gezeigt wie sich die Oberflächeneigenschaften von EPDM und NBR verändern, wenn diese einer Plasmabehandlung unterzogen werden. Dies beinhaltet die reine Aktivierung mit einem Plasma im ersten Schritt und die anschließende Plasmapolymerisation mit siliziumorganischen „Precursoren“ (Hexamethyldisiloxan HMDSO bzw. Tetraethylorthosilicat TEOS) im zweiten Schritt, die eine Applizierung einer nanoskaligen Polymerschicht auf dem Elastomer bedeutet. Die Plasmaschichten wurden im PE-CVD-Verfahren (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) auf die selbst hergestellten Elastomere abgeschieden und untersucht. Die Untersuchung umfasst neben der Charakterisierung mittels REM, AFM und FTIR insbesondere die Ermittlung der Oberflächenenergien und die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften. AFM und FTIR sind Methoden um Rückschlüsse auf die Haftung zwischen Plasmapolymer und Elastomer zu ziehen und diese durch weitere Berechnungen vorherzusagen und zu korrelieren.

Die Vorhersage über eine kovalente Anbindung zwischen Plasmapolymere auf Elastomeren soll durch die Bestimmung der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ geschehen. Der Parameter muss für die Materialpaarung, also für Plasmapolymer und Elastomer berechnet werden. Die Differenz beider Wechselwirkungsparameter $\Delta\chi$ gibt Aufschluss über die Wechselwirkung beider Komponenten zueinander. In der Theorie wird eine Abhängigkeit zwischen dem Wechselwirkungsparameter und der Oberflächenenergie von Polymeren aufgezeigt, die in dieser Arbeit für die Vorhersage einer Haftung der Plasmapolymere auf Elastomere herangezogen wird. Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgte ausschließlich über Kontaktwinkelmessungen. Um zu verifizieren ob die Plasmaschicht auf dem Elastomer hält, wurden zusätzlich tribologische Belastungsexperimente durchgeführt.

Es konnte festgestellt werden, dass die Oberflächenenergien der Plasmaschichten mit denselben „Precursoren“ auf unterschiedlichen Substraten zu unterschiedlichen Ergebnissen führten. Dabei spielt offenbar die Zusammensetzung der verwendeten Kautschukmischungen eine große Rolle. Weiter konnte beobachtet werden, dass der Reibkoeffizient nahezu aller beschichteten Elastomere stark gesenkt werden konnte und mit Werten von Gleitlacken durchaus vergleichbar sind. Die tribologischen Belastungsexperimente haben jedoch gezeigt, dass einzig die Plasmaschichten auf der „upside down“ gemischten EPDM-Probe nicht optimal haften und über den Belastungstest erhöhte Reibkoeffizienten wiedergibt. Dies spiegelt sich in den Korrelationsdiagrammen zwischen Wechselwirkungsparameter und Haftung entsprechend wieder.

Schlüsselwörter: Atmosphärendruckplasma, Plasmapolymere, Plasmabehandlung, plasma-beschichtete Elastomere, Oberflächenmodifizierung, tribologische Belastung

Abstract

Many properties of elastomers are already determined or controlled during the processing of rubber with various ingredients. This work shows how the surface properties of EPDM and NBR change when exposed to plasma treatment. This includes both the pure activation with a plasma in the first step and the subsequent plasma polymerization with organosilicon precursors (HMDSO or TEOS) in the second step, which means an application of a nanoscale polymer layer on the elastomer. The plasmacoatings were deposited via PE-CVD-process on the self-produced elastomers and then examined. In addition to characterization by means of SEM, AFM and FTIR, the investigation includes in particular the determination of surface energies and the study of tribological properties. AFM and FTIR are methods to draw conclusions about the adhesion between plasma polymer and elastomer and to predict and correlate these through further calculations.

The prediction of a covalent bonding between plasma polymers on elastomers is to be done by determining the Flory-Huggins interaction parameters χ . The parameter must be calculated for the material pairing, i.e. for plasma polymer and elastomer. The difference of both interaction parameters $\Delta\chi$ gives information about the interaction of both components to each other. In theory, a dependence between the interaction parameter and the surface energy of polymers is shown, which is used in this work to predict the adhesion of plasma polymers to elastomers. The determination of the surface energy was carried out exclusively by means of contact angle measurements. In order to verify whether the plasma layer remains on the elastomer, tribological stress experiments were also carried out.

On the way to the research goal, it was found that the surface energy of plasma polymers with the same precursors on different substrates resulted in different results. The composition of the rubber mixtures used seems to play a major role here. Furthermore, it was observed that the coefficient of friction could be greatly reduced for almost all coated elastomers and is quite comparable to the values of gliding varnishes. However, tribological stress experiments have shown that only the plasma layers on the „upside“ down mixed EPDM sample do not adhere optimally and reflect increased friction coefficients over the stress test. This is reflected accordingly in the correlation diagrams between interaction parameter and adhesion.

Keywords: Atmospheric pressure plasma, plasma polymers, plasma treatment, plasma coated elastomers, surface modification, tribological stress.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Laufe meiner fast fünf Jahre am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie. Wären nicht der Zusammenhalt und Austausch unter den Kollegen in einer angenehmen Arbeitsatmosphäre gewesen, hätte diese Arbeit noch länger gedauert. Dafür möchte ich mich bei allen, die es am DIK möglich gemacht haben, herzlich bedanken. Insbesondere gilt mein Dank

Herrn **Prof. Dr. Ulrich Giese**, der mir die Möglichkeit gegeben hat, dieses einzigartige Thema am DIK zu bearbeiten, für die Möglichkeiten an Konferenzen und Messen teilzunehmen, wodurch ich auch sehr viel über mich selbst gelernt habe.

Herrn **Prof. Dr. Peter Behrens**, für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn **Dr. Harald Geisler**, der mir in der gesamten Zeit der Bearbeitung mit guten Ratschlägen zur Seite stand und mir immer geholfen hat, die Arbeit besser zu verstehen und zu verteidigen.

Herrn **Dr. Martin Heise** vom FILK, für die tolle Zusammenarbeit am gemeinsamen Forschungsprojekt in meiner Anfangszeit und dem Ergebnis- und Informationsaustausch, selbst Jahre nach Beendigung des Projekts.

meinen Bürokollegen **Dr. Claude Arreyngang Tabe**, **Stephan Breitner** und **Inka Fynn**, die das Zusammenarbeiten im Büro durch alltägliche Gespräche, Challenges und gemeinsames Speisen immer aufzulockern wussten.

den Herren und den Damen in der **Abteilung für Werkstoffentwicklung**, die mir bei jeder Angelegenheit und bei jedem Problem helfen konnten und mir die Einweisung zu den Geräten gegeben haben.

Frau **Maike Tebben**, für die Motivationshilfen und Herausforderungen, denen wir uns beide gestellt haben um immer in Bewegung zu bleiben.

Herrn **Dino Šimić**, für die AFM-Messungen und den regen wissenschaftlichen Austausch.

Herrn **Dr. Kelim Vano Herrera**, der mir seit Beginn meiner Arbeit mit seiner Erfahrung sowohl beruflich als auch privat immer helfen konnte und immer wieder gepusht hat, meine Arbeit fertig zu bringen.

Herrn **Dr. Christian Karl**. Ohne ihn hätte ich nicht das nötige Wissen zum Beenden dieser Arbeit gehabt. Für all die Diskussionen am Telefon und in Person und für die ganz große Hilfe bei der Ausfertigung unserer Publikationen möchte ich ihm ganz besonders danken.

meiner **Familie**, die mich in jede Richtung unterstützt haben und ohne die ich nicht da stünde, wo ich jetzt bin.

zu guter Letzt meiner **wundervollen Frau**, die ich während meiner Promotion kennengelernt habe und die seitdem alles gemeinsam mit mir durchgestanden hat. Für all die Geduld die sie für mich aufgebracht habe möchte ich ihr von Herzen danken.

Wie immer gilt: Sollte ich jemanden vergessen haben, so seht es mir nach. In dieser langen Zeit begegnet man vielen Menschen, die einem selbst mit einer kleinen Freundlichkeit geholfen haben, diese Arbeit zu Ende zu bringen. Sollte sich eine/r der Lesenden darunter befinden, so wisse, dass ihm/ihr hiermit gedankt sei.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzfassung	VII
Abstract	IX
Danksagung	XI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Einführung in die Kautschuktechnologie	3
2.1 Kautschuk	3
2.1.1 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)	4
2.1.2 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)	5
2.2 Mischungskomponenten	6
2.2.1 Füllstoff	6
2.2.2 Weichmacher	9
2.2.3 Vernetzung	9
2.3 Mischungsherstellung	10
2.3.1 Standardmischverfahren	11
2.3.2 „Upside-Down“-Verfahren	11
2.4 Vulkanisation	12
3 Plasmatechnologie	15
3.1 Grundlagen der Plasmatechnologie	15
3.2 Verwendete Plasmen	17
3.2.1 Dielektrische Barrierenentladung	17
3.2.2 Niederdruckplasma	18
3.2.3 Plasmajet	18
3.3 Plasmakontakt mit Substrat	19
3.4 Plasmaaktivierung und -polymerisation	21
4 Wechselwirkungen an Grenz- und Oberflächen	25
4.1 Grundlagen der Reibung	25

4.2 Oberflächenenergie	27
4.2.1 Young'sche Gleichung	27
4.2.2 Ermittlung der Oberflächenenergie	28
4.3 Flory-Huggins-Gittermodell	30
4.3.1 Grundlagen des Gittermodells	30
4.3.2 Theorie nicht-mischbarer Polymere	31
5 Experimentelle Methoden	35
5.1 Mischungsherstellung zur Probenvorbereitung	35
5.1.1 Mooney-Viskosität	36
5.1.2 Rheometrie und Vulkanisation	36
5.1.3 Werkstoffprüfung	37
5.2 Plasmabehandlung	38
5.2.1 Plasmaanlage	38
5.2.2 „Precursor“-Substanzen	40
5.3 Bestimmung der Oberflächenenergie	40
5.4 Bestimmung der Reibeigenschaften	42
5.4.1 Arten der Reibmessungen	43
5.4.2 Reibsubstrate	44
5.5 Mikroskopie	44
5.5.1 Lichtmikroskopie	44
5.5.2 Rasterkraftmikroskopie AFM	45
5.5.3 Rasterelektronenmikroskopie REM	45
5.6 Oberflächenanalysemethoden	45
5.6.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX	45
5.6.2 Fourier-Transformations-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie	45
6 Herstellung der Materialien	47
6.1 Elastomere im Standardmischverfahren	48
6.2 Elastomer im „Upside-Down“-Verfahren	51
7 Ergebnisse und Diskussion	53
7.1 Charakterisierung der Elastomere	53
7.2 Morphologie, Topographie und Spektroskopie der Oberflächen	57
7.2.1 REM und Lichtmikroskopie	58
7.2.2 AFM an beschichteten Wafern	60
7.2.3 FTIR-Spektroskopie an Plasmapolymere	62
7.3 Oberflächenenergie diverser Substrate	64
7.3.1 Reibuntergründe	64

7.3.2 Oberflächencharakterisierung der Ausgangsmaterialien	66
7.3.2.1 Reine Oberflächen	66
7.3.2.2 Aktivierte Oberflächen	68
7.3.2.3 Ungereinigte Oberflächen	72
7.3.2.4 Unverträgliche Weichmacher	74
7.3.2.5 Abweichung von Standard-Parametern	74
7.3.3 DBE-beschichtete Vulkanisate	75
7.3.4 Jet-beschichtete Vulkanisate	79
7.3.4.1 Reine Oberflächen - Beschichtung	80
7.3.4.2 Ungereinigte Oberflächen - Beschichtung	83
7.3.4.3 Unverträgliche Weichmacher - Beschichtung	85
7.3.4.4 Abweichung von Standard-Parametern - Beschichtung	86
7.3.5 Haftungsbewertung mittels Grenzflächenspannung	88
7.4 Geschwindigkeitsabhängige Reibkoeffizienten	92
7.4.1 Elastomermaterialien	93
7.4.2 Niederdruckbehandelte, fluorierte und lackierte Referenzproben	97
7.4.3 Plasmabehandelte Proben mittels DBE	104
7.4.4 Plasmabehandelte Proben mittels Jet-Verfahren	106
7.5 Aussage über die Adhäsion und Stabilität der Beschichtung	110
7.5.1 Herleitung des Wechselwirkungsparameters χ	110
7.5.2 Tribologische Belastung als Maß der Schichtstabilität	113
7.5.2.1 Gereinigte Oberflächen	114
7.5.2.2 Ungereinigte Oberflächen	117
7.5.2.3 Unverträgliche Weichmacher	119
7.5.2.4 Abweichung von Standard-Parametern	120
7.5.3 Korrelation der Tribologie mit dem Wechselwirkungsparameter χ	121
8 Zusammenfassung und Ausblick	131
9 Anhang	135
Literaturverzeichnis	143
Lebenslauf	153
Publikationen und Konferenzbeiträge	155

1 Einleitung und Motivation

Spätestens seit der Massenanfertigung von Plasmafernsehern im Jahre 1997 war der Begriff Plasma nicht nur Wissenschaftlern bekannt. Die Plasmatechnologie, die in die Unterhaltungselektronik investiert wurde, erfreute ein immer größeres Publikum, sodass sich Plasma auch außerhalb dem biologischen Sektor einen Namen machte, in dem es bis dato mit Blut in Verbindung gebracht wurde. Dabei besteht über 90 % des Universums aus Plasma und kann von der Erde auch mit bloßem Auge wahrgenommen werden. Seien es die Leuchterscheinungen, wenn ein Blitz in Folge einer Gewitterentladung die Luft elektrisiert, oder die grünen Farben, die man vor allem in nördlichen Regionen als Polarlichter am Himmel beobachten kann.

Die Oberflächeneigenschaften von Elastomerprodukten stimmen nicht immer mit dem Anforderungsprofil der Anwender überein, sodass eine Nachbearbeitung der Elastomere notwendig ist, um die Oberfläche zu modifizieren. Durch eine Nachbehandlung der Elastomere können die Oberflächeneigenschaften wie Benetzung von Flüssigkeiten dahingehend manipuliert werden, dass die Reibung gesenkt wird. Dies ist von Vorteil zumal die Langlebigkeit des Elastomerbauteils durch den verringerten Abrieb gewährleistet wird. Die Oberfläche von Scheibenwischblättern verändert sich bei häufiger Nutzung bspw. so stark, dass die Haftreibung zunimmt, wodurch es zu einer sprunghaften Bewegung kommt und anschließend erneut auf der Glasscheibe haftet. Diesen als stick-slip genannte Effekt nehmen Autoinsassen als quietschendes Geräusch wahr, der sich ebenfalls nachteilig auf die Wischleistung auswirkt. In der Vergangenheit konnte bereits gezeigt werden, dass verschiedene Modifizierungen von Elastomeren zur Senkung der Reibung führt und die Benetzbarkeit beeinflusst. Dazu gehören die Belackung,^[1,2] Fluorierung^[3] und die Beschichtung von Partikeln,^[4] die in Elastomere eingearbeitet werden. Die Modifizierung von Elastomeren ist also üblich und wird industriell umgesetzt. Jedoch findet sich vergleichsweise dazu wenig Literatur bzgl. der Plasmamodifizierung von Elastomeren. Dabei sind die Vorteile, vor allem des Atmosphärendruckplasmas, sehr klar. Bis auf die Verwendung eines flüssigen „Precursors“, der innerhalb der Anlage in die Gasphase überführt wird, handelt es sich bei der hier hauptsächlich genutzten Technologie um eine kostengünstige und trockene Beschichtungsmethode. Durch die Verwendung von geringen Mengen an Precusoren zur Beschichtung wird kein organischer Abfall produziert, wodurch sich die Beschichtungsmethode gleichzeitig als umweltfreundlich erweist.^[5-7]

Aufgrund des Mangels an Veröffentlichungen und Untersuchungen findet die Plasmatechnologie in Bezug auf Elastomere kaum Verwendung. Das liegt zum einen an der fehlenden Möglichkeit, Ergebnisse und Erkenntnisse miteinander zu vergleichen, zum anderen wurde nur wenig in

diese Richtung der Polymerforschung gearbeitet. Ein paar Beispiele des aktuellen Forschungsstands sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Plasmapolymersation mit vinylhaltigen „Precursoren“ die Oberfläche von Chlorobutyl-Elastomeren verändert, wodurch die Reibung verringert wird.^[8] Martinez et al. haben verschiedene Plasmabehandlungen an NBR und HNBR durchgeführt und mittels XPS und Kontaktwinkelmessungen die Benetzbarkeit der modifizierten Elastomeroberflächen analysiert.^[9] Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine Funktionalisierung der Oberfläche zur Hydrophilierung^[10] und somit zu besseren Adhäsionseigenschaften mit Metallen führen kann.^[11] Die Plasmamodifizierung von EPDM wurde bereits mit TEOS und TMDSO von Alba-Elias et al. und Tran et al. durchgeführt, wo gezeigt werden konnte, dass Oberflächen hydrophob gestalten werden können und bei längerer Behandlung aufgeraut werden. Dies hatte zur Folge dass die Reibkoeffizient gesenkt werden konnten.^[12,13] Weiterhin konnte die Senkung der Reibkoeffizienten auf verschiedenen Elastomeren erzielt werden, wobei die Reduzierung über 80 % betrug.^[14] Die geringe Oberflächenenergie von Elastomeren erschwert die Haftung zwischen Materialien, die mit Elastomeren in Berührung kommen. Die Plasmamodifizierung eignet sich daher gut zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften.^[15] Dennoch besteht die Frage nach der Beständigkeit eines Plasmapolymersats auf Elastomeroberflächen unter mechanischer Belastung. Die schier endlosen Kombinationen von Elastomer-Plasmapolymers-Paarungen bedürfen einer Vielzahl von Experimenten, was sich auf den Kostenfaktor niederschlägt. Eine Vorhersage darüber zu treffen, welche Elastomer-Plasmapolymers-Paare miteinander kompatibel sind, würde in Zukunft viele Experimente einsparen und somit die Forschung schneller vorantreiben.

Die Verträglichkeit zwischen den Elastomeren und Plasmapolymers soll in dieser Arbeit über die Flory Huggins Wechselwirkungsparameter bestimmt werden. Da dieser Parameter für flüssige Polymermischungen gilt und für Festkörper nahezu unzugänglich ist, wird ein Umweg über die Bestimmung der Kontaktwinkel eingeschlagen. Aus den Kontaktwinkeln werden die Oberflächenenergien bestimmt, die durch die Interdependenz mit dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zum Ziel führt. Die Wechselwirkungsparameter werden sowohl von Elastomeren als auch von Plasmapolymers bestimmt, die anschließend miteinander in Korrelation gebracht werden. Die Korrelation soll Aufschluss darüber geben, ob beide Polymers sich untereinander chemisch vertragen. Die Verträglichkeit soll mit Hilfe von tribologischen Belastungsexperimenten verifiziert werden, aus denen ein Stabilitätskriterium definiert wird. Aus der Überlegung heraus, dass das Plasmapolymers eine Bindung mit dem Elastomersubstrat eingeht, existiert zunächst eine hohe physikalische Bindung. Je höher die physikalische Bindung zwischen den Bindungspartnern ist, desto dünner ist die Interphase, was wiederum zu einer besseren physikalisch-chemischen Bindung zwischen beiden Bindungspartnern führt. Die physikalische Wechselwirkung soll mit den Flory-Huggins-Parametern beschrieben werden, die Aufschluss darüber geben soll, ob eine Bindung eintritt oder nicht.

2 Einführung in die Kautschuktechnologie

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über theoretische Aspekte des Werkstoffs Kautschuk bzw. Elastomer, der/das in dieser Arbeit die Grundlage für alle Experimente bildet. Dabei wird hier nur auf die Kautschuktypen eingegangen, die tatsächlich verwendet wurden. Für weitere Informationen zu weiteren Synthesekautschuken bietet sich umfassende Literatur, die im Anhang hinterlegt ist.^[16–19] Zusätzlich zu den verwendeten Kautschuktypen werden weitere Additive betrachtet, die für die Elastomerherstellung von wesentlicher Bedeutung sind. Abschließend wird auf die Herstellung von Kautschukmischungen und die weitere Verarbeitung zu Elastomeren eingegangen.

2.1 Kautschuk

Die Etymologie des Begriffs Kautschuk als geronnener Milchsaft aus tropischen Pflanzen lässt sich über spanische und französische Wortgebungen bis hin zurück zur Sprache einiger südamerikanischen Naturvölker verfolgen. Christopher Kolumbus hatte bereits auf seinen Expeditionen die Einwohner Haitis mit elastischen Bällen gesehen, die aus der Milch des Kautschukbaums (*Hevea brasiliensis*, ugs. auch Gummibaum) gewonnen wurden.^[18,20] Dieser Kautschuk ist im Allgemeinen als Naturkautschuk bekannt und wurde bereits von den Mayas und Azteken als Schicht verwendet, um einen wasserfesten Überzug zu erhalten. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts ist es Fritz Hofmann gelungen Methylkautschuk synthetisch herzustellen, wodurch der Stein einer neuen Technologie gelegt wurde.^[21] Durch das Bestreben der Nationalsozialisten Ende der 30er Jahre unabhängig vom Import des Naturkautschuks zu sein, wurden die Buna-Werke zur Herstellung von u. a. synthetischen Kautschuken errichtet. Seit den 60er Jahren bis zur heutigen Zeit überstieg die Produktion von Synthesekautschuken weltweit die des Naturkautschuks und hält seitdem an.^[18]

Grundsätzlich besteht jeder Kautschuk aus einem weitestgehend amorphen, unvernetzten Polymer mit entropieelastischen Eigenschaften. Durch Temperatur- und Krafteinwirkung kann der unbehandelte Kautschuk in die gewünschte Form gebracht werden, da Kautschuk viskose Fließeigenschaften besitzt. Diese Eigenschaften werden ausgenutzt um aus den Kautschuken die Elastomerbauteile herzustellen, indem das Polymer chemisch weitmaschig vernetzt wird, sodass nur eine geringe bleibende Deformation, auch Verformung, resultiert. Im Gegensatz zum Kautschuk ist ein Elastomer also nicht nur plastisch, sondern auch formstabil bei gleichzeitig geringer Härte.

Durch die Vielzahl an Synthesekautschuken ist eine Nomenklatur entstanden, womit diese unterscheidbar sind. In erster Linie wird durch die Nomenklatur die chemische Zusammensetzung der Hauptkette beschrieben. Für einen rein kohlenstoffhaltigen Kautschuk wird zwischen einer gesättigten (M) und einer ungesättigten Hauptkette (R) unterschieden. Zusätzlich beschreibt die Nomenklatur der Synthesekautschuke das Vorkommen von weiteren Elementen außer Kohlenstoff in der Hauptkette wie zum Beispiel Sauerstoff (O), Silizium (Q) oder Schwefel (T). Die Zusammensetzung in der Hauptkette befindet sich am Ende der Kurzbezeichnung für Kautschuke und wird durch den entsprechenden Buchstaben definiert. So können die Kautschuktypen in bestimmte Gruppen eingeordnet werden. Zur weiteren Unterscheidung werden der Gruppenbezeichnung weitere Buchstaben zur Beschreibung der Monomere bzw. des Monomers vorangestellt, aus denen der Kautschuk besteht. In Tab. 2.1 ist die Anwendung der Nomenklatur verdeutlicht.^[19]

Tabelle 2.1: Nomenklatur für verschiedene Kautschuktypen zusammengefasst.

Gruppierung	Hauptkette	Beispiel
R	ungesättigt	Naturkautschuk NR, Nitril-Kautschuk NBR
M	gesättigt	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk EPDM
O	mit Sauerstoff	Epichlorhydrin-Kautschuk ECO
Q	mit Silizium	Methyl-Silikon-Kautschuk MQ
U	mit Urethan-Gruppe	Polyester-Urethan-Kautschuk AU
T	mit Schwefel	Polysulfid-Kautschuk ST

2.1.1 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

Der Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) ist ein Terpolymer, das aus den drei Monomeren Ethylen, Propylen und einer weiteren nichtkonjugierten Dien-Komponente besteht. Das dritte Monomer wird für die Herstellung des Elastomers benötigt um bei der Vulkanisation die verfahrenstechnisch günstige Schwefelvernetzung zu ermöglichen. Andernfalls wäre in der Weiterverarbeitung nur eine Vulkanisation mit Peroxid möglich. Durch die koordinative Polymerisation der Monomere mit Vanadium und Aluminium basierten Katalysatoren (Ziegler-Natta-Katalysatoren) entsteht ein Makromolekül mit der für die M-Gruppe charakteristischen gesättigten Hauptkette. Doppelbindungen existieren zwar in dem EPDM, allerdings nur in den Seitenketten. In Abb. 2.1 ist die chemische Zusammensetzung des EPDM-Monomers dargestellt.

Bei technisch relevanten Produkten gibt es lediglich 7 C=C Doppelbindungen auf 1000 C-Atome, die nicht Teil der Hauptkette bilden, sondern der Anteil in der Terkomponente sind.^[22] Die Sättigung in der Hauptkette ist der Grund, weshalb sich EPDM durch umweltstabile Ei-

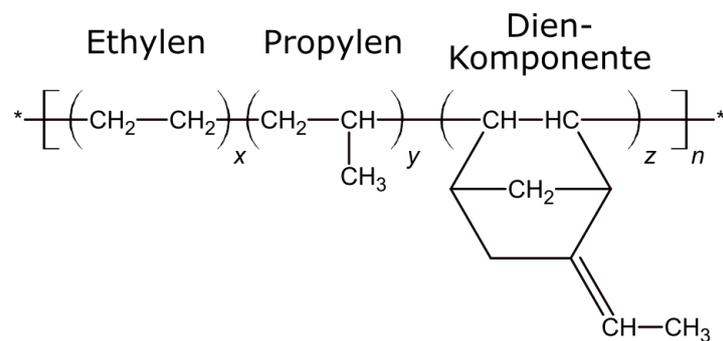


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des EPDM-Monomers bestehend aus drei Monomeren: Ethylen, Propylen und einem Dien, wie z. B. Hexadien oder Cyclopentadien (hier: Ethylidennorbornen).

genschaften wie Ozon-, Witterungs- und Hitzebeständigkeit auszeichnet.^[17–19,23] Durch die Stabilität des EPDMs ist der Kautschuk eine geeignete Wahl für technische Produkte, die in intensiven Kontakt mit polaren Chemikalien, oxidativen Gasen und UV-Strahlung geraten. So lässt sich der Kautschuk durch seine Beständigkeit in verschiedenen Branchen wie z. B. der Automobil-, Agrar- und Elektroindustrie vielseitig einsetzen. Darunter zählen u. a. Schläuche, Kabelisierungen, Dichtringe, diverse Fenster- und Türdichtungen sowie Scheibenwischergummi und Bremsschläuche.^[17–19]

2.1.2 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

Der Nitrilkautschuk ist ein Copolymer, das aus einer radikalischen Emulsionspolymerisation der zwei Komponenten Butadien und Acrylnitrilkautschuk hervorgeht. Daher wird dieser Kautschuk als Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) bezeichnet. Laut Tab. 2.1 gehört NBR zu der R-Gruppe der Kautschuke und besitzt folglich eine ungesättigte Hauptkette. Dadurch reagiert der Kautschuk im Gegensatz zum EPDM sehr empfindlich auf Ozon, da die Doppelbindungen ozonisiert und schließlich gespalten werden. Durch die Acrylnitril-Gruppe (ACN) besitzt NBR eine polare Komponente, die je nach Anteil zwischen 15 % und 50 % die Eigenschaften des Kautschuks maßgeblich beeinflusst.^[17] Der ACN-Gehalt beeinflusst neben der Polarität des Kautschuks ebenfalls die Glasübergangstemperatur. Bei steigender Polarität, also höherem ACN-Gehalt, steigt die Glasübergangstemperatur mit an, einerseits aufgrund der molekularen Wechselwirkung und andererseits durch die Reduzierung des freien Volumens. Eigenschaften wie die Beständigkeit gegen unpolare Medien wie Öle, Fette und Kraftstoffe werden somit bestens abgedeckt. Allerdings werden die Gaspermeation und Kälteflexibilität verringert. Die chemische Zusammensetzung des NBR-Monomers bestehend aus seinen zwei Komponenten ist in Abb. 2.2 veranschaulicht.

Die Hauptanwendungen von NBR sind technische Anwendungen wie O-Ringe, Dichtmanschetten, Schläuche und weitere Öl- und kraftstoffbeständige Dichtungen eingesetzt. Er findet ebenfalls Anwendung wenn es zum Kontakt mit Schmierstoffen und Hydraulikflüssigkeiten kommt.

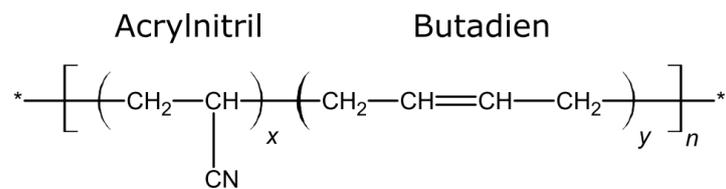


Abbildung 2.2: Chemische Zusammensetzung des NBR-Monomers bestehend aus zwei Komponenten: Acrylnitril und Butadien.

Auch für die Herstellung von Tauchartikeln wie Handschuhen wird NBR als Bindemittel eingesetzt.^[18,19,23]

2.2 Mischungskomponenten

Für eine optimale Verarbeitung reicht es nicht einen Kautschuk mit einem Vernetzungsmittel zu vermengen und anschließend zum fertigen Produkt zu verarbeiten. Nahezu alle industriell eingesetzte und kommerziell erhältliche Gummiteile müssen individuelle Anforderungsprofile erfüllen. Daher ist es von immenser Wichtigkeit jeden Kautschuk bereits während der Verarbeitung zum Elastomer mit Ingredienzen zu vermischen, die dem Elastomer die Eigenschaften verleiht, die für die entsprechende Anwendung benötigt werden. Eine Abstimmung der Rezepturbestandteile auf ihre Kompatibilität untereinander ist unerlässlich, da sich die Komponenten in ihren Funktionen teilweise entgegenwirken können, was letztendlich zu einem Elastomer mit mangelndem Eigenschaftsprofil führt.

Neben den hier aufgeführten Kautschukchemikalien gibt es noch weitere Verarbeitungshilfen und Spezialchemikalien, die dem Elastomer besondere Eigenschaften verleihen. Es werden beispielsweise Alterungsschutzmittel und Lichtschutzwaxse vorzugsweise in Kautschuken mit ungesättigten Hauptketten verarbeitet. Dadurch wird die durch Oxidation, Hitze und Ozonwirkung bedingte Alterung verhindert.

Des Weiteren können Harze in den Kautschuk verarbeitet werden, um ihn klebriger zu machen, wodurch die Konfektionshaftung (Tack) zu anderen Materialoberflächen verbessert wird. Um die Kompatibilität der Kautschuke zu den Harzen abzuschätzen, werden die Löslichkeitsparameter herangezogen. Die Beachtung der Polaritäten zwischen Kautschuk und Harz sind hierbei wegen der Löslichkeit nicht unwesentlich.

Für farbige Elastomerprodukte werden Pigmente wie Titandioxid oder organische Farbstoffe in den Kautschuk eingearbeitet. Für die Färbung werden diese Mischungen in separaten Mischern verarbeitet, da kleinste Rußverschmutzungen den Farbton bereits überdecken können.^[18,19]

2.2.1 Füllstoff

Eine der essentiellen Komponenten für die Kautschukmischung ist die Beimischung eines Füllstoffs. Die Idee in der Verwendung von Füllstoffen im 19. Jahrhundert beruhte auf die Stre-

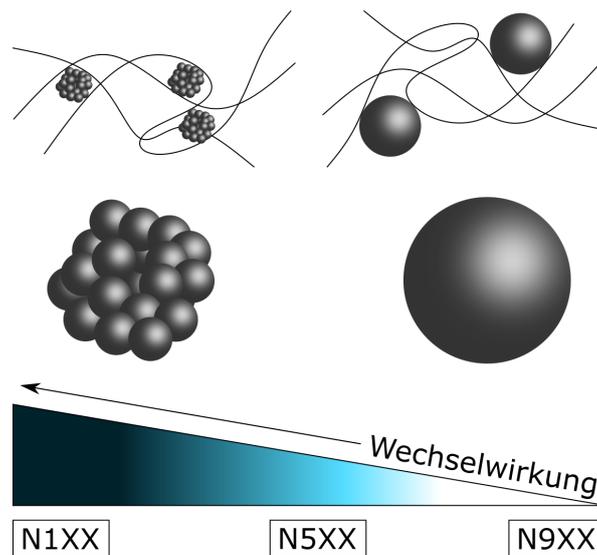


Abbildung 2.3: Die Wechselwirkung korreliert mit der Größe der spezifischen Oberfläche von Füllstoffpartikeln in der Kautschukmatrix. Eine grobe Einteilung der verschiedenen Ruße in ihrer Aktivität wurde hier vorgenommen. Die Klassifizierung der Ruße erfolgt in dieser Arbeit nach ASTM D1765-19.^[26]

ckung von Kautschukmischungen zur Senkung des Preises. Ihre verstärkende Wirkung wurde erst im Laufe der Jahre verstanden, wodurch weitere Synthekautschuke ihren Einsatz fanden. Bis dato zeigten lediglich NR, CR, CSM und EPDM gute mechanische Eigenschaften ohne die Zugabe von Füllstoffen aufgrund einer auftretenden Selbstverstärkung.^[18,24] Jede Art von Füllstoffen wechselwirken unterschiedlich auf die Kautschukmatrix und beeinflussen unterschiedliche Eigenschaften der Elastomere wie die Rheologie, Mechanik und Dynamik. Hierbei spielen neben der Menge und Zusammensetzung des Füllstoffs ebenfalls ihre spezifische Oberfläche eine Rolle, die durch das Oberflächen-Volumen-Verhältnis definiert ist. Dieses Verhältnis wird in der Nanotechnologie gezielt ausgenutzt, da Nanoteilchen bekanntermaßen eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen und so die Reaktivität der Nanopartikel erhöhen.^[25] Zur Veranschaulichung der spezifischen Oberfläche kleiner Partikel sei auf Abb. 2.3 verwiesen.^[18]

Die Füllstoffe werden in zwei Kategorien eingeteilt, den aktiven und inaktiven Füllstoffen. Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche siedeln sich aktive Füllstoffe im Bereich von 10 nm bis 100 nm an, während inaktive Füllstoffe große Teilchenpartikel zwischen 0,5 μm und 1 μm ausmachen. Die Größe bestimmt also die Reaktivität der Partikel, die bei größeren Partikeln nicht sonderlich gegeben ist. Durch die Einbringung des Füllstoffs in die Kautschukmischung wechselwirken diese untereinander über van-der-Waals-Kräfte oder auch speziell bei Kieselsäuren über Wasserstoffbrückenbindungen, sodass die Verformung und Dehnung zunehmend erschwert wird. Dies kann nur über eine hohe Kraftaufbringung erfolgen, da der Kautschuk durch den Füllstoff verstärkt wurde. Ohne den Füllstoff sind die Polymerketten im Kautschuk relativ leicht deformierbar, da sie durch die Wechselwirkung untereinander sehr mobil sind.

Der Füllstoff schränkt die Flexibilität der Polymere durch einen zusätzlich verstärkenden Effekt ein, was in eine Steigerung der viskoelastischen Eigenschaften und Härte führt. Inaktive Füllstoffe hingegen werden in der Kabelindustrie oder als Flammenschutzmittel verwendet.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Ruße verwendet auf die kurz eingegangen wird. Hierbei handelt es sich um Agglomerate bestehend aus Kohlenstoff mit Größen bis zu 100 μm , die sich aus kleineren Aggregaten, der kleinsten Einheit im Ruß, im nm-Bereich zusammengehangen haben. Die Aggregate werden über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten und zur Kautschukmischung hinzugegeben.

Ruße gibt es in verschiedenen Größen und Strukturen. Letzteres beschreibt, wie verzweigt sich die Aggregate zu einem Agglomerat zusammengeschlossen haben. Eine höhere Struktur korreliert demzufolge mit der Partikelgröße des Agglomerats. Zur Veranschaulichung sei auf Abb. 2.4 verwiesen.^[27] Durch die Vielseitigkeit der Ruße werden sie durch eine Chiffrierung einge-

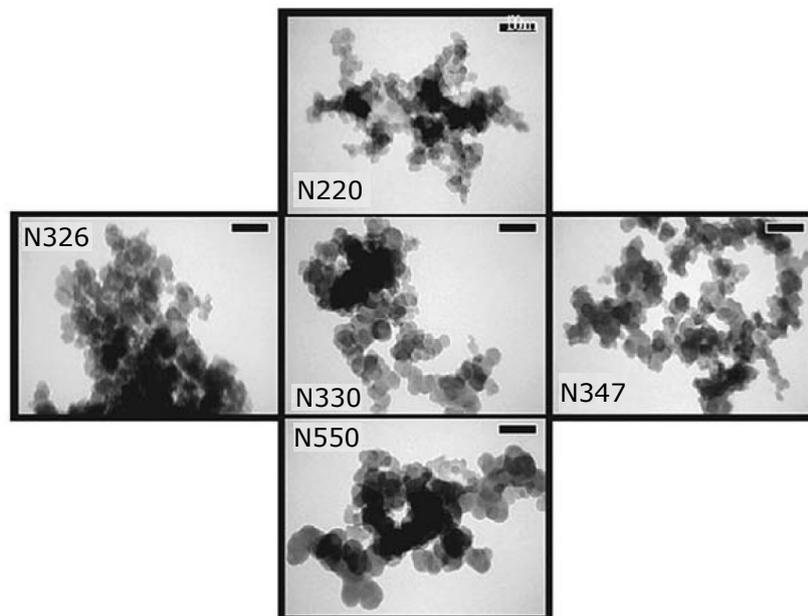


Abbildung 2.4: TEM-Aufnahmen von fünf Rußsorten. Die spezifische Oberfläche steigt von oben nach unten. Die Struktur erhöht sich von links nach rechts. Der Maßstab beträgt überall 100 nm.

ordnet. Dem Buchstaben N, welches für eine *normale* Vulkanisationskinetik steht,^[28] folgt ein Zahlencode bestehend aus drei Ziffern, wovon die erste Ziffer die Größe des Primärteilchens, das Aggregat, definiert. Die letzten beiden Ziffern beschreiben die Rußstruktur. Steht als letzte Ziffer eine „Null“ handelt es sich um eine Normalstruktur. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit dem Ruß N550 gearbeitet, der einen Mittelweg zwischen der Verstärkung des Kautschuks und seinem Verarbeitungsverhalten bildet. Ruße mit einer höheren Anfangsziffer besitzen eine kleine spezifische Oberfläche, da es sich um große Partikel handelt. Alle Ruße unter dem hier verwendeten Füllstoff resultieren in kleinere Partikel und damit stärker aktivierende Ruße.

Als weitere Füllstoffe können Kieselsäuren verwendet werden. Es lassen sich höhere Weiterreißwiderstände erreichen als das mit Ruß der Fall ist und eine erhöhte Wärmebeständigkeit. In der Industrie werden meist Ruße und Kieselsäure in den Kautschuk eingemischt um einen Kompromiss zwischen Verarbeitbarkeit und einem geeigneten Eigenschaftsprofil zu erhalten.^[29–31] Neben den Rußen und Kieselsäuren gibt es eine Vielzahl weiterer Füllstoffe wie Kreide, Talkum oder Graphit. Sie besitzen in der Regel eine geringe spezifische Oberfläche, wodurch sie in die inaktiven Füllstoffe eingeordnet werden. Durch ihren Einsatz wird die Verarbeitung der Kautschukmischung erleichtert. Sie werden häufig auch als Streckmittel zu großen Mengen eingearbeitet, können aber auch zur Erhöhung der Leitfähigkeit beitragen, oder als Flamm- schutzmittel fungieren.^[17–19]

2.2.2 Weichmacher

Weichmacher besitzen die Eigenschaft den Kautschuk aufzuquellen und durch die generierte Volumenerweiterung die Mobilität der Kettensegmente im Kautschuk zu begünstigen. Dadurch wird die Viskosität der Mischung herabgesetzt, wodurch Deformationen und die Verarbeitbarkeit bereits bei kleinen Kräften realisierbar sind. Da die Weichmacher mit der Kautschukmatrix verträglich sein sollen, muss die Polarität beider Mischpartner beachtet werden, um ein homogenes System zu schaffen. Weichmacher sind in der Regel teilweise flüchtige Substanzen, die bei zunehmendem Temperaturanstieg in die Gasphase übergehen. Daher sind Weichmacher nicht dazu geeignet die Wärmebeständigkeit eines Elastomers zu steigern.

Zu den Weichmachern zählen zwei Kategorien: die Mineralöle und die synthetischen Weichmacher. Die Mineralöle lassen sich wiederum in drei weiteren Kategorien einordnen. Die paraffinischen Mineralöle zählen dabei zu den unpolaren Weichmachern, die vorwiegend in Kautschuken wie EPDM, NR oder SBR eingesetzt werden. Die aromatischen Weichmacher sind im Vergleich zu den paraffinischen Ölen relativ polar und finden in CR ihren Einsatz. Die wichtigsten synthetischen Weichmacher bilden Esterweichmacher und finden ausschließlich in der Verarbeitung mit polaren Kautschuken wie NBR ihre Verwendung.

Die in dieser Arbeit verwendeten Weichmacher sind aufgrund der zwei eingesetzten Kautschuke (s. Kap. 2.1) ebenfalls polarer und unpolarer Natur. Für EPDM kam ein paraffinischer Mineralölweichmacher zum Einsatz. Für die NBR-Mischungen wurde ein synthetischer Esterweichmacher eingesetzt.

2.2.3 Vernetzung

Eine unvernetzte Kautschukmischung besitzt zwar elastische Eigenschaften jedoch lässt sich die Mischung leicht verformen und wird über die Viskosität definiert. Erst durch die Vulkanisation wird die Basis eines Elastomers gelegt. Es existieren für mehrere Kautschuktypen diverse Vernetzungssysteme. Die wichtigste Vernetzungsart bildet die Vulkanisation mit Schwefel und Beschleunigern. Für die Vernetzung von gesättigten Kautschuken wird der Vernetzungsprozess

primär durch Peroxide eingeleitet. Neben diesen Vernetzungschemikalien gibt es Metalloxide, die für die Vernetzung von halogenhaltigen Kautschuken relevant sind. Auch Harze und Silane werden für weitere Kautschuke verwendet, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Damit eine Schwefelvernetzung ablaufen kann, sind Doppelbindungen in dem Kautschuk unerlässlich. Dabei ist es irrelevant ob sich die Doppelbindungen in der Hauptkette oder in der Seitenkette befinden. Demzufolge ist also auch eine Schwefelvernetzung im EPDM trotz der gesättigten Hauptkette möglich, da es sich beim Termonomer um ein Dien handelt. Es wird elementarer Schwefel in die Mischung hinzugegeben, der in S_8 -Ringen vorliegt, die wiederum durch polare organische Verbindungen, den Beschleunigern, oder thermisch ohne Beschleuniger geöffnet werden. Bereits ein Schwefelatom kann zwei Molekülketten durch eine Brücke vernetzen. Cyclische Thioether, Di- und Polysulfide sind weitere Reaktionsprodukte der Schwefelvernetzung. Neben Schwefel und Beschleunigern ist die Verwendung von Vernetzungsaktivatoren erforderlich. Der wichtigste Aktivator bildet Zinkoxid in Gegenwart von Stearinsäure. Durch die Verwendung des Aktivators bilden sich gemeinsam mit den Beschleunigern und dem Schwefel Komplexe, die sich an die Polymerketten binden und so die Vernetzung initiieren.

Die Peroxidvernetzung kommt dann zum Einsatz, wenn die Doppelbindungen im Kautschuk fehlen und dadurch eine Schwefelvernetzung unmöglich ist. Durch Temperatureinwirkung zerfallen die verwendeten Peroxide (z. B. R-O-O-R) zu Fragmenten, wodurch Sauerstoff und Radikale freigesetzt werden. Die hochreaktiven Radikale übertragen sich auf das Polymer durch Substitutionsreaktionen mit Wasserstoff, durch Additionsreaktionen an Doppelbindungen oder durch Wasserstoffabstraktion. Bei Rekombination der Polymerradikale werden diese vernetzt. Durch die Zugabe von Coagentien werden die Radikale stabilisiert, wodurch die Vernetzungsausbeute erhöht wird. Dabei handelt es sich um mehrfach ungesättigte organische Verbindungen. Diese Coagenzien werden in die Netzknoten eingebaut, wodurch die Netzbrücken verlängert werden. Dies ist für die dynamische Belastung von Vorteil.

2.3 Mischungsherstellung

Die Einarbeitung von Füllstoffen, Weichmachern und weiteren Verarbeitungsmitteln in den hochviskosen Kautschuk ist die Grundlage einer optimalen Kautschukmischung, aus der letztendlich ein Elastomer mit geeignetem Eigenschaftsprofil resultiert. Durch hohe mechanische Kräfte ist es möglich, den Kautschuk zu kneten und dadurch zu verformen, um die Bestandteile in den Kautschuk einzuarbeiten. Da die Viskosität bei Zugabe des Füllstoffs steigt, wird die Verarbeitung der Kautschukmischung zunehmend schwieriger. Die Zugabe des Weichmachers begünstigt zwar durch die Viskositätsniedrigung die Verarbeitung des Kautschuks, jedoch wirkt sie gleichzeitig der Füllstoffdispersion durch Kompensierung der Friktion innerhalb der Moleküle entgegen. In der Gummiindustrie werden Kautschukmischungen mit ihren Bestandteilen auf einer Walze oder in einem Innenmischer homogenisiert. In einem Innenmischer wird das Material durch einen Einfüllschacht in eine temperierbare Mischkammer eingeschleust.

Ein Stempel presst das hinzugegebene Material in die Mischkammer und sorgt so für ein geschlossenes definiertes Volumen. In der Mischkammer befinden sich parallel angeordnete Rotoren auf horizontaler Ebene, von denen es zwei Arten gibt. Die ineinandergreifenden Rotoren überschreiten dabei den Radius des jeweils gegenüberliegenden Rotors und laufen demzufolge ohne Friktion. Bei tangierenden Rotoren werden die Radien des jeweils anderen Rotors nicht überschritten, sodass, um die Mischwirkung zu verbessern, die Rotoren mit Friktion laufen. Nachdem die Kautschukchemikalien in gewissen Zeitabständen in den Mischer eingeführt und gemischt wurden, wird die fertige Mischung ausgeworfen. Dabei öffnet sich eine Klappe am unteren Ende des Innenmischers, wodurch die Mischung herausfällt und in der Regel eine Ausstoßtemperatur zwischen 100 °C und 180 °C besitzt. Die ausgegebene Kautschukmischung wird anschließend auf einer Walze mehrfach homogenisiert. Falls noch nicht geschehen, können die Vernetzungschemikalien auf der Walze hinzugegeben werden, da hier geringere Temperaturen herrschen als im Innenmischer. Dies liegt vor allem daran, dass die Walzen durch Wasser permanent gekühlt werden. Aus der Walze erhält man schließlich ein sog. Fell, das durch Dicken von bis zu 1 cm besser weiterverarbeitet werden kann.^[17–19,32]

2.3.1 Standardmischverfahren

Standardmäßig wird für den Mischprozess der Kautschuk zunächst in die Mischkammer gegeben und für eine bestimmte Zeit geknetet. NR wird dabei hohen Temperaturen ausgesetzt und mechanisch bearbeitet, wodurch die langen Polymerketten im Kautschuk abgebaut werden. Es resultieren kürzere Ketten, die die Viskosität sinken lassen und letztendlich zu einer besseren Verarbeitung des Kautschuk führen. Dieser Vorgang nennt sich Mastikation. In bestimmten Zeitabständen werden nacheinander der Füllstoff und der Weichmacher hinzugegeben. Für die bessere Dispersion wird der Füllstoff auch zu gewissen Anteilen fraktioniert, wovon meist der kleinere Anteil gemeinsam mit dem Weichmacher der Mischung addiert wird. Die Vernetzungschemikalien kommen zum Schluss in die Kautschukmischung hinein.

2.3.2 „Upside-Down“-Verfahren

Im Gegensatz zum Industriestandard werden Mischungen mit besonders hohem Füllstoffanteil mit der Zugabe des Kautschuks zum Füllstoff und den restlichen Kautschukchemikalien beendet. Die Verwendung von hochgefüllten Mischungen führt oft zu einer unzureichenden Dispersion des Füllstoffs. Durch die Vorwärmung des Kautschuks kann einer schlechten Homogenität entgegengewirkt werden.^[32] Elastomere, die im „Upside-Down“-Verfahren gemischt wurden, finden ihre Anwendung in Radiergummis, Fußmatten und Artikel, die nicht dynamisch beansprucht werden.

2.4 Vulkanisation

Sind alle essentiellen Kautschukchemikalien mit dem Kautschuk vermischt, kann die Vernetzungsreaktion ablaufen. Der Vorgang der Vernetzung und damit die Herstellung des Elastomers wird thermisch ausgelöst und Vulkanisation genannt. Grundlegend sind drei Faktoren für eine Vulkanisation entscheidend: Druck, Temperatur und Zeit. Vulkanisationstemperaturen werden in der Regel zwischen 140 °C und 200 °C gewählt, wobei höhere Temperaturen eine schnellere Vernetzung bedeuten. Große und dicke Elastomerartikel benötigen aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit eher niedrige Temperaturen, damit sich die Wärme über einen längeren Zeitraum verteilen kann. Kleinere Artikel dagegen vernetzen bereits binnen weniger Minuten bei hohen Temperaturen. Die Temperatur muss also individuell für jeden Elastomerartikel eingestellt werden, um einen Kompromiss zwischen der Vulkanisationszeit und Wirtschaftlichkeit zu erhalten. Bei festgelegter Temperatur wird die Vulkanisationszeit mit einem Rheometer bestimmt, die eine Vernetzungsisotherme (auch: Rheometerkurve, s. Abb. 2.5 bzw. Kap. 5.1.2) ausgibt. Ein kleines Stück der Kautschukmischung samt den zuvor beschriebenen Chemikalien wird dabei kontinuierlich verformt und die dafür erforderliche Kraft über das Drehmoment gemessen. Durch die Temperatureinwirkung erweicht das Material zunächst und das Drehmoment sinkt über eine gewisse Zeit ab. Durch Vernetzungsreaktionen der Makromoleküle im Kautschuk nimmt das Drehmoment schließlich wieder zu. Das Fließverhalten bis zu einem Vernetzungsgrad von 10 % wird aufgrund der initiierten Vulkanisation erheblich eingeschränkt. Dieser Zeitpunkt nennt sich Anvulkanisationszeit (t'_{10} : *scorch time*). Bis zu diesem Punkt sollte das Material bereits in seiner Endform vorliegen, da die Vernetzung ab hier stetig ansteigt und schließlich ein Maximum erreicht. Im besten Falle bildet sich ein Plateau im Drehmoment

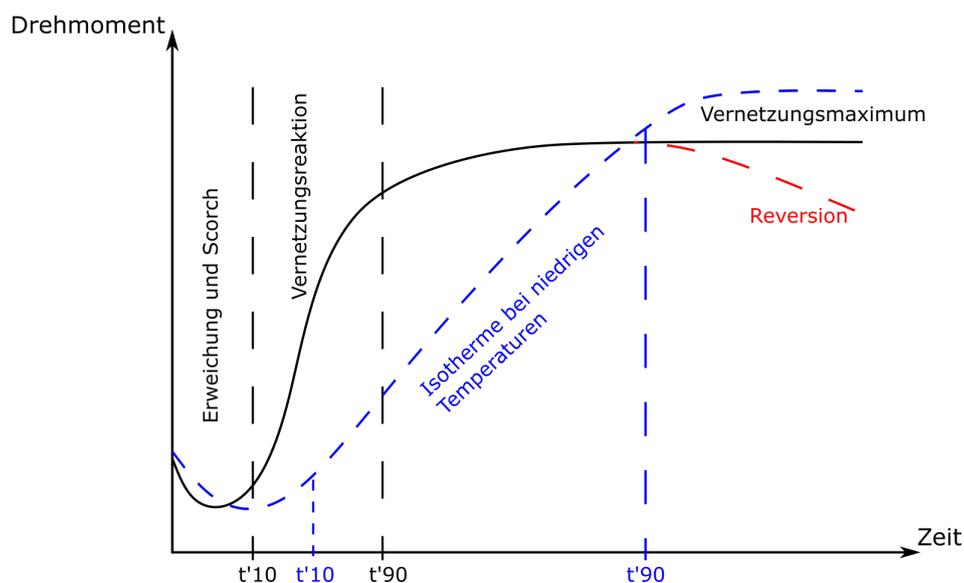


Abbildung 2.5: Darstellung einer typischen Rheometerkurve (schwarz), wie sie bei geringen Temperaturen aussieht (blau) und wie sich eine Reversion zeigt (rot).

aus, der das Maximum der Vernetzungsreaktionen andeutet. Sinkt das Drehmoment nachdem das Maximum durchlaufen ist, handelt es sich dabei um eine Reversion. Sie beschreibt die Kettenspaltung, die durch Übervernetzung hervorgerufen wird und zum Abbau der Polymere führt. Außerdem beschreibt die Reversion den Vorgang der Spaltung von Schwefelbrücken, der auch Dehydrosulfurierung genannt wird. Bevor das Maximum erreicht wird, wird t'_{90} erreicht. Er beschreibt den Zeitpunkt, an dem 90 % des Vulkanisationsmaximums erreicht wurden. Ab diesem Punkt reicht die Wärme der Kautschukmischung zur vollständigen Ausvulkanisation aus.^[17-19]

3 Plasmatechnologie

3.1 Grundlagen der Plasmatechnologie

Der Begriff Plasma ($\pi\lambda\sigma\mu\alpha$) hat seinen Ursprung in der griechischen Sprache und bedeutet „formen, gestalten“. In der Wissenschaft wurde der Begriff erstmals im frühen 19. Jahrhundert vom tschechischen medizinischen Wissenschaftler Jan Evangelista Purkyně verwendet, der damit die lichtdurchlässige Flüssigkeit beschrieb, die zurückbleibt, wenn man Blut von all den inneren Bestandteilen (sog. Korpuskeln bzw. Teilchen) trennt. Der englische Physiker Michael Faraday schlug vor, Materie in vier Aggregatzustände einzuteilen. Neben den bis dato bekanntem festen, flüssigen und gasförmigen Zustand gäbe es noch einen „strahlenden“ (*radiant*) Aggregatzustand. Sir William Crookes griff den Begriff der strahlenden Materie Anfang des 20. Jahrhunderts erneut auf um elektrische Entladungen in Gasen zu beschreiben. Die Begrifflichkeit des Plasmas wird seit der Erwähnung in einer Publikation von 1928 von Irving Langmuir zur Beschreibung eines ionisierten Gases bis heute verwendet.^[33–35]

Ein ionisiertes Gas beschreibt in diesem Zusammenhang die Gesamtheit geladener und ungeladener Teilchen in einem Gas. Sind es die ungeladenen Teilchen im dritten Aggregatzustand die das Gas ausmachen, befinden sich im Plasmazustand zusätzlich die geladenen Teilchen im Gas, die aus Elektronen, ionisierten Atomen und Molekülen bestehen. Der Unterschied zum nicht geladenen Gas ist somit der, dass man die gegenseitige Coulomb'sche Wechselwirkung unter den Teilchen nicht vernachlässigen kann, da sie die Eigenschaften des Plasmas bestimmen. Makroskopisch betrachtet ist die Nettoladung der Plasmawolke neutral. Sie ist jedoch aufgrund der freien Ladungsträger elektrisch leitend.^[36] Um das Plasma grundlegend beschreiben zu können, bedarf es drei Charakteristika.^[37]

Erstens: Ein Plasma wird dadurch gekennzeichnet, dass seine Ausdehnung L größer als die Debye-Länge λ_D ist. Mit der Debye-Länge wird die Debye-Kugel definiert, innerhalb der das Potential der ionisierten Teilchen des Plasmas auf das $\frac{1}{e}$ -fache abfällt. Es gilt also für den Plasmazustand $\lambda_D \ll L$ um Quasineutralität innerhalb der Plasmazone zu erreichen. Die Debye-Länge ist proportional zur Temperatur T_e der im Plasma enthaltenen Spezies und antiproportional zur Teilchendichte n und ist definiert als^[38]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{e^2 \cdot n}}. \quad (3.1)$$

Zweitens: Durch die Bedingung der im ersten Punkt erwähnten Quasineutralität im Plasma gilt automatisch die Annahme, dass sich die Summe aller positiven und negativen Ladungsträger gegenseitig aufheben

$$\sum n_i = - \sum n_e. \quad (3.2)$$

Drittens: Es kommt zu elektrostatischen und elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern, die einen geringeren Abstand zueinander aufweisen, als die Debye-Länge.

Plasmen werden durch die Anregung eines Gases durch Energieeinwirkung hervorgerufen. Dies kann mittels thermischer Energie oder elektromagnetischer Strahlung passieren. Sie können auch aus Gasen hervorgehen, die der Energie eines elektrischen Feldes unterliegen. Die Energie regt die Elektronen im Gas an, sodass die Atome und Moleküle ionisiert werden. Dadurch erfahren die Elektronen eine hohe kinetische Energie, wodurch sie durch inelastische Stöße weitere schwere Gasatome und -moleküle anregen und ionisieren können. Neben der Ionisation kann es ebenfalls zur Radikalbildung kommen. Im Gegensatz dazu werden bei elastischen Stoßprozessen im Plasma keine weiteren Teilchen durch Ionisation erzeugt. In diesem Falle steigt lediglich die kinetische Energie der Teilchen, jedoch nicht die innere Energie. Durch die Rekombinations- und Abregungsprozesse die im Plasma ablaufen, werden elektromagnetische (insbesondere ultraviolette) Strahlung emittiert.

Unterschiedliche Anregungsarten zur Erzeugung des Plasmas führen zu unterschiedlichen Temperaturen der reaktiven Teilchen, den Elektronen und Ionen. Durch die verschiedenen Anregungsarten lassen sich die Plasmen in zwei Klassen einteilen. Die kalten Plasmen (auch: nicht-thermische Plasmen) entstehen bei einem Ungleichgewicht in der Temperatur zwischen den Elektronen und den sich im Plasma befindenden Ionen. Die heißen Elektronen übertragen durch elastische Stöße einen Teil der Energie an die schweren Ionen, woraufhin diese in der Temperatur geringfügig steigen. Das Plasma ist vor allem durch eine niedrige Elektronendichte geprägt. Die Temperatur des Plasmas wird in diesem Fall wesentlich von der geringeren Temperatur der schweren Ionen bestimmt, die bis zu ca. 1000 K im Zentrum des Plasmas erreichen. Thermische Plasmen hingegen entstehen, wenn die Temperatur der Ionen fast dieselbe Temperatur der Elektronen erreicht. Eine hohe Elektronendichte führt zu einer hohen Stoßfrequenz, wodurch der Temperaturunterschied zwischen Elektronen und Ionen nur sehr klein ist. Dieses Plasma wird aufgrund des geringen Temperaturunterschieds auch Gleichgewichtsplasma genannt. Für die Behandlung von temperaturempfindlichen Oberflächen eignen sich nicht-thermische Plasmen bzw. kalte Plasmen.^[37,39,40] Daher werden diese Plasmen für die Oberflächenbehandlung von Kunst- und Kautschukoberflächen verwendet.^[41,42]

In der Natur können Plasmen bspw. als Polarlichter wahrgenommen werden. Elektrisch geladene Teilchen die von der Sonne ausgehen treffen dabei die oberen Schichten der Erdatmosphäre woraufhin diese ionisiert wird. Das grüne Licht entsteht durch die Rekombination der angeregten Atome. Die Sonne und Leuchterscheinungen bei Blitzen sind weitere Beispiele für Plasmen in der Natur.

3.2 Verwendete Plasmen

Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf der Verwendung eines Jet-Plasmas und die Beschichtung auf Elastomeren. In Kap. 7.4 werden die Ergebnisse der Beschichtungen verglichen bzw. gegenübergestellt, die mittels dielektrischer Barrierentladung und Niederdruckplasma erzeugt wurden. Die Beschichtungstechniken die der Plasmatechnologie unterliegen, sollen im Folgenden kurz umrissen werden.

3.2.1 Dielektrische Barrierentladung

Behandlungen von Oberflächen mittels dielektrischer Barrierentladungen (auch: stille elektrische Entladungen) basieren auf der Verwendung atmosphärischer Plasmen. Dies ist ebenfalls der Vorteil gegenüber Niederdruckplasmen, da hier keine vakuumtechnischen Anlagenteile benötigt werden. Es ist möglich, diese Technik in Produktionsprozesse zu integrieren, wodurch sie industriell optimal eingesetzt werden kann. Der Aufbau, wie in Abb. 3.1 dargestellt, besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden die im Abstand von einigen Millimetern parallel zueinander stehen, wobei mindestens eine der beiden Elektroden von einem Dielektrikum verdeckt wird. Durch die Verwendung eines Dielektrikums wird das elektrische Feld zwischen

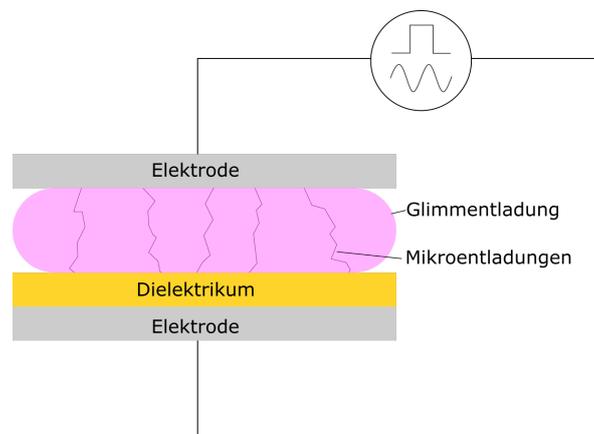


Abbildung 3.1: Schema einer dielektrischen Barrierentladung.

den beiden Elektroden verstärkt. Dies kann auch erreicht werden, indem der Abstand der Elektroden verringert wird, jedoch werden dadurch hohe Ladungsmengen erreicht. Durch die Begrenzung der Ladungsmenge zwischen den Elektroden werden elektrische Durchschläge verhindert, wodurch hohe Feldstärke erreicht werden können. Dadurch entsteht eine elektrische Gasentladung die sich im thermischen Ungleichgewicht befindet. Das Plasma wird durch eine sinusförmige Wechsel- oder pulsierende Gleichspannung gezündet, die folglich zur Ionisierung des Gases führt, das sich zwischen den Elektroden befindet. Das Dielektrikum spielt bei der Entladung eine entscheidende Rolle. Es ermöglicht, dass alle an der Entladung beteiligten Prozesse an statistisch verteilten Punkten auf der Oberfläche stattfinden können. Die dabei

entstehenden Mikroentladungen oder auch Filamente (Streamer) haben eine kurze Lebensdauer von ca. 10-100 ns. Dies ist aber ausreichend um die Gasteilchen zu aktivieren und zu ionisieren und dennoch nur geringfügig aufzuheizen. Dadurch wird eine homogene Schichtbildung ermöglicht. [43,44]

3.2.2 Niederdruckplasma

Der Druck im Niederdruckplasma ist im Vergleich zum Atmosphärendruck 10^5 mal kleiner und beträgt bis zu 10^{-6} mbar. In diesem Plasma haben die Neutralteilchen wie Radikale, Moleküle und Atome nur geringe Geschwindigkeiten. Das größte Charakteristikum für dieses Plasma markiert die mittlere freie Weglänge, also die Strecke, die ein Teilchen ohne Zusammenstoß mit anderen Teilchen zurücklegt. Sie ist im Niederdruckplasma für Elektronen erheblich größer als die Debye-Länge, was zu einer geringen Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes von Teilchen im Plasma führt. Damit gehen niedrige Temperaturen einher wohingegen die Elektronen hohe kinetische Energien bis zu 10 eV erreichen können. Das Ungleichgewicht zwischen den Temperaturen der Elektronen und den anderen Teilchen spiegelt sich in der Temperatur des Plasmas wieder. Sie liegt nur knapp oberhalb der Raumtemperatur. Das Niederdruckplasma lässt also ebenfalls die Behandlung temperaturempfindlicher Oberflächen zu. [39]

3.2.3 Plasmajet

Der Plasmajet wird unter Atmosphärendruck betrieben und gehört zu der Kategorie der kalten Plasmen bzw. nichtthermischen Plasmen. Anhand Abb. 3.2 soll hier die Funktionsweise des verwendeten Plasmajets erklärt werden. Die Plasmaentladung tritt vom Zentrum aus dem Düsenkopf aus. Die Düse wird kontinuierlich mit einer Hochspannung versorgt. Dadurch wird zwischen dem Stator, der Elektrode, und dem Inneren des Düsengehäuses, der nicht vom Isolator verdeckt wird, das Plasma gezündet. Das Ionisationsgas wird direkt in die Düse eingespeist und durch das Luftrotteil verwirbelt. Dadurch wird gewährleistet, dass der Entladungsfunken nicht immer an derselben Stelle des Gehäuses auftritt. Durch den gepulsten Lichtbogen zwischen der Elektrode und dem Gehäuse wird das Ionisationsgas so in die Plasmaphase überführt. Das so entstehende Plasma wird aus der Düse geblasen. Der Isolator verhindert dabei eine Entladung der Plasmawolke innerhalb der Düse. Über die Zuleitung, die von einem angebauten Verdampfer ausgeht, können „Precursor“ aus der Gasphase direkt in den Düsenkopf zugeführt werden, in dem das Plasma herrscht. Die gesamte Apparatur ist geerdet, sodass die beim Austritt auftretenden Entladungsprozesse des aktivierten Gases im Inneren der Düse zurückgehalten werden. Bei der austretenden sichtbaren Plasmaflamme handelt es sich streng genommen nicht um ein Plasma, weshalb die Bezeichnung Effluent besser passen würde. Die Ladungsträgerdichte ist in dem Effluent deutlich kleiner als im Plasma in der Düse. Durch die Düsengeometrie lässt sich je nach Applikation die Form des Effluents steuern, wie bspw. der Einsatz von Rotationsdüsen zur Behandlung großer Oberflächen.

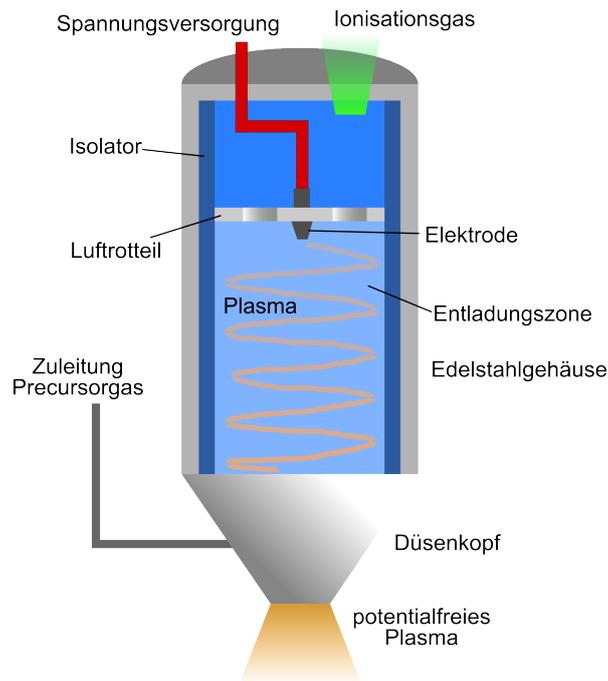


Abbildung 3.2: Aufbau des verwendeten Plasmajets.

3.3 Plasmakontakt mit Substrat

Oberflächen, die einem Plasma ausgesetzt werden, sind unter ständigem Beschuss von Teilchen, bestehend aus neutralen Partikeln wie Atomen und Molekülen, geladenen Teilchen, Radikalen und auch Photonen, die aus Relaxationsprozessen in aktivierten Teilchen hervorgehen. Jeder Prozess in der Wechselwirkung zwischen Plasma und dem Substrat wird sich zunutze gemacht. Beim Sputtern ist bspw. der Beschuss mit Ionen auf eine Oberfläche von großer Wichtigkeit und ermöglicht so den Abtrag eines Targets. Das Bombardement von Elektronen, Radikalen und Ionen hingegen ermöglicht den Abtrag von Oberflächen beim reaktiven Ionenätzen.^[45] Der Beschuss von allen möglichen Partikeln im Plasma wird dagegen zu Zwecken einer Plasmapolymerisation ausgenutzt.

Es ist möglich Oberflächenteilchen eines Substrats mittels Ionenbeschuss zu lösen. Die von der Oberfläche gelösten Teilchen können sowohl geladener als auch ungeladener Natur sein. Durch das selektive Herauslösen bestimmter Teilchen kann einerseits so die Oberflächenchemie des Substrats gänzlich geändert werden, andererseits werden die physikalischen Eigenschaften beeinflusst.^[46] Welcher Prozess durch Ionenbeschuss vonstatten geht, hängt davon ab, welche Spezies an die Substratoberfläche adsorbieren und anschließend reagieren.

Physisorption bzw. Adhäsion tritt bei der Ausbildung von van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den sich im Plasma befindenden Teilchen auf. Bei einer Chemisorption orientieren sich die Valenzelektronen adsorbierter und substrateigener Atome so um, dass eine chemische Bindung zustande kommen kann. So können auch Moleküle beim Auftreffen

auf die Oberfläche chemisorptisch erfasst werden. Sie sind dann entweder als das auftreffende Molekül auf dem Substrat vorzufinden oder dissoziieren zu Atomen, die sich als nichtreaktive Spezies von der Oberfläche desorbieren. Dieser Fall der dissoziativen Chemisorption tritt bei der Verwendung von „Precursoren“ auf, die dadurch eine Schicht auf der Substratoberfläche bilden. In Abb. 3.3 sind die Prozesse der Physi- bzw. Chemisorption schematisch veranschaulicht.

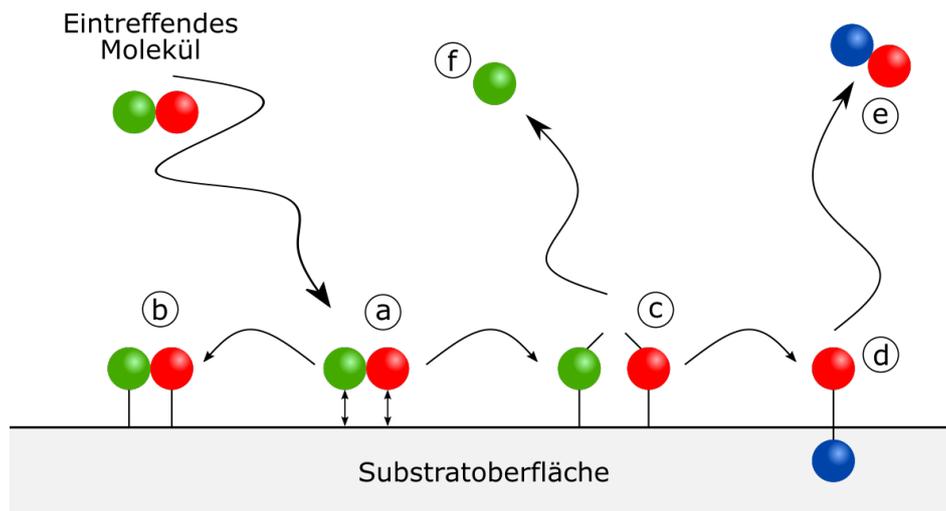


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Oberflächenprozesse. Gezeigt ist ein eintreffendes Molekül und dessen (a) Physisorption, (b) Chemisorption, bzw. (c) dissoziative Chemisorption, die schließlich zur (d) Schichtbildung führt, (e) desorbiert, (f) oder dissoziiert wird.^[40]

Elektronen werden beim Austritt aus der Plasmazone stark abgebremst. Dadurch treffen sie nur mit einer vergleichsweise geringen Energie auf Oberflächen und führen zu einer Aufheizung, die wiederum chemische Prozesse anregen kann. Die energiearmen Elektronen können ebenfalls wie beim Ionenbeschuss geladene und ungeladene Teilchen aus der Oberfläche lösen. Bei diesem Vorgang spricht man von einer Elektronen-stimulierten Desorption. Die Oberflächenspezies werden nicht wie beim Ionenbeschuss durch Kollisionen herausgelöst. Vielmehr handelt es sich um Anregungsprozesse wodurch Atome und Moleküle ihre Adsorptionsenergie überwinden können. Darüber hinaus trägt der Elektronenbeschuss zur Oberflächenpolymerisation bei indem Radikale auf der Oberfläche gebildet werden, wodurch ein Schichtwachstum ermöglicht wird.

Es werden ebenfalls elektromagnetische Strahlen emittiert, die vom Infrarotbereich (1000 nm) bis zu weichen Röntgenstrahlen (50 nm) reichen können. Die damit verbundenen Energien bis zu 25 eV reichen dabei aus um die in Abb. 3.3 gezeigten Oberflächenprozesse zu initiieren. Emittierte Photonen tragen maßgeblich zur Radikalbildung auf Polymeren bei und sind am Mechanismus der Polymerisation beteiligt. Im Vergleich zu den anderen bisher genannten Partikeln können Photonen die Oberfläche penetrieren und das Material auch durchdringen.

Dadurch können chemische Reaktion im Bulk begünstigt werden.^[40,47-49]

3.4 Plasmaaktivierung und -polymerisation

Beim Auftreffen eines Plasmas auf eine Oberfläche werden die Wechselwirkungen zwischen den beiden Reaktionspartnern ausgenutzt, um bestimmte Oberflächeneigenschaften zu erreichen. Trifft das Plasma monomer- bzw. „precursor“-frei auf die zu behandelnde Oberfläche, findet ein Aktivierungsprozess statt. Die Plasmaoberflächenverfahren sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Im Wesentlichen besteht die Aktivierung aus zwei parallel laufenden Ereignissen. Das erste Ereignis besteht darin, dass die Oberfläche von adsorbierten Kontaminationen im Sinne einer Feinstreinigung befreit wird. Das zweite Ereignis spiegelt sich vor allem in der Steigerung der Oberflächenenergie wieder, da die chemische Struktur der Oberflächenmoleküle geändert werden.^[50] Die hohe Oberflächenenergie wird durch das Inkorporieren von Sauerstoff- und

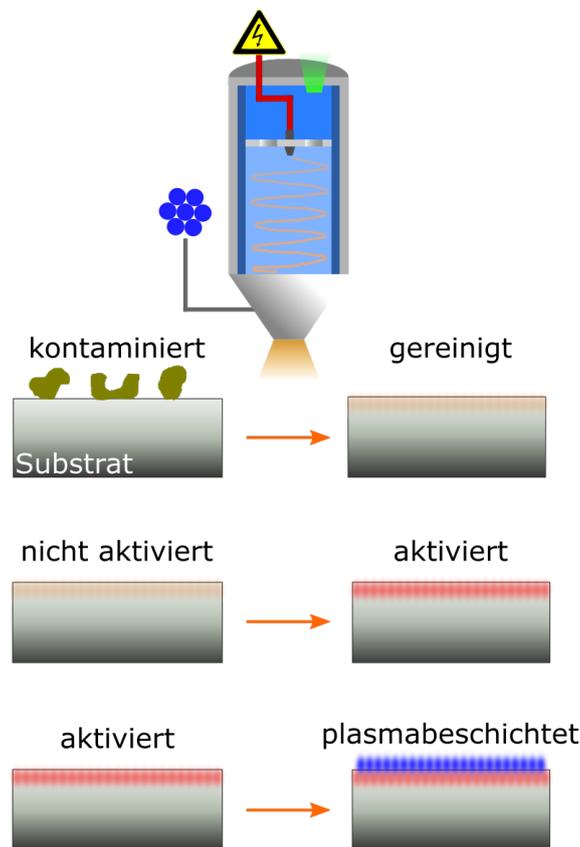


Abbildung 3.4: Plasmaauftrag und die damit verbundene Feinstreinigung und Aktivierung. Eine Plasmapolymersation erhält man bei Verwendung eines „Precursors“. ^[51]

Stickstoffatomen in die Oberfläche generiert, die Amino-, Ether- und Hydroxyfunktionalitäten ausbilden. Dabei ändern sich die Funktionalitäten je nach Verwendung des eingehenden Ionisationsgases, das aus Luft, Stickstoff oder auch aus Edelgasen wie Helium oder Argon be-

stehen kann. Die Verwendung von Gasgemischen ist ebenfalls möglich. Unpolare Oberflächen werden durch die Aktivierung hydrophiliert, wodurch die Weiterverarbeitung der Oberflächen mit Lacken und Klebern optimiert wird.^[10,39]

Für ein konventionelles Polymer ist ein Kettenwachstum erforderlich (Ausnahme: Stufenwachstumsreaktion), das durch eine Initiierungsreaktion aus niedermolekularen Ausgangsstoffen hervorgeht, die letztendlich zu einer hochmolekularen Verbindung führen. Die Polymere bestehen dabei aus langen Ketten mit repetitiven Einheiten, die im einfachsten Fall aufgrund fehlender kovalenter Bindungen untereinander unvernetzt vorliegen.

Bei der plasmaunterstützten Polymerisation werden die polymergleichen Filme durch spezielle Anlagen auf Oberflächen abgeschieden. Die daraus entstehenden Plasmapolymere besitzen das Charakteristikum der wiederholenden Monomereinheit im Vergleich zu konventionellen Polymeren nicht. Vielmehr sind sie eine Zusammensetzung aus fragmentierten „Precursoren“ und Rekombinationen der im Plasma enthaltenen Spezies, die zu einem quervernetzten Polymer führen. Dies ist in Abb. 3.5 schematisch veranschaulicht. Die „Precursoren“ werden in flüssiger oder gasförmiger Form dem Plasma zugegeben um die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung einzuleiten (PE-CVD). Dadurch werden den „Precursoren“ Energie zugeführt, wobei Bindungen homo- und heterolytisch aufgespalten werden und die „Precursor“ in Fragmente zerlegt werden. Durch die gespaltenen Bindungen werden Radikale angeregte Moleküle und Ladungsträger frei, die an Oberflächen zur Schichtbildung adsorbieren und rekombinieren. Die Rekombination findet nicht ausschließlich auf der Oberfläche statt, sondern ebenfalls beim Austritt aus der Plasmazone bevor die Oberfläche erreicht wird. Neben der Schichtbildung sind Konkurrenzprozesse möglich, wie z. B. Agglomeration oder die Rücküberführung in die Gasphase nachdem sich eine Schicht gebildet hat.^[48,52]

Durch die Fragmentierung sind die Anfangskomponenten nicht auf ungesättigte Verbindungen

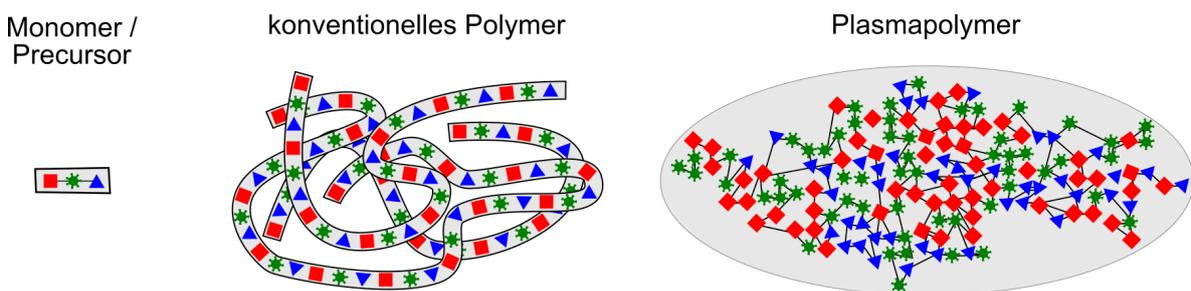


Abbildung 3.5: Vergleich zwischen einem Monomer bzw. „Precursor“ mit einem konventionellen unvernetzten Polymer und Plasmapolymer.^[53]

limitiert. Gesättigte Verbindungen können ebenfalls zur Plasmapolymerisation benutzt werden. Die Fragmentierung der Monomere bzw. der „Precursor“ hängt von der Plasmaenergie und vom Monomer ab. Das ist der Grund, warum das Plasmapolymer unter verschiedenen Bedingungen (Monomer-Flussrate, Leistung, Druck in Reaktionskammer, usw.) eine unterschiedliche

Zusammensetzung aufweisen kann trotz gleicher Monomer- bzw. „Precursor“-Verwendung. Für eine Definition der Abscheiderate des Plasmapolymers hat Yasuda einen Einstellungsparameter vorgeschlagen, der auch Yasuda-Parameter genannt wird.^[54-56] Der Yasuda-Parameter beschreibt den Energieeintrag pro Monomereinheit geteilt durch das Produkt aus der Flussrate und dem Molekulargewicht des Monomers bzw. „Precursors“. Der Parameter ist proportional zur aktivierten Konzentration der vorhandenen Spezies im Plasma. Die Abscheiderate vergrößert sich, wenn der Parameter erhöht wird, wobei die aktivierte Spezies eine viel geringere Konzentration als Monomere im Plasma aufweisen. Hier spricht man von der *monomer sufficient region*, also dem Bereich, in dem genügend Monomere zur Abscheidung des Plasmapolymers vorhanden sind. Hier sind die Monomere geringer Fragmentierungen unterworfen. Die Plasmapolymere werden mit wenig Umordnung gebildet, wobei die meisten Hydroxyl- und Carbonylgruppen vorhanden sind. Bei größer werdendem Yasuda-Parameter erreicht die Abscheiderate ein konstantes Plateau. In diesem Bereich befindet man sich in der *competition region*. Hier sind genauso viele Monomerteilchen wie aktivierte Spezies vorhanden. Bei weiter steigendem Yasuda-Parameter sinkt die Abscheiderate in der sog. *monomer deficient region*, da nicht genügend Monomerematerial im Plasma vorzufinden ist. Die geringe Abscheiderate ist ebenfalls der heftigen Fragmentierung geschuldet, die zum Verlust vieler funktioneller Gruppen führt.^[48,57,58]

4 Wechselwirkungen an Grenz- und Oberflächen

4.1 Grundlagen der Reibung

Zwei in unmittelbarem Kontakt stehende Körper, die sich entlang der Kontaktpunkte voneinander wegbewegen, lösen Reibung aus. Reibung ist in diesem Sinne ein Bewegungswiderstand und äußert sich als eine Widerstandskraft zwischen den beiden Körpern. Neben dieser beschriebenen Art der Festkörperreibung gibt es ebenfalls die Grenzreibung, Flüssigkeitsreibung, Gasreibung und Mischreibung, auf die nicht weiter eingegangen wird.^[59]

Die wesentlichen Kenngrößen der Tribologie sind die Reibungskraft F_R und die Normalkraft F_N . Der Quotient aus beiden Größen bildet der Reibkoeffizient

$$\mu = \frac{F_R}{F_N}. \quad (4.1)$$

Die Reibungskraft F_R ist als mechanischer Widerstand zu verstehen, die gegen eine Relativbewegung eines bewegten Festkörpers auftritt. Sie ist der Bewegungsrichtung entgegengesetzt und steht parallel zur Kontaktfläche zwei sich berührender Körper. Die Normalkraft F_N wirkt senkrecht auf die nominelle Kontaktfläche des Festkörpers. Eine vereinfachte Darstellung des Reibvorgangs und der wirkenden Kräfte ist in Abb. 4.1 veranschaulicht.

Jeder Reibungsvorgang setzt sich aus drei Einzelprozessen zusammen. In der ersten Pha-

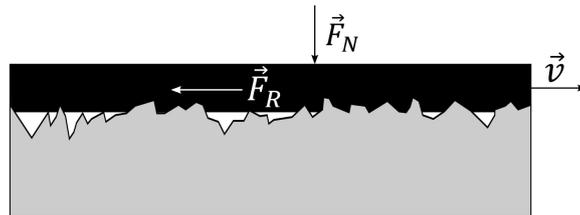


Abbildung 4.1: Veranschaulichung eines Reibvorgangs eines Festkörpers auf einer rauhen Oberfläche und der auftretenden Reibkraft entgegen der Bewegungsrichtung \vec{v} .

se, der Energieeinleitung, kommen die zwei Festkörper in Kontakt. Die wahre Kontaktfläche kann sich insbesondere bei Elastomerkörpern nach einer bestimmten Zeit kontinuierlich ändern, da diese viskoelastische Eigenschaften hat. In der zweiten Phase, der Energieumsetzung, werden durch den Reibungsmechanismus atomare bis hin zu makroskopischer Deformations-

prozesse verursacht. Adhäsive Bindungen zwischen beiden Festkörpern werden in dieser Phase getrennt, wodurch man in die dritte Phase gelangt. In der Phase der Energiedissipation entsteht Reibungswärme in den beteiligten Festkörpern. Diese Phase beinhaltet ebenfalls weitere Emissionen wie Schall oder Photonen (Tribolumineszenz).

Man geht in der Kontaktmechanik davon aus, dass die Kontakte zwischen zwei technischen Oberflächen linear mit der der Normalkraft einhergehen. Wenn jeder Kontakt einen Bewegungswiderstand darstellt, ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Kontakte, der Reibungs- und der Normalkraft. Die Gesetzmäßigkeit in Gl. 4.1 wurden basierend auf diese Beobachtung hin von Coulomb begründet.^[60] Der Reibkoeffizient kann somit auch als Proportionalitätsfaktor zwischen der Reibungskraft und der Normalkraft verstanden werden. Gerade bei gummi-relevanten Aussagen muss bedacht werden, dass die Reibungskraft nicht von der Größe der tatsächlichen nominellen Kontaktfläche abhängig ist. Je nach Verschmutzung und der Oberflächenbeschaffenheit der Kontaktpartner kann die Reibungskraft also sehr unterschiedlich ausfallen.

Wie bereits angedeutet, ist die Kontaktfläche zweier Reibpartner aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit) kleiner als die reale Oberfläche (nominelle Fläche). Reibung wird also nur an den Punkten erzeugt, die durch Rauigkeitsspitzen in Kontakt treten. Mikroskopisch betrachtet, lassen sich die Reibungsmechanismen, die die Ursachen der Reibung bilden, in vier Kategorien eingeteilt werden.^[59,61]

Durch den engen Kontakt der zwei Reibpartner bilden sich van-der-Waals-Wechselwirkungen aus, die zur **Adhäsion** der Reibpartner führen. Eine Relativbewegung der Oberflächen führt zu einem Scheren und damit zur Zerstörung dieser adhäsiven Bindungen, die sich durch den immerwährenden Kontakt der Reibpartner neu bilden und erneut zerstört werden. Dadurch äußert sich eine zur Relativbewegung entgegen gerichtete Reibkraft.

Durch eine **Deformation** während des Reibvorgangs verändern zwei raue Oberflächen aufgrund der herrschenden Kräfte ihr Rauigkeitsprofil in der Oberflächenstruktur. Deformationen der Rauheitsspitzen, die sowohl plastischer als auch elastischer Natur sind, führen zu energie-dissipativen Prozessen. Mechanische Bewegungsenergie der Reibpartner wird dabei in andere Energieformen wie Wärme umgewandelt.

Eine **Furchung** tritt auf, wenn die Reibpartner unterschiedliche Härten aufweisen. Dabei dringen die Asperitäten des härteren Reibkörpers in die Oberfläche des Reibkörpers mit geringerer Härte und verursacht somit einen Verschleiß in der Grenzschicht. Dies führt letztendlich zu einem Abrieb des weicheren Reibkörpers und damit zum Versagen des Materials wodurch die ursprünglichen Eigenschaften nicht unbedingt erhalten bleiben.

Bei der **elastischen Hysterese** handelt es sich um den Energieverlust, der durch das Ein-drücken einer Asperität in das Material verursacht wird. Bei Gummimaterialien wird dabei ein Teil der Arbeit, der zur Verformung notwendig war, nicht zurückgegeben, wodurch es zu einem Widerstand gegen die Bewegung kommt und zur Reibung führt.

Haftreibung entsteht, wenn ein Reibkörper A auf einen Reibpartner B mit einer Normalkraft

gedrückt wird. Bei einer translatorischen Relativbewegung von A mit einer gewissen Zugkraft wirkt dem Reibkörper eine Haftreibungskraft entgegen bis zu dem Punkt, an dem die Haftreibungskraft und die Zugkraft gleich sind. Beide Kräfte wirken jedoch in entgegengesetzte Richtungen. Somit bewegt sich der Reibkörper zunächst nicht. Überschreitet die Zugkraft die Haftreibungskraft, spricht man von einer Gleitreibung, die mit einer Adhäsions- und Deformations- und Furchungskomponenten einhergeht. Der Körper ist nun in Bewegung. Die Deformationskomponente der Gleitreibung wird durch die zuvor entstandene Haftreibung verursacht. Das führt zu einem Bewegungswiderstand beim Starten der Gleitreibung und nimmt bei Bewegung ab, nachdem die Asperitäten des Reibkörpers ihre Ursprungsposition eingenommen haben. Die Gleitreibung besitzt eine hohe Furchungskomponente, wenn Verschleißpartikel in der Grenzschicht vorhanden sind, die in Kontakt mit dem Reibpartner treten. Niedrige Beiträge der Furchungskomponenten resultieren, wenn keine Verschleißpartikel am Reibkontakt vorhanden sind, oder wenn das weiche Reibmaterial gegen eine harte aber glatte Oberfläche reibt, sodass der Verschleiß gering gehalten wird.

Haft- und Gleitreibung können in einem Reibvorgang auch alternierend auftreten. Das bedeutet, dass die Probe nach Überwinden der Haftreibung bis zu einem gewissen Maße ins Gleiten kommt, jedoch aufgrund der adhäsiven Kräfte erneut zum Stillstand kommt und die Haftreibung erneut überwunden werden muss. Dieses Stick-Slip-Phänomen ist im Alltag bspw. in quietschenden Scheibenwischern wiederzufinden. [62–64]

4.2 Oberflächenenergie

4.2.1 Young'sche Gleichung

Die Kräfte von Atomen und Molekülen in Flüssigkeiten wirken isotrop. Betrachtet man jedoch ein Atom bzw. Molekül am Rande der Flüssigkeit, stoßen diese Teilchen auf benachbarte Grenzflächen, wie Festkörper oder ein Umgebungsgas. An dieser Stelle wirken die Kräfte anisotrop und hat zur Folge, dass sich eine gewisse Energie an dieser Grenze bzw. Oberfläche bildet, die Oberflächenspannung bzw. -energie. Zur Bestimmung der Oberflächenenergien von

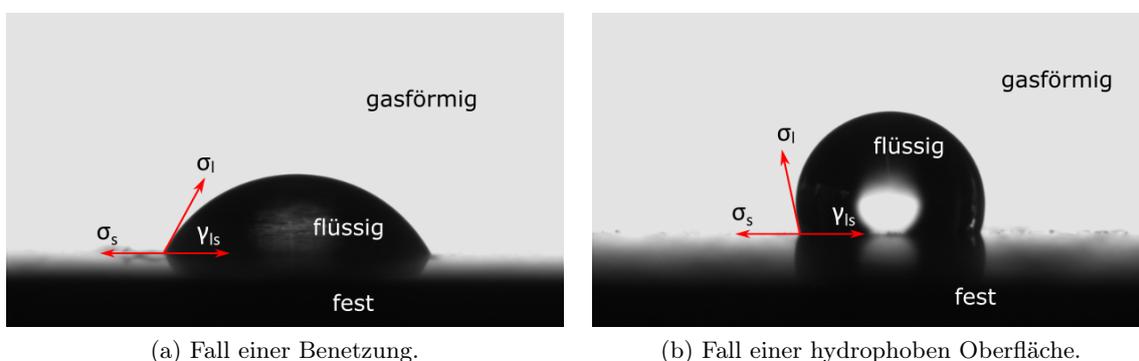


Abbildung 4.2: Veranschaulichung der Young-Gleichung an der Grenze zu drei Phasen.

Festkörpern werden Flüssigkeiten mit bekannten Oberflächenenergien genutzt und über den Kontaktwinkel der Flüssigkeitstropfen gemessen, der sich aufgrund des Kräftegleichgewichts ausbildet. Ein Flüssigkeitstropfen hat zwei Möglichkeiten sich zu verhalten, wenn er auf einer Oberfläche abgesetzt wird. Entweder benetzt der Tropfen die Oberfläche völlig, wobei ein Kontaktwinkel θ von 0° herrschen würde, oder es ergibt sich eine Dreiphasenlinie zwischen den Phasen des Tropfens, der Oberfläche und des Umgebungsgases.^[65] Die Young'sche Gleichung deckt dabei den Zusammenhang zwischen dem gemessenen Kontaktwinkeln der Flüssigkeiten und den involvierten Oberflächenenergien auf.^[66] Zwei Fälle von Tropfen auf einer festen Oberfläche sind in Abb. 4.2 zur Veranschaulichung der Young-Gleichung 4.2 dargestellt. Die Oberflächenenergien zwischen der fest-gasförmig- (σ_s) , flüssig-gasförmig- (σ_l) und der fest-flüssig-Phase (γ_{ls}) stehen in folgendem Verhältnis zueinander^[67]

$$\sigma_l \cdot \cos(\theta) = \sigma_s - \gamma_{ls}. \quad (4.2)$$

Die Oberflächenenergie der letzten genannten Phase wird auch Grenzflächenspannung genannt. Die Indizes stehen jeweils für den festen (*solid*) und flüssigen (*liquid*) Zustand. Ein alleinstehender Index in diesem Kontext bedeutet die Grenze zur Gasphase und wird hier weggelassen. Eine Flüssigkeit benetzt die feste Oberfläche laut der Young-Gleichung zum Teil, wenn die Oberflächenenergie der festen Oberfläche höher als die Grenzflächenspannung ist. So wird die Gl. 4.2 positiv und $\cos(\theta)$ muss ebenfalls positiv sein. Das wiederum führt dazu, dass der Kontaktwinkel des Tropfens $< 90^\circ$ sein muss (vgl. Abb. 4.2 a)). Der gegenteilige Fall (also $\sigma_s < \gamma_{ls}$) überschreitet der Kontaktwinkel 90° . In diesem Falle spricht man nicht mehr von einer Benetzung sondern von einer hydrophoben Oberfläche, wie sie auch in Abb. 4.2 b) zu sehen ist.^[68]

Die zur Bestimmung der Oberflächenenergie angewandte Kontaktwinkelmessung hat eine Informationstiefe von 0,5 bis 1 nm.^[69,70] Das macht die Messmethode anfällig für geringe Abweichungen in der Probengeometrie, Rauigkeit oder Kontamination.^[71] Dafür ist die Methode schnell durchführbar und lässt einen qualitativen Rückschluss auf die Oberflächenenergie zu. Bzgl. der Rauigkeit zu messender Oberflächen ist es notwendig, dass der Tropfendurchmesser der abgesetzten Flüssigkeiten drei Größenordnungen über dem arithmetischen Mittel der Rauigkeit der Probe liegen sollte.^[72,73]

4.2.2 Ermittlung der Oberflächenenergie

Flüssigkeiten auf Festkörpern teilen sich mit letzterem eine Grenzfläche. Wenn die Flüssigkeit von dem Festkörper abgelöst wird, ist dazu eine von Dupré definierte Adhäsionsarbeit W_a nötig^[74,75]

$$W_a = \sigma_l + \sigma_s - \gamma_{ls}. \quad (4.3)$$

Durch das Einsetzen von Gl. 4.3 in Gl. 4.2 erhält man die Young-Dupré-Gleichung

$$W_a = \sigma_l \cdot (\cos(\theta) + 1). \quad (4.4)$$

Nach Fowkes kann man Oberflächenenergien als Summe der dispersiven (σ^d) und polaren (σ^p) Wechselwirkungen beschreiben.^[76] Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche trägt somit letztendlich zur gesamten Oberflächenenergie bei. Dabei zählen zu den polaren Wechselwirkungen die Wassertoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen während unter den dispersiven Wechselwirkungen die van-der-Waals-Kräfte fallen.^[77,78] In einer Gleichung ausgedrückt setzt sich jede Oberflächenenergie wie folgt zusammen^[79,80]

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p. \quad (4.5)$$

Aus diesen Überlegungen konnten Good und Girifalco eine Formel herleiten, die die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergien sowohl für Flüssigkeiten als auch für Festkörper mit der Adhäsionsarbeit in Einklang brachten.^[78,81,82]

$$W_a = W_a^d + W_a^p = 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \right). \quad (4.6)$$

Nun ist es möglich, die Gl. 4.4 und 4.6 gleichzusetzen und die Formel zur Berechnung der Oberflächenenergie nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) zu erhalten^[79,80,83,84]

$$\frac{1 + \cos(\theta)}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d}. \quad (4.7)$$

Es ergibt sich also eine Geradengleichung, wobei $\sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}$ gegen $\frac{1 + \cos(\theta)}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}$ aufgetragen wird. Aus dem y-Achsenabschnitt $\sqrt{\sigma_s^d}$ lässt sich somit der disperse Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers ermitteln. Aus der Steigung $\sqrt{\sigma_s^p}$ erhält man die Information zum polaren Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers.

Nutzt man für die Kontaktwinkelmessung unterschiedliche Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Polaritäten, werden nach Gl. 4.7 Datenpunkte erhalten, durch die eine Gerade gelegt werden kann. Durch die einfache Addition des polaren und dispersiven Anteils lässt sich die Oberflächenenergie ermitteln. In Abb. 4.3 ist die lineare Geradengleichung dargestellt.

Bei der Auswertung der Oberflächenenergie nach Wu wird keine lineare Regression herangezogen. Stattdessen werden die polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenenergie numerisch ermittelt^[78,85,86]

$$W_a = \sigma_l(1 + \cos(\theta)) = \frac{4\sigma_s^d \sigma_l^d}{\sigma_s^d + \sigma_l^d} + \frac{4\sigma_s^p \sigma_l^p}{\sigma_s^p + \sigma_l^p}. \quad (4.8)$$

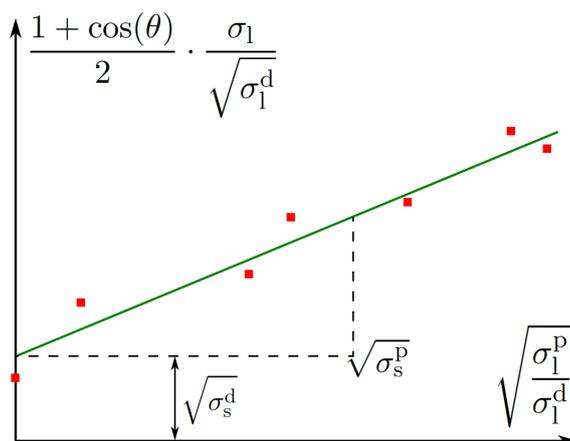


Abbildung 4.3: Darstellung der Geradengleichung aus der man die Information zur Ermittlung der Oberflächenenergie erhält. Die Punkte ergeben sich jeweils aus der Wurzel aus dem Verhältnis des polaren und dispersiven Anteils der Flüssigkeit.

4.3 Flory-Huggins-Gittermodell

4.3.1 Grundlagen des Gittermodells

Die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Polymerpaaren ermöglicht eine Vorhersage über die Verträglichkeit untereinander.^[87,88] In dieser Arbeit wird das Gittermodell von Flory und Huggins^[78,89,90] aufgrund seiner Anschaulichkeit gegenüber komplexeren Modellen^[91,92] als Grundlage herangezogen, um die Verträglichkeit zwischen Plasmapolymer und Elastomer zu erörtern.^[93]

In der Thermodynamik bedeutet grundsätzlich eine Mischbarkeit unter Polymeren eine Veränderung der freien Enthalpie ΔG durch Beiträge der Entropie- ΔS und Enthalpieänderungen ΔH , die mit einem Temperaturbeitrag T einhergehen

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.9)$$

Durch die Annahme eines Gitters, in dem sich sowohl Polymere als auch Lösungsmittelmoleküle aufhalten, haben Flory und Huggins eine Theorie zur Beschreibung polymerhaltiger Mischungen entwickelt. Dabei soll das Gitter dazu dienen, Polymermoleküle mit Segmenten gleicher Länge anzuordnen, und die Aufenthaltsmöglichkeiten darin zu berechnen. Wenn sich die Polymere in dem Modell mischen lassen, ist zu beachten, dass die Segmente desselben Polymers sich nicht zusammenschließen, sondern weiterhin auf benachbarten Gitterplätzen aufhalten müssen. Auch eine unabhängige Bewegung der Molekülsegmente ist ausgeschlossen, da jeder Gitterplatz besetzt sein muss, sodass die anderen Segmente freigewordene Gitterplätze zwangsläufig besetzen. Die Möglichkeiten zur Anordnung in dem Gittermodell, welches der Mischungsentropie entspricht, wird dadurch stark gesenkt. In Abb. 4.4 ist das Gittermodell

veranschaulicht dargestellt. Durch diese Theorie und ihren Erweiterungen können Polymer-

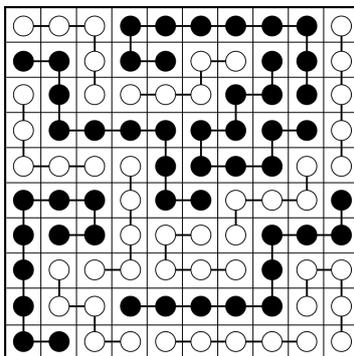


Abbildung 4.4: Veranschaulichung des Gittermodells für zwei Polymere bzw. Polymer-Lösungsmittelpaaren, die sich mischen lassen.

lösungen und lösungsmittelfreie Systeme über Entropieänderungen beschrieben werden. Die Entropieänderungen ergeben sich aus dem Modell durch die unterschiedlichen Anordnungen, die die Polymere in dem Gitter einnehmen können und führen so zu veränderten Enthalpien. Nach der Theorie lautet die Gleichung für die freie Mischungsenthalpie für binäre Systeme

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \frac{\phi_j}{N_j} \ln \phi_j + \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (4.10)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , ϕ für die Molenbrüche der Polymere i und j und N_i bzw. N_j für die Anzahl der Segmente in den Molekülen.^[94] In dieser Gleichung ist χ_{ij} der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j . In der erweiterten Form der Flory-Huggins-Theorie sind im Wechselwirkungsparameter jegliche Abweichungen berücksichtigt, die mit dem ursprünglichen Gittermodell nicht mehr beschrieben werden können. In dieser Form ist der Parameter χ eine Funktion von der Temperatur, dem Polymerisationsgrad, den Volumenanteilen und dem Druck. Im Wesentlichen aber beschreibt der Parameter die thermodynamische Wechselwirkung zwischen den Polymeren in Polymerblends und ist der entscheidende Parameter zur Beschreibung des Mischungsverhaltens. In dieser Arbeit wird nicht das Mischverhalten der Plasmapolymere mit den Elastomeren untersucht. Der Wechselwirkungsparameter soll lediglich als eine Stütze zur Bewertung der Verträglichkeit untereinander dienen. Eine Mischbarkeit liegt bei $\chi \rightarrow 0$ vor.

4.3.2 Theorie nicht-mischbarer Polymere

Die Autoren zu diesem Kapitel zugehörigen Publikation gehen von zwei Polymermischungen aus, die sich an ihrer Grenzfläche nicht mischen und deshalb zwei Phasen entstehen. Es herrscht eine geringe Wahrscheinlichkeit für ein Molekülsegment A sich in dem Polymer B aufzuhalten. Dasselbe gilt für ein Molekülsegment des Polymers B, wodurch sich ein überschneidender Bereich bildet, der sich Interphase nennt.^[95] In Abb. 4.5 ist schematisiert, wie die Autoren sich

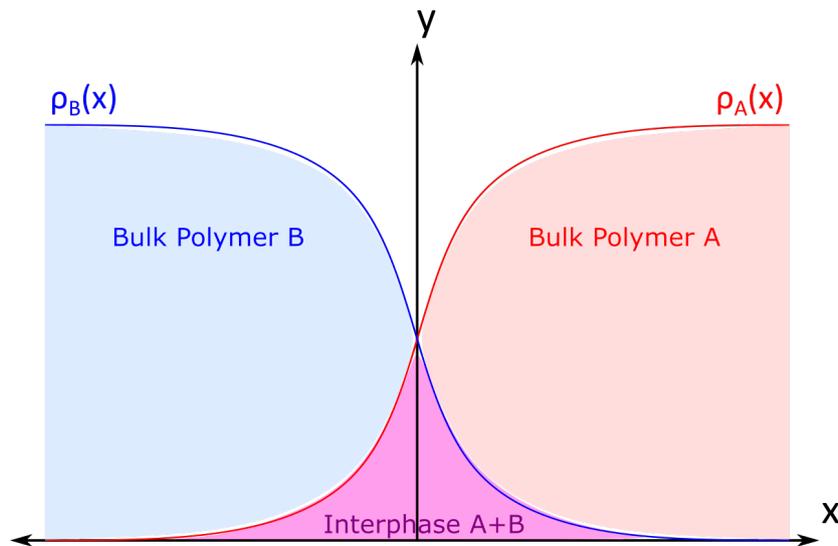


Abbildung 4.5: Schema über die Wahrscheinlichkeitsdichten zweier nicht-mischbarer Polymere A und B.

den Aufenthaltsort, also Wahrscheinlichkeitsdichten der zwei Polymere A und B vorstellen. In ihrer Theorie gehen sie von einer Ähnlichkeit beider Polymere aus, was beinhaltet, dass die Polymere denselben Polymerisationsgrad besitzen und eine Segmentlänge von einstelligen Ångström-Werten haben. Diese Segmentlänge wird in Gl. 4.11 mit b beschrieben. Es wird zusätzlich ein dimensionsloser Wechselwirkungsparameter χ in die Berechnungen eingeführt, der als Inkompatibilitätsparameter auftritt und für Polymerpaare nicht genau bestimmt wurde. Dieser Parameter χ ist identisch mit dem Huggins'schen Parameter.

Obwohl die Polymere A und B miteinander unverträglich sind, so gibt es dennoch aufgrund von Kohäsion eine kleine Interphase, in der sich die Polymere gegenseitig penetrieren. Diese Effekte, also die entropische Tendenz zur Entmischung und Kohäsion, können im Sinne der Molekularfeldtheorie mit effektiven Feldern w_A bzw. w_B beschrieben werden. Diese Felder können schließlich als zusätzliche Terme in eine Diffusionsgleichung eingehen. Das effektive Feld, das auf die jeweiligen Molekülsegmente wirkt, ist eine Funktion vom Ort der Segmente und beinhaltet die Wahrscheinlichkeitsdichten ρ_A bzw. ρ_B . Das Integral der Wahrscheinlichkeitsdichten in einem Ortsbereich gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Molekülsegment sich im selbigen Ort befindet. Die Wahrscheinlichkeit für ein Polymer A sich im Bulk desselben Polymers zu befinden, entspricht einem konstanten Wert von ρ_0 . Die Wahrscheinlichkeit für das Polymer A sich im Polymer B zu befinden ist null. Dennoch besteht eine Restwahrscheinlichkeit, dass die Polymere A und B sich in einem kleinen Bereich, der Interphase, mischen lassen.

Über jeweils eine Diffusionsgleichung, in denen das effektive Feld mitberücksichtigt wird, werden die Verteilungsfunktionen bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten erhalten, die in Abb. 4.5 für A und B gezeigt sind. Durch ihre Berechnungen und mit der Kenntnis über die Dichte der Polymere bestimmen sie Dicken für die Interphase zwischen zwei Polymeren. Im weiteren Ver-

lauf wird die Interphase mit der Oberflächenenergie und dem Wechselwirkungsparameter in Kontakt gebracht. Die Energie an einem Ort der Interphase wird über die gesamte Dicke der Interphase integriert, sodass die Oberflächenenergie erhalten wird, die zwischen Polymer A und B herrscht. Streng genommen handelt es sich bei dieser Art der Energie um die Grenzflächenenergie, da die Energie zwischen zwei flüssigen Phasen betrachtet wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Autoren eine Differentialgleichung mithilfe der Molekularfeldtheorie formulieren, um die Wahrscheinlichkeit einzelner Polymerkettensegmente örtlich zu bestimmen. Daraus werden Dichteverteilungen der Polymere bestimmt und eine Interphase beschrieben, wenn zwei Polymere betrachtet werden. Die Dicke der Interphase können sie durch die zuvor erstellten Verteilungsfunktionen bestimmen. Um die freie Energie pro Einheitsfläche zu bestimmen, integrieren sie die Energiedichte entlang der Dickenrichtung in der Interphase, woraus die Grenzflächenspannung beschrieben wird.

Die Autoren berichten davon, dass praktische Ergebnisse mit ihrer Theorie schwer zu vergleichen sind, da die Wechselwirkungsparameter χ eher ungenau wären. Weiterhin wird berichtet, dass der χ -Parameter aus den Hildebrand-Parametern δ (wobei $\delta_1 - \delta_2 = \chi$) durch Quellversuche erhalten wurde. Für Plasmapolymere ist diese Art unpraktikabel, weshalb ein Umweg eingeschlagen werden muss, um die Wechselwirkungsparameter zu erhalten. Die Formel für die Berechnung der Wechselwirkungsparameter aus der Publikation mit einer Segmentlänge b , der Grenzflächenenergie γ , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T lautet^[93]

$$\chi_{ij} = 6 \left(\gamma \frac{b^2}{k_B T} \right)^2. \quad (4.11)$$

5 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sind die experimentellen Methoden zusammengefasst, die zur Realisierung der Ergebnisse erforderlich waren. Darunter fallen sowohl die Gerätschaften und Methoden zur Herstellung der Ausgangsmaterialien, ihre Beschichtung durch die Plasmapolymersation als auch die Oberflächenanalyse beider Haftpartner. Zusätzlich behandelt das Kapitel die Methoden, um die modifizierten Ausgangsmaterialien nicht nur energetisch zu charakterisieren, sondern auch mechanisch hinsichtlich der Tribologie einzuordnen und zu vergleichen.

5.1 Mischungsherstellung zur Probenvorbereitung

Jedes in dieser Arbeit präsentierte Ausgangsmaterial in Form einer Mischung wurde intern selbst hergestellt. Lediglich die Rohstoffe wie der Kautschuk, Ruß und andere Mischkomponenten wurden extern bezogen. Die für die Mischung benötigten Rohstoffe wurden in einem Innenmischer der Fa. *Werner und Pfleiderer* (GK 1,5E) mit einem Fassungsvermögen von 1,5 L gemischt. Der Füllgrad betrug je nach Mischung zwischen 75 % und 80 % und wurde bei einer Temperatur von 40 °C bedient. Die Rotoren im Innenmischer rotierten dabei mit einer Geschwindigkeit von 50 U/min. Die Auswurftemperatur der Mischungen betrug in jedem Fall ca. 100 °C. Sowohl das Mischen nach Industriestandard, als auch das Mischen im Upside-Down-Verfahren erfolgte im selben Innenmischer. Hier haben nur die beide Mischreihenfolgen unterschiedliche Ergebnisse geliefert.

Die erhaltenen Mischungen wurden auf einer Walze der Fa. *Berstorff* (150 * 350 RR) zu einem sogenannten Fell zurechtgeformt, damit die Mischung handlicher ist und besser verarbeitet werden kann. Dazu wird die Mischung auf dem Walzwerk zwischen den sich unterschiedlich drehenden Walzen herabgelassen, woraufhin die Mischung zusätzlich homogenisiert wird. Jede selbst hergestellte Mischung wurde 6 Male „über Kopf gestürzt“. Dies bedeutet, dass die Mischung, sobald sie das Walzwerk einmal durchlaufen hat entnommen wird, woraufhin sie in entsprechender Breite mehrfach gerollt wird und erneut durch das Walzwerk prozessiert wird. Dieser Vorgang wurde 6 Mal wiederholt um eine Homogenisierung der Mischung zu gewährleisten und weiter verarbeitet zu werden. Das Walzwerk ist bei einer Temperatur von 60 °C vorgeheizt. Eine Walze rotiert dabei bei mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 16 U/min, während die andere Walze mit 20 U/min rotiert. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Rotoren wird eine Friktion gewährleistet, wodurch die Mischung idealerweise auf der Walze auf der Seite des Operators bleibt.

5.1.1 Mooney-Viskosität

Die Mooney-Viskosität der Kautschukmischungen wurde nach der Norm^[96] DIN ISO 289-1:2018 an dem Viskosimeter *MV 2000* der Fa. *alpha technologies* bestimmt.^[97] Hierzu werden ca. 12 g - 15 g der Kautschukmischung jeweils ober- und unterhalb des gerillten Rotors des Viskosimeters platziert und anschließend vom Ober- und Untergesenk umschlossen. Im Viskosimeter herrscht dabei eine Temperatur von 100 °C. Beim Starten der Viskositätsmessung rotiert der Rotor mit einer Geschwindigkeit von 2 U/min wodurch ein Drehmoment aufgebracht wird, da durch die eingelegte Kautschukmischung ein Widerstand herrscht. Dieser Widerstand wird durch die Viskosität mit Angabe der Rotorgröße angegeben für einen jeweils großen (L für *Large*, $\varnothing \approx 38,1$ mm) und einen kleinen (S für *Small*, $\varnothing \approx 30,5$ mm) Rotor. Ein kleinerer Rotor wird dann notwendig, wenn die Viskosität zu hoch ist. Durch den kleineren Rotor wird zwar ein höheres Drehmoment gewährleistet, die Ergebnisse sind jedoch mit der Mooney-Viskosität, die mit einem großen Rotor erzeugt wurden nicht vergleichbar. Zusätzlich zur Rotorgröße beinhaltet die Angabe der Viskosität die Zeit des Vorwärmens bevor der Rotor sich bewegt sowie die Laufzeit der Prüfung nach dem Start des Rotors. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Mooney-Werte nach 1+4 min gemessen, wobei die 4 die eigentliche Messzeit wiedergibt. Die 1 bezieht sich auf die Zeit der Vortemperierung bei stehendem Rotor.

5.1.2 Rheometrie und Vulkanisation

Die Ermittlung der idealen Vulkanisationsparameter erfolgte nach^[98] DIN 53529-2:1983 in dem Rheometer *MDR 2000 E* (Fa. *alpha technologies*).^[99] Dazu wurden ca. 6 g der Kautschukmischung in das bereits vorgeheizte Rheometer platziert. Die Kammer wird anschließend geschlossen woraufhin eine Rotationsmessung unter Oszillationsbelastung ausgeführt wird. Im Gegensatz zur Mooney-Messung, in der der Rotor nur in eine Richtung dreht, findet die Rheometermessung im Stile eine dynamisch-mechanischen Messung statt. Die Vernetzungsisothermen aller selbst hergestellten Mischungen wurden bei 160 °C erstellt. Der sich in der Probenkammer befindende Probenteller schlägt mit einer Frequenz von 1,67 Hz um jeweils 0,5° in beide Richtungen aus, wobei sich das Drehmoment aufgrund der auftretenden Vernetzung mit zunehmender Vulkanisationszeit fortwährend ändert. Die Vulkanisationsreaktion wird durch das Drehmoment gegen die Zeit beschrieben und zur Herstellung der Elastomermaterialien weiter verwendet.

Die Vulkanisation der Kautschukmischung zum finalen Ausgangsmaterial für die Experimente erfolgte in der Heizpresse KV 207.00 (Fa. *Rucks Maschinenbau*). Für alle Oberflächenanalysen, Beschichtungen und tribologischen Messungen wurden ausschließlich 2 mm-Platten mit den Dimensionen $80 \times 180 \times 2$ mm³ vulkanisiert und die entsprechenden Prüfkörper aus dem Vulkanisat gestanzt. Für Proben, die für die Abrieb- und Härteprüfung bestimmt waren, wurden runde Prüfkörper mit $\varnothing = 65$ mm und einer Dicke von 6 mm vulkanisiert.

Alle Vulkanisationen wurden bei 160 °C und einem Pressdruck von 280 bar durchgeführt. Für

die Einstellung der Vulkanisationszeit wurde $t'90$ aus den Rheometerkurven herangezogen. Zusätzlich zur gewünschten Dicke der Elastomermaterialien wurde pro Millimeter Dicke eine Minute aufaddiert. Bei einer gewünschten Dicke von bspw. 2 mm wurde eine Vulkanisationszeit von $t'90 + 2$ min gewählt. Dies ist ein Erfahrungswert wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Elastomeren.

5.1.3 Werkstoffprüfung

Für eine grobe Charakterisierung wurden hauptsächlich drei Werkstoffprüfungen für jedes selbst hergestellte Material durchgenommen, die für weitere Analysen nach einer Plasmabeschichtung beeinflusst werden könnten. Das muss nicht unbedingt die Beschichtung an sich sein, sondern auch der Wärmeeintrag, den das Elastomer während der Plasmapolymersation erfährt. Alle Werkstoffprüfungen wurden in einem Raum mit einer festen Temperatur von 23 °C durchgeführt.

Härte

Die Shore-Härte A der beschichteten und unbeschichteten Elastomermaterialien wurde nach^[100] DIN ISO 7619-1:2012 (Härteprüfgerät: *digitest* der Fa. *Zwick GmbH & Co. KG*) geprüft. Die für die Härte verwendeten Prüfkörper hatten jeweils eine Dicke von 6 mm. Die Messung wird fünf Mal durchgeführt. Dabei wird der Eindringkörper des Gerätes an verschiedenen Stellen, die mindestens 6 mm Abstand voneinander und jeweils 12 mm vom Rand der Probe haben sollen, mit der Probe in Kontakt gebracht. Der Medianwert der fünf Werte bildet die Härte nach Shore A.

Zug-Dehnung

Zur Bestimmung der Zugfestigkeit der Elastomermaterialien nach^[101] DIN 53504:2017 wurden die Prüfkörper in Form von S2-Stäben in eine Universal-Zugprüfmaschine (Fa. *Zwick 1445*) gespannt. Die Dicke des S2-Stabs beträgt 2 mm und wird aus den Prüfplatten gestanzt. In der Abbildung 5.1 ist ein Schema mit den Dimensionen zu sehen.

Der eingespannte Zugstab wurde vor der Messung mit einer Kraft von 1 N vorgespannt und anschließend mit einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min gedehnt. Die Dehnung wird über zwei optische Wegaufnehmer registriert, die zuvor markierte Reflexionspunkte auf der Probe

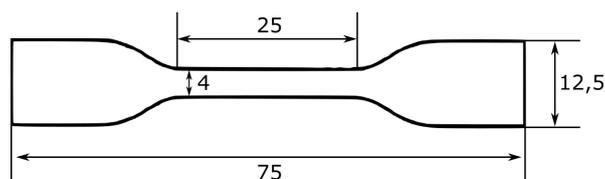


Abbildung 5.1: Dargestellt ist ein S2-Schulterstab mit den angegebenen Dimensionen in mm.

verfolgen. Die Reißfestigkeit wird von einer Kraftmessdose erfasst und am Ende der Prüfung in MPa pro Anfangsquerschnittsfläche ausgegeben.

Abriebwiderstand

Für die Bestimmung des Abriebwiderstands nach^[102] ISO 4649:2017 wurden aus einer 6 mm Klappe mindestens drei Prüfkörper mit $\varnothing = 16$ mm gebohrt. Für jedes Material wurde zuvor die Dichte bestimmt, bevor der Abrieb mit dem Abriebgerät (Fa. *Frank* 11565) geprüft wurde. Der Prüfkörper wird dazu in eine entsprechende Vorrichtung eingespannt und mit einer Kraft von 10 N über eine Walze gelegt, die mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 40 U/min rotiert. Die Walze wird von einer Schleifpapierbahn umschlossen und die Probe fährt drüber. Durch die rotierende Walze mit einer Länge von 500 mm wird ein Abriebweg von 40 m gewährleistet. Die Angriffsschärfe der Schleifpapierbahn wird für jedes Material erneut durch ein Referenzmaterial der *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung* bestimmt und der Abrieb der Proben als Volumenverlust in mm^3 angegeben.

5.2 Plasmabehandlung

5.2.1 Plasmaanlage

Zur Plasmabehandlung von Oberflächen wurde der Plasmatreater AS400 (Fa. *Plasmatreat GmbH*) verwendet. Die Plasmadüse PFW10 ist Teil der Energieentladungseinheit und wird benötigt, um Oberflächen mit einem Plasma vorzubehandeln (s. Kapitel 3.4). Für die Plasmabeschichtung wurde zusätzlich ein Verdampfer genutzt, um die abzuschcheidenden „Precursor“ in Form von Plasmapolymere auf Oberflächen aufzutragen. In Abb. 5.2 ist der Reaktorraum der verwendeten Plasmaanlage mit der Plasmadüse und dem danebenstehenden Verdampfer zu sehen.

Das Plasma wurde bei jeder Aktivierung und Beschichtung mit einer Spannung von 285 V generiert woraus sich ein Plasmastrom von ca. 18 A bei der Verwendung von Druckluft als Trägergas eingestellt hat. Der Gebrauch von Stickstoff als Trägergas resultierte in einem Plasmastrom von ca. 17 A bei gleicher Plasmaspannung. Die *Plasma Cycle Time* war jedes Mal auf 100 % eingestellt. Sie beschreibt bei dem in dieser Arbeit genutzten gepulsten Plasma das Zeitintervall zwischen den Plasmapulsen. Je höher die PCT ist, desto kürzer ist die Pause zwischen den einzelnen Plasmapulsen, die zu einem höheren Energie- bzw. Wärmeeintrag führt. Der Düsenschlitten rasterte die Proben mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min (maximal sind 100 m/min möglich) über der Probe ab und springt mit einer Breite von 5 mm in die nächste Spur, um die nächste Bahn vom gegenüberliegenden Ende zu beschichten. Jede Plasmabehandlung fand mit einem Abstand von 10 mm zwischen der Plasmadüse und dem Substrat statt. Der Prozessgasstrom floss bei jedem Vorgang mit einem Durchfluss von 2000 L/h und Stickstoff als Trägergasstrom zur Förderung des „Precursors“ in die Plasmazone mit 300 L/h.

Zur Aktivierung der Elastomere wurden diese zunächst mit Aceton und Isopropanol in dieser Reihenfolge gereinigt, um etwaige unpolare und polare Rückstände der Vulkanisation und weitere Verunreinigungen zu entfernen. Elastomerproben, die nicht aktiviert werden sollten, wurden nach der Reinigung der Oberflächen direkt einer Plasmabeschichtung unterzogen (s. auch Kapitel 7.3.2.1). Weitere Proben bei denen die Oberfläche absichtlich nicht gereinigt wurde und dennoch eine Aktivierung mit anschließender Plasmapolymerisation stattgefunden hat, finden sich in Kapitel 7.3.2.3 und 7.3.2.4 wieder.

Zur Durchführung der Plasmapolymerisation wurden die nicht- bzw. aktivierten Proben erneut in den Plasmareaktor gelegt. Für diesen Schritt der Plasmapolymerisation wurde der „Precursor“ auf eine Waage gestellt, dessen Gewicht von der Plasmaanlage ständig erfasst wird. Der „Precursor“ wurde mittels Peristaltikpumpe in den Verdampfer geleitet, in dem eine Temperatur von 20 °C über der Siedetemperatur des entsprechenden „Precursors“ herrschte. Über

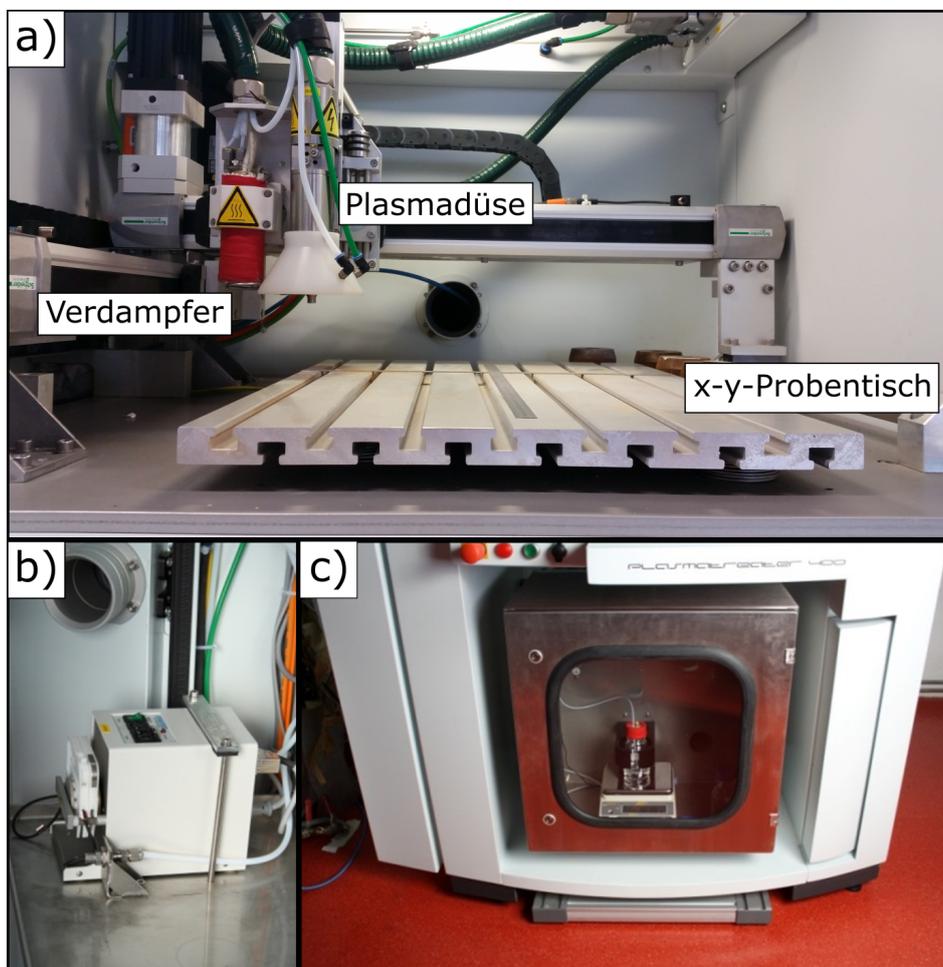


Abbildung 5.2: Dargestellt ist die verwendete Plasmaanlage mit dem a) Reaktorraum, in der sich die Plasmadüse mit dem Verdampfer über dem Probenstisch befindet, b) der Peristaltikpumpe und c) einem „Precursor“-Fläschchen auf der Waage, der sich innerhalb eines abgekoppelten Gestells befindet.

das Gewicht und der bekannten Dichte der „Precursor“ konnte der „Precursor“-Durchfluss von 30 g/h eingehalten werden, der in die Düse gelangt. Die Waage selbst befindet sich auf einem abgekoppelten Gestell, sodass die Einwaage des „Precursors“ durch Erschütterungen und durch die Plasmaanlage verursachten Vibrationen nicht verfälscht wird.

5.2.2 „Precursor“-Substanzen

In dieser Arbeit wurden für die Plasmapolymersation ausschließlich die „Precursoren“ He-

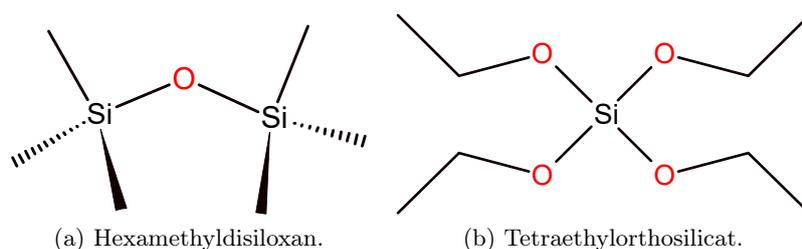


Abbildung 5.3: Strukturformeln von a) HMDSO und b) TEOS. Durch die Fragmentierung im Plasma sind die „Precursor“ nicht mehr in dieser Molekülstruktur wiederzufinden.

xamethyldisiloxan (HMDSO) und Tetraethylorthosilicat (TEOS) (*Sigma-Aldrich*) mit einer Reinheit von mind. 98 % verwendet. Es handelt sich dabei um siliziumorganische Verbindungen und wurden bereits zur Generierung superhydrophober Schichten und für Adsorptionsminimierung in Spritzen angewandt.^[103–106] Die „Precursoren“ werden im Plasma zu unterschiedlichen Spezies fragmentiert. Die größte Bindungsenergie besteht bei der Si-O-Bindung, die $\sim 8,3$ eV beträgt. Der Einbau von Sauerstoffatomen an die Oberfläche wird gegenüber Kohlenstoff bevorzugt, da sich durch die hohen Bindungsenergien stabilere Bindungen ausbilden können. Da es sich bei beiden „Precursoren“ um siliziumorganische Verbindungen handelt, sollten sich bei der Abscheidung glasartige SiO_2 -Schichten bilden,^[39] die sich lediglich im atomaren Gehalt unterscheiden. Dies ist für diese Arbeit notwendig, um eine Korrelation durch Reibexperimente zu gewährleisten. Durch die glasartigen Schichten und der Reibung auf einem Glassubstrat geht man bei einer intakten Plasmaschicht von einer geringen Reibung aus. Nichthaftende Schichten sollten sich im Experiment mit hohen Reibkoeffizienten bemerkbar machen, da so die Reibung durch das darunterliegende Elastomer erzeugt wird.

5.3 Bestimmung der Oberflächenenergie

Die Messung der Kontaktwinkel der unbehandelten und plasmabeschichteten Elastomere und damit die Bestimmung ihrer Oberflächenenergie erfolgte ebenso wie alle Werkstoffprüfungen (s. Kapitel 5.1.3) bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C. Die Methode des liegenden Tropfens bzw. die *sessile drop* Methode wurde mit einem Tensiometer (OCA 20, Fa. *Data Physics*

Instruments GmbH) realisiert. In Abb. 5.4 ist das Gerät mit einer Messung der Kontaktwinkel dargestellt.

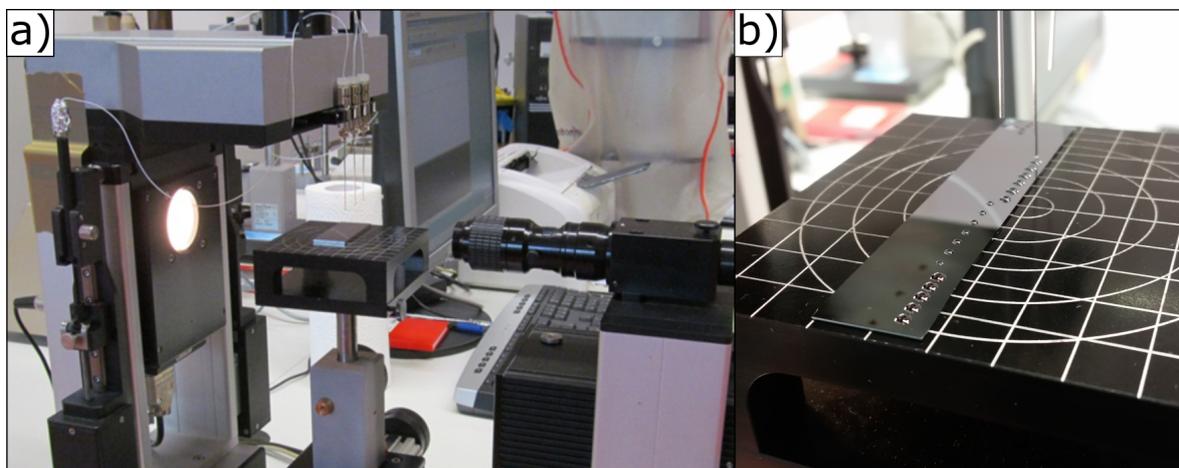


Abbildung 5.4: Tensiometer: a) Hauptbereich des Tensiometers mit einer Probe auf dem Probenstisch, den Kanülen über dem Probenstisch für die genaue Flüssigkeitsdosierung und der Optik rechts von dem Probenstisch. b) Tropfen verschiedener Testflüssigkeiten auf einer Probe zu sehen mit den Kanülen im oberen Drittel der Abbildung.

Kontaktwinkelmessungen wurden erst nach Reinigung der Elastomeroberflächen durchgeführt. Im Falle einer Plasmabeschichtung erfolgte keine Reinigung und somit die direkte Messung der Kontaktwinkel nach der Beschichtung.

Für die Bestimmung der Kontaktwinkel wurden jeweils mindestens 8 Tropfen von 3 Testflüssigkeiten mit einem Tropfenvolumen von $2 \mu\text{L}$ auf einer Oberfläche abgesetzt. Eine Momentaufnahme der Tropfenkontur wurde nach 2 Sekunden mit einer CCD Kamera aufgenommen und der Kontaktwinkel links und rechts vom Tropfenrand zu einem Wert ermittelt.^[107] Bei den Testflüssigkeiten handelte es sich um Wasser als polarer Vertreter der Lösungsmittel. Ethylenglykol gilt als unpolare Flüssigkeit als Wasser und wurde ebenfalls verwendet. Diiodmethan wurde aufgrund des fehlenden polaren Anteils als dritte Testflüssigkeit zur Bestimmung der Oberflächenenergie herangezogen. Die polaren und dispersen Anteile wurden nach den Ergebnissen von *Ström et al.* für die Auswertung der Oberflächenenergien herangezogen.^[108] Die Werte für die drei verwendeten Flüssigkeiten sind in Tab. 5.1 vorzufinden.

Es wurden jeweils 3-5 Oberflächen desselben Probenstyps für die Kontaktwinkelmessung ausgewertet. Ermittelte Oberflächenenergien, die einen Wert von $\sigma \leq 20 \pm 2 \text{ mN/m}$ aufwiesen wurden nach Wu ausgewertet.^[85,86] Andernfalls wurde die OWRK-Methode (s. Kapitel 4.2.2) angewandt. Jede Tropfenkontur wurde mit einem elliptischen Fit ermittelt. Das Prozedere zur Bestimmung der Kontaktwinkel kann in Abb. 5.5 genauer betrachtet werden.^[109] Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wertet die Software im Gerät die Graustufen des Bildes aus. Es wird anschließend eine Basislinie detektiert, woraufhin die Tropfenkontur ermittelt wird. Schließlich

Tabelle 5.1: Polare und disperse Anteile der verwendeten Prüfflüssigkeiten nach den Ergebnisse von Ström et al.

Prüfflüssigkeit	OFE σ	OFE dispers σ_D	OFE polar σ_P
Diiodmethan	50,8	50,8	0
Ethylenglykol	47,7	30,9	16,8
Wasser	72,8	21,8	51

kann der Randwinkel anhand der Bildanalyse ermittelt werden.^[110]



Abbildung 5.5: Bestimmung des Kontaktwinkels mittels Software im Tensiometer.

5.4 Bestimmung der Reibeigenschaften

Die Reibeigenschaften wurden alle bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C durchgeführt. Dazu wurde die Universalprüfmaschine (Fa. *Zwick*) zu einer unidirektionalen Reibmaschine umfunktioniert, die für jede Ermittlung des Reibwertes manuell bedient werden muss. Aus einer am DIK entstandenen Dissertation geht hervor, dass die in der Universalprüfmaschine generierten Reibwerte sehr gut mit den Reibwerten vom automatisierten Lineartribometer übereinstimmen.^[111] Die für die Messungen benötigten Reibsubstrate hatten alle Dimensionen von $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$ und wurden aus den in Kapitel 5.1.2 vulkanisierten Gummiprobe gestanzt. Die Proben wurden mit doppelseitigem Klebeband an einen Aluminiumträger befestigt, der mit einem Stahlseil ($d = 1 \text{ mm}$) in der Zugmaschine an einer Traverse befestigt wurde. Das Stahlseil lief über 2 Rollen, wovon eine als Umlenkrolle an der Kraftmessdose fungiert. Dadurch wird bei Reibung der Probe die doppelte Reibungskraft gemessen, die in der Auswertung mitberücksichtigt werden muss. Der aus der Kraftmessdose ermittelte Wert F und die Eigenreibung des Stahlseils F_R fließen somit in die Berechnung des realen Reibkoeffizienten mit ein und ergeben

$$\mu = \frac{F - F_R}{2 \cdot F_N} \quad (5.1)$$

mit $F_R = 1,2 \text{ N}$.

Auf dem Aluminiumträger befand sich zusätzlich ein definiertes Gewicht ($F_N = 29,43 \text{ N}$ bei 3 kg und $F_N = 49,05 \text{ N}$ bei 5 kg), sodass auf die darunterliegende Gummiprobe eine Kraft in Richtung des Reibuntergrundes ausgeübt wird. Beim Starten des Experimentes wird die Probe schließlich über einen vorgegebenen Weg mit einer definierten Geschwindigkeit gerieben

und die Kraft über eine Kraftmessdose erfasst, die zum Ziehen der Probe über das Reibsubstrat nötig war. Die Geschwindigkeit reicht in der Zugmaschine von 0,01 mm/s bis 30 mm/s. Zwischen den Messungen wurde das Reibsubstrat mit Isopropanol und einem handelsüblichen Pinsel mit Chinaborsten gesäubert, um zu gewährleisten, dass sich keine Elastomerrückstände auf der Oberfläche befinden und die Reibmessungen verfälscht.

5.4.1 Arten der Reibmessungen

Bei den geschwindigkeitsabhängigen Reibmessungen wurde ein Auflagegewicht von 3 kg verwendet um den Reibkoeffizienten zu bestimmen. Das resultiert in einer Gewichtskraft von 29,43 N. Für diese Messungen wurden 8 Geschwindigkeiten gewählt zwischen 0,01 mm/s und 30 mm/s die in Tab. 5.2 aufgelistet sind. Für jede Geschwindigkeit wurde der Reibweg angepasst, um einen aussagekräftigen Reibkoeffizienten zu ermitteln.

Die ermittelten Reibkoeffizienten über mind. 60 Zyklen für die tribologische Belastung wurden

Tabelle 5.2: Gesamtübersicht über die verwendeten Geschwindigkeiten und den entsprechenden Reibwegen.

Reibgeschwindigkeit/ mm/s	Reibweg/ mm	Zeit/ s
30	60	2
10	55	6
4	50	13
1	45	45
0,4	40	100
0,1	35	350
0,04	30	750
0,01	20	2000

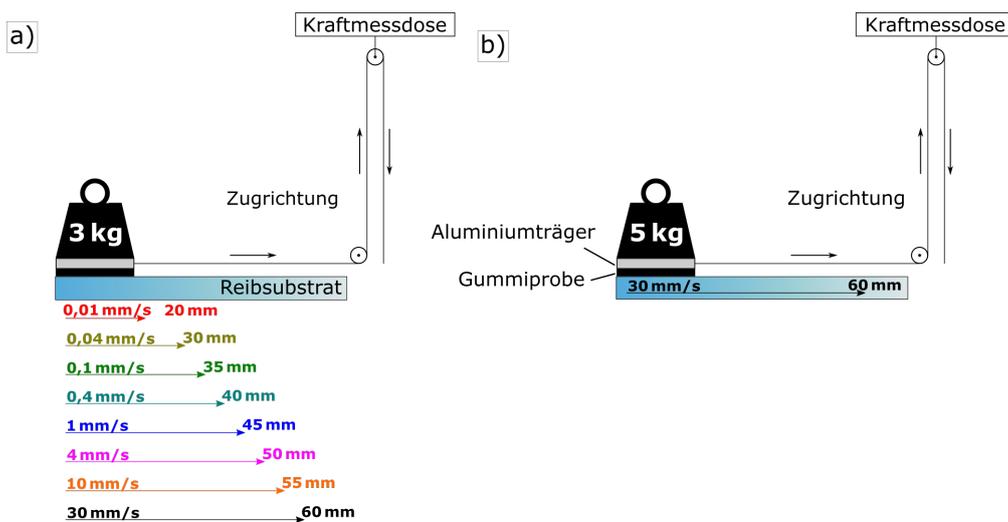


Abbildung 5.6: Aufbau der Reibapparatur für a) geschwindigkeitsabhängige Reibmessungen. b) Schema für tribologische Belastungsexperimente.

hauptsächlich unter einer Last von 5 kg durchgeführt, was in einer Gewichtskraft von 49,05 N resultiert. In diesem Fall wurde die Geschwindigkeit von 30 mm/s gewählt, um die Belastung maximal zu halten. Die Reibapparatur ist für geschwindigkeitsabhängige Messungen und für tribologische Belastungsexperimente in Abb. 5.6 zu sehen.

5.4.2 Reibsubstrate

Eines der Reibsubstrate war Autoglas welches sowohl für die tribologischen Tests, als auch für geschwindigkeitsabhängigen Reibmessungen verwendet wurde. Dieses Reibsubstrat kam bei jedem be- und unbeschichteten Elastomer zum Einsatz. Daneben sind ebenfalls polierter bzw. glatter Stahl und rauher Stahl zum Einsatz gekommen, um vor allem die tribologische Belastung zu erhöhen. Die Oberflächenenergie besagter Reibsubstrate können in Kapitel 7.3.1 eingesehen werden. Die Rauheiten R_a sind in Abb. 5.7 zusammen mit den dazugehörigen Reibsubstraten dargestellt. Die Rauheitsmessungen wurden mit einem Profilometer der Fa. *Mitutoyo* durchge-

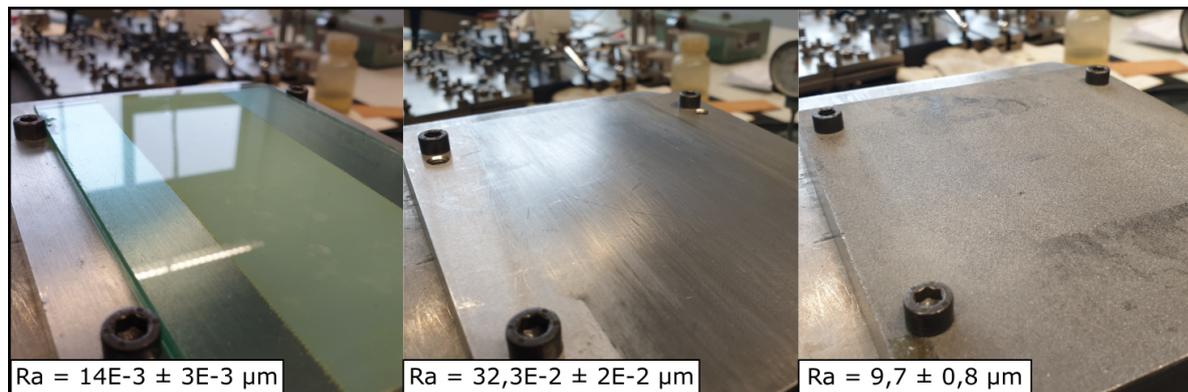


Abbildung 5.7: Von links nach rechts: Glas, glatter Stahl (gStahl) und rauher Stahl (rStahl) mit den jeweiligen Rauigkeiten.

führt. Dabei wurde das Reibsubstrat zweimal parallel und einmal senkrecht zur Reibrichtung der Elastomerproben mit einem Weg von 20 mm vermessen, woraus anschließend der Mittelwert der Rauheiten berechnet wurde.

5.5 Mikroskopie

In unterschiedlichen Mikroskopen wurden die Elastomeroberflächen begutachtet. Durch das Anschauen der Oberflächen konnten ebenfalls die Schichten der Plasmapolymere auf den Elastomeroberflächen hinsichtlich ihrer Morphologie charakterisiert werden.

5.5.1 Lichtmikroskopie

Das Auflichtmikroskop (JENAVERT, *Carl Zeiss Jena*) mit einer Objektivvergrößerung von 12,5 und einem Okular, das zu einer 125-fachen Vergrößerung führt, wurde für eine schnelle

optische Bewertung von be- und unbeschichteten Elastomeroberflächen genutzt. Die zu analysierenden Proben wurden nicht sonderlich vorbereitet. Alle Untersuchungen mit dem Auflichtmikroskop fanden bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C statt.

Einige Elastomeroberflächen wurden für eine bessere Darstellung mit Farbgebung mit einem Digitalmikroskop der Fa. *Keyence* durchgeführt. Vor allem nach der Plasmaschichtung ist dies sinnvoll, da die Plasmaschicht mit einer Dicke von 100 nm farblich schimmert und mit dem Digitalmikroskop erfasst werden kann. Dies ist möglich, da im Digitalmikroskop ein Bildsensor eingebaut ist, der einfallendes Licht in ein digitales Signal umwandelt und durch einen Farbfilter das betrachtete Objekt farblich wiedergeben kann.

5.5.2 Rasterkraftmikroskopie AFM

Zur Analyse der Topographie von Plasmapolymere auf unterschiedlichen Substraten wurde ein Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope, AFM*) (Fa. *Bruker*) benutzt. Rauigkeiten auf der Nanometer-Skala können aufgelöst werden, das zu einem besseren Verständnis der Oberflächen von Plasmaschichten führt. Zum Einsatz kam eine Messspitze aus Siliziumnitrid mit einer Federkonstanten von 0,2 N und einem Spitzenradius von 8 nm. Für die Analyse wurde das AFM im Tapping-Modus betrieben. Der observierte Bereich beträgt 50x50 μm^2 und wurde mit einer Frequenz von 0,1 Hz abgerastert.

5.5.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Zur weiteren Materialanalyse wurde ein Rasterelektronenmikroskop (EVO MA 10, Fa. *Zeiss*) mit einem Wolfram-Filament eingesetzt. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 7 kV und 8 kV. Die Bildgebung erfolgte schließlich durch einen Sekundärelektronendetektor.

5.6 Oberflächenanalysemethoden

5.6.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX

Für eine der spektroskopischen Charakterisierungen wurde ebenfalls das REM aus Kapitel 5.5.3 genutzt. Dieses REM ist neben der Analyse der topographischen Eigenschaften ebenfalls mit einem EDX-Detektor (INCA EDS8100, Fa. *Oxford Instruments*) ausgestattet, um die Elementzusammensetzung zu analysieren. Da sich diese Arbeit ausschließlich mit siliziumorganischen „Precursoren“ beschäftigt wurde ein besonderer Fokus auf Kohlenstoff, Sauerstoff, Silizium und Stickstoff gelegt.

5.6.2 Fourier-Transformations-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie

Neben EDX wurde ebenfalls FT-IR-Spektroskopie an Plasmaschichten (Gerät: Fa. *Thermo Fisher Scientific*) betrieben. Da es sich bei den Plasmaschichten um sehr dünne Beschichtungen

handelt, wurde ein spezieller Aufsatz, das Smart SAGA-Modul (*small apertured grazing angle*), mit dem Gerät genutzt. Dieser Aufsatz ermöglicht die Analyse von dünnen Schichten und adsorbierten Spezies auf metallischen Substraten, die bis zu 10 Å dünn sein können. Dies ist möglich, da der Einfallswinkel des Infrarotstrahls die Probenoberfläche in einem Winkel von 80° penetriert.

6 Herstellung der Materialien

In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich die Kautschuke EPDM und NBR verarbeitet und als Grundlage für die Plasmabeschichtung herangezogen. Dies hat den Hintergrund, dass es sich dabei um jeweils einen Vertreter für einen polaren und unpolaren Kautschuk handelt. In Abb. 6.1 ist die Auswahl der Elastomere und ihre Variationen nachvollziehbar.

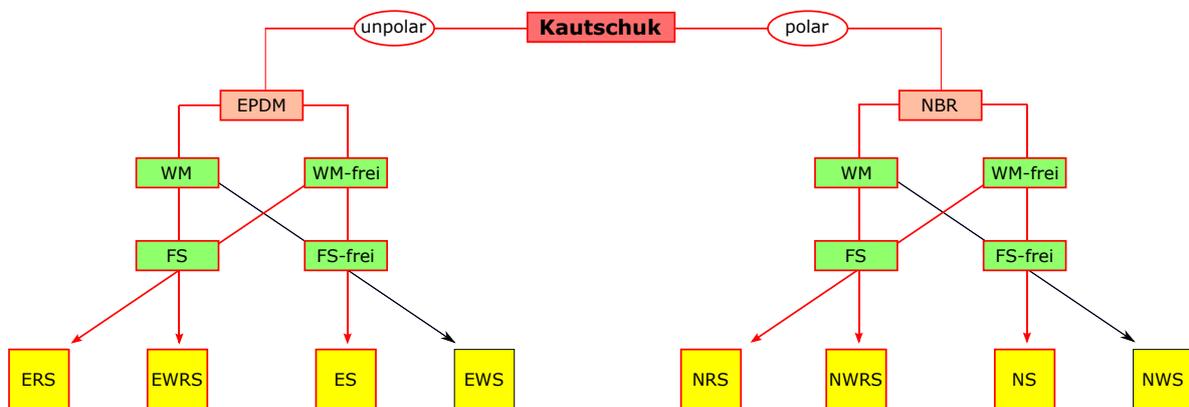


Abbildung 6.1: Elastomere in verschiedenen Variationen. Die roten Pfade betreffen jene Mischungen, die hergestellt wurden. **E** = EPDM, **N** = NBR, **W**/**WM** = Weichmacher, **FS**/**R** = Füllstoff/Ruß, **S** = Schwefelvernetzung.

Die Kautschukmischungen wurden im Innenmischer hergestellt und anschließend auf der Walze zu einem Fell ausgeweitet. Alle in Abb. 6.1 gezeigten Mischungen wurden nach dem Industriestandard gemischt, während eine weitere EPDM-Mischung im „Upside-Down“-Verfahren bearbeitet wurde (Kap. 6.2).

Für konträre Ergebnisse hinsichtlich der tribologischen Belastung wurden ebenfalls Mischungen im Haake Knetter 3000 E der Fa. *Thermo Fisher Scientific* hergestellt und mit unverträglichen Weichmachern versehen. Diese Proben werden mit dem Zusatz „_1“ erkenntlich gemacht. Für die EPDM-Mischung bedeutet das in diesem Kontext, dass Dioctylsebacat als Weichmacher verwendet wurde, während der NBR mit dem paraffinischen Weichmacher (*Sunpar 2280*) gemischt wurde. Diese Mischungen wurden nicht sonderlich geprüft, da es sich um schnelle Datenermittlungen bezüglich der Reibung handelte. Auf die Ergebnisse mit diesen Elastomerproben wird ab Kap. 7.3 eingegangen.

6.1 Elastomere im Standardmischverfahren

EPDM

Wie Abb. 6.1 entnommen werden kann, wurden hinsichtlich der EPDM-Proben drei Mischungen zunächst im Standardmischverfahren hergestellt und in der Heizpresse zu Vulkanisaten verarbeitet. Es wurde in einer Variation der Kautschuk ohne jegliche Füllstoffe oder Weichmacher verarbeitet (**ES**), in einer anderen Variation kam der Füllstoff hinzu (**ERS**) und zusätzlich zum Füllstoff wurde der Weichmacher addiert (**EWRS**). Die Zusammenfassung der Rezepte sind Tab. 9.1 und 9.3 im Anhang zu entnehmen.

Das Mischverfahren nach dem üblichen Standard wird anhand des Beispiels von EWRS erläutert, da in diesem Falle alle essentiellen Mischkomponenten verarbeitet wurden. Die Rotoren des Innenmischers werden dabei auf 50 U/min gestellt und der Kautschuk, hier EPDM, hinzugegeben. Nachdem der Kautschuk 1 min geknetet wird erfolgt die Zugabe des Rußes zu 2/3 der Gesamtmenge vermengt mit Zinkoxid und Stearinsäure. In dem hier beschriebenen Fall des EWRS wird nach Vergehen von 1 min das restliche Drittel zusammen mit dem Weichmacher in den Innenmischer gegeben und für 1 min gemischt, sodass am Ende des Prozesses der Kautschuk 3 min lang gemischt wurde. Nach den insgesamt 3 min wurde die Umdrehungszahl der Rotoren auf 30 U/min gestellt, damit die Temperatur der Mischung nicht weiter ansteigt. Die Mischung wird erneut für 1 min bei der erniedrigten Rotordrehzahl gemischt. Zum Schluss werden der Schwefel und die Beschleuniger hinzuaddiert und 2 min lang in die Mischung eingearbeitet. Nach der Mischzeit von insgesamt 6 min wird die Mischung ausgeworfen und auf dem Walzwerk homogenisiert, indem die Mischung mindestens 6 Male in ihrer Gesamtheit zwischen die Walzen eingefahren und entnommen wird. Nach dem Walzprozess ist die Mischung bereit für die Weiterverarbeitung und den ersten Prüfungen. In Abb. 6.2 ist die Mischkurve von EWRS dargestellt, anhand dessen die Zugabe der einzelnen Komponenten durch Änderung der Temperatur, des Drehmoments und der Stempelbewegung nachvollzogen werden kann. In dem Mischungsverlauf kann es zu kleinen Änderungen bzgl. der Zeit geben, die für die Mischung nahezu keine Auswirkung haben.

Die ERS-Mischung, dessen Mischkurve im Anhang in Kap. 9 dargestellt ist, weist eine sehr rasche und hohe Zunahme des Drehmoments auf, was ein Indiz für die hohe Viskosität der Mischung ist. Die Werte der gemessenen Mooney-Viskosität korrelieren mit den Drehmomenten in den Mischkurven, die am Ende erreicht werden und kann für die EPDM-Mischungen in Tab. 6.1 gefunden werden.

Tabelle 6.1: Gemessenes Viskositätsverhalten der EPDM-Mischungen. *) Hier wurde die Messung mit einem kleinen Rotor für ein höheres Drehmoment verwendet (MS1+4).

Mooney	ES	ERS	EWRS
ML1+4	50,6 MU	109 MU*	71 MU

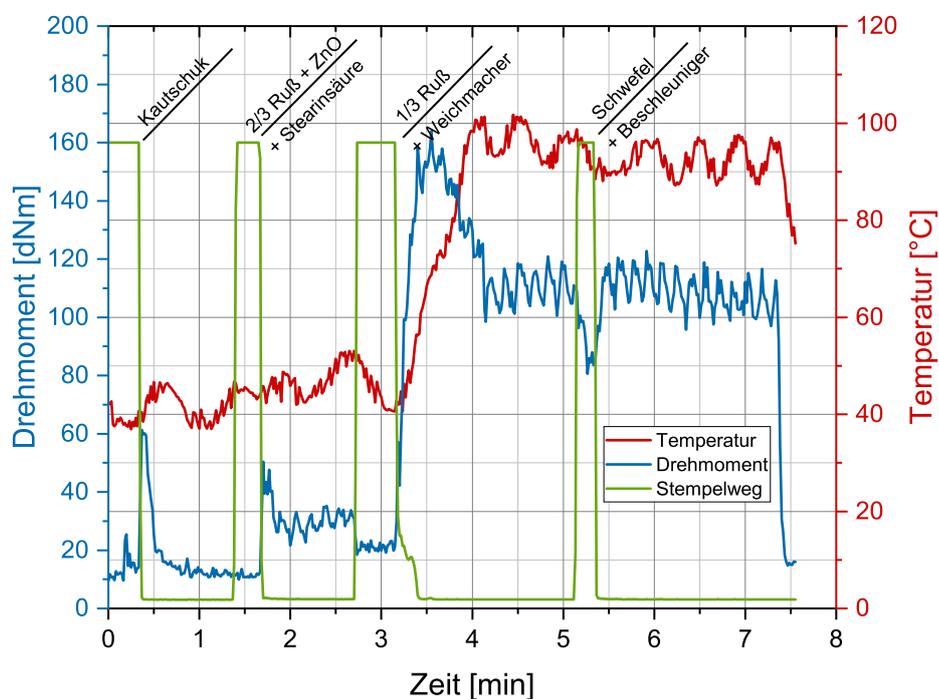


Abbildung 6.2: Mischkurve von EWRS mit dem Verlauf des Stempelwegs, dem Temperatur- und Drehmomentverlauf.

Im Falle der ERS-Mischungen hat sich ein hohes Drehmoment aufgebaut. Von allen aufgezeichneten Mischkurven zeigt sich in diesem Fall ein Drehmoment von ca. 200 dNm, was sich in der Mooney-Viskosität bemerkbar macht. Bei Zugabe des Weichmachers kann die Mischung wieder auf ein mit dem großen Rotor messbaren Wert gebracht werden.

Für die Vulkanisation wurden für jede Mischung individuelle Vernetzungsisothermen gemessen, aus denen die t'_{90} -Zeit ermittelt wurde. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 6.2 eingetragen. Jede Vulkanisation wurde bei einem Pressendruck von 280 bar und einer Temperatur von 160 °C durchgeführt.

Tabelle 6.2: Vulkanisationszeiten für die Verarbeitung zum Elastomer.

Vulkanisation	ES	ERS	EWRS
t'_{90} -Zeit [min]	7,2	7,4	9,8

NBR

Analog zum EPDM kamen auch drei Variationen des NBR-Kautschuks zum Einsatz. Die von jeglichen Zusätzen freie NBR-Variation mit Ausnahme des Vernetzungssystems bildet die Probe **NS**. Dieselbe Probe gefüllt mit Ruß ergibt **NRS** und bei der Hinzugabe eines Weichmachers ist hier von **NWRS** die Rede. Die Rezepturen sind im Anhang in Tab. 9.2 hinterlegt. Das Mischprozedere ist im vorangegangenen Subkapitel erläutert worden und kann in Abb. 6.3 nachvollzogen werden.

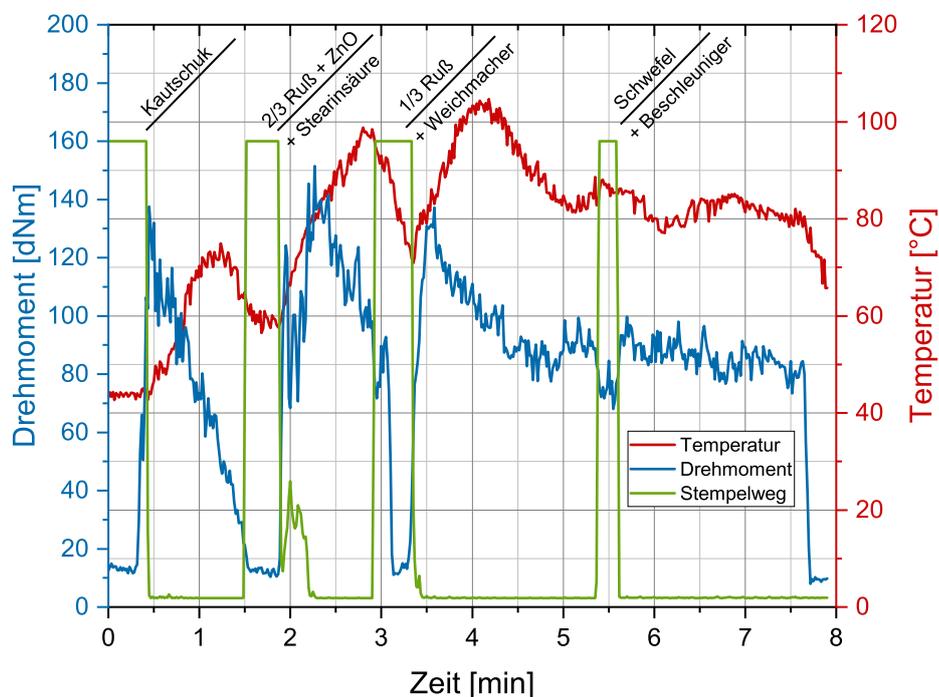


Abbildung 6.3: Mischkurve von NWRS mit dem Verlauf des Stempelwegs, dem Temperatur- und Drehmomentverlauf.

Die Mooney-Viskositäten fallen im Vergleich zu den EPDM-Mischungen deutlich geringer aus. Der relative Trend zeigt sich dennoch auch in den NBR-Mischungen. Die Viskosität des ungefüllten Polymers besitzt die niedrigste Viskosität und steigt mit der Zugabe an Füllstoff stark an. Die Anwesenheit des Weichmachers bewirkt hingegen eine Viskositätserniedrigung, sodass die Viskosität auf dem Niveau der NS-Mischung liegt. Die Werte für die Mooney-Viskosität sind in Tab. 6.3 zu finden.

Die t'_{90} -Werte für die Verarbeitung zu NBR-Vulkanisaten sind in Tab. 6.4 hinterlegt.

Tabelle 6.3: Gemessenes Viskositätsverhalten der NBR-Mischungen.

	NS	NRS	NWRS
ML1+4	34,4 MU	70 MU	34,7 MU

Tabelle 6.4: Vulkanisationszeiten für die Verarbeitung zum Elastomer.

	NS	NRS	NWRS
t'90-Zeit [min]	5,3	3,6	4,7

6.2 Elastomer im „Upside-Down“-Verfahren

Für die EUSD-Mischung im „Upside-Down“-Verfahren wurde der Innenmischer auf 60 °C vortemperiert. Wie in den Mischungen zuvor betrug die Rotordrehzahl 50 U/min. In dieser Mischung handelt es sich um eine EPDM-Mischung, die zwei Arten von Ruß enthält (s. Tab. 9.3). Der mittelaktive Ruß N550 ist mit 70 phr in der Mischung vertreten. Zusätzlich ist in diesen EPDM-Kautschuk der eher inaktive Ruß N772 vorhanden, bei dem es sich um größere Partikel handelt. In Summe liegt hier im Gegensatz zu den restlichen EPDM-Mischungen ein erhöhter Füllstoffgehalt vor, der durch das „Upside-Down“-Verfahren eingemischt werden soll, da sich dieses Verfahren bei hohen Füllstoffgehalten bewährt hat.^[18,19] Der Verlauf des Mischprozederes ist in Abb. 6.4 dargestellt. Der Stempelweg in dem Diagramm deutet an, dass die Mischkomponenten innerhalb der ersten 30 s in den Mischer gegeben wurden. Durch die zu verarbeitende hohe Menge steigt das Drehmoment schlagartig an und erreicht 350 dNm. Dieser Wert wurde in allen anderen Mischverfahren nicht annähernd erreicht. Die Temperatur steigt auf das Doppelte des Ausgangswertes an, bis die Mischung ausgeworfen wird. Der Begriff „Upside-Down“ rührt daher, dass der Kautschuk im Gegensatz zum Standardmischverfahren zum Schluss in den Mischer hinzugegeben wird, nachdem sich der Füllstoffe und die anderen Kautschukchemikalien bereits im Mischvolumen befinden. Durch das „Upside-Down“-Verfahren werden kurze Mischzeiten bei schlechterer Füllstoffdispersion erreicht.^[18,19]

Die relevanten Daten für die Verarbeitung der EUSD-Mischung sind in Tab. 6.5 hinterlegt. Obwohl es sich bei der EUSD-Mischung um EPDM handelt, fällt die Mooney-Viskosität deutlich geringer aus als im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Da ebenfalls ein inaktiver Füllstoff verarbeitet und die Mischung in einem anderen Verfahren gemischt wurde, hat das offensichtlich Auswirkungen auf das Verarbeitungsverhalten der Kautschukmischung. Durch die schlechte Dispersion bedingt durch das Mischverfahren resultiert eine geringere Viskosität als bei den restlichen EPDM-Mischungen.

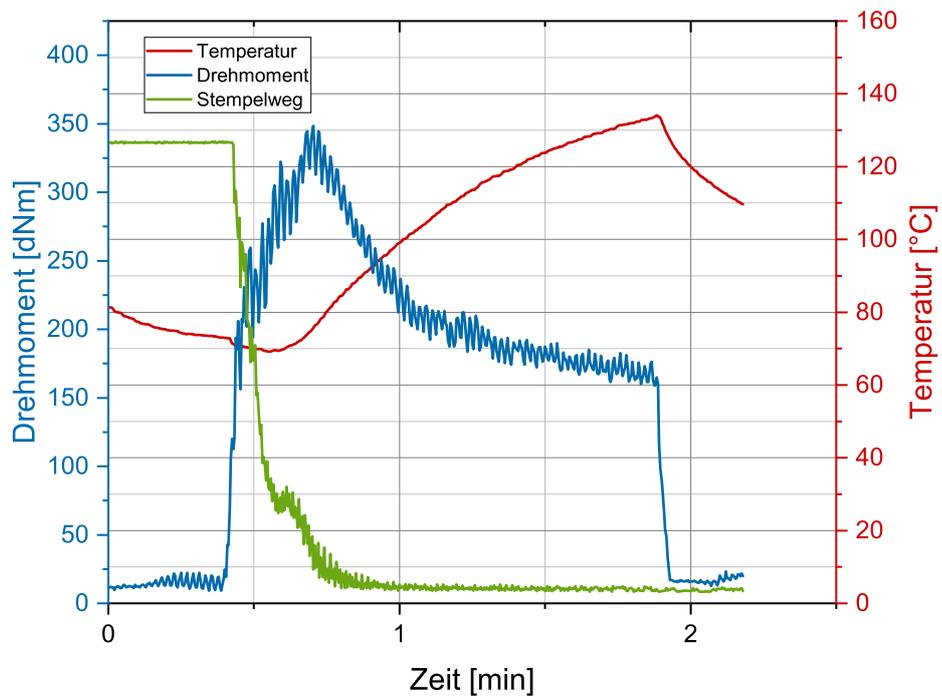


Abbildung 6.4: Mischkurve von EUSD mit dem Verlauf des Stempelwegs, dem Temperatur- und Drehmomentverlauf.

Tabelle 6.5: Daten für die Verarbeitung der EUSD-Mischung.

Verarbeitung	EUSD
ML1+4	34,4 MU
t'90-Zeit [min]	11,4

7 Ergebnisse und Diskussion

Die gesamten Ergebnisse dieser Arbeit sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Dazu wird mit der Herstellung und Charakterisierung der Elastomere als Basis für die Plasmabeschichtung begonnen. Im Anschluss erfolgen oberflächenanalytische Untersuchungen der beiden Plasmaschichten, die zum Teil auf Kupferplatten und Silizium-Wafern, hauptsächlich aber auf den Elastomerproben abgeschieden wurden. Trotz des Fokus der Arbeit auf das Atmosphärendruckplasma im Jet-Verfahren, werden Ergebnisse zum Vergleich gezeigt, die durch die Beschichtung im DBE-Verfahren entstanden sind. Diese Beschichtung kommen ebenfalls zum Tragen, wenn auf die Diskussion der Reibkoeffizienten eingegangen wird und neben den Jet-Proben weiteren beschichteten Proben gegenübergestellt werden. Neben der Bestimmung geschwindigkeitsabhängiger Reibkoeffizienten werden die Reibkoeffizienten diskutiert, die unter tribologischer Belastung durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der tribologischen Belastung fungierten in dieser Arbeit als Verifizierung der Schichthaftung des Plasmapolymers und wurde zusammen mit der Bestimmung der Oberflächenenergien diverser Oberflächen verschachtelt, um eine Aussage über die Adhäsion und eine mögliche Korrelation zu treffen. Zur Erweiterung dieser Korrelation wurden auch nichthaftende Systeme miteinbezogen, wobei die Nichthaftung durch Verwendung inkompatibler Weichmacher oder beabsichtigter Verunreinigung erzwungen wurde. Mit der Korrelation zwischen den Daten der tribologischen Belastungsexperimente und der Bestimmung von Oberflächenenergien schließt das Kapitel ab.

7.1 Charakterisierung der Elastomere

Die Messergebnisse der Härteprüfungen sind in Tab. 7.1 zusammengefasst. Der verstärkende Effekt des Füllstoffs, der sich in den Mischkurven durch hohe Drehmomente bemerkbar gemacht hat, ist in der Härte ebenfalls erkennbar. So hat der Kautschuk allein mit Ruß als Zusatz die höchste Shore A Härte im Vergleich zum ungefüllten Elastomer und den mit Weichmacher versehenem Elastomer. Eine Oberflächenmodifizierung mit HMDSO, das im Jet-Plasma abgeschieden wurde, hat offensichtlich keine Auswirkung auf die Härte des Elastomers. In der Norm für die Härte ist die Wiederholpräzision definiert. Sie besagt, dass Abweichungen von 1,1 % bis 1,8 % in den Messergebnissen als fragwürdig angesehen werden müssen, wenn die Prüfungen im selben Labor durchgeführt werden. Die Ergebnisse aus Tab. 7.1 zeigen, dass das Kriterium der Wiederholpräzision erfüllt ist, da die Abweichungen geringer ausfallen.^[100] Die Härteprüfung mit TEOS-beschichteten Elastomeren wurde stichprobenartig durchgeführt.

Hier wurden ebenfalls keine Änderung in der Härte festgestellt.

Tabelle 7.1: Messergebnisse der Härteprüfung an EPDM und an im Plasmajet abgeschiedenem HMDSO auf EPDM.

Shore A	ES	ERS	EWRS
Elastomer	$53,7 \pm 0,1$	$86,9 \pm 0,2$	$67,4 \pm 0,5$
mit HMDSO	$54,6 \pm 0,1$	$86,7 \pm 0,7$	$67,5 \pm 0,5$

Für die weitere Materialcharakterisierung sind Abriebprüfungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.2 zu sehen. Es ist eindeutig, dass die ungefüllte ES-Probe den höchsten Abrieb aufgrund einer fehlenden Verstärkung aufweist. Als eine weitere Prüfung der „Bulk“-

Tabelle 7.2: Messergebnisse der Abriebprüfung von EPDM.

Abrieb	ES	ERS	EWRS
in mm ³	1051 ± 71	109 ± 6	163 ± 12

Eigenschaften der Elastomere wurden zusätzlich Zugprüfungen durchgeführt. In Abb. 7.1 ist das Ergebnis an EWRS-Proben dargestellt und mit plasmabeschichteten EWRS-Proben verglichen. Die Kurvenverläufe weisen dabei nur minimale Abweichungen auf, die im Rahmen der Standardabweichung liegen. In Abb. 7.2 sind zusätzlich die Mittelwerte der Reißdehnungen und -festigkeiten aufgelistet und mit den Werten für plasmabeschichtete Elastomere des selben Typs gegenübergestellt. Die Ergebnisse aus Abb. 7.2 zeigen, dass die rein gefüllten ERS-Proben die höchste Reißfestigkeit im Vergleich zu den anderen EPDM-Vulkanisaten besitzen. Dies zeugt von der Verstärkung durch den Füllstoff, der im Falle von ES gänzlich fehlt. Durch den Weichmacherzusatz in den EWRS-Proben wird die Reißfestigkeit abgesenkt, verweilt dennoch auf einem relativ hohen Niveau. Dafür besitzt die EWRS-Probe die höchste Reißdehnung im Vergleich zu den anderen beiden EPDM-Proben. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Applizierung einer Plasmaschicht erwartungsgemäß keinerlei Auswirkungen auf die „Bulk“-Eigenschaften des Gummis hat. Die Werte für die Reißdehnung und -festigkeit sind unter Beachtung des Messfehlers vergleichbar mit den unmodifizierten Elastomerproben. Vergleicht man die Härten der unmodifizierten NBR-Proben mit den plasmabeschichteten Proben ist einzusehen, dass die Beschichtung keine Verhärtung oder Erweichung erwirkt. Es kann demzufolge erneut festgestellt werden, dass eine Plasmabehandlung erwartungsgemäß keine Auswirkung auf die „Bulk“-Eigenschaften von Elastomeren hat.

Auch an den NBR-Proben wurden Zugprüfungen durchgeführt. Ein Ergebnis ist in Abb. 7.3 gezeigt. Es zeigt sich auch in diesem Falle, dass die Zugeigenschaften durch eine Plasmabeschichtung unverändert bleiben und sich im Rahmen der Standardabweichung befinden. Hier

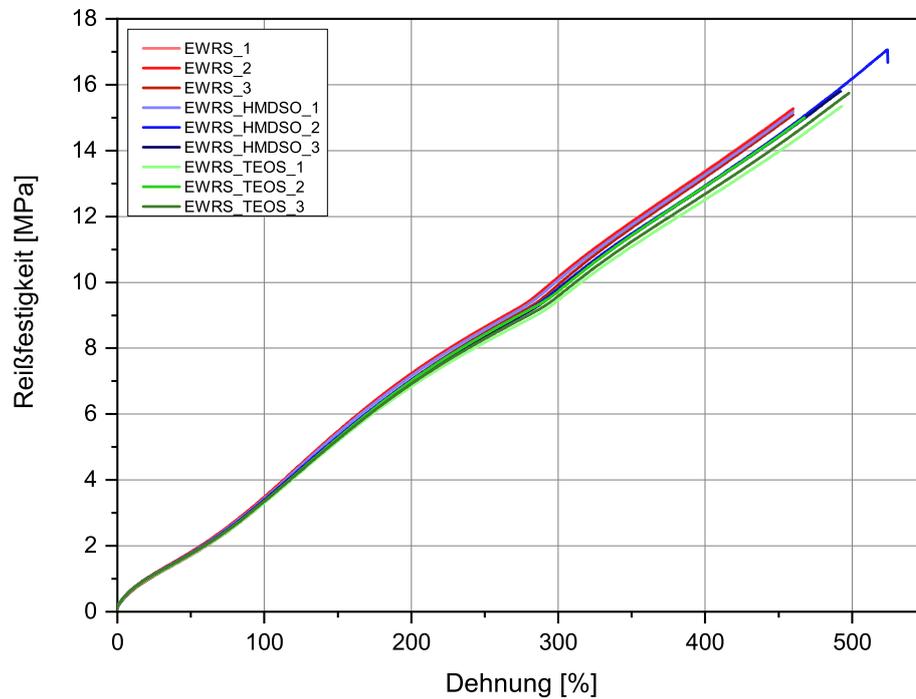


Abbildung 7.1: Zug-Dehnungsprüfung an EWRS im Vergleich zu EWRS_HMDSO und EWRS_TEOS-Proben.

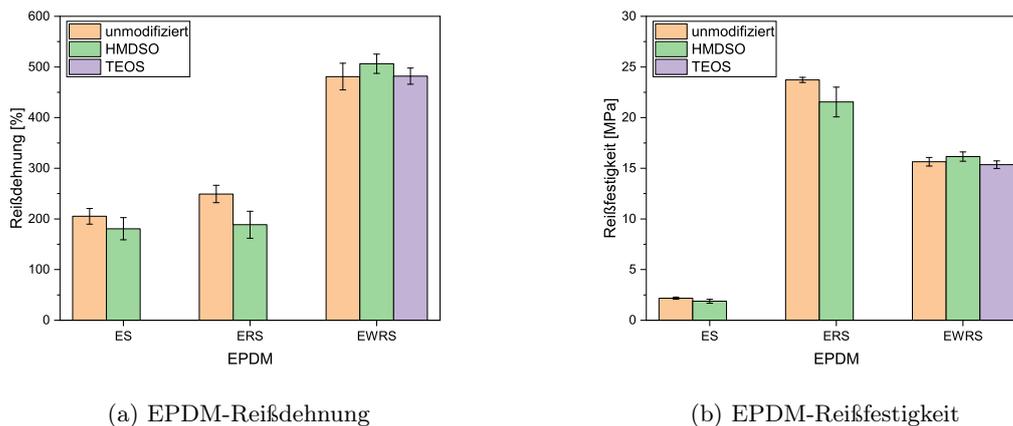


Abbildung 7.2: Ergebnisse aus den Zugprüfungen an unmodifizierten und plasmabeschichteten EPDM-Proben.

sei auf Abb. 7.4 verwiesen, in der die Erhaltung der „Bulk“-Eigenschaften anhand der Reißdehnung und -festigkeit nachvollziehbar ist. Im Gegensatz zu den EPDM-Proben liegen die

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Härte- und Abriebprüfung an den NBR-Proben.

Prüfung	NS	NRS	NWRS
Shore A unmodifiziert	$53,1 \pm 0,2$	$75,0 \pm 0,2$	$65,6 \pm 0,5$
Shore A HMDSO	$52,3 \pm 0,3$	$75,1 \pm 0,3$	$66,0 \pm 0,4$
Abrieb [mm ³]	57 ± 11	60 ± 1	76 ± 2

Reißdehnungen im NBR ungefähr auf demselben Niveau mit Ausnahme der NRS-Probe. Hier zeigt sich aber die größte Reißfestigkeit durch die Abwesenheit vom Weichmacher und der Anwesenheit des Füllstoffs, die in der NS-Probe fehlt. Hier zeigt sich erwartungsgemäß die niedrigste Reißfestigkeit aufgrund der fehlenden Verstärkung durch einen Füllstoff.

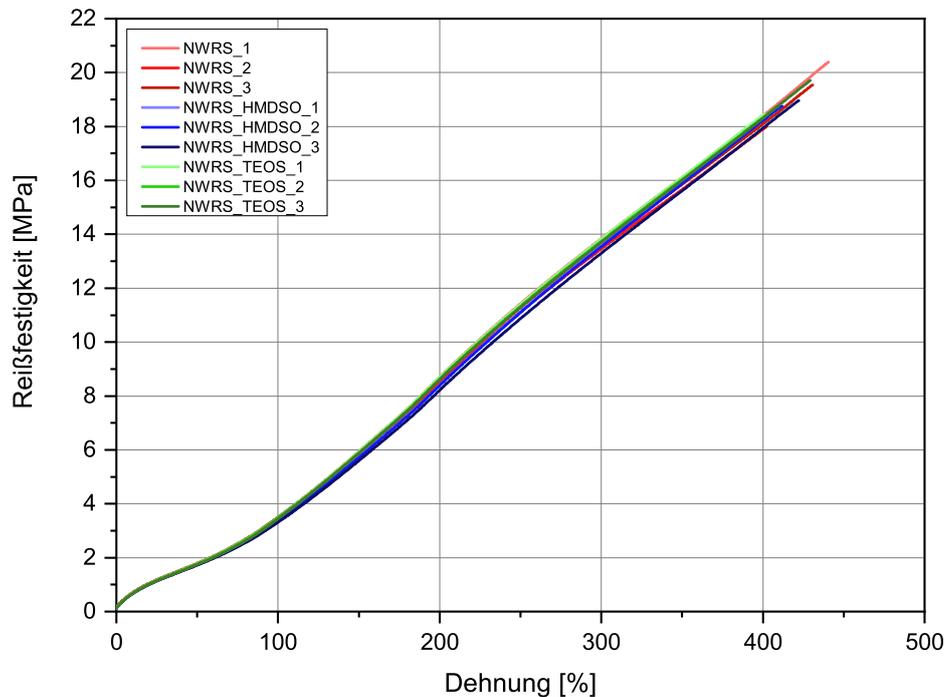


Abbildung 7.3: Zug-Dehnungsprüfung an NWRS im Vergleich zu NWRS_HMDSO und NWRS_TEOS-Proben.

Die Werte zur Charakterisierung des EUSD-Elastomers sind in Tab. 7.4 aufgelistet. Da aus den vorangegangenen Experimenten ersichtlich war, dass die Plasmabeschichtung keine Auswirkung auf die „Bulk“-Eigenschaften hat, wurde von der Dokumentierung der Ergebnisse plasmabeschichteter EUSD-Proben abgesehen. Die Messungen wurden an HMDSO- und TEOS-beschichteter Proben stichprobenartig durchgeführt und die Ergebnisse führten erwar-

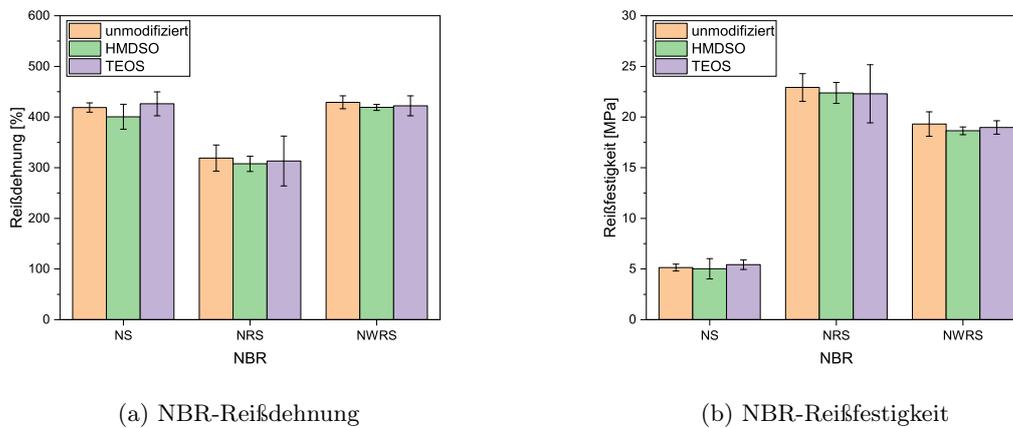


Abbildung 7.4: Ergebnisse aus den Zugprüfungen an unmodifizierten und plasmabeschichteten NBR-Proben.

tungsgemäß zu denselben Werten im Rahmen der Standardabweichung, wie sie in Tab. 7.4 dokumentiert sind.

Tabelle 7.4: Daten für die Verarbeitung des EUSD-Elastomers.

Eigenschaft	EUSD
Reißdehnung [%]	482 ± 22
Reißfestigkeit [MPa]	$15,9 \pm 1,8$
Shore A	$64 \pm 0,7$
Abrieb [mm^3]	214 ± 18

7.2 Morphologie, Topographie und Spektroskopie der Oberflächen

Eine erste Charakterisierung der beschichteten und unbeschichteten Elastomermaterialien wurde mittels REM durchgeführt. Die Untersuchungen geben Aufschluss über die Beurteilung der Plasmaschichten auf den Elastomeroberflächen. Mittels REM kann anhand der Kontrastunterschiede analysiert werden, ob es sich bei dem abgeschiedenen Plasmapolymer um eine geschlossene Schicht handelt. Die Schichtabscheidungen erfolgten hauptsächlich mittels Plasmajet. Es werden dennoch Ergebnisse gezeigt, die im Rahmen der Projektarbeit vom FILK zugearbeitet wurden. Es handelt sich dabei um Mehrfachbeschichtungen mittels DBE. Die Zuarbeiten des FILK hinsichtlich der REM-Untersuchungen werden auf die weichmacherhaltigen Proben beschränkt und sind im nächsten Kapitel diskutiert.

Zur Beurteilung der Schichtdicke von Plasmaschichten wurden AFM-Messungen auf einem Si-Wafer durchgeführt, die lokal mit einer Rasierklinge eingeritzt wurde. Die Stufe, die sich daraus ergibt lässt Rückschlüsse auf die Dicke der Plasmaschicht zu.

Durch die FTIR-Analyse wird erörtert, welche Verbindungen in der Plasmaschicht stark präsent sind. Diese Verbindungen sind im Umkehrschluss an vielen Oberflächeneffekten der Plasmaschichten beteiligt, die in den kommenden Kapiteln diskutiert werden.

Weitere analytische Untersuchungen der HMDSO- und TEOS-Schichten auf der EUSD-Probe mittels XPS und ToF-SIMS wurden extern durchgeführt und in einer Publikation bereits zusammengefasst. Die Publikation diskutiert den Unterschied beider Plasmaschichten und stellt diese gegenüber.^[51]

7.2.1 REM und Lichtmikroskopie

EWRS

In Abb. 7.5 ist die unbehandelte Probe als erstes zu sehen. In derselben Zeile ist dieselbe Probe abgebildet, die jedoch mit einer TEOS- bzw. HMDSO-Schicht mittels Plasmajet versehen ist. Die Zeilen darunter zeigen die Plasmaschichten auf EWRS, wobei die Bilder von links nach rechts eine höhere Beschichtungsanzahl bedeuten.

Die im Plasmajet behandelten Oberflächen weisen schollenartige Strukturen auf, die es bei

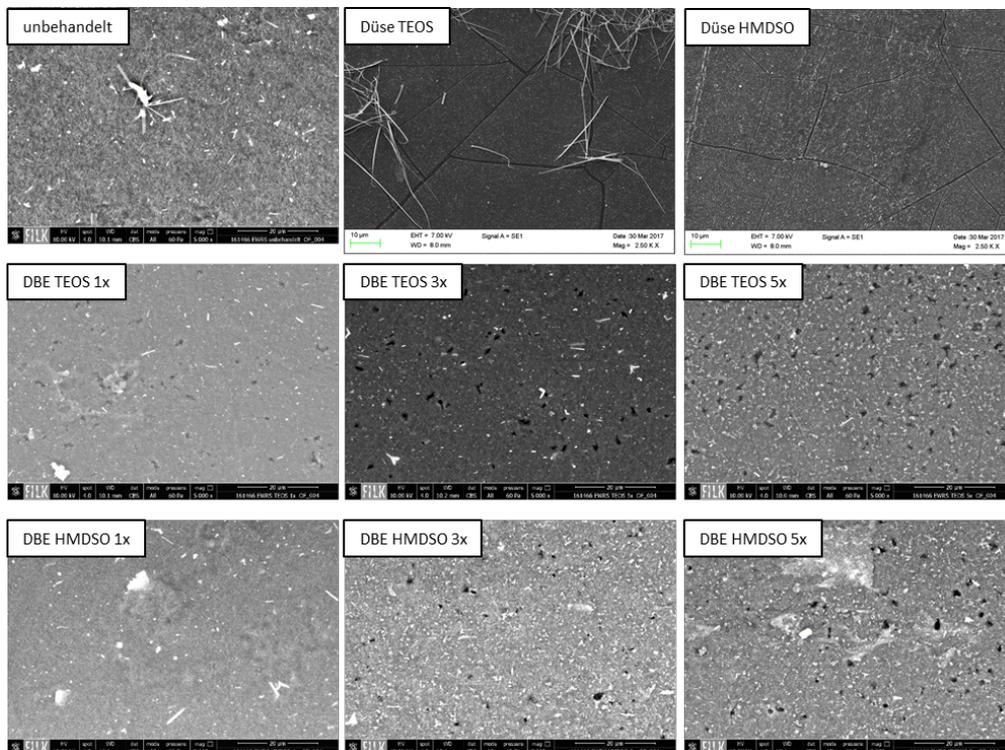


Abbildung 7.5: REM-Abbildungen der unbeschichteten und mittels Jet sowie DBE-beschichteten EWRS-Oberfläche.

den DBE-beschichteten Probe nicht gibt. Dafür weisen erstere Proben eine geschlossene homogene Beschichtung auf, die lediglich lokal aufgebrochen zu sein scheint. Dies deutet auf einen glasartigen Charakter der siliziumorganischen Schichten hin, der wiederum einen hohen Vernetzungsgrad impliziert. Die DBE-beschichteten Oberflächen weisen in der REM-Untersuchung optische Unterschiede zur Jet-beschichteten Probe auf. Es können keine schollenartige Strukturen festgestellt werden jedoch zeigen die DBE-Schichten diverse kraterartige Strukturen, die sich über den gesamten Anschauungsbereich erstrecken. Das Auftreten der Krater in der Schicht treten bei einer Mehrfachbeschichtung vermehrt auf, was ein Indiz dafür ist, dass die Initialschichten durch jeden weiteren Plasmaprozess weiter reagiert und im Zuge dessen durch das Herauslösen gasförmiger Spezies zerstört wird.

NWRS

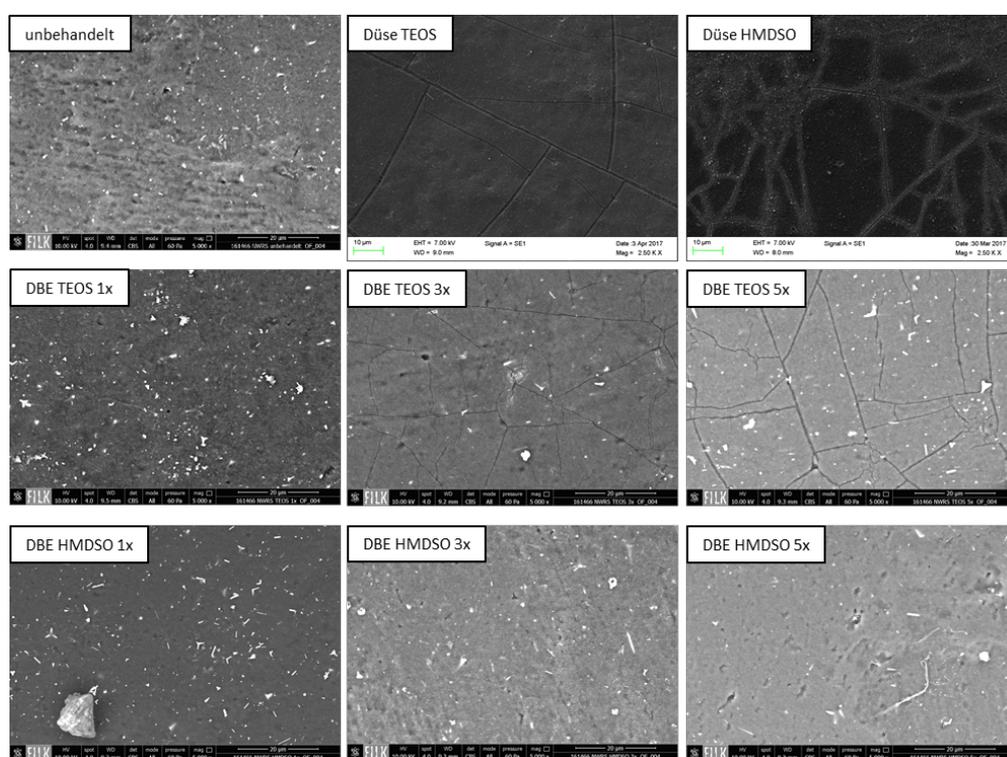


Abbildung 7.6: REM-Abbildungen der unbeschichteten und mittels Jet sowie DBE-beschichteten NWRS-Oberfläche.

Analog zu den Beschichtungen auf EWRS bilden sich auch auf dem NBR-Substrat ebenfalls schollenartige Strukturen, die durch den Plasmajet erzeugt wurden, wie in Abb. 7.6 dargestellt ist. Dies deutet wieder auf eine rigide und stark vernetzte Polymerschicht hin. Dadurch, dass das Ergebnis der Schichtbildung auf dem EPDM und NBR gleich aussieht, kann geschlossen werden, dass zumindest die hier verwendeten Substrate eine untergeordnete Rolle spielen. Die angewandten Parameter wirken sich auf die Substrate in gleicher Weise aus. Bei den DBE-

beschichteten Proben bilden sich ab einer dreifachen Beschichtung Schollen aus, die bei der ersten Beschichtung noch nicht zu sehen sind. Bei einer Fünffachbeschichtung scheinen diese Schollen sich klarer zu präsentieren, was möglicherweise der Affinität der neuen Schicht zur alten Schicht zuzuschreiben ist. Dadurch werden die Grenzen der Schollen immer tiefer und resultieren in einen dunkleren Kontrast im REM. Die HMDSO-Schichten mittels DBE zeigen bei Mehrfachbeschichtungen erneut Krater, die im Vergleich zu EWRS aber nur geringfügig vertreten sind.

Die schollenartigen Strukturen treten auf allen verwendeten Elastomersubstraten auf. Die Erkenntnis, die daraus gezogen werden kann, ist, dass sich durch den Plasmajet eine eher starre Schicht auf der Oberfläche bildet. Diese These wird durch die Lichtmikroskopieaufnahmen in Abb. 7.7 untermauert. Dieselbe Probe wurde nach der Abscheidung einer HMDSO-Schicht mechanisch belastet und deformiert, wodurch die großen Schollen in viele kleine Schollen nochmal gebrochen sind. Die Haftung der einzelnen Schichtschollen ist dennoch unbeeinflusst, was ein Indiz für die besonders gute Wechselwirkung der Plasmapolymere auf der ERS-Probe ist.

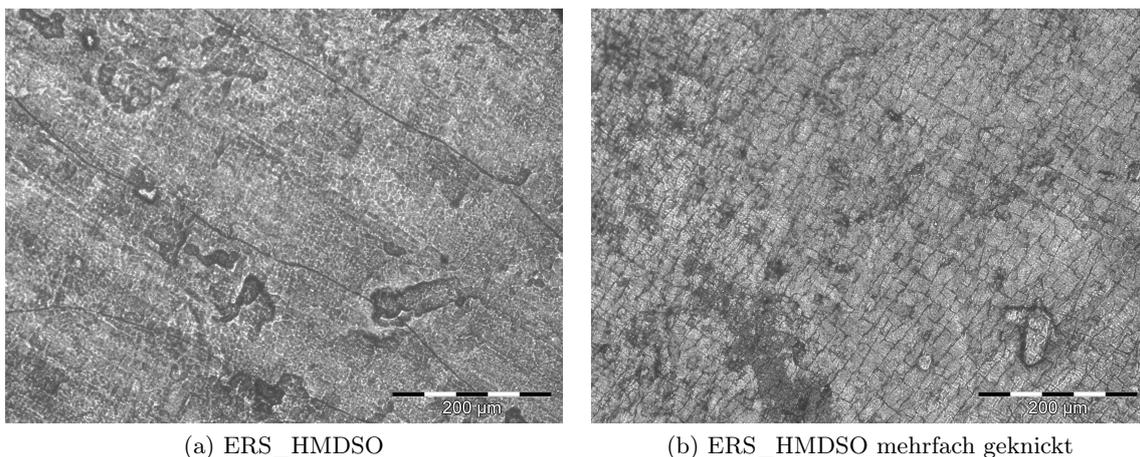


Abbildung 7.7: Lichtmikroskopieaufnahmen einer abgeschiedenen HMDSO-Schicht auf ERS a) und nachdem dieselbe Probe mechanisch belastet wurde b).

7.2.2 AFM an beschichteten Wafern

Die Schichtdicken von HMDSO und TEOS wurden auf einem Si-Wafer gemessen. Mit dem AFM wurden die Schichtdicken für Einfach- Zweifach- und Vierfachbeschichtungen bestimmt. In Abb. 7.8 sind die Ergebnisse einsehbar. Dabei wird deutlich, dass die HMDSO-Schicht nach einer Einfachbeschichtung eine Dicke von ca. 107 nm aufweist und ist somit um 27 nm dicker als die TEOS-Schicht. Bei höherer Beschichtungsanzahl ist die HMDSO-Schicht im Mittel um ca. 44 nm dicker als die TEOS-Schicht. Die Ergebnisse für die Einfachbeschichtung stehen auch im Einklang mit nicht gezeigten Ellipsometriemessungen, die von der Fa. Plasmatreat selbst durchgeführt wurden.

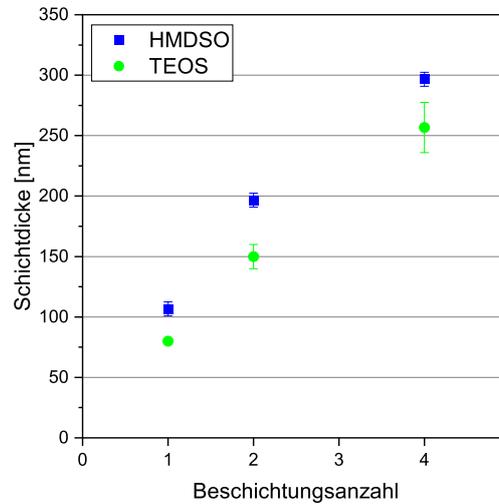
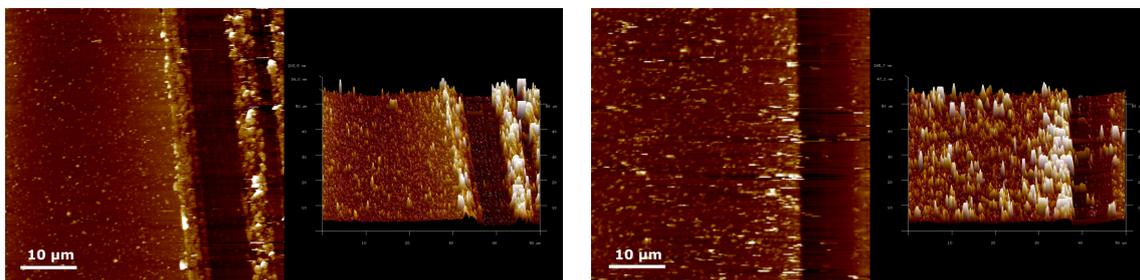


Abbildung 7.8: Schichtdicken von HMDSO und TEOS auf einem Wafer in Abhängigkeit von der Beschichtungsanzahl. Die HMDSO-Schicht fällt insgesamt dicker aus.

Im Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungsanzahl, der in Abb. 7.8 gezeigt ist, ist ein nahezu linearer Trend erkennbar, der zu höherer Beschichtungsanzahl abflacht. Je nach Wahl der Parameter wird in die bereits vorhandene Schicht mehr Energie eingeführt, sodass es auch zum Abtrag der aufliegenden Schichten kommt. So kann ab einem bestimmten Punkt die Plasmaschicht nicht dicker werden. Abgesehen davon, dass das hier nicht der Fall war, wurden ohnehin nur Einfachbeschichtungen in dieser Arbeit bearbeitet und weiter analysiert. Die Möglichkeit auch Mehrfachbeschichtungen mit zusätzlicher Variation der Beschichtungsparameter zu betrachten, eröffnet viele Forschungsthemen auf diesem Gebiet.

In Abb. 7.9 sind HMDSO- und TEOS-Oberflächen gezeigt, die mit einer Rasierklinge zerkratzt



(a) HMDSO-Schicht auf einem Wafer.

(b) TEOS-Schicht auf einem Wafer.

Abbildung 7.9: AFM-Aufnahmen einer HMDSO- und TEOS-Schicht, die auf einem Wafer abgeschieden wurden. Den mit der Rasierklinge verursachte Kratzer ist jeweils auf der rechten Seite der analysierten Oberfläche erkennbar.

wurden. Dies diente dazu, bis unter die Schicht auf die Oberfläche des Wafers zu dringen und

mit dem AFM die Höhe der dadurch entstandenen Kante zu erfassen und somit Rückschlüsse auf die Dicke der Plasmaschicht zu ziehen. Der durch den Kratzer freigelegte Wafer ist im AFM erkennbar glatt im Vergleich zu der daraufliegenden Plasmaschicht. Hier zeigt sich eine stark ausgeprägte Rauigkeit. Dies dient zur Erklärung der damit verbundenen Reibminderung die die Elastomere erfahren und in Kap. 7.4 und 7.5 mit Ergebnissen untermauert wird.

7.2.3 FTIR-Spektroskopie an Plasmapolymere

Die spektroskopische Aufklärung der Plasmapolymere wurde zunächst auf jedem Gummisubstrat ausgeführt, die es zu untersuchen galt. Rußgefüllte Proben sind jedoch stark absorbierend, was die Spektroskopie mittels Infrarotstrahlung erheblich erschwert. Daher kam die Überlegung auf, dass ungefüllte Elastomerproben wie ES und NS als Substrat fungieren könnten um Signale zu erhalten. Die spektroskopischen Analysen der Plasmapolymere auf ungefüllten Elastomeren ist jedoch ebenfalls nahezu unmöglich, da ein nichtinterpretierbares Signal resultiert, wie in Abb. 7.10 gezeigt ist. Bei der FTIR-Analyse wird ein reflektierendes Substrat vorausgesetzt, da der Strahlengang die Probe in einem sehr kleinen Winkel einmal trifft und der reflektierte Strahl detektiert wird. Diese Reflektivität ist bei den Elastomerproben nicht sonderlich gegeben, sodass mit einem Substrat fortgefahren wurde, das eine erhöhte Reflektivität aufweist.

Die Abscheidung und anschließende spektroskopische Untersuchung von Silizium-Wafern führ-

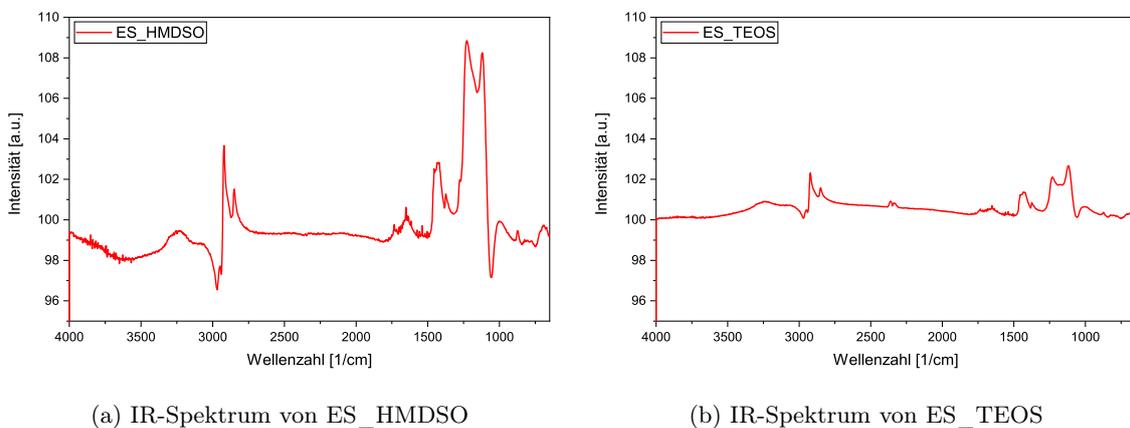


Abbildung 7.10: Beispiel von nichtinterpretierbaren IR-Spektren an Plasmaschichten auf dem ungefüllten ES-Substrat.

te zu einem sehr geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der zu stark reflektierenden Oberfläche. Diese kommt erst recht zur Geltung, wenn es sich um besonders dünne Schichten wie in diesem Falle handelt. Daher wurde auf die Verwendung von Kupferplatten als inerte Träger ausgewichen. Das Ergebnis der Spektroskopie der abgeschiedenen HMDSO- und TEOS-Schicht ist in Abb. 7.11 dargestellt.

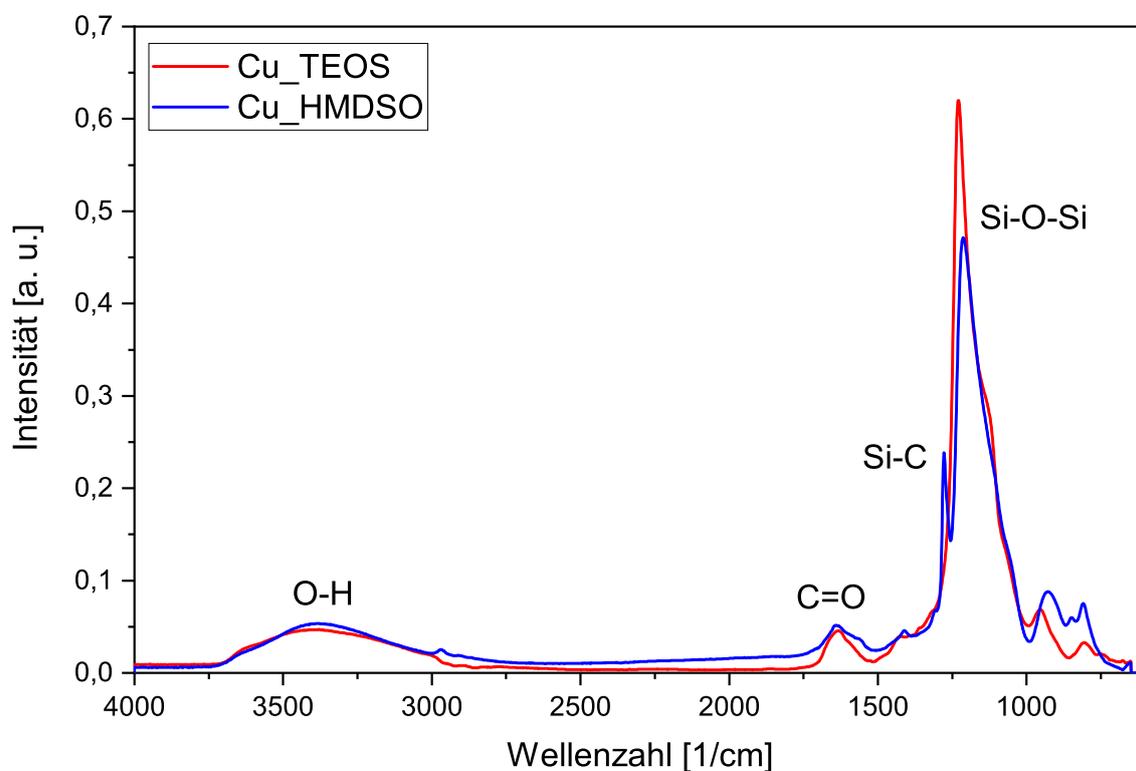


Abbildung 7.11: FTIR-Spektren der beiden Plasmaschichten auf jeweils einem Kupferträger.

Die Spektren der Plasmaschichten mit siliziumorganischen „Precursoren“ weisen fast identische Banden auf. Lediglich die Bande neben dem Peak mit der höchsten Intensität, die bei TEOS nicht vorhanden ist, sticht aus dem Vergleich beider Spektren hervor. Dieses Signal bei der Wellenlänge von 1278 1/cm stammt von der Bindung Si-C, da in der Betrachtung der Strukturformel von HMDSO im Gegensatz zu TEOS doppelt so viel Siliziumatome vorhanden sind. Als Referenz wird das Spektrogramm von Polymethyldisiloxan herangezogen, die dieselbe Bande aufweist.^[112] Es tritt mehr Silizium pro Volumen aus dem Plasmajet und kann dadurch weitere Siliziumbindungen mit Kohlenstoff ermöglichen. Der dominierende Peak bei der Wellenzahl von 1220 1/cm kann der Streckschwingung Si-O-Si zugeordnet werden. Neben den durch den Siliziumgehalt verursachten Peaks treten zwei weitere Banden auf. Bei hohen Wellenzahlen von ca. 3380 1/cm tritt die Bande für die Valenzschwingung von O-H aus Wasser auf. Beide Spektren weisen eine Bande um 1633 1/cm auf, die von der Valenzschwingung der C=O Verbindung herrührt. Sie tritt beim Vorkommen eines Salzes oder einer sehr polaren Säure auf. Die Bande lässt ebenfalls Rückschlüsse auf oxidierte Produkte zu.^[113]

Die IR-Analyse zeigt, dass durch die Rekombination der Plasmaschicht auf dem Substrat Bindungen entstehen, die nicht im „Precursor“ vorhanden sind. Obwohl im „Precursor“ HMDSO

selbst eine Si-O-Si Bindung existiert, fällt die Intensität für das Signal niedriger aus als bei TEOS, das nur ein Siliziumatom aufweist. Diese Bindung muss folglich aus der Rekombination der Fragmente auf dem Substrat und in der Luft auf dem Weg von der Plasmadüse zum Substrat entstanden sein. In beiden „Precursoren“ ist keine Doppelbindung vorhanden, dennoch wird im IR-Spektrum die Bande einer Carbonylverbindung detektiert, die aus einer Rekombination und Reaktion des „Precursors“ mit Luftsauerstoff, oder aus der Rekombination zu einem organischen Salz herrührt. OH-Gruppen sind ebenfalls nicht in den „Precursoren“ vorzufinden. Durch die Fragmentierung der Luft als Prozessgas entstehen Wasserstoff-Atome, die mit dem Sauerstoff der „Precursor“ reagieren und schließlich rekombinieren. Die dadurch gebildeten OH-Gruppen werden detektiert. Diese Wasserstoffatome können auch von den Methyl- bzw. Ethylgruppen der „Precursor“ dissoziiert worden sein, die im Zuge der Polymerisation miteinander kombinieren.

7.3 Oberflächenenergie diverser Substrate

Für eine umfassende Charakterisierung der Elastomersubstrate und der darauf abgeschiedenen Plasmaschichten wurden die Oberflächenenergien bestimmt. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden ausschließlich Kontaktwinkelmessungen nach der „Sessile-Drop“-Methode durchgeführt, da es sich um eine schnelle und reproduzierbare Analyseverfahren handelt. Die Messungen sind nicht so störanfällig wie die Wilhelmy-Methode zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern. Die Wilhelmy-Methode liefert zwar genauer ermittelte Werte, sie erweist sich jedoch in der Probenpräparation als aufwendiger als die „Sessile-Drop“-Methode. Letztere Methode benötigt für die Kontaktwinkelmessung die einseitige Beschichtung eines Festkörpers, wohingegen beide Oberflächen eines Probenstreifens in der Wilhelmy-Methode beschichtet werden müssten.^[114] Dies bedeutet einen erhöhten Zeitaufwand und eine zusätzliche Kontaminierungsgefahr der bereits beschichteten Probenoberfläche, die für die Beschichtung in der Plasmaanlage umgedreht werden müsste. Beide Oberflächen müssten demzufolge exakt gleich behandelt worden sein, was nicht immer garantiert ist. Es können nur flache Scheiben bzw. Teststreifen gemessen werden, da Flüssigkeiten, in die die Prüfkörper eingetaucht werden, beide Oberflächen benetzen. Die Messung von dreidimensionalen Körpern ist hiervon ausgeschlossen.^[115,116] Die Wilhelmy-Methode eignet sich jedoch sehr gut für Messungen von rauen Festkörperoberflächen,^[2] bzw. Nanopartikel, wie Ruße, Silica und Nanoröhren auf Oberflächen.^[117]

7.3.1 Reibuntergründe

Die Reibpartner wurden auf ihre Oberflächenenergien hin mit der „Sessile-Drop“-Methode bestimmt. Die drei verwendeten Reibuntergründe sind Glas, polierter bzw. glatter Stahl und rauher Stahl. Alle drei Untergründe wurden vor der Vermessung jeweils mit Aceton und Isopropanol gereinigt um jedwede Kontamination auszuschließen, die möglicherweise zum Ergebnis

der Oberflächenenergie beiträgt. Die Rauigkeiten der jeweiligen Reibuntergründe sind in der Abb. 5.7 hinterlegt. Die zur Auswertung der Oberflächenenergie gemessenen Kontaktwinkel sind in Tab. 7.5 aufgelistet. Es handelt sich dabei um den Mittelwert von drei unterschiedlichen Stellen des Substrats, auf denen jeweils eine Prüflüssigkeit mind. acht Male abgesetzt worden ist. Zusätzlich sind die ermittelten Oberflächenenergien eingefügt, die ebenfalls in Abb. 7.12 dargestellt sind. Die Oberflächenenergien sind aus den Kontaktwinkeln der drei Prüflüssigkeiten berechnet.

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung KW mit Auswertung der daraus resultierten Oberflächenenergie OFE mit dem jeweils polaren und dispersen Anteil.

Substrat	KW [°]			OFE [mN/m]		
	Diiodmethan	Ethylenglykol	Wasser	total	polar	dispers
Glas	51,5	36,8	51,8	48,9	26,5	22,4
gStahl	54,3	58,9	75,7	34,5	25,9	8,6
rStahl	49,2	53,9	63,1	40,9	24,7	16,2

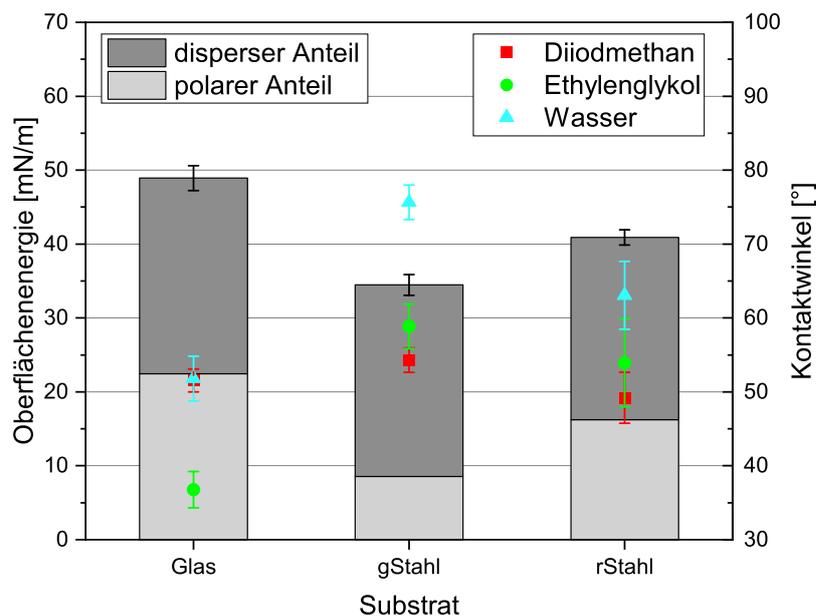


Abbildung 7.12: Die Oberflächenenergien der Reibuntergründe. Unterer Teil eines Balkens polarer Anteil der gesamten Oberflächenenergie.

Aus Tab. 7.5 wird bereits ersichtlich, dass das Glassubstrat die höchste Oberflächenenergie aller Reibsubstrate besitzt. Für eine qualitative Aussage über die Polarität der Oberfläche kann bereits der Kontaktwinkel von Wasser herangezogen werden, da dieser Wert mit der Oberflächenenergie korreliert. Dabei gilt, je kleiner der Kontaktwinkel von Wasser ist, desto größer

ist die gesamte Oberflächenenergie. Die Korrelation mit dem polaren Anteil funktioniert nicht richtig, da diese Werte bei allen Reibsubstraten ungefähr auf demselben Niveau sind. Der Trend in den Stahlsubstraten zeigt, dass die Oberflächenenergie mit zunehmender Rauigkeit ebenfalls zunimmt. Das kann bis zu einem gewissen Grad in dem Kontaktwinkelwert von Diiodmethan festgestellt werden, deutlicher jedoch im Kontaktwinkelwert von Wasser. Die Rauigkeit von rStahl ist daher eine mögliche Ursache des höheren dispersen Anteils gegenüber gStahl. Die Tatsache, dass die Oberflächenenergie mit der Rauigkeit desselben Materials korreliert, ist in Abb. 7.12 deutlicher erkennbar.^[118]

7.3.2 Oberflächencharakterisierung der Ausgangsmaterialien

In diesem Subkapitel sind die Kontaktwinkelmessergebnisse der Ausgangsmaterialien eingegliedert. Im Laufe der Arbeit wurden diverse Oberflächen generiert um unterschiedliche Effekte hinsichtlich der Plasmabeschichtung und der damit verbundenen Reibexperimente zu erzielen (ab Kap. 7.4).

Alle in Abb. 6.1 rot eingerahmten Proben und die EUSD-Probe wurden für die Kontaktwinkelmessung sowohl nach der Reinigung mit Aceton und Isopropanol(s. Kap. 7.3.2.1), als auch nach einer vorangegangenen Aktivierung mit vorheriger Reinigung gemessen(s. Kap. 7.3.2.2). In einer weiteren Modifikation sind die Proben aus derselben Abbildung mit Ausnahme der ungefüllten Systeme ebenfalls im ungereinigten Zustand einer Kontaktwinkelmessung unterzogen worden(s. Kap. 7.3.2.3).

Der Weichmacher wurde bei den weichmacherhaltigen Proben für eine weitere Oberflächenkonfiguration so variiert, dass er bzgl. des Kautschuks eine andere Polarität aufweist und sich nicht richtig einmischen lässt. Dies hat zur Folge, dass die Oberfläche der Kautschuke einen Schmierfilm aufweist, da der Weichmacher sich nicht mit den Polymeren verträgt. Die Ergebnisse dieser Proben sind in Kap. 7.3.2.4 aufgeführt.

Zum Schluss wurden die EUSD-Proben und die NWRS-Proben abweichend von den Standardparametern mit Stickstoff statt mit Druckluft aktiviert. Die Messergebnisse nach dieser Aktivierung finden sich in Kap. 7.3.2.5 wieder.

7.3.2.1 Reine Oberflächen

In Abb. 7.13 sind die Kontaktwinkel von drei Prüfflüssigkeiten dargestellt mit ihren jeweils errechneten Oberflächenenergien aller EPDM-Vulkanisate. Es handelt sich dabei um die mit Aceton und Isopropanol gereinigten Substrate, die noch nicht aktiviert wurden.

Da es sich bei EPDM um einen unpolaren Kautschuk handelt, fallen die Oberflächenenergien entsprechend niedrig aus. Zu erkennen ist, dass ein polarer Anteil so gut wie nicht vorhanden ist. Wasser prägt auf jedem EPDM-Vulkanisat den höchsten Kontaktwinkel und kann für eine qualitative Aussage über die Polarität herangezogen werden. Unterschiede auf allen EPDM-Substraten sind minimal erkennbar, dennoch befinden sich die Oberflächenenergien auf

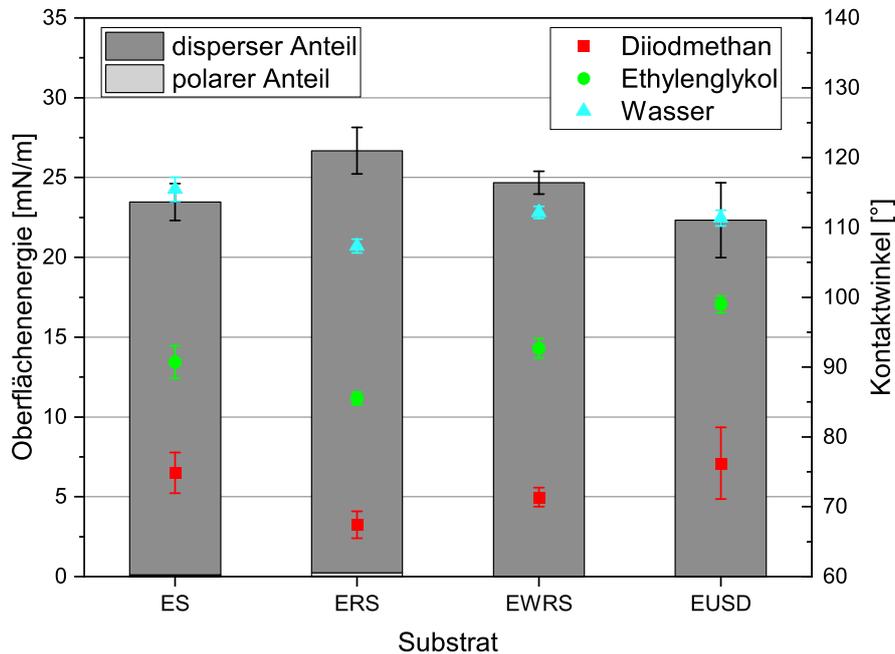


Abbildung 7.13: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den gereinigten EPDM-Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach Wu berechnet wurde.

demselben Niveau. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Zusatz von Ruß als Füllstoff und Weichmacher keinen signifikanten Beitrag zur Ausbildung der Oberflächenenergie leisten. Hier sei noch erwähnt, dass die Auswertung nach der OWRK-Methode Oberflächenenergien von ca. 20 mN/m ergaben, wodurch der Norm nach eine alternative Auswertung nach Wu erfolgt ist.^[86] Durch die alternative Auswertung sind die polaren Anteile der Oberflächenenergien gesunken und die Oberflächenenergien um ca. 20 % gestiegen.

Bei der in Abb. 7.14 gezeigten Darstellung handelt es sich analog zum EPDM um die gereinigten NBR-Vulkanisate.

Im Gegensatz zum EPDM existiert ein, wenn auch kleiner, polarer Anteil der zur Gesamtbildung der Oberflächenenergie beiträgt. Dies ist zu erwarten, da es sich hier um den polaren NBR-Kautschuk handelt, der einen 34 %igen ACN-Gehalt aufweist, welcher wiederum zur Polarität beiträgt. Obwohl es sich um einen polaren Kautschuk handelt, ist der disperse Anteil dennoch recht hoch. Dies kann mit der Menge an unpolaren Kettensegmenten erklärt werden, die sich vor allem auf der Oberfläche ausbilden und die Oberflächenenergie senken.

Genau wie beim EPDM, sind die Unterschiede der NBR-Vulkanisate hinsichtlich der Oberflächenenergie untereinander sehr gering, trotz ihrer unterschiedlichen Konstitution was auch die Präsenz von Füllstoffen und Weichmacher betrifft. Der polare Anteil fällt bei der Zugabe von Füllstoffen etwas ab. Durch die Säuberung der Substrate sind jegliche Füllstoff-, Beschleuniger-

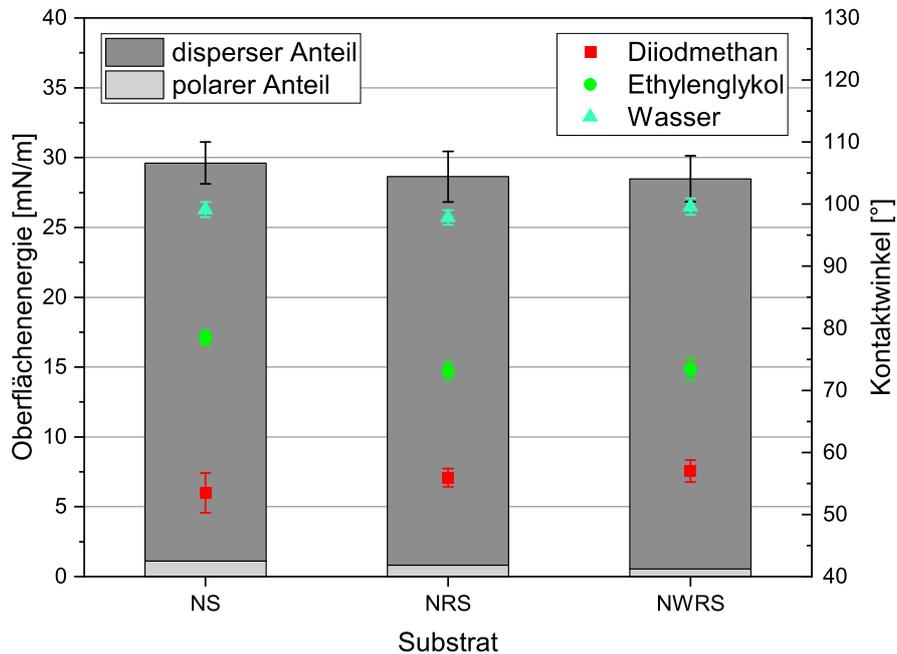


Abbildung 7.14: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den gereinigten NBR-Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach OWRK berechnet wurden.

und Weichmacherreste nicht mehr vorhanden, wodurch die reine Vulkanisatoberfläche gemessen wird. Dies betrifft vor allem die Messung auf der reinen Polymeroberfläche.

Der Unterschied zu den EPDM-Vulkanisaten ist die Ausbildung einer höheren Oberflächenenergie, die aus der Polarität herrührt. Kleine Unterschiede sind in den Kontaktwinkeln von Substrat zu Substrat zwar gegeben, jedoch resultieren diese in fast die gleichen Oberflächenenergien, da die Bildung der Oberflächenenergien ein Zusammenspiel der Kontaktwinkel zueinander ist. Jeden Kontaktwinkel individuell zu betrachten bietet meist nur eine eingeschränkte Aussage über die Qualität der Oberflächenenergie. Dies zeigt sich insbesondere bei der Betrachtung des Kontaktwinkels von Wasser: Trotz der Ausprägung eines polaren Anteils in den NS- und NRS-Substraten ist der Kontaktwinkel von Wasser bei allen drei gezeigten NBR-Substraten auf demselben Niveau.

Die Oberflächenenergie der NBR-Substrate waren hoch genug, um nach OWRK ausgewertet werden zu können.

7.3.2.2 Aktivierte Oberflächen

In diesem Subkapitel sind die Oberflächenenergien zusammengefasst, die aus der vorangegangenen Plasmaaktivierung resultierten. In Abb. 7.15 sind die Oberflächenenergien der EPDM-

Substrate dargestellt, jedoch nicht wie im vorigen Kapitel nach der einfachen Reinigung mit Lösungsmitteln sondern ebenfalls durch die zusätzliche Aktivierung.

Es wird sehr deutlich welchen Effekt die Oberflächenaktivierung durch einen Plasmajet hervor-

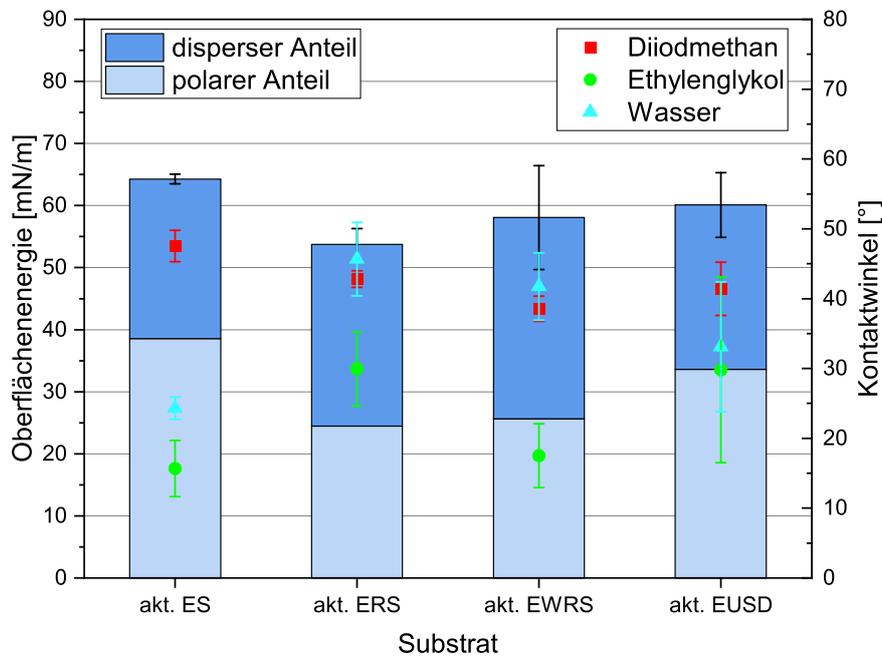


Abbildung 7.15: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den gereinigten und mit Druckluft aktivierten EPDM-Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach OWRK berechnet wurde.

ruft. Der vor der Aktivierung abwesende polare Anteil der Oberflächenenergie tritt hier stark zum Vorschein und macht über 50 % der gesamten Oberflächenenergie aus, die wiederum um fast 40 mN/m gegenüber der reinen EPDM-Substrate gestiegen ist. Die Oberflächenenergien aller aktivierten EPDM-Proben sind fast alle auf demselben Niveau und im Bereich der Standardabweichung, jedoch gibt es bei der mit ausschließlich Ruß gefüllten Probe eine etwas stärkere Abweichung. Hier ist der polare Anteil auch am niedrigsten. Dieser Fakt wirft Parallelen zu den reinen NBR-Proben in Abb. 7.14 auf. Dort sinkt der polare Anteil ebenfalls bei der Zugabe von Ruß. Die Polymerketten üben dadurch wahrscheinlich einen höheren Einfluss auf die Oberflächenenergie aus was sich in der Abnahme des polaren Anteils widerspiegelt. Die Korrelation von einzelnen Kontaktwinkeln mit der Polarität der Oberflächenenergie sollte vermieden werden, dennoch zeigt sich hier bei der Betrachtung von Wasser eine gute Korrelation hinsichtlich der Beziehung von niedrigen Kontaktwinkeln mit der Höhe des polaren Anteils. Dies ist für die aktivierte ES-Probe deutlich zu sehen. Hier macht der polare Anteil ungefähr 66 % der gesamten Oberflächenenergie aus.

Die durch den Plasmajet aktivierten NBR-Proben sind in Abb. 7.16 gezeigt.

Im Gegensatz zu der in Abb. 7.14 gezeigten Resultate ist der polare Anteil überall auf ungefähr

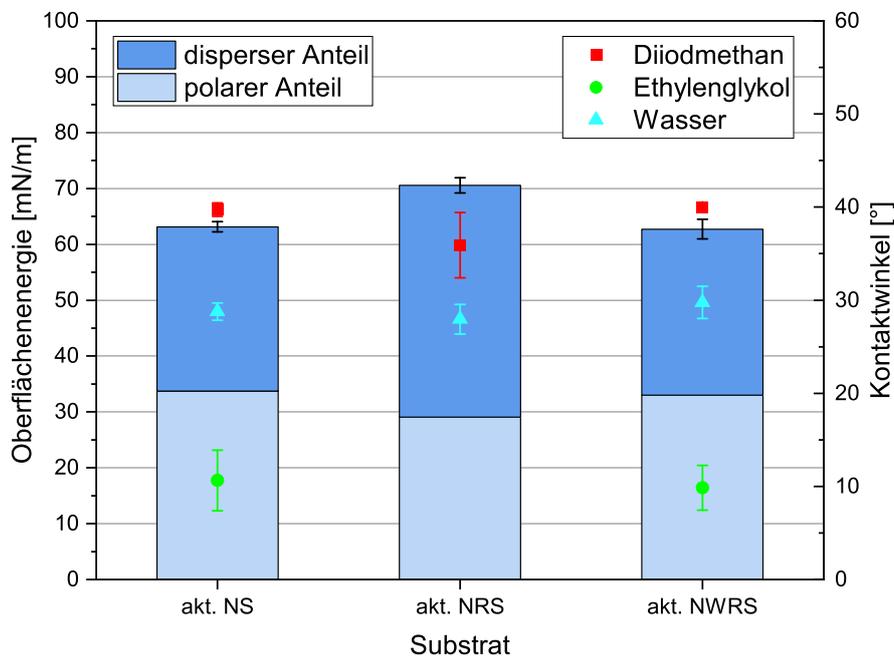


Abbildung 7.16: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den gereinigten und mit Druckluft aktivierten NBR-Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergien der Substrate nach OWRK berechnet wurden.

gleichem Niveau. Der Beitrag der polaren Kettensegmente bzw. Substituenten ist hier geringer. Die Messung der reinen Oberflächenaktivierung steht hier im Vordergrund und wirkt sich auf die gesamte Oberflächenenergie aus. Eine Kontaktwinkelmessung mit Ethylenglykol erwies sich als unmöglich, da der Tropfen zu schnell gespreitet ist. Die Aufnahme des Tropfens für die Auswertung des Kontaktwinkels konnte daher nicht stattfinden. Nichtsdestotrotz sind die gemessenen Oberflächenenergien auf dem gleichen Niveau. Dies war auch bei den gemessenen Kontaktwinkeln auch zu erwarten, da diese ebenfalls alle innerhalb der Standardabweichung im selben Wertebereich liegen.

Der Effekt einer Aktivierung wird hier am Beispiel von Abb. 7.17 erläutert. Es wurden 7 Messungen über einen Gesamtzeitraum von 1260 min bzw. 21 h an einer aktivierten NRS-Probe durchgeführt. Wie auch schon in Abb. 7.16 gezeigt wurde, bilden sich hohe Oberflächenenergien mit Werten bis zu 70 mN/m aus. Über den Zeitraum von 1260 min wird deutlich, dass der Kontaktwinkel über 7 Messungen von Diiodmethan kontinuierlich abnimmt. Beträgt der Wert zu Beginn der Messung noch ca. 45° sind es beim Vergehen der 21 h lediglich 28°. Das Absinken des polaren Anteils korreliert mit der Abnahme des Kontaktwinkels von Diiodmethan. Es zeigt sich, dass die Kontaktwinkelwerte von Diiodmethan und Wasser kontinuierlich annähern und ab der 120. Minute überschneiden. In der letzten Messung haben sich die Werte komplett „um-

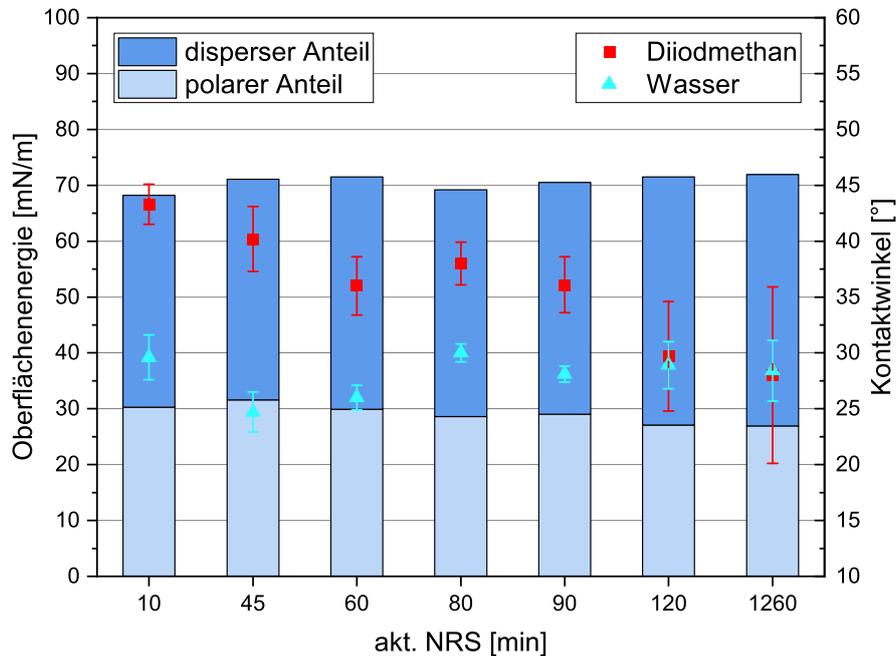


Abbildung 7.17: Verlauf der Oberflächenenergie als Funktion der Lagerzeit mit den jeweiligen Kontaktwinkeln.

gedreht“ und implizieren die Umkehrung der Polarität der Probe. Die Ausbildung der immer größer werdenden Standardabweichung ist ein Indiz dafür, dass sich lokal polare funktionelle Gruppen nach Verstreichen einer gewissen Zeit wieder in die Kautschukmatrix drehen, sodass die Oberfläche der aktivierten Elastomersubstrate zunehmend unpolarer wird. Das wirkt sich auch auf das Verhalten von Wasser aus, das zum Ende der Messungen Kontaktwinkel mit erhöhten Abweichungen zeigt.

In der Vergangenheit konnte durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass selbst Monate nach einer Plasmabehandlung polare funktionelle Gruppen auf der Oberfläche existieren, nachdem sie aktiviert wurden. Daher wird bei der Abnahme des polaren Anteils nicht von einer umgekehrten Oxidationsreaktion ausgegangen, da diese im betrachteten Zeitraum bei Raumtemperatur an Luft zu vernachlässigen ist. Die Autoren schlagen deshalb eine Umstrukturierung der Polymerketten vor, die in die Abnahme des polaren Anteils mündet. Polare Clustergruppen werden mit der Zeit von unpolaren Ketten umschlossen, sodass der unpolare Anteil nach einiger Zeit steigt. Außerdem können Mischungsbestandteile aus den Vulkanisaten ausblühen, was die Messung des polaren Anteils beeinträchtigt.^[10]

Beachtet man all die oben aufgeführten Aspekte zum Beitrag der Oberflächenenergie wird ersichtlich, warum der polare Anteil nach etwa einem Tag von 30 mN/m auf ca. 26 mN/m fällt.

7.3.2.3 Ungereinigte Oberflächen

Beide vorangegangenen Subkapitel behandelten die Oberflächenenergien gereinigter Oberflächen bzw. gereinigter und aktivierter Oberflächen. Der Fokus lag nicht auf den ungereinigten Oberflächen. Vielmehr wurde versucht durch ungereinigte Oberflächen weitere Reibeigenschaften der Plasmaschichten auf Elastomere zu ergründen. Daher wurden nicht alle Substrate ungereinigt belassen. Die Kontaktwinkelmessungen auf zwei Vertreter der EPDM-Substrate sind in Abb. 7.18 mit ihren Oberflächenenergien dargestellt. Trotz der ungereinigten Oberfläche

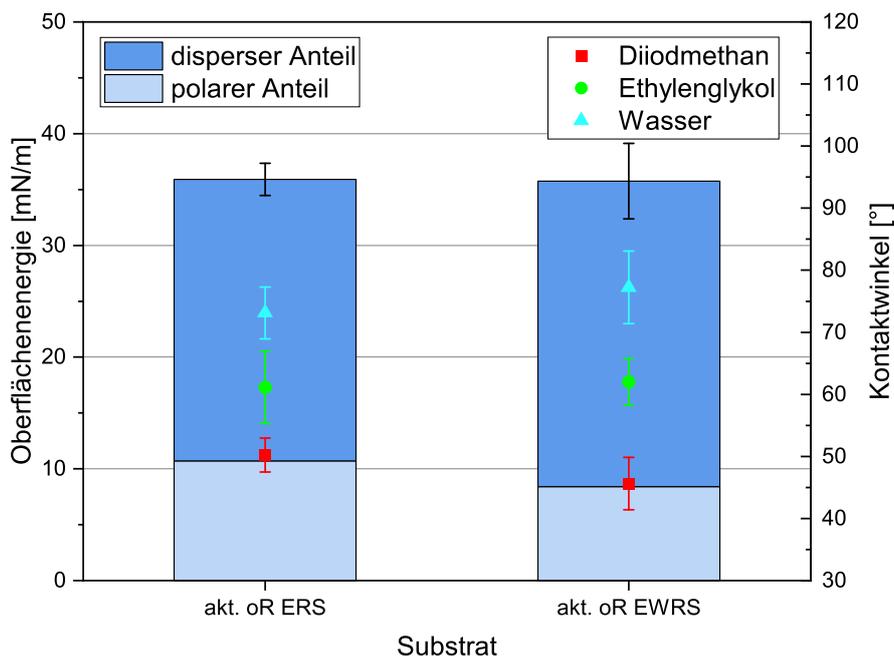


Abbildung 7.18: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den ungereinigten aber mit Druckluft aktivierten EPDM-Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach OWRK berechnet wurde.

auf beiden EPDM-Substraten zeigt sich nach einer Aktivierung, dass sich die Oberflächenenergien auf demselben Niveau befinden. Bei der Betrachtung der Kontaktwinkel aller drei Prüfflüssigkeiten zeigt sich ebenfalls, dass die Kontaktwinkel untereinander austauschbar sind. Lediglich Diiodmethan bildet einen kleineren Kontaktwinkel in der ungereinigten und aktivierten EWRS-Probe aus. Dies wirkt sich wiederum auf den polaren Anteil aus, der gegenüber der aktivierten ungereinigten ERS-Probe niedriger ausfällt.

Interessant ist der Vergleich zu den gereinigten Oberflächen, die in Abb. 7.15 aufgeführt sind. Da bilden sich Oberflächenenergien von nahezu 60 mN/m aus, während diese Oberflächen im ungereinigten Zustand Energien von 35 mN/m betragen. Dies ist definitiv der Einfluss der ungereinigten Oberfläche: Diverse Partikel und weitere Unreinheiten jeglicher Form behindern die Aktivierung über die gesamte Fläche des Substrats. Freiliegende Stellen werden

aktiviert, während kontaminierte Bereiche von der Aktivierung wenig erfahren. Es ist möglich, dass die kontaminierten Stellen während der Aktivierung lediglich von den Schmutzpartikeln befreit wurden. Eine weitere Aktivierung würde vermutlich die gewünschte Anhebung des polaren Anteils, und damit die Steigung der gesamten Oberflächenenergie hervorrufen. Durch die Kontamination sind nicht alle Areale gleich stark aktiviert worden. Daher fallen die Oberflächenenergien niedriger als bei den zuvor gereinigten Proben aus.

Ähnlich wie bei den ungereinigten, aktivierten EPDM-Proben, verhalten sich die Oberflächenenergien derselben Modifikation von NBR-Proben, die in Abb. 7.19 mit ihren jeweiligen Kontaktwinkeln dargestellt sind. Beide Oberflächenenergien der ungereinigten und aktivier-

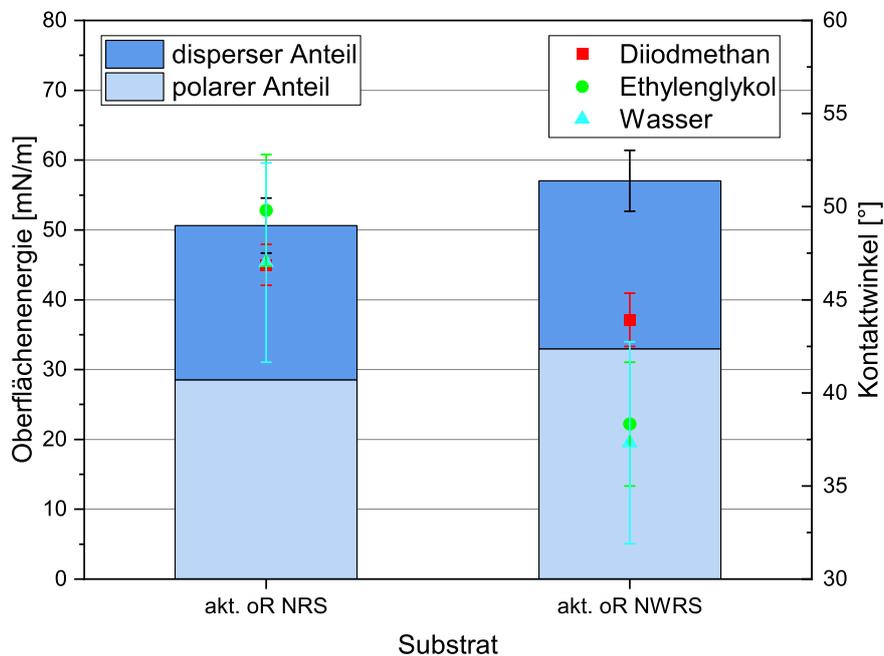


Abbildung 7.19: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den ungereinigten aber mit Druckluft aktivierten NBR-Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach OWRK berechnet wurde.

ten NBR-Probe liegen im Rahmen der Standardabweichung, wobei hingegen die Kontaktwinkelwerte erhebliche Unterschiede aufweisen. So liegen die Kontaktwinkel von Wasser und Ethylenglykol über 10° niedriger in der akt. oR NWRS Probe, als in derselben Probe ohne Weichmacherzusatz. Trotz der relativ großen Unterschiede in den Kontaktwinkeln fallen die Oberflächenenergien fast gleich aus. Es lässt sich wieder die Erkenntnis daraus schließen, dass alle Lösungsmittel in Betracht gezogen werden müssen, um eine aussagekräftige Beurteilung der Polarität zu tätigen.

7.3.2.4 Unverträgliche Weichmacher

Im Folgenden werden die Oberflächenenergien mit den dazugehörigen Kontaktwinkeln der Elastomere präsentiert, die im Mischprozess einen Weichmacherzusatz erhalten haben, die nicht verträglich mit den jeweiligen Kautschuken waren. In Abb. 7.20 ist dies für beide verwendeten Kautschuke zusammengefasst. Erwartungsgemäß hat die NBR-Probe gegenüber der

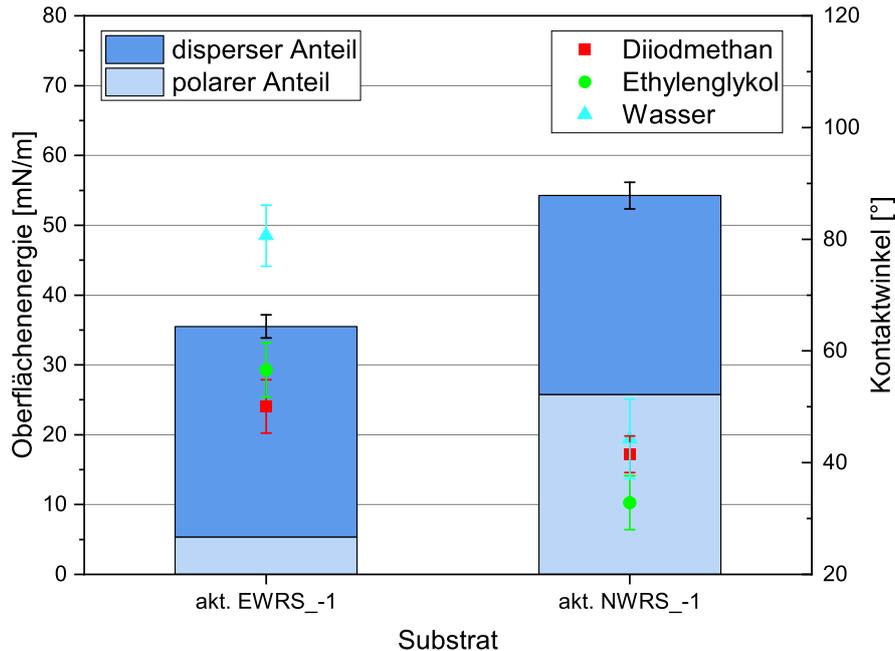


Abbildung 7.20: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den mit Druckluft aktivierten und mit unverträglichen Weichmachern versetzten Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach OWRK berechnet wurde.

EPDM-Probe einen höheren polaren Anteil aufgrund des polaren Charakters des Kautschuks. Dadurch steigt die gesamte Oberflächenenergie gegenüber der EPDM-Probe auch deutlich höher. Die Kontaktwinkel sind bei der NBR-Probe fast alle auf demselben Niveau, was bei der EPDM-Probe differenzierter ausfällt. Hier fällt die Oberflächenenergie niedriger aus und enthält einen niedrigen polaren Anteil, was wiederum in dem hohen Kontaktwinkel von Wasser erkennbar ist. Im Vergleich der aktivierten NBR-Vulkanisate, die ungereinigt behandelt wurden (vgl. Abb. 7.19), zeigt sich eine starke Ähnlichkeit hinsichtlich der Oberflächenenergie nach der Aktivierung. Die Kontaktwinkel sind von dieser Ähnlichkeit ausgenommen.

7.3.2.5 Abweichung von Standard-Parametern

Eine der vielseitigen Variationen einer Plasmabehandlung wurde auch in dieser Arbeit eingesetzt. In Abb. 7.21 sind die Oberflächenenergien aufgeführt, die nach einer Aktivierung mit

Stickstoff auf zwei unterschiedlichen Vulkanisaten resultieren. Analog zu der Aktivierung mit

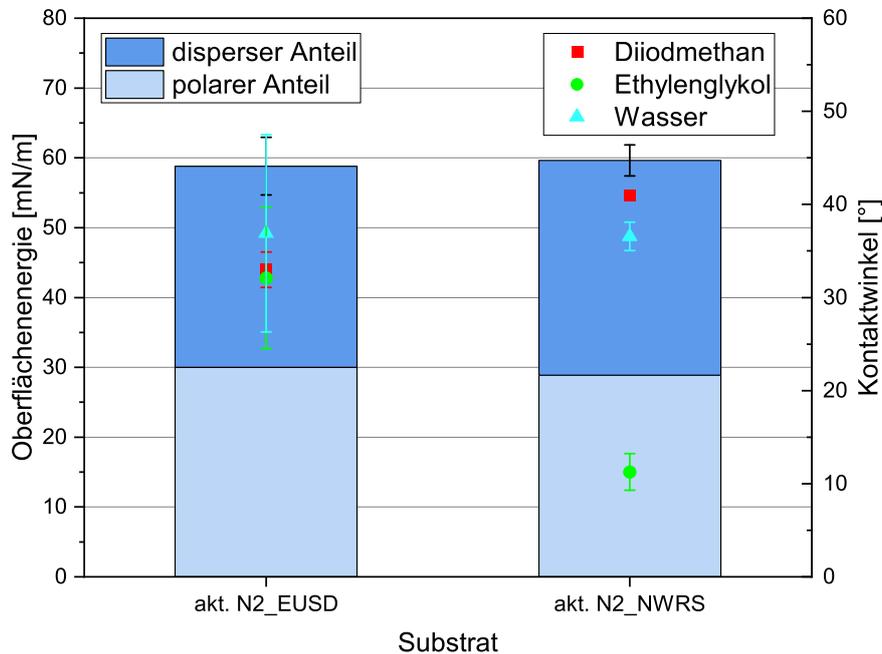


Abbildung 7.21: Die Punkte beziehen sich auf die gemittelten Kontaktwinkelmesswerte auf den gereinigten und mit Stickstoff aktivierten Vulkanisaten, aus denen die Oberflächenenergie der Substrate nach OWRK berechnet wurde.

Druckluft (vgl. Abb. 7.15 & 7.16) fällt die Oberflächenenergie mit Stickstoff ungefähr gleich aus, auch wenn die Kontaktwinkel kleine Unterschiede aufweisen. In den hier mit Stickstoff aktivierten Substraten wird auch erkennbar, dass sich trotz unterschiedlicher Kautschuktypen dieselbe Oberflächenenergie messen lässt. Auch der polare Anteil befindet sich auf fast dem gleichen Niveau. Es kann also zusammengefasst werden, dass es sich, zumindest für die hier verwendeten Substrate, dieselbe Oberflächenenergie trotz unterschiedlicher Kontaktwinkel ergibt.

7.3.3 DBE-beschichtete Vulkanisate

Die mittels DBE beschichteten Substrate, die hauptsächlich am FILK stattgefunden haben, werden in diesem Kapitel beleuchtet, um einen Überblick über die Ergebnisse der verwendeten Plasmabeschichtungsverfahren zu wahren.^[119] Es zeigen sich in Abb. 7.22 deutliche Trends bezüglich der Beschichtung mittels HMDSO und TEOS auf EPDM-Vulkanisaten. Beide Beschichtungen kennzeichnen sich größtenteils in der gesamten Oberflächenenergie und der Ausprägung des polaren Anteils. So weisen die TEOS-beschichteten EPDM-Substrate deutlich höhere Oberflächenenergien auf, als die HMDSO-beschichteten Substrate. Es kann geschlussfolgert werden, dass die HMDSO-Beschichtungen im Durchschnitt geringere Oberflächenenergien

liefern, als es die reinen EPDM-Substrate tun.

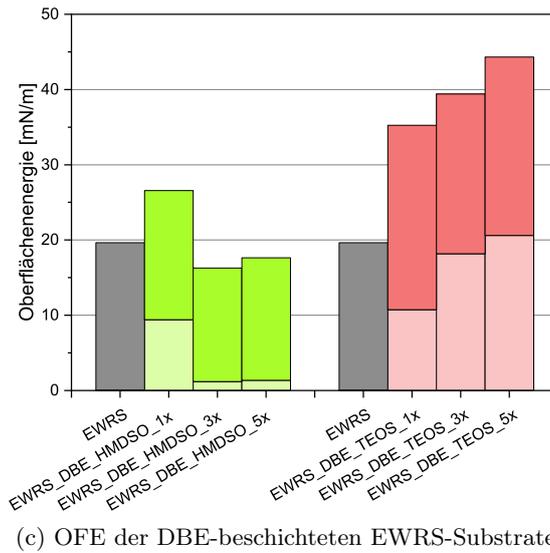
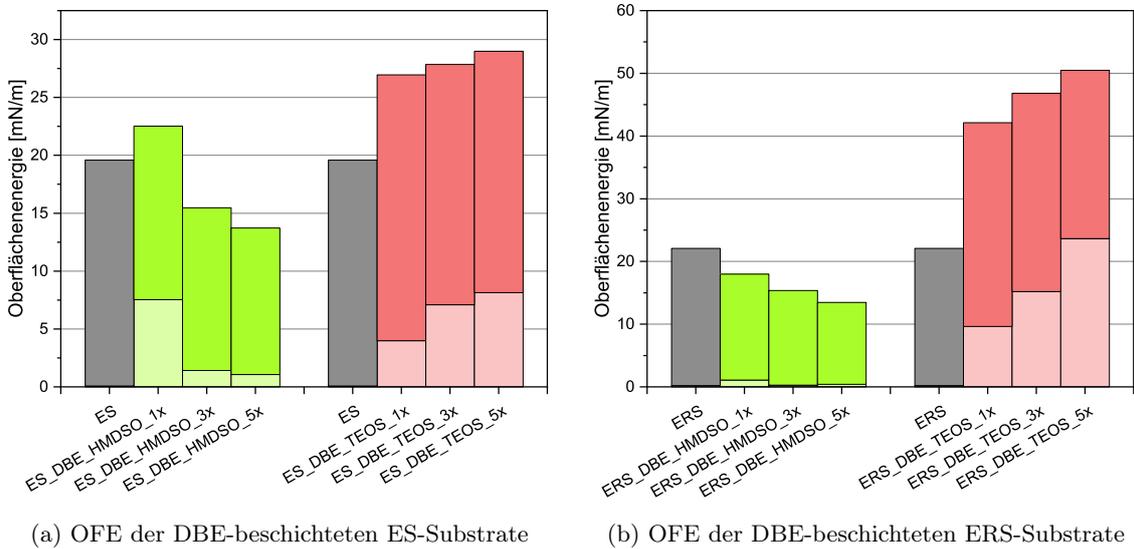


Abbildung 7.22: Oberflächenenergien der beschichteten EPDM-Substrate im DBE-Verfahren als gestapelte Balken, wovon der untere Teil den polaren und der obere Teil der Balken den dispersen Anteil beschreibt. Im Namen der Beschreibung ist das Substrat, die Behandlungsmethode, die Beschichtung und die Beschichtungsanzahl vorhanden.

Auch ist eine Korrelation zwischen der Beschichtungsanzahl und der Oberflächenenergie gegeben. Hier steigt die Oberflächenenergie bei TEOS-Beschichtungen zusammen mit der Beschichtungsanzahl während dies bei HMDSO der umgekehrte Fall ist. Dieses Phänomen wirkt sich ebenfalls auf den polaren Anteil aus. Dieser Beitrag in der TEOS-Beschichtung dominiert den Anstieg der Oberflächenenergie, während der disperse Anteil lediglich eine geringe Ver-

änderung hervorruft. Es zeigt sich, dass die Beschichtungsanzahl und die damit verbundene Änderung der Oberflächenenergie sich auf jedem Substrat unterschiedlich verhält. Steigt die Oberflächenenergie in der füllstofffreien EPDM-Probe um 50 %, sind es in der ERS- bzw. EWRS-Probe bereits ein Anstieg um 125 % - 150 %.

In der HMDSO-Beschichtung auf den EPDM-Vulkanisaten kann tendenziell eine Verringerung der Oberflächenenergie beobachtet werden. Interessanterweise tritt diese Veränderung jedoch bei höheren Beschichtungsanzahlen bei ES und EWRS auf. Es zeigt sich in diesen beiden Proben zunächst eine Erhöhung des polaren Anteils und die damit verbundene Erhöhung der gesamten Oberflächenenergie. Dies kann mit der Undichtigkeit der Schicht erklärt werden, die durch die REM-Aufnahmen in Abb. 7.5 (s. Kap. 7.2.1) gestützt wird. Da die Schicht nicht komplett geschlossen zu sein scheint, ist die Wahrscheinlichkeit höher die Kontaktwinkelmessungen auf undichten Stellen durchzuführen und den Gummi zu vermessen statt der Beschichtung die darüber liegt. Obwohl bei der DBE-Beschichtung keine vorherige gezielte Aktivierung der Oberflächen stattfand, ist das Plasma dennoch energiereich genug um simultan zum Beschichtungsprozess die Oberfläche zu aktivieren. Dadurch steigt der polare Anteil vor allem bei einer Einfachbeschichtung im DBE-Verfahren, sinkt jedoch bei weiteren Beschichtungen ab, weil die Schicht zunehmend geschlossen wird.

Die finale Fünffachbeschichtung im Falle von HMDSO ergeben eine Änderung der Oberflächenenergie im Vergleich zum Ausgangssubstrat auf ca. 15 mN/m bei verschwindend geringem polaren Anteil. Eine Substratabhängigkeit für die TEOS-Beschichtungen kann nach diesen Experimenten nicht gefunden werden.

Analog zu den im DBE-Verfahren beschichteten EPDM-Substrate sind die Ergebnisse für NBR-Substrate in Abb. 7.23 dargestellt. Hier kann ebenfalls festgestellt werden, dass eine Beschichtung mit TEOS deutlich höhere Oberflächenenergien aufweisen als das bei HMDSO der Fall ist.

Die beschichteten NBR-Substrate weisen ebenfalls wie die EPDM-Substrate eine Korrelation zwischen der Oberflächenenergie und der Beschichtungsanzahl auf. Während die Oberflächenenergie bei zunehmender TEOS-Beschichtung steigt, sinkt diese bei steigender Anzahl an HMDSO-Beschichtungen.

Im Gegensatz zu den EPDM-Beschichtungen sind keine Substratabhängigkeiten vorzufinden. Die Oberflächenenergien für die TEOS-Beschichtungen liegen im Falle der Fünffachbeschichtung im Rahmen der Messgenauigkeit bei ca. 45 ± 2 mN/m. Der Anstieg in der Oberflächenenergie für TEOS-beschichtete NBR-Substrate kann erneut dem Anstieg des polaren Anteils zugeschrieben werden, jedoch treten Unterschiede in ihrer Ausprägung auf. Entsprechend unterschiedlich fallen die dispersen Beiträge aus, resultieren letztendlich in die gleiche Oberflächenenergie.

Im Falle der HMDSO-Beschichtungen werden unpolare Oberflächen erhalten, die die Oberflächenenergie des initialen Substrats absenken. Der polare Anteil in der HMDSO-Beschichtung auf NWRS ist im Vergleich zu den anderen beiden Substraten doppelt so hoch, jedoch ergeben

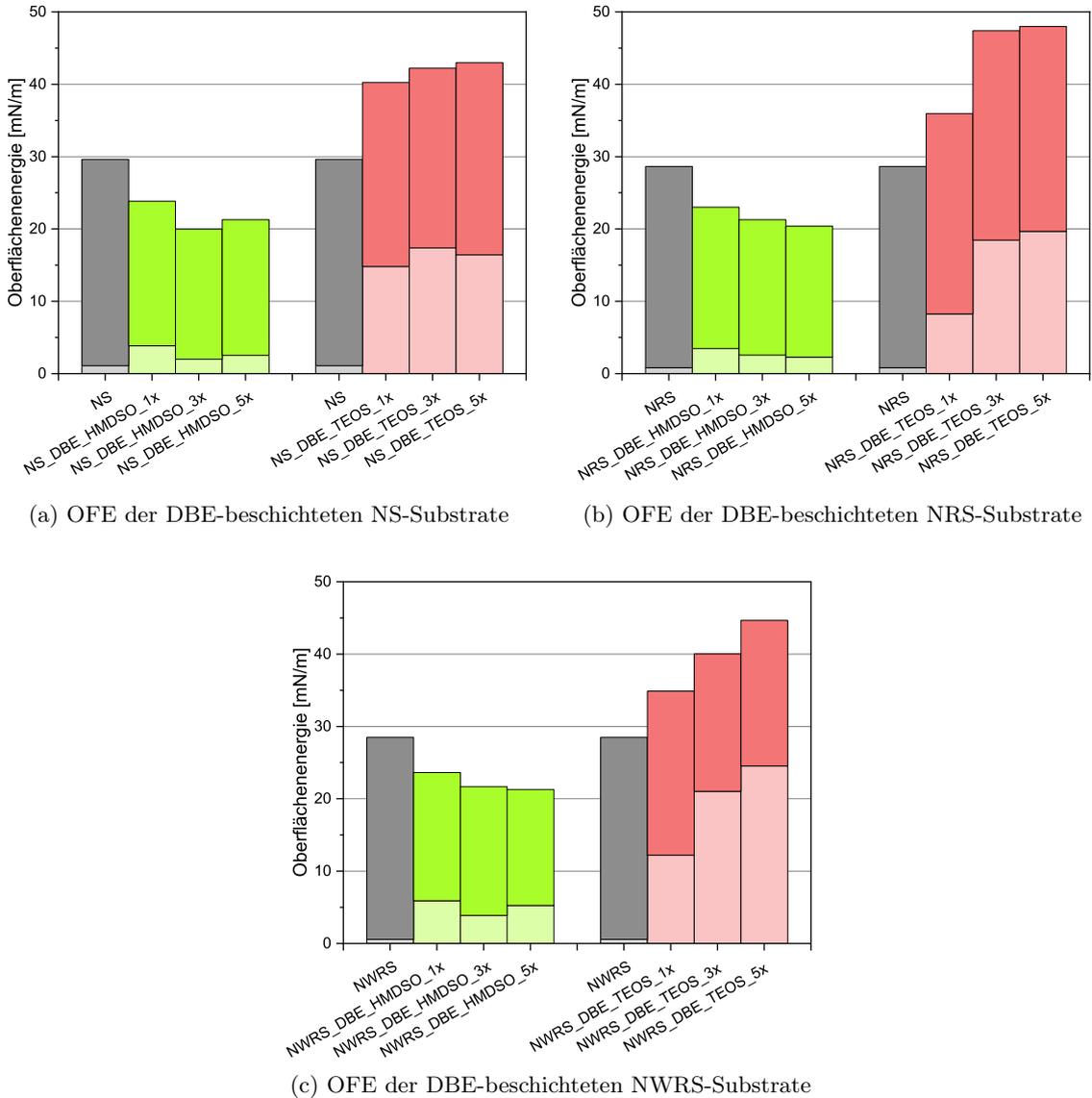


Abbildung 7.23: Oberflächenenergien der beschichteten NBR-Substrate im DBE-Verfahren als gestapelte Balken, wovon der untere Teil den polaren und der obere Teil der Balken den dispersen Anteil beschreibt. Im Namen der Beschreibung ist das Substrat, die Behandlungsmethode, die Beschichtung und die Beschichtungsanzahl vorhanden.

alle Oberflächenenergien einen Wert um ca. 20 mN/m. Generell ist die HMDSO-Beschichtung energetisch gesehen auf den NBR-Substraten höher, als auf den EPDM-Substraten. Dies kann der polare Beitrag des NBR-Substrats bei ungeschlossenen Schichten verursachen, die die gesamte Oberflächenenergie während der Kontaktwinkelmessung etwas anheben.

7.3.4 Jet-beschichtete Vulkanisate

Für die Charakterisierung der Plasmaschichten hinsichtlich der Oberflächenenergie wurden zunächst Si-Wafer mit einer Dicke von 500 µm benutzt, um die Plasmapolymere darauf abzuscheiden. Im Laufe des Projektes wurde festgestellt, dass zumindest die energetischen Oberflächeneigenschaften der Plasmaschichten auf einem Wafer zumindest andere sind, als auf einem Elastomer. Der polare und der disperse Anteil, und damit die gesamte Oberflächenenergie, jener Plasmaschichten auf dem Wafer unterscheiden sich deutlich von den Energien der Plasmapolymere, die auf Elastomeren abgeschieden sind. Dies wurde im Verlauf der Kontaktwinkelmessung deutlich, insbesondere fiel das Verhalten der Prüflüssigkeiten auf den Wafern auf. In Abb. 7.24 ist in einem Extrembeispiel verdeutlicht, wie ein Tropfen des Ethylenglykols die TEOS-Schicht auf einem Wafer binnen Millisekunden benetzt, sodass eine Messung unmöglich ist. Noch bevor der Tropfen Ethylenglykol auf die Oberfläche trifft, wird dieser durch Wechsel-

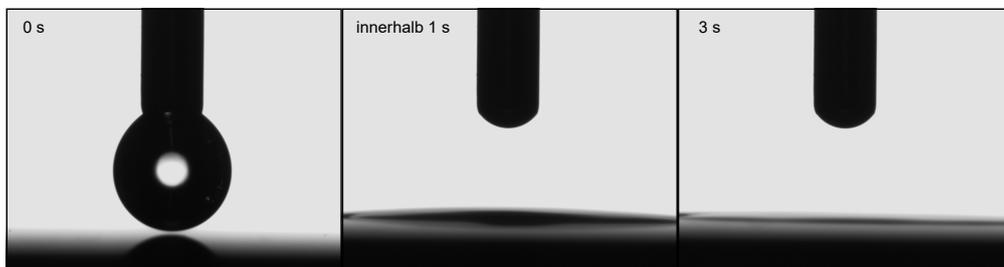


Abbildung 7.24: Zeitlicher Verlauf von einem Tropfen Ethylenglykol auf einem mit TEOS beschichteten Si-Wafer.

wirkungen zu einem Tropfen zusammengehalten. Unmittelbar nach dem Absetzen benetzt der Tropfen den Wafer großflächig und macht weitere Messungen auf dem Wafer unmöglich, da weitere Messpunkte kontaminiert sind. In Abb. 7.25 ist das Realbild der Ausmaße von Ethylenglykol auf dem Wafer gezeigt. Durch diese Erkenntnis wurde von der Kontaktwinkelmessung auf Wafern abgesehen und stattdessen jedes beschichtete Elastomer gemessen.

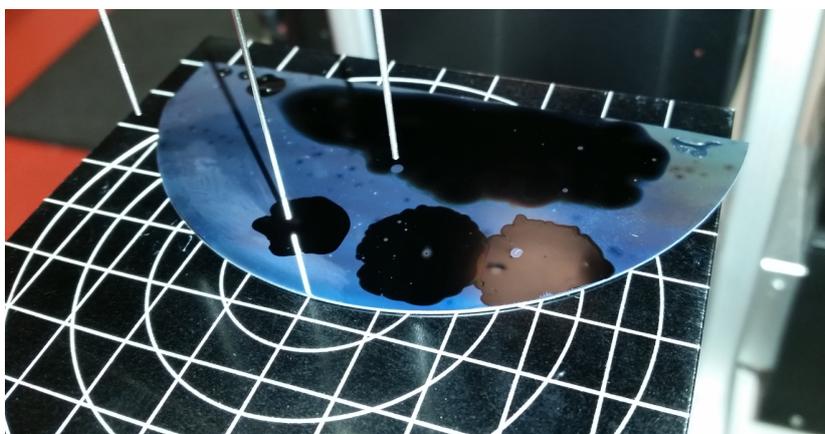


Abbildung 7.25: Realbild von Ethylenglykol auf dem TEOS beschichteten Wafer.

7.3.4.1 Reine Oberflächen - Beschichtung

Die Oberflächenenergien der gereinigten EPDM-Vulkanisate samt der Beschichtungen mit HMDSO und TEOS sind in Abb. 7.26 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass der aktivierte

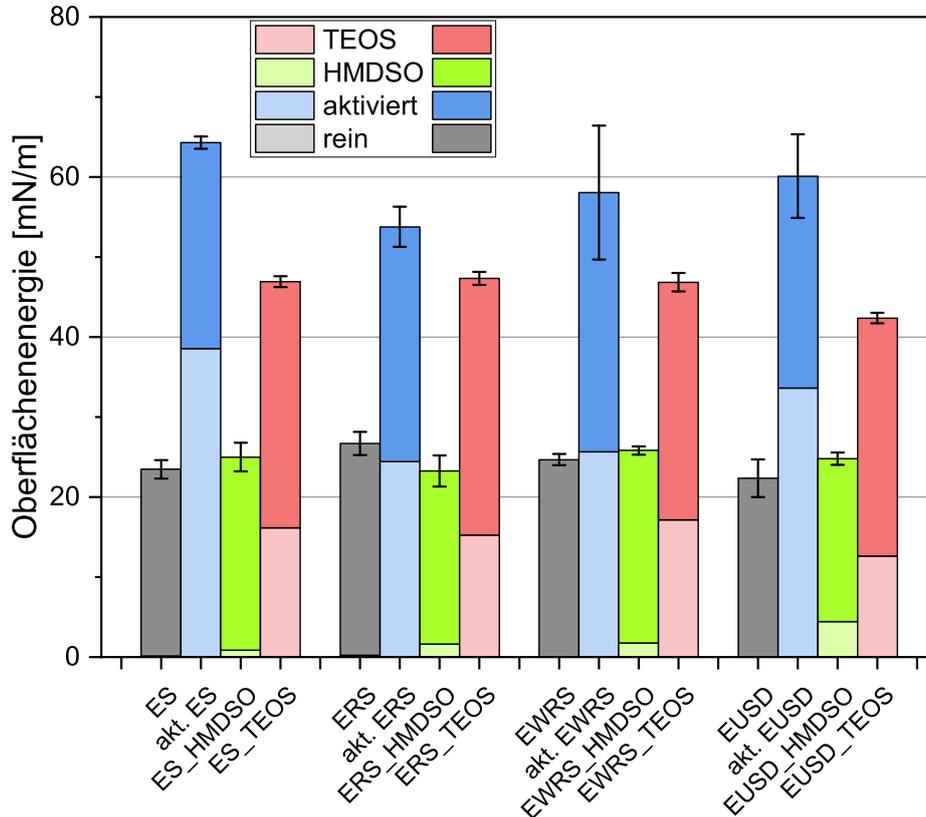


Abbildung 7.26: Darstellung der Oberflächenenergien der gereinigten EPDM-Substrate im nativen, aktivierten und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

Zustand auf allen vier gereinigten EPDM-Substraten dieselbe Oberflächenenergie im Rahmen der Standardabweichung zeigt, wobei diese unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Auf diese Unterschiede wurde bereits im vorangegangenen Kap. 7.3.2.2 eingegangen.

Im Vergleich zu den aktivierten Oberflächen streut die Oberflächenenergie der Oberfläche mit einer HMDSO-Beschichtung deutlich weniger. Dies impliziert eine geschlossene Schicht die von jeglichen Effekten des darunterliegenden Elastomers unbeeinflusst bleibt. Auch kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine homogene Schicht handelt, die über die gesamte Fläche dieselbe Oberflächenenergie aufweist. Diese Aussage kann über die Aktivierung der EWRS-Probe zufolge nicht eindeutig getroffen werden, da die Oberflächenenergie deutlich schwankt. Ebenfalls wurde bereits im Abschnitt 7.3.2.2 diskutiert, dass der polare Anteil mit der Zeit abnimmt, wodurch diese Schwankungen hervorgerufen werden können.^[10] Die Ober-

flächenenergie ist nach einer HMDSO-Beschichtung stark herabgesetzt und fällt wieder auf das Niveau der nativen Oberfläche. Hier zeigt sich auch deutlich, dass HMDSO einen stark ausgeprägten unpolaren Charakter hat, da der polare Teil nur einen geringfügigen Teil zur gesamten Oberflächenenergie beiträgt. Interessanterweise steigt der polare Anteil der HMDSO-Beschichtung an, wenn die Kautschukmischung weitere Zusätze erhält. In der EUSD-Probe, in der zwei verschiedene Rußsorten eingemischt sind, bildet HMDSO den größten polaren Anteil der vier Elastomere aus. Dies lässt in diesem Falle darauf schließen, dass das Substrat einen Einfluss auf die Beschichtung trotz der Verwendung desselben „Precursors“ ausübt. Diese Aussage bezieht sich aber nicht auf die gesamte Oberflächenenergie, die in diesem Falle auf jedem Substrat durchschnittlich 23 mN/m beträgt.

Im Gegensatz zur HMDSO-Beschichtung fällt die TEOS-Beschichtung deutlich polarer aus. Der polare Anteil reicht fast so hoch, wie die gesamte Oberflächenenergie von HMDSO, bzw. dem nativen Substrat. Demnach bildet sich auch eine höhere Oberflächenenergie im Falle der TEOS-Beschichtung aus und liegt durchschnittlich bei 43 mN/m. Auf der EUSD-Probe ist die Oberflächenenergie etwas geringer als in den restlichen Proben und enthält entsprechend einen geringeren polaren Anteil. Diese sind aber geringfügige Unterschiede und sind mit den anderen TEOS-Schichten durchaus vergleichbar.

In Abb. 7.27 sind die Kontaktwinkelmessungen eines Wassertropfens auf vier unterschiedlichen EUSD-Flächen dargestellt. Vergleicht man Abb. 7.27 mit den Balken der EUSD-Probe in

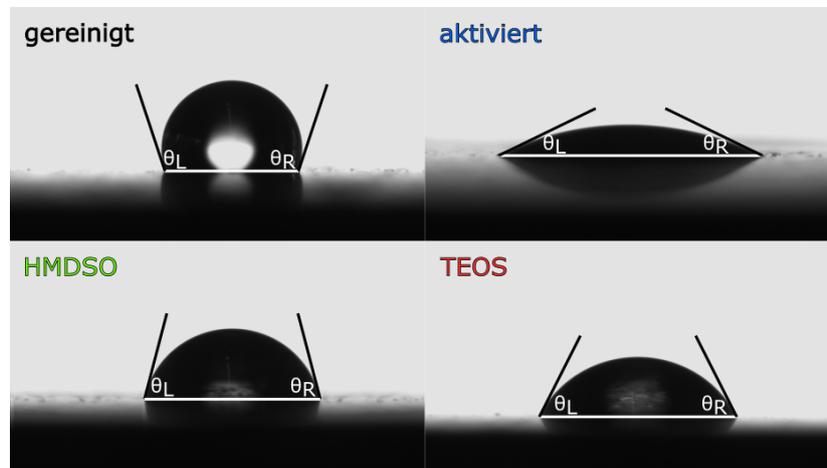


Abbildung 7.27: Kontaktwinkelmessung von Wasser auf einer EUSD-Oberfläche im gereinigten, aktivierten und beschichteten Zustand. Aus dem linken (θ_L) und rechten (θ_R) Kontaktwinkel wird der Mittelwert für die Auswertung herangezogen. Die Oberflächenenergien korrelieren mit dem Kontaktwinkel von Wasser.

Abb. 7.26 wird ersichtlich, dass die Ausbildung der Kontaktwinkel von Wasser mit den Oberflächenenergien korreliert. Dabei zeigt die reine EUSD-Oberfläche den größten Kontaktwinkel und damit eingehend die geringste Oberflächenenergie. Die HMDSO-beschichtete Probe weist dieselbe Oberflächenenergie zwar auf, jedoch gibt es im Vergleich zu der nativen Oberfläche

einen polaren Anteil, der aus dem kleineren Kontaktwinkel hervorgeht. Die TEOS-beschichtete Oberfläche zeigt eine Oberflächenenergie mit einem höheren polaren Anteil und dementsprechend einem geringeren Kontaktwinkel als die HMDSO-Oberfläche. Die Oberfläche mit der größten Oberflächenenergie ist die aktivierte EUSD-Oberfläche mit dem größten polaren Anteil. Dementsprechend fällt der Kontaktwinkel für Wasser in Abb. 7.27 aus.

In Abb. 7.28 sind die Ergebnisse bzgl. der Oberflächenenergien auf den gereinigten NBR-Substraten gezeigt. Die Schichten auf den NBR-Proben zeigen ein ähnliches Verhalten, wie die

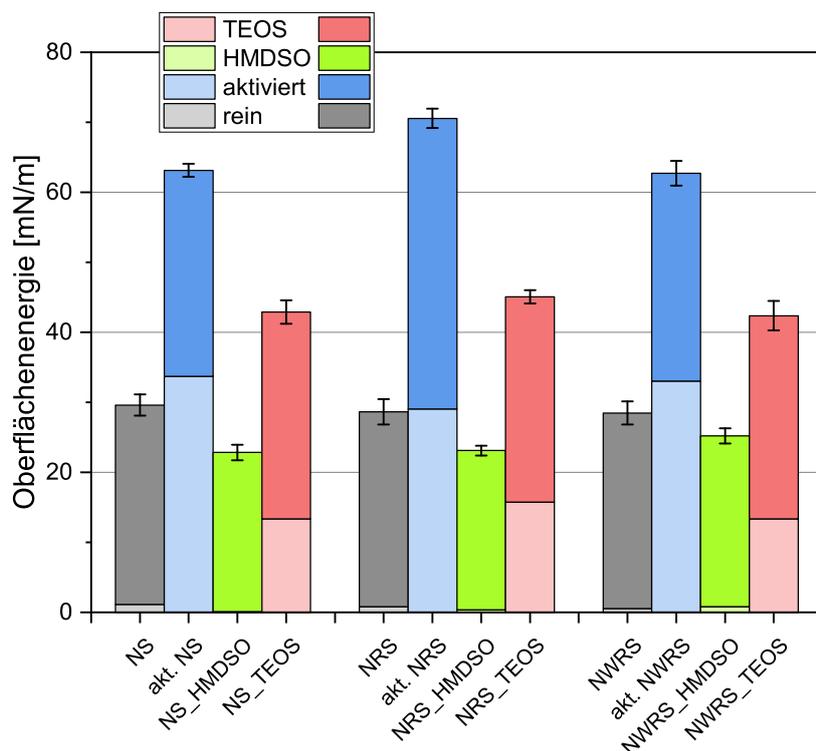


Abbildung 7.28: Darstellung der Oberflächenenergien der gereinigten NBR-Substrate im nativen, aktivierten und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

Schichten auf den EPDM-Substraten. Eine HMDSO-Beschichtung setzt die Oberflächenenergie nach der Aktivierung deutlich ab und beträgt im Schnitt ca. 23 mN/m. In diesem Falle liegt die Oberflächenenergie HMDSO-beschichteter Substrate unter dem Niveau der nativen Oberfläche, da diese bereits bei 30 mN/m liegt.

Die Oberflächenenergien der TEOS-Proben liegen allesamt auf demselben Niveau und bestätigen damit die These, dass das Substrat keinen Einfluss auf die Plasmapolymerschicht ausübt. Die Messungen auf dem Wafer suggerierten jedoch eine Abhängigkeit des Substrats mit der Beschichtung. Der Beitrag zur Oberflächenenergie kommt zumindest in den hier vorgestellten Elastomeren rein aus der Polymermatrix, da die Addierung weitere Zusätze keinen Einfluss

auf die Oberflächenenergie der Beschichtung ausübt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass man die Oberfläche unpolarer Kautschuke dauerhaft polar mit erhöhten Oberflächenenergien gestalten kann. Dies ist von enormer Wichtigkeit hinsichtlich der Verklebung von Kautschuken untereinander und der Bedruckbarkeit oder der Gummi-Metall-Haftung.^[120] Die Elastomersubstrate können aber auch durch eine geeignete Beschichtung dieselbe Oberflächenenergie aufweisen, wie das native Substrat. In diesem Falle werden nur die mechanischen Eigenschaften bspw. hinsichtlich der Tribologie geändert (s. dazu Kap. 7.4). Man kann demzufolge eine Plasmaschicht dahingehend maßschneidern um einen spezifischen Effekt zu erzielen. Es ist ebenfalls möglich, Oberflächenenergien von Substraten herabzusetzen und gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften zu ändern. Die Oberflächenenergien der Beschichtungen und der Aktivierung zeigen auf allen bisher gezeigten Substraten dieselben Werte untereinander. Dabei scheint es unerheblich, um welches Substrat es sich handelt. Die hier gewonnenen Daten werden für weitere Betrachtungen mit Bezug auf die Grenzflächenspannung in Kap. 7.3.5 und 7.5 weiterverwendet.

7.3.4.2 Ungereinigte Oberflächen - Beschichtung

Um eine Nichte Haftung zwischen den Substraten und der Plasmaschicht zu erzwingen, die sich auch in tribologischen Belastungsexperimenten zeigen sollten (s. Kap. 7.5), wurden die Vulkanisate ohne jegliche Vorbehandlung aktiviert und beschichtet. Diese Proben mit dem Zusatz „oR“ sind für EPDM in Abb. 7.29 aufgeführt. Erstaunlicherweise weist die HMDSO-Schicht nach

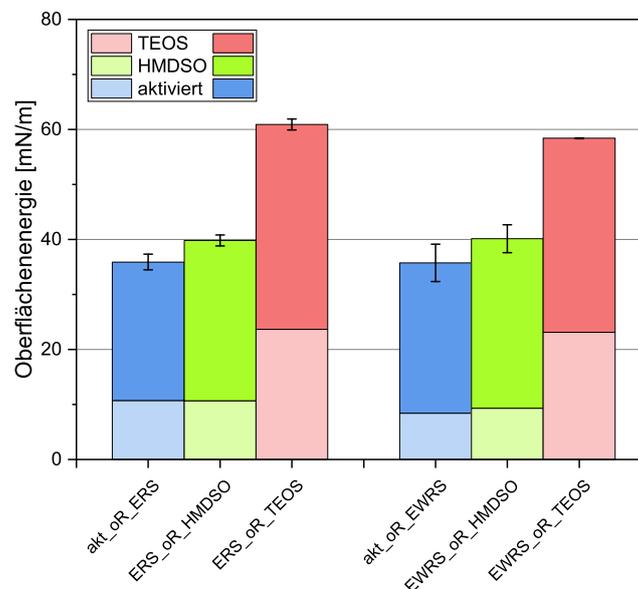


Abbildung 7.29: Darstellung der Oberflächenenergien der ungereinigten EPDM-Substrate im aktivierten und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

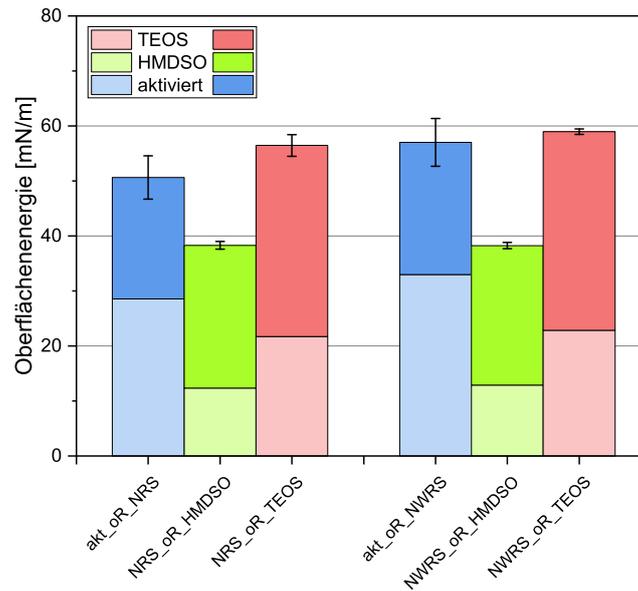


Abbildung 7.30: Darstellung der Oberflächenenergien der ungereinigten NBR-Substrate im aktivierten und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

der eher gering ausfallenden Aktivierung eine für HMDSO untypisch hohe Oberflächenenergie von ca. 40 mN/m. Damit liegt diese Oberflächenenergie auf dem Niveau einer Aktivierung auf ungereinigten EPDM-Oberflächen. Der polare Anteil dieser HMDSO-Schichten machen 25 % der gesamten Oberflächenenergie aus.

Es liegt nahe, dass die HMDSO-Schicht durch die zuvor vorhandene Unreinheit der EPDM-Oberfläche nicht geschlossen wäre und daher die stets aktivierte Oberfläche gemessen wird. Dies wird jedoch durch die Betrachtung der TEOS-Schicht widerlegt. Hier ist die Oberflächenenergie deutlich höher als die Oberflächenenergie der aktivierten Oberfläche. Sie liegt bei ca. 60 mN/m wovon ein Drittel den polaren Anteil ausmachen.

Mit dem gleichen Gedanken der Nichthaftung wurden die NBR-Proben prozessiert. Die Ergebnisse für die NRS- und NWRS-Substrate sind in 7.30 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die HMDSO-Beschichtung die Oberflächenenergie nach einer Aktivierung herabsetzt. Allerdings fällt diese nicht so niedrig aus, wie auf den gereinigten Substraten. Die Oberflächenenergie beträgt in etwa dieselbe, wie auf den ungereinigten EPDM-Substraten und ist mit dieser vergleichbar. Hier macht der polare Anteil ebenfalls 25 % der gesamten Oberflächenenergie aus. Mit TEOS verhält es sich vergleichbar wie auf den ungereinigten EPDM-Proben. Die Schicht ist in allen Fällen dick genug, wodurch nur die Kohäsionsenergie zur Oberflächenenergie beiträgt. In Abschnitt 7.3.3 wurde bereits festgestellt, dass die verschiedenen Schichtdicken zu unterschiedlichen Oberflächenenergien führen. Ein Beitrag des Substrats wird damit ausgeschlossen. Es gibt den Ergebnissen zufolge lediglich einen passiven Beitrag des Substrats zur

Oberflächenenergie. Damit ist gemeint, dass das Substrat einen Einfluss auf die Schichtbildung des Plasmapolymers hat. Dies zeigt sich aber erst in der Änderung der Oberflächenenergie bemerkbar.

Durch die hier gezeigten Ergebnisse ist bewiesen worden, dass Plasmaschichten mit denselben Parametern nicht zwangsläufig dieselbe Energie aufweisen. Es ist offensichtlich, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Substrate die Plasmaschicht passiv mitgestaltet und so die Veränderung in der Oberflächenenergie hervorrufen. So können noch höhere Oberflächenenergien mit HMDSO und TEOS erzielt werden, als es auf den gereinigten Substraten der Fall ist. Entsprechend dazu steigen auch die polaren Anteile an.

7.3.4.3 Unverträgliche Weichmacher - Beschichtung

In Abb. 7.31 sind die Oberflächenenergien jener Elastomere zusammengefasst, die im Mischprozess mit unverträglichen Weichmachern versehen worden sind. Die Intention liegt ebenfalls in der Nichthaftung der Elastomer-Plasmapolymere, um diese im Abschnitt 7.5 mit weiteren Daten zu verwerfen. Die Idee dahinter liegt in der Unverträglichkeit der Polymere mit den Weichmachern, wodurch dieser an die Oberfläche der Vulkanisate migrieren und einen dünnen Film bilden soll, wodurch die Haftung zu den Plasmapolymere theoretisch beeinträchtigt wird. Die Oberflächenenergie der nativen Oberflächen ist mit den in Abb. 7.13 und

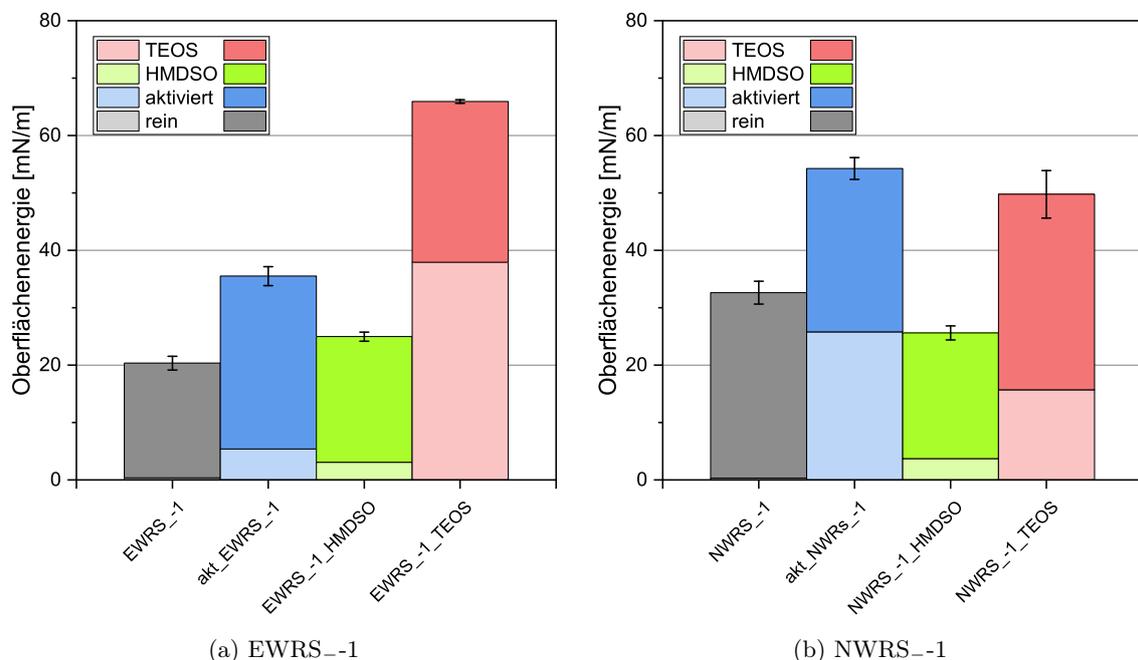


Abbildung 7.31: Darstellung der Oberflächenenergien der mit unverträglichen Weichmachern versetzten Substrate im nativen, aktivierten und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

7.14 zu vergleichen trotz der unverträglichen Weichmacher. Im aktivierten Zustand weisen sie jedoch Unterschiede auf. Die HMDSO-Schicht zeigt sehr ähnliche Werte bzgl. der Oberflächenenergie sowohl auf dem EPDM- als auch auf dem NBR-Substrat. Hier gibt es Parallelen zu den Beschichtungen, die bereits in Abb. 7.26 und 7.28 gezeigt wurden. Die Oberflächenenergien betragen hier Werte um ca. 23 mN/m. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Aktivierung der migrierte Weichmacher gesäubert wurde, sodass die reine Oberfläche freigelegt wurde.

Die TEOS-beschichteten Proben fallen dagegen unterschiedlich aus. So betragen die Oberflächenenergien der TEOS-Schichten auf EPDM ca. 66 mN/m, während sie auf der NBR-Probe Werte von ca. 50 mN/m erreichen. Möglicherweise werden durch die unverträglichen Weichmacher inhomogene Oberflächen erzeugt, die lokal unterschiedliche Energien aufweisen. Diese Energieunterschiede beeinflussen scheinbar die Schichtbildung, wie es bereits in Abschnitt 7.3.4.2 anhand der Ergebnisse gezeigt wurde.

7.3.4.4 Abweichung von Standard-Parametern - Beschichtung

Zum Erproben weiterer Beschichtungsvarianten wurde von den Standardparametern im Beschichtungsvorgang abgewichen. In diesem Kontext bedeutet das, dass eine Aktivierung mit Stickstoff statt Druckluft stattgefunden hat. Außerdem wurde damit der Fall kombiniert die Beschichtung ohne jegliche Aktivierung im Stickstoffplasma durchzuführen.

In Abb. 7.32 sind die Ergebnisse dieser Experimente für das EUSD-Substrat aufgeführt. Die Messungen sollen einen Beitrag zur Verifizierung der Ergebnisse zur Stabilität bzw. Haftung der Plasmaschicht auf EUSD zu treffen.

Ohne vorherige Aktivierung schwankt die Oberflächenenergie beider Beschichtungen mittels Stickstoffplasma stark, was sich in der Ausbildung der Standardabweichung bemerkbar macht. Das HMDSO auf dem EUSD-Substrat weist im Rahmen der Abweichung dieselbe Oberflächenenergie auf, wie das native Substrat. Zudem gibt es vergleichbare Oberflächenenergien auf den gereinigten EUSD-Substraten die mittels Luftplasma beschichtet wurden in Abb. 7.26. Die TEOS-Beschichtung weist in derselben Abb. trendmäßig eine höhere Oberflächenenergie auf als die HMDSO-Beschichtung. Hier gibt es einen Anstieg von nahezu 100 % in der Oberflächenenergie gegenüber des nativen Substrats.

Die Verwendung von Stickstoff im Plasma führt möglicherweise dazu, dass sich vermehrt inerte Stickstoffmoleküle nach der Dissoziation bilden und die Abscheidung der Plasmaschicht auf dem Substrat beeinträchtigen. Somit können weniger „Precursor“-Fragmente mit der Oberfläche reagieren, was sich in der Schichtbildung und letztendlich in der Oberflächenenergie auswirkt.

Die Oberflächenenergien unter geänderten Beschichtungsparametern auf NWRS-Substraten sind in Abb. 7.33 aufgeführt. Die Oberflächenenergien der beschichteten NWRS-Substrate sind mit den Werten aus Abb. 7.28 vergleichbar. Die Oberflächenenergie wird durch eine HMDSO-Beschichtung um ca. 4 mN/m herabgesetzt.

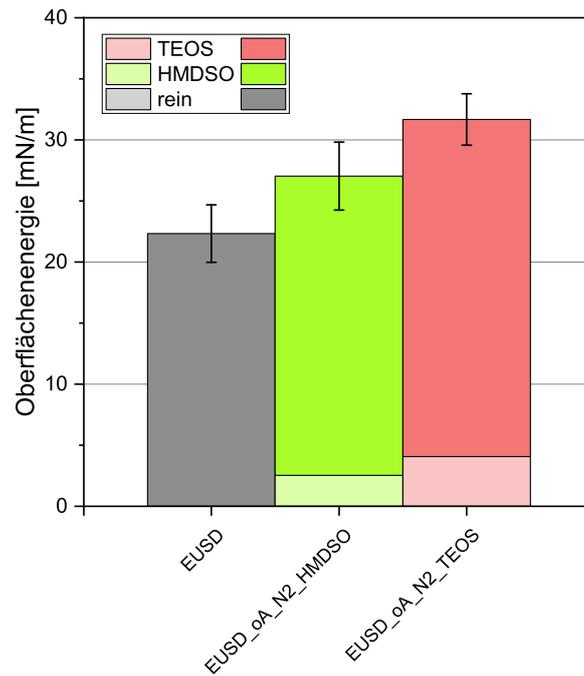


Abbildung 7.32: Darstellung der Oberflächenenergien des EUSD-Substrats im nativen und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

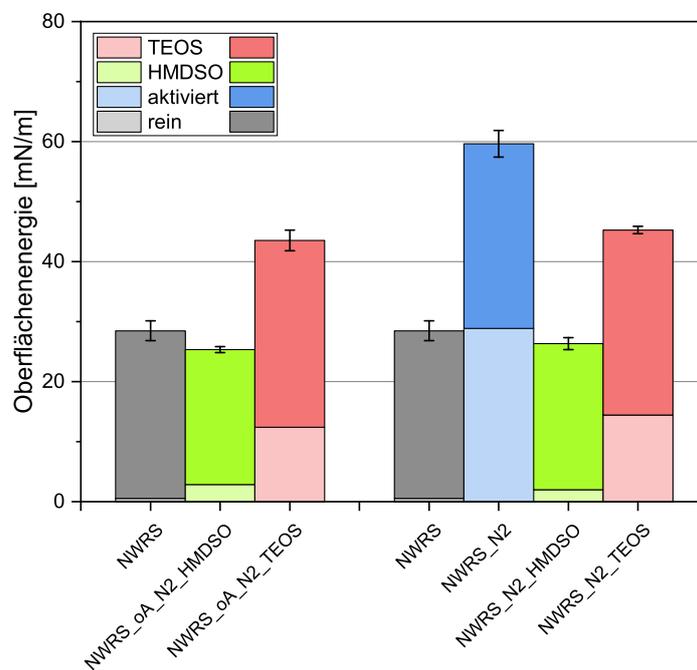


Abbildung 7.33: Darstellung der Oberflächenenergien des NWRS-Substrats im nativen, Stickstoff aktivierten und beschichteten Zustand. Unterer Teil der Balken stellt den polaren, oberer Teil den dispersen Anteil dar.

Durch eine TEOS-Beschichtung nimmt die Oberflächenenergie zu. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Aktivierung bzw. Nichtaktivierung keinen nennenswerten Einfluss auf die NWRS-Substrate ausübt. Dies kann damit begründet werden, dass die Oberfläche durch den Beschichtungsprozess ebenfalls hohe Energien erfährt, sodass neben der Beschichtung gleichzeitig ein unintentioneller Aktivierungsprozess stattfindet. Es bleibt zu klären, ob die Aktivierung auch auf anderen Substraten zur Haftungsverbesserung der Plasmaschicht entbehrlich ist. Nichtsdestotrotz fällt die Feinstreinigung und Steigerung der Polarität durch das Weglassen der Aktivierung gänzlich weg.

7.3.5 Haftungsbewertung mittels Grenzflächenspannung

Für eine erste Beurteilung des Haftungsvermögens zwischen der verschiedenen Elastomersubstrate und Plasmapolymere, wurden die Grenzflächenspannungen der Haftpartner mittels Gl. 7.1 berechnet. Die Indizes i und j beziehen sich dabei auf das Elastomersubstrat i bzw. das Plasmapolymere j .

$$\gamma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j - 2 \left(\sqrt{\sigma_i^D \sigma_j^D} + \sqrt{\sigma_i^P \sigma_j^P} \right) \quad (7.1)$$

Im Falle einer vorangegangenen Aktivierung wird die Oberflächenenergie des aktivierten Substrats für die Beurteilung herangezogen. Diese wird dann mit der plasmabeschichteten Oberfläche in Verbindung gebracht. Im Falle der Nichtaktivierung werden die nativen Substrate mit den beschichteten Oberflächen durch die Grenzflächenspannung kombiniert.

Die Bewertung des Haftungsvermögens soll auf den Grundsatz basieren, dass große Unterschiede in der Polarität bzw. in der Oberflächenenergie beider Haftpartner zu großen Grenzflächenspannungen führen. Hohe Oberflächenenergien führen ebenfalls zu hohen Grenzflächenspannungen, wie aus den Formeln ersichtlich wird. Geringe Unterschiede in den Oberflächenenergien bei gleicher Polarität sollen zu niedrigen Grenzflächenspannungen führen.

Festkörper mit gleicher Oberfläche haften sehr gut miteinander, wodurch hohe Trennkräfte benötigt werden, da die Grenzflächenspannung am kleinsten ist. Herrscht zwischen zwei Festkörpern eine hohe Grenzflächenspannung begünstigt das die Trennung der Haftpartner.^[118]

Die aus den Oberflächenenergien berechneten Grenzflächenspannungen nach Gl. 7.1 aller Haftsysteme sind in Abb. 7.34 bis Abb. 7.37 zusammengefasst.

Die in Abb. 7.34 dargestellten Grenzflächenspannungen deuten an, dass die Beschichtungen mit HMDSO gegenüber den TEOS-Beschichtungen schlechter auf den Elastomeren mit gereinigter Oberfläche haften, da in diesem Falle die Grenzflächenspannung hoch ausfällt. Auf der ungefüllten ES-Probe fällt die Grenzflächenspannung am höchsten unter den EPDM-Proben aus, wenn sich eine HMDSO-Schicht darauf befindet. Bei der NS-Probe in Kombination mit HMDSO ist ebenfalls die größte Grenzflächenspannung zu verzeichnen. Da es sich um ungefüllte Systeme handelt könnte hier mit der reinen Kontribution zur Haftung der Kautschukmatrix argumentiert werden. Durch die Zugabe eines Füllstoffs wird diese Matrix verstärkt und be-

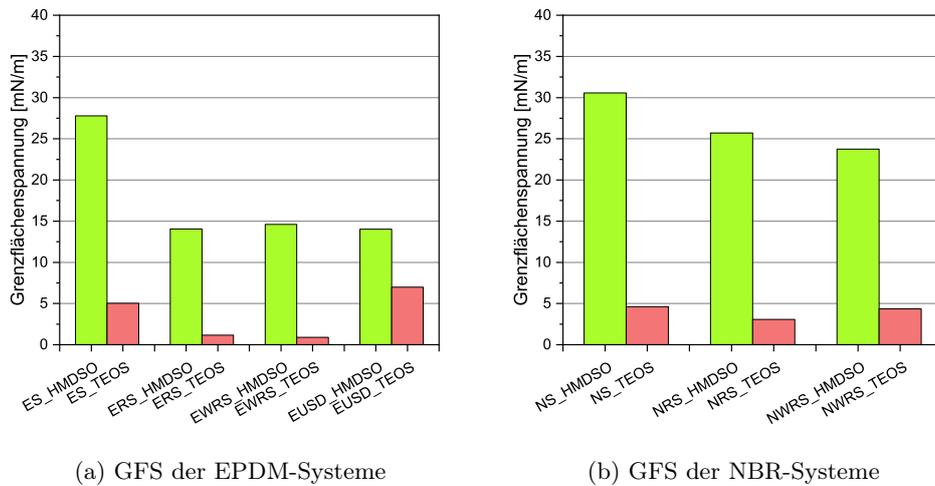


Abbildung 7.34: Darstellung der Grenzflächenspannungen der gereinigten Substrate und ihren Beschichtungen unter Standardbedingungen (Substrat_Plasmapolymersat).

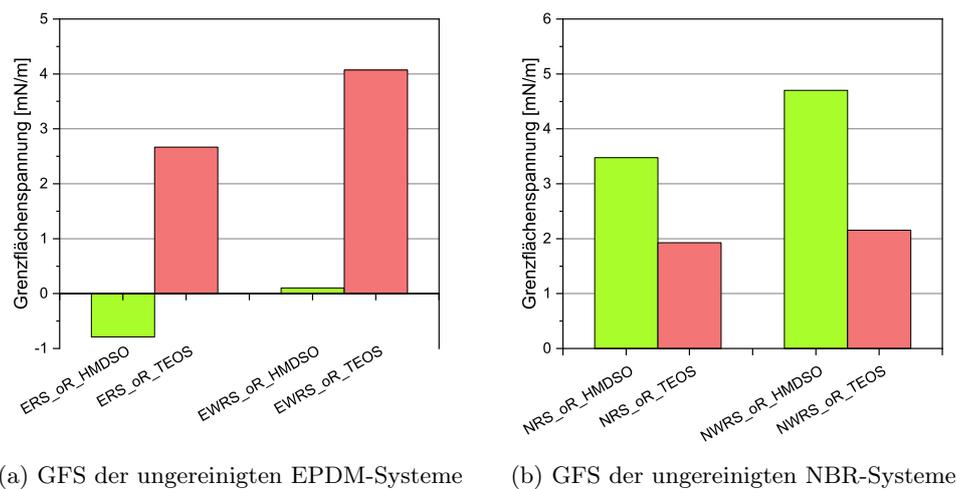


Abbildung 7.35: Darstellung der Grenzflächenspannungen der ungereinigten Substrate und ihren Beschichtungen unter Standardbedingungen.

günstigt die Haftung der Plasmapolymere.

Hier sei zusätzlich zu erwähnen, dass laut Gl. 7.1 das Vorhandensein des polaren und des dispersen Anteils zur Reduzierung der Grenzflächenspannung führt. Da der polare Anteil in den HMDSO-Schichten nahezu komplett wegfällt, bewegt sich die Grenzflächenspannung entsprechender Systeme auf einem hohen Niveau.

Durch diese Argumentation wird auch ersichtlich, dass die Haftsysteme mit TEOS zu einer geringen Grenzflächenspannung führt, die Haftung also begünstigt wird. TEOS lieferte bereits in den OFE-Messungen Werte mit hohen Oberflächenenergien und einem hohen polaren Anteil

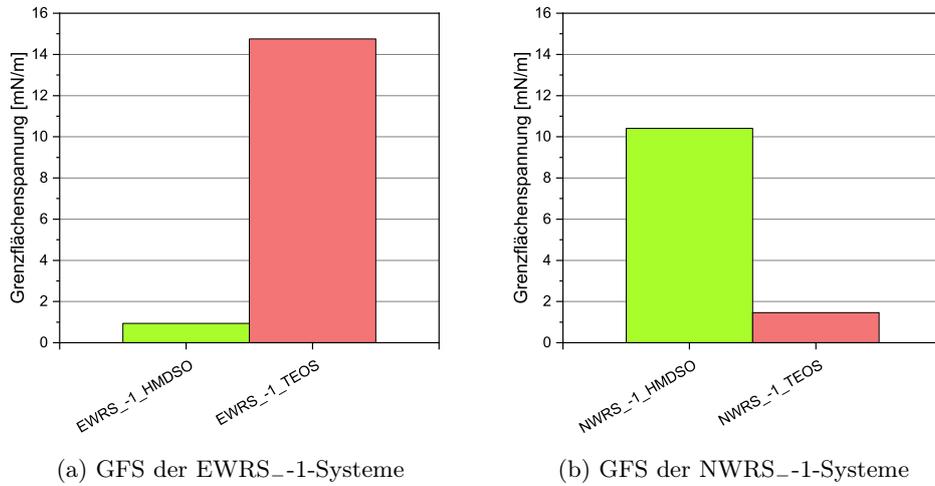


Abbildung 7.36: Darstellung der Grenzflächenspannungen der mit unverträglichen Weichmachern versetzten Substrate und ihren Beschichtungen unter Standardbedingungen.

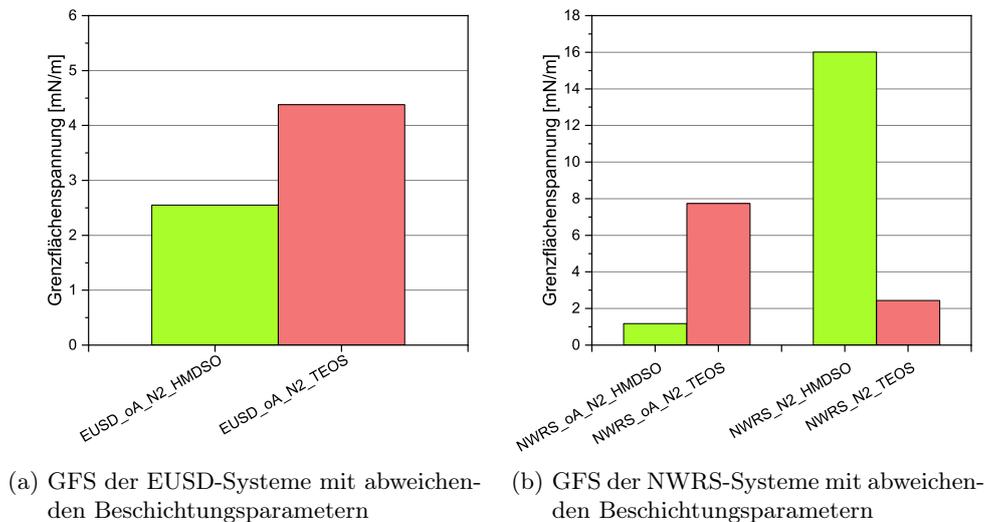


Abbildung 7.37: Darstellung der Grenzflächenspannungen der Substrate mit veränderten Beschichtungsparametern.

(s. dazu Abb. 7.26 und 7.28).

Die ermittelten Grenzflächenspannungen auf ungereinigten Oberflächen führen in der ERS-Probe zu einem negativen Ergebnis, welches hypothetisch gesehen keinen Sinn ergibt. Hier zeigt sich die Schwäche in der Betrachtung der Gl. 7.1. Dieses Ergebnis erfolgt durch die aktivierte Oberfläche, die bereits eine im Vergleich zu anderen Proben geringe Oberflächenenergie

aufwies. Dadurch wird der Subtrahent größer als die Summe der beiden Oberflächenenergien, woraus die negative Grenzflächenspannung resultiert. Auf den ungereinigten NBR-Oberflächen und deren Beschichtungen zeigen sich größere Grenzflächenspannungen als bei den beschichteten EPDM-Oberflächen.

Die Grenzflächenspannungen zwischen den TEOS-Beschichtungen und der Substrate fallen vergleichsweise sehr gering aus. Theoretisch bedeutet das, dass bei diesen Konstellationen die Haftung sehr stark zwischen dem Elastomer und Plasmapolymere ist. Insgesamt bewegen sich die Grenzflächenspannungen der beschichteten oR-Substrate auf einem niedrigen Niveau, wenn man diese mit den Grenzflächenspannungen der reinen Substrate vergleicht (Abb. 7.34).

Das EPDM-Substrat, das im Mischprozess mit einem unverträglichen Weichmacher versetzt wurde, zeigt im Falle der HMDSO-Beschichtung eine sehr geringe Grenzflächenspannung. Bei dem NWRS₋₁-Substrat wird eine schlechtere Haftung zum HMDSO erwartet.

Die TEOS-Beschichtungen zeigen den gegenteiligen Verlauf. Auf dem EWRS₋₁-Substrat führt es zu einer hohen Grenzflächenspannung, die wiederum geringe Haftung erwarten lässt, während es auf dem NBR-Substrat eine geringe Grenzflächenspannung aufweist. Auch hier herrscht eine mangelnde Aussagekraft über die tatsächliche Haftung, die mittels weiterer Experimente bestätigt werden muss.

Auf der EUSD-Probe fallen die Grenzflächenspannungen größtenteils gleich aus, wenn man diese nach möglichen Werten der Grenzflächenspannungen aus Abb. 7.34 skaliert. Man beachte, dass es sich hierbei um Beschichtungen ohne vorangegangener Aktivierung handelt. Im Umkehrschluss würde dies bedeuten, dass der Aktivierungsschritt ausgelassen und direkt zur Beschichtung übergegangen werden kann, da laut Abb. 7.37 eine gute Haftung zwischen dem Plasmapolymere und dem Elastomer erwartet werden kann.

Die gleiche Aussage kann auch bei den NWRS-Proben getroffen werden, die mit einem Stickstoffplasma beschichtet wurden. Hier zeigen die unaktivierten Substrate kleine Grenzflächenspannungen. Im Falle der HMDSO-Beschichtung mit vorangegangener N₂-Aktivierung bildet sich eine relativ hohe Grenzflächenspannung aus, die schlechte Haftung erwarten lässt. Die TEOS-Beschichtungen fallen im Vergleich dazu gering aus.

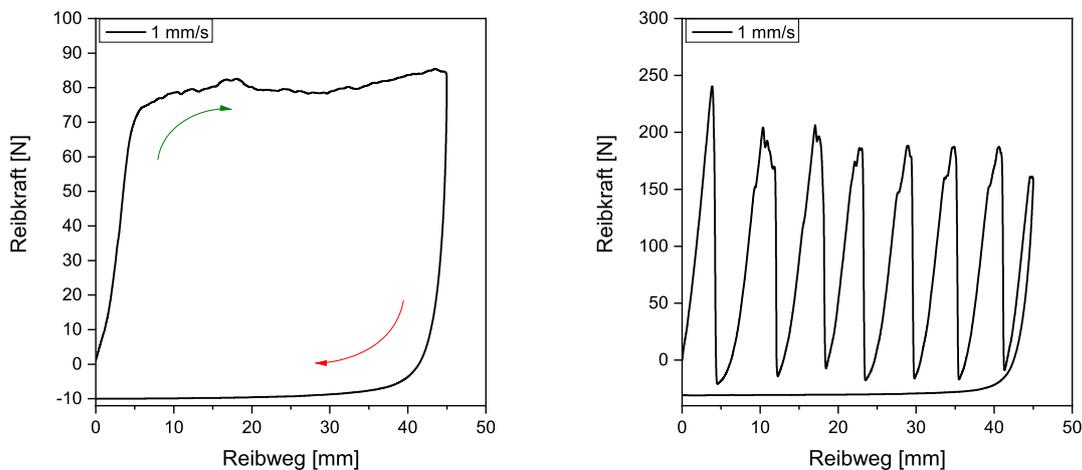
Es handelt sich bei diesen Elastomer-Plasmapolymere-Partnern um einzigartige Beschichtungen, die in dieser Form nicht in der Literatur beschrieben sind. Die Betrachtung der Grenzflächenspannungen sind ein erster Versuch, um diese Haftsysteme zu beurteilen. Es kann aber keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, bis zu welcher Grenzflächenspannung die Plasmaschicht tatsächlich hält. Eine Sammlung von weiteren experimentellen Daten ist daher unerlässlich.

Rein theoretisch betrachtet haften die TEOS-Schichten viel besser auf den Elastomeren mit gereinigter Oberfläche als die HMDSO-Schichten. Bei allen anderen Haftpartnern fallen die

Ergebnisse differenzierter aus. Diese Daten gilt es im letzten Abschnitt experimentell zu verifizieren um eine Grenze zwischen haftenden und nichthaftenden Systemen zu ziehen (s. Kap. 7.5). Für eine Beurteilung der Schichtstabilität, die mit den verwendeten „Precursoren“ erhalten werden, müssen die Wechselwirkungen miteinbezogen werden. Die reine Betrachtung der Oberflächenenergie reicht hier nicht aus. Durch die Verwendung der errechneten χ -Parameter werden die Beiträge zur Haftung durch die „Precursor“ quantifiziert. Bevor jedoch auf die Beurteilung der Schichtstabilität im letzten Kapitel eingegangen wird, werden die Reibergebnisse der Elastomere diskutiert, die ein wichtiges Charakterisierungsinstrument darstellen und für das letzte Kapitel ebenso zum Verständnis beitragen.

7.4 Geschwindigkeitsabhängige Reibkoeffizienten

Eine wesentliche Charakterisierung der be- und unbeschichteten Elastomere stellt die Ermittlung der geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten dar. Alle Messungen erfolgten auf einem Glassubstrat mit den Geschwindigkeiten, die in Tab. 5.2 aufgelistet sind. Zur Erläuterung der Ergebnisse ist in Abb. 7.38 der Verlauf zweier Fälle von Reibkurven dargestellt. Der mit dem



(a) Reibverlauf einer Elastomerprobe mit konstanter Gleitreibung. (b) Reibverlauf einer Elastomerprobe mit „Stick-Slip“-Verhalten.

Abbildung 7.38: Zwei Arten der Reibverläufe auf Glas mit einer Reibgeschwindigkeit von 1 mm/s.

roten Pfeil angedeutete Pfad beschreibt die Einstellung des Systems in die Ausgangsposition und wird bei der Auswertung vernachlässigt. Zur Auswertung wird lediglich die Mittelung der Gleitreibung über dem grünen Pfeil herangezogen. Die Berechnung des Mittelwerts über die vermeintliche Gleitreibung im „Stick-Slip“-Verlauf führt zu einer großen Standardabweichung. Im ersten Fall in Abb. 7.38 a) ist der Reibverlauf einer Probe mit konstanter Gleitreibung zu

sehen. Die Probe liegt mit einer definierten Gewichtskraft auf dem Substrat, in diesem Falle Glas. Die Adhäsion zwischen der Probe und dem Substrat verursacht die Haftreibung und dauert im Beispiel bis ungefähr 10 mm Reibweg an. Nachdem die Haftreibung überwunden ist tritt die Gleitreibung bis zum Ende des Reibweges von 45 mm ein (s. dazu auch Kap. 5.4). Hat die Probe den Reibweg absolviert, sinkt die Reibkurve abrupt auf ein Minimum und geht auf den Anfangspunkt zurück. Der charakteristische Teil aus diesem Experiment ist die Gleitreibung der Elastomerprobe nachdem die Haftreibung überwunden ist und die Probe den Reibweg gefahren ist. Daraufhin wird der Mittelwert gebildet und durch Einsetzen in Gleichung 5.1 ausgewertet.

Bei großen Differenzen zwischen Haft- und Gleitreibung tritt der „Stick-Slip“-Effekt auf, wie er in Abb. 7.38 b) dargestellt ist. Hier ist ein konstanter Messverlauf nicht möglich, da die Probe nach Überwinden der Haftreibung zum nächsten Kontakt mit dem Reibsubstrat springt und anschließend erneut eine starke Haftung aufweist. Im Umkehrschluss bedeutet das, ausschließlich Haftreibwerte zu sehen sind und mit Gleitreibwerten eines konstanten Reibverlaufs nicht zu vergleichen sind. Dadurch wird es unmöglich, einen realen Wert hinsichtlich des Reibkoeffizienten für die Auswertung zu extrahieren. Durch die sehr hohen Haftreibwerte und dem sprungartigen Absinken der Verlaufs resultiert in der Auswertung eine vermeintlich niedriger Reibkoeffizient, der allerdings eine hohe Standardabweichung aufweist, welches wiederum ein Indiz für das „Stick-Slip“-Verhalten darstellt.

7.4.1 Elastomermaterialien

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Reibmessungen von den unbeschichteten Elastomermaterialien gezeigt. Diese Experimente wurde nicht mit Proben mit ungereinigter Oberfläche, unverträglichem Weichmacher und Stickstoffplasma durchgeführt, da diese Proben ursprünglich ausschließlich für die tribologische Belastung interessant waren (s. dazu Kap. 7.5).

Die Elastomerproben basierend auf EPDM zeigen hinsichtlich ihrer tribologischen Eigenschaften unterschiedliche Eigenschaften, die ausschließlich auf der Tatsache basieren, dass die Materialien verschiedene Inhaltsstoffe haben. Dies kann in der Abb. 7.39 nachvollzogen werden. So zeigt sich, dass die ungefüllte ES-Probe mit zunehmender Geschwindigkeit einen ansteigenden Reibkoeffizienten zeigt. Der geringe Fehler deutet an, dass sich in dieser Probe kein „Stick-Slip“-Verhalten ausprägt und die Gleitreibung somit konstant verläuft. Im Gegensatz dazu treten bei der gefüllten ERS-Probe große Schwankungen in den letzten beiden Geschwindigkeiten auf. Trotz der kleinen Fehlerbalken macht sich in dieser Probe ein „Stick-Slip“-Verhalten bei Betrachtung der Reibkurven bemerkbar, der aber geringfügig ist. Die Gleitreibung verläuft dennoch nicht konstant, sodass kein realer Reibwert ermittelt werden kann. Tendenziell ist ein Anstieg des Reibkoeffizienten bis 4 mm/s zu erkennen. Die EWRS-Probe weist über alle Geschwindigkeiten ein „Stick-Slip“-Verhalten auf, wodurch der Verlauf der Reibkoeffizienten zu größeren Geschwindigkeiten keinen wirklichen Trend zeigt. Die EUSD-Probe zeigt wie auch die ERS-Probe einen ähnlichen Verlauf bis 4 mm/s und endet bei den letzten beiden Ge-

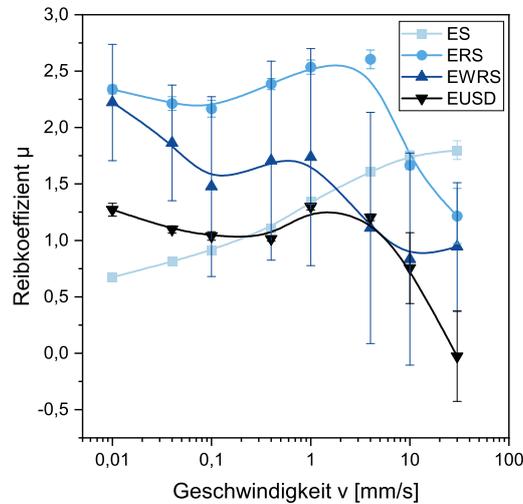


Abbildung 7.39: Reibkoeffizient der vier verwendeten EPDM-Materialien bei acht Geschwindigkeiten.

schwindigkeiten in einem „Stick-Slip“-Verhalten. Die Reibkurven, auf die die Ermittlung der Reibkoeffizienten beruhen sind in 7.40 dargestellt.

Die NBR-Proben zeigen im Gegensatz zu den EPDM-Proben alle ein stark ausgeprägtes „Stick-Slip“-Verhalten unabhängig vom Füllstoff- oder Weichmachergehalt. Die Haftreibung ist in allen Fällen deutlich höher als bei den EPDM-Proben und lässt sich in dem Ausmaß der Standardabweichung wiederfinden. Der Reibkoeffizientenverlauf bei acht Geschwindigkeiten ist in Abb. 7.41 dargestellt. Die Reibkurven, aus denen die Reibkoeffizienten der NBR-Proben ermittelt wurden, sind in Abb. 7.42 aufgeführt. In Abb. 7.42 ist erkennbar, dass sich das „Stick-Slip“-Verhalten in klar definierten Maxima zeigt. Dies impliziert eine hohe Haftung zwischen den NBR-Vulkanisaten und dem Glassubstrat.

In Kap. 7.3.5 ist bereits diskutiert worden, dass sich zwei Oberflächen mit einer geringen Grenzflächenenergie schwer voneinander trennen lassen. Umgekehrt bedeuten hohe Grenzflächenenergien eine schwache Haftung zwischen den betrachteten Oberflächen und damit ihre leichte Trennung. Dieses Prinzip lässt sich größtenteils ebenfalls auf die Betrachtung der Reibung anwenden. So ist in Abb. 7.43 der Vergleich zwischen EPDM- und NBR-Substraten aufgeführt und welche Grenzflächenspannung jeweils zum Glassubstrat herrschen. Trendmäßig kann die Aussage getroffen werden, dass die NBR-Proben eine geringere Grenzflächenspannung zum Glas als die EPDM-Proben aufweisen, und daher eine hohe Haftung zum Glas erwartet wird. Dies macht sich vor allem in den wohldefinierten Maxima der NBR-Reibkurven bemerkbar.

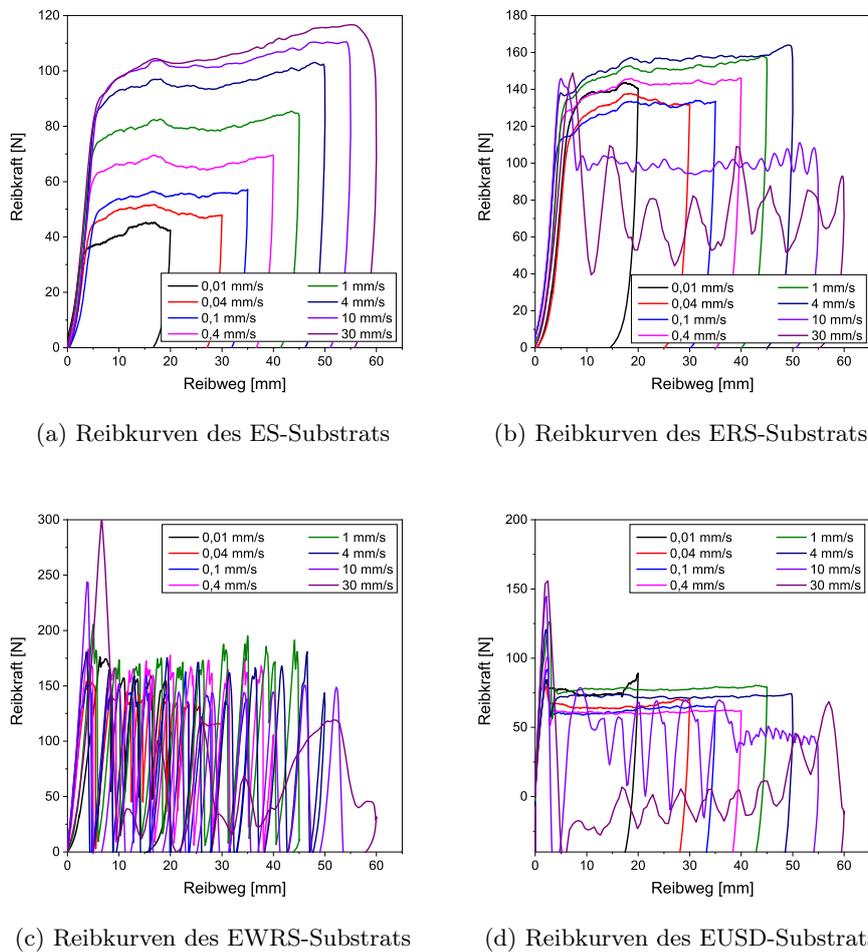


Abbildung 7.40: Darstellung der Reibkurven für alle gereinigten EPDM-Substrate.

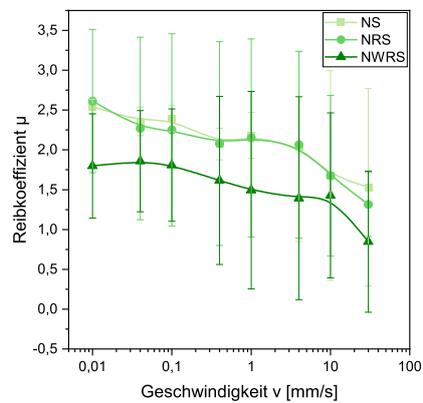


Abbildung 7.41: Reibkoeffizient der drei verwendeten NBR-Materialien bei acht Geschwindigkeiten.

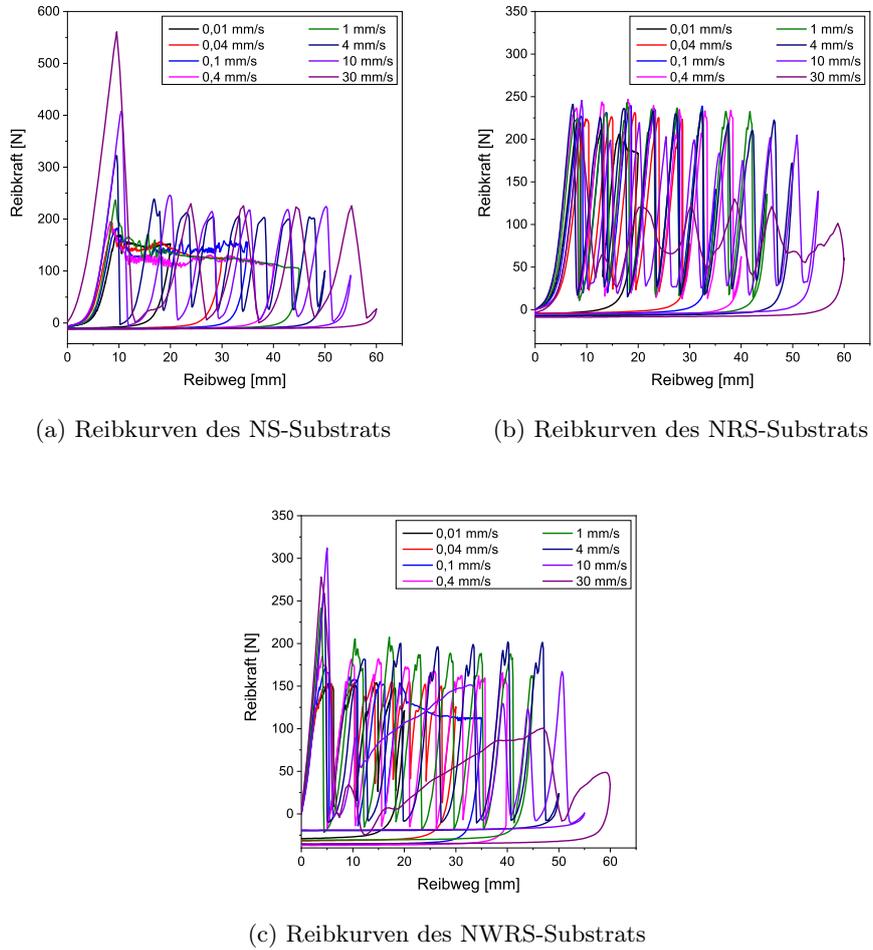


Abbildung 7.42: Darstellung der Reibkurven für alle gereinigten NBR-Substrate.

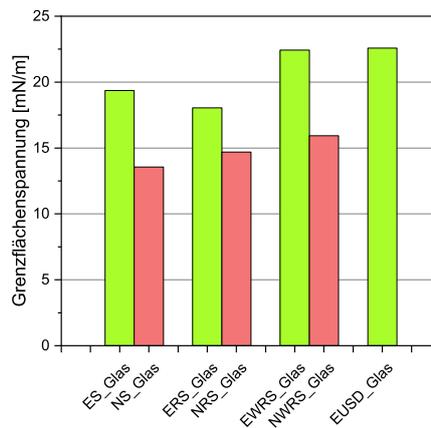


Abbildung 7.43: Grenzflächenspannung zwischen den Elastomersubstraten und Glas. Eine geringe Grenzflächenspannung impliziert eine höhere Haftung zwischen dem Elastomer und dem Glas, wodurch Haftreibung verursacht wird.

Diese wohldefinierten Maxima zeigt die EWRS-Probe zwar auch, allerdings fällt die Grenzflächenspannung sehr hoch aus, was eine leichte Trennung bedeutet. Dem kann entgegnet werden, dass in allen EPDM-Proben die Auswertung der Oberflächenenergie nach Wu erfolgte, weil die Energien sich um die 20 mN/m ansiedelten, wo nach der Norm die OWRK-Auswertung nicht zutreffend ist.^[86] Eine Auswertung nach OWRK würde eine geringer ausgewertete Oberflächenenergie bedeuten, wodurch die Grenzflächenspannung ebenfalls geringer ausfällt.

7.4.2 Niederdruckbehandelte, fluorierte und lackierte Referenzproben

Neben der im Jet-Plasma beschichteten Elastomerproben wurden zusätzlich Referenzproben mit anderen Beschichtungsverfahren generiert und die geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten ermittelt um Vergleichswerte für die Reibung zu erhalten. Da es sich um Referenzwerte handelt, die im Rahmen einer Projektarbeit gemeinsam mit dem FILK entstanden sind, wird auf die detaillierte Beschreibung des Beschichtungsprozesses nicht näher eingegangen.^[119] Die hier verwendete AP-PECVD Methode wurde um das LP-PECVD bzw. Niederdruckplasmaverfahren ergänzt womit ebenfalls HMDSO und TEOS auf Elastomeren abgeschieden worden sind. Als zweite Referenzproben wurden Fluorierungen im Niederdruck in einer Stickstoff- und Druckluftumgebung durchgeführt, wobei es sich bei letzteren Behandlung um eine Oxyfluorierung handelt und im Vergleich zu fluorierten Materialien polarere Oberflächen erzeugt.^[121,122] Außerdem sind Referenzproben mit diversen Gleitlacken von vier Herstellern mit unbekannter Zusammensetzung verwendet worden und mit Fa. 1-4 gekennzeichnet. U. a. handelt es sich um zwei Anti-Stick-Slip-Lacke, die in den Darstellungen mit Fa. 4.1 bzw. Fa. 4.2 gekennzeichnet sind. Die Referenzproben wurden ausschließlich bei den Geschwindigkeiten 1 mm/s, 4 mm/s und 9 mm/s gemessen, da die am FILK verwendete Reibapparatur keine weiteren Geschwindigkeiten zugelassen hat.

Die im LP-PECVD Verfahren mit HMDSO und TEOS beschichteten EPDM- und NBR-Vulkanisate sind in Abb. 7.44 und 7.45 zusammengefasst. Die scheinbar sinkenden Reibkoeffizienten sind dem „Stick-Slip“-Verhalten bei höheren Geschwindigkeiten geschuldet. Bei den hier gemessenen Proben handelt es sich um Einfach- und Dreifachbeschichtungen mit HMDSO und TEOS im Niederdruckplasma. Die Beschichtungen auf den EPDM-Vulkanisaten zeigen, dass die HMDSO- und TEOS-Schichten einen ähnlichen Beitrag zur Reibminderung leisten. Die Ausnahme bildet die weichmacherhaltige EWRS-Probe, in der die Reibung bei einer einfachen TEOS-Beschichtung teilweise erhöht wird. Nach der dreifachen Beschichtungen mit demselben „Precursor“ wird die Reibung jedoch stark abgesenkt, was dafür spricht, dass die Schicht nach einer einfachen Beschichtung nicht komplett geschlossen war und somit das Elastomersubstrat zur Reibung beigetragen hat. Dieser Oberflächenbeitrag zur Reibung wird den Ergebnissen nach bei einer Dreifachbeschichtung unterbunden.

Aus Abb. 7.39 im vorangegangenen Kapitel wird anhand des Fehlers deutlich, dass es sich bei der reinen EWRS-Probe nicht um die realen Reibkoeffizienten handelt sondern vielmehr die Mittelung aus dem „Stick-Slip“-Effekt, der dieser Probe beiliegt. Durch das für das Nie-

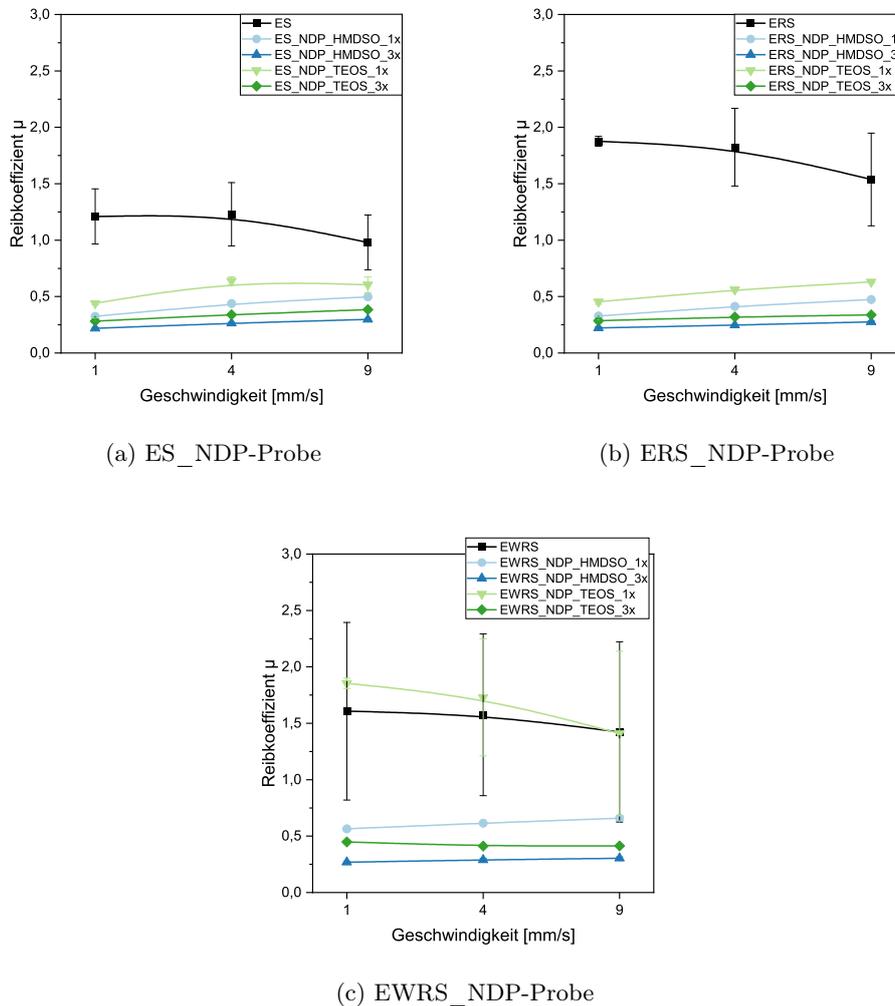


Abbildung 7.44: Reibkoeffizient dreier verwendeter EPDM-Materialien bei drei Geschwindigkeiten, die zuvor im Niederdruckplasma beschichtet wurden.

derdruckplasmaverfahren benötigte Vakuum ist es möglich, dass der Weichmacher aus dem Kautschuk diffundiert und so die Haftung der TEOS-Schicht zum Substrat verhindert. Das erklärt jedoch nicht die Reibminderung der HMDSO-Schicht auf dem EWRS-Substrat, wodurch sich schließen lässt, dass die Schichten an sich dafür verantwortlich sind, wie sie mit dem Substrat haften. Eine Erklärung für die Reibminderung durch die HMDSO-Schicht auf dem EWRS-Substrat wurde nicht gefunden.

Es kann beobachtet werden, dass die Reibminderung mit der HMDSO-Schicht größer ist, als wenn die Elastomerprobe mit TEOS beschichtet wurden. Dieser Effekt wird durch zusätzliche HMDSO-Beschichtungen zunehmend verstärkt. Auch kann beobachtet werden, dass die Reibung bei höheren Geschwindigkeiten in den Fällen der Reibminderung ebenfalls zunimmt.

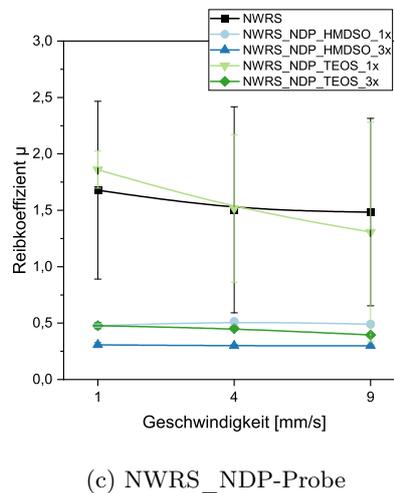
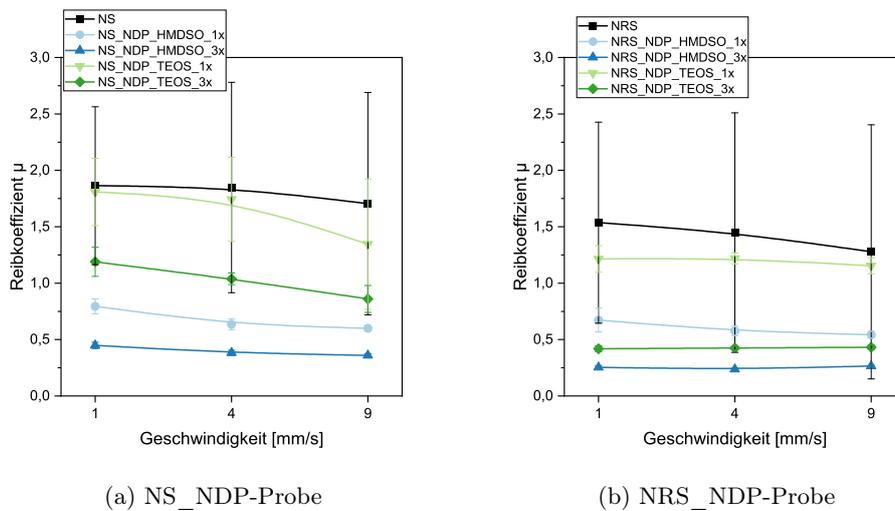


Abbildung 7.45: Reibkoeffizient der verwendeten NBR-Materialien bei drei Geschwindigkeiten, die zuvor im Niederdruckplasma beschichtet wurden.

Auf den NBR-Proben sieht die Reibminderung durch das Niederdruckplasmaverfahren differenzierter aus. Im Falle der einfachen TEOS-Beschichtungen ist tendenziell keine Reibminderung erkennbar, was sich vor allem im Aufweisen des „Stick-Slips“ zeigt. Teilweise liegen die Reibkoeffizienten auf demselben Niveau wie das Ausgangsmaterial. Die HMDSO-Beschichtungen auf den NBR-Vulkanisaten senken den Reibkoeffizienten dagegen um über das Doppelte der unbeschichteten Ausgangsmaterialien. Es zeigt sich sogar, dass eine einfache HMDSO-Beschichtung reicht, um sich den Reibkoeffizienten einer dreifachen TEOS-Beschichtung anzunähern. Auf dem NS-Substrat liefert die einfache HMDSO-Beschichtung sogar einen deutlich geringeren Reibkoeffizienten, als eine dreifache Beschichtung mit TEOS. Die Reibmessungen an den im Niederdruckplasmaverfahren entstandenen Proben suggerieren zwei mögliche Szenarien. Zum einen ist es möglich, dass die TEOS-Schichten in den entspre-

chenden Fällen fehlender Reibminderung keine gute Haftung zum Substrat aufbaut, wodurch die Reibung größtenteils von dem Vulkanisat generiert wird. Zum anderen liegt die mangelnde Reibminderung schlichtweg an der Morphologie bzw. auch Topographie der entstandenen TEOS-Schicht. Für die Reibmessungen mit den Referenzproben sind keine Oberflächenenergiemessungen durchgeführt wurden und somit keine Rückschlüsse auf die Grenzflächenspannungen erfolgt, die die Haftung zwischen der Plasmaschicht und Elastomersubstrat rechtfertigen könnte. Dies könnte im Rahmen von weiteren Experimenten untersucht werden, was in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde, da es sich ausschließlich um Referenzproben für die Reibung handelte.

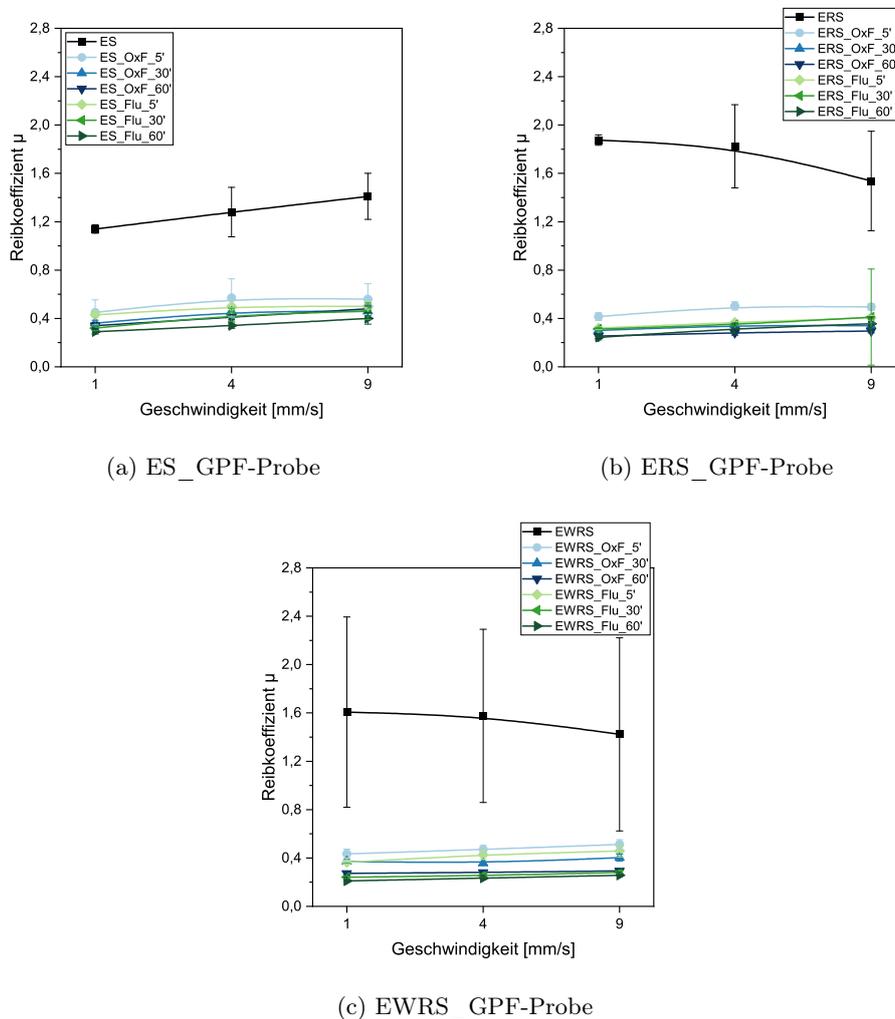


Abbildung 7.46: Reibkoeffizient dreier verwendeter EPDM-Materialien bei drei Geschwindigkeiten, die mittels Gasphasenfluorierung behandelt wurden. Die Behandlungsdauern betragen 5, 30 und 60 min.

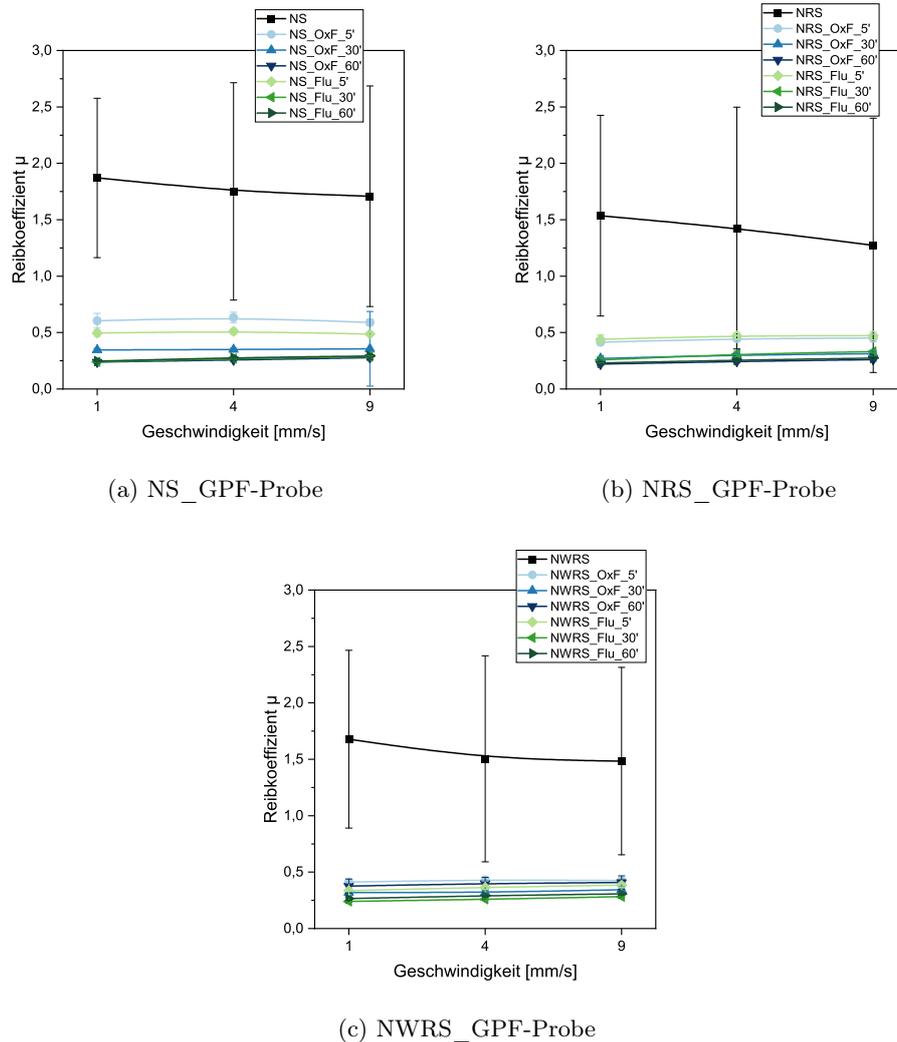


Abbildung 7.47: Reibkoeffizient der verwendeten NBR-Materialien bei drei Geschwindigkeiten, die mittels Gasphasenfluorierung behandelt wurden. Die Behandlungsdauern betragen 5, 30 und 60 min.

Die Messergebnisse der Referenzproben fluoriert oder oxyfluoriert Elastomermaterialien sind in Abb. 7.46 und 7.47 dargestellt. Durch Betrachtung der generierten Reibkoeffizienten gegen das Glassubstrat wird deutlich, dass die Halogenierung eine Reibminderung verursacht. Es gibt lediglich minimale Unterschiede zwischen den Reibkoeffizienten der fluorierten und oxyfluorierten Probe. Dies ist so, obwohl beide Halogenierung unterschiedliche Polaritäten bzw. Oberflächenenergien aufweisen, da mit Luft bzw. mit Stickstoff als Spülgas gearbeitet wurde. Der Beitrag der Reibminderung muss demzufolge durch die Morphologie und Topographie kommen, die nicht näher untersucht worden sind.

Die drei Behandlungszeiten zwischen 5 min und 60 min liefern Reibkoeffizienten für jedes halogenierte Elastomer mit einer Streubreite um ca. $\Delta\mu = 0,3$. Es zeigt sich also eine ausrei-

chende Reibminderung nach bereits 5 min. Mit jeder weiteren Behandlungsdauer ändert sich der Reibkoeffizient nur noch minimal.

Neben dem Senken des Reibkoeffizienten konnte auch der „Stick-Slip“ vom Elastomer elimi-

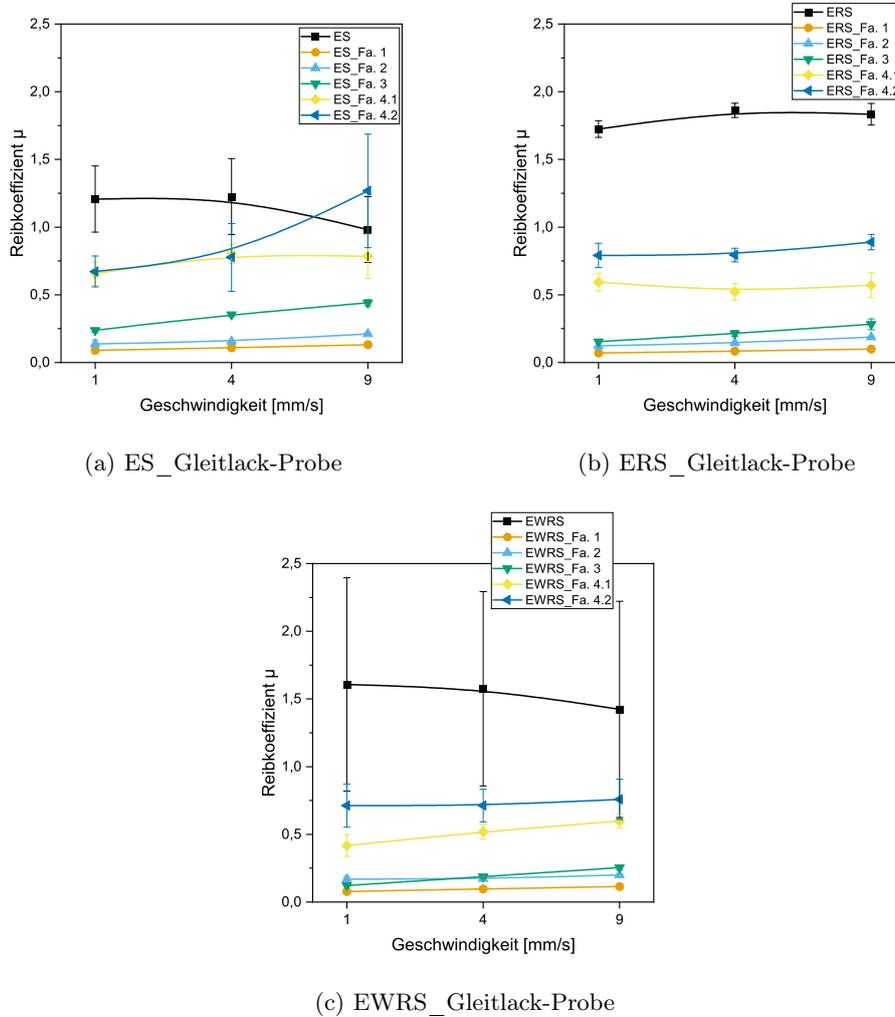


Abbildung 7.48: Reibkoeffizient dreier verwendeter EPDM-Materialien bei drei Geschwindigkeiten, die mit einem Gleitlack versehen wurden.

niert werden. Ein durch die Fluorierung verursachter „Stick-Slip“ kann lediglich auf der ERS- und NS-Probe bei der höchsten Geschwindigkeit festgestellt werden. Es wurde leider nicht weiter untersucht, warum dieser Effekt nur bei diesen Proben auftritt. Interessant ist jedoch die Tatsache, dass es sich bzgl. des „Stick-Slips“ bei der NS-Probe um die hydrophilere Oxyfluorierung handelt, während es bei der ERS-Probe durch die weniger hydrophile Fluorierung hervorgerufen wird.

Der Reibkoeffizient konnte durch eine (Oxy-)Fluorierung im Allgemeinen um ca. 75-80 % gesenkt werden. Im Hinblick auf die Integration dieser Methode in Produktionslinien, den

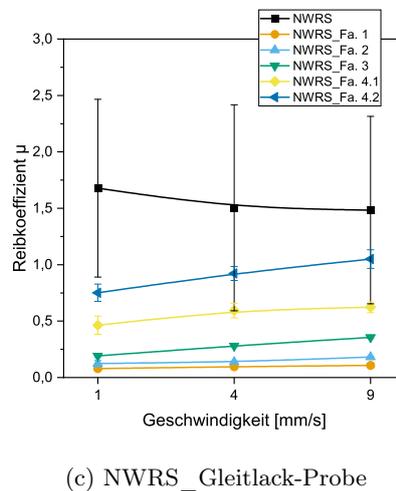
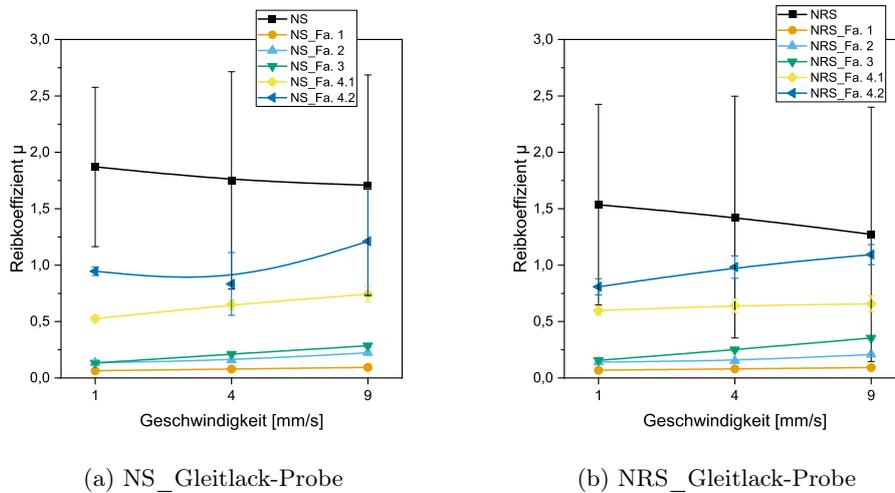


Abbildung 7.49: Reibkoeffizient dreier verwendeter NBR-Materialien bei drei Geschwindigkeiten, die mit einem Gleitlack versehen wurden.

Umweltschutz und den Arbeitsaufwand stellt die Gasphasenhalogenierung mit verschiedenen Spülgasen eine weiteren Vergleich zu Plasmabeschichtungen unter Atmosphärenbedingungen dar. Jedoch konnte in den Ergebnissen gezeigt werden, dass eine Behandlungszeit von 5 min den Durchsatz im Vergleich zur Plasmabehandlung stark limitiert. Abgesehen davon ist eine Halogenierung in-line nur unter hohem finanziellem und sicherheitstechnischen Aufwand durchführbar.

In Abb. 7.48 und 7.49 sind die Ergebnisse von Reibmessungen an Elastomerproben zusammengefasst, die mit einem Gleitlack vier verschiedener Firmen beschichtet wurden. Die Reibkoeffizienten fallen für jeden Gleitlack sehr unterschiedlich aus. Der Trend der Lacke zieht sich durch alle Proben durch. So erzeugt der Gleitlack Fa. 4.2 den höchsten Reibkoeffizienten bei allen

Geschwindigkeiten und allen Proben. Es zeigt sich auch ein eindeutiges Verhalten des Lacks, da dieser nicht immer kontinuierlich zu höheren Geschwindigkeiten steigt. Auf dem Niveau von ca. $\mu = 0,5$ liegt der Gleitlack Fa. 4.1 der im Gegensatz zu seinem Vorgänger kleiner Abweichung bzgl. des Reibkoeffizienten aufweist. In beiden Fällen konnte der Reibkoeffizient gesenkt werden mit Ausnahme des Ausreißers auf der ES-Probe, der mit Fa. 4.2 versehen wurde.

Die anderen drei Reibkoeffizienten liegen größtenteils auf demselben Niveau unter $\mu = 0,25$. Messtechnisch kann festgestellt werden, dass die größte Reibminderung bei der Behandlung mit dem Gleitlack Fa. 1 erfolgt, wobei erwähnt werden muss, dass sich die Reibkoeffizienten auf fast demselben Niveau befinden. Hier gibt es Unterschiede im Reibkoeffizienten von nur bis zu $\mu = 0,1$.

Bei der Verwendung von Gleitlacken ist darauf zu achten, dass die Lösungsmittel restfrei verdampfen können was zu Lasten der Effizienz geht. Es handelt sich dabei meist um umweltschädigende Substanzen und bedarf weiterer Arbeitsschritte um die Arbeitssicherheit zu gewährleisten. Mit der Behandlung von Elastomeren im Atmosphärendruckplasma sollen Reibkoeffizienten generiert werden, die auf demselben Niveau liegen.

7.4.3 Plasmabehandelte Proben mittels DBE

Die Behandlung von sechs Elastomermodifikationen mittels DBE erzeugt Ergebnisse für die Reibung, die in Abb. 7.50 zusammengefasst sind. Die Reibkoeffizienten der DBE-prozessierten Proben wurden ausschließlich bei drei Geschwindigkeiten ermittelt und den Ergebnissen der Jet-Proben gegenübergestellt, die in Kap. 7.4.4 diskutiert werden.

Die DBE-Proben wurden, anders als durch das Jet-Plasma, 1x, 3x und 5x durch die Anlage beschichtet, um etwaige Änderungen bezüglich der Schichtdicke treffen zu können und wie sich die Schichtdicke auf die Reibung auswirkt. Ein erster Blick auf die Ergebnisse lässt erkennen, dass Jet-behandelte Proben gegenüber der DBE-Proben eine deutliche Reibminderung hervorruft und dies auch über einen dekadischen Sprung der Reibgeschwindigkeit der Fall ist. Die DBE-Proben zeigen bei den beschichteten EPDM-Proben größtenteils eine Reduzierung des Reibkoeffizienten auch bei höheren Geschwindigkeiten, jedoch streut diese vor allem bei den Einfachbeschichtungen von HMDSO und TEOS. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Schicht nicht komplett geschlossen ist und die freigelegten Elastomerstellen ihren nicht geringen Beitrag zur Reibung leisten. Bei den Geschwindigkeiten von 1 mm/s und 4 mm/s ist zu beobachten, dass die Reibkoeffizienten mit zunehmender Beschichtungsanzahl weiter gesenkt werden können. Dies ist jedoch nur bei den EPDM-Proben der Fall. Dass die Reibung gesenkt wird ist auch daran zu erkennen, dass der „Stick-Slip“ mit zunehmender Beschichtungsdicke stark zurückgeht, womit ausgesagt werden kann, dass sich die Schicht bei häufiger Prozessierung zunehmend schließt.

Auf den NBR-Proben konnte der Reibkoeffizient nur minimal bis gar nicht reduziert werden. In einigen Fällen konnte „Stick-Slip“ zwar verhindert werden, jedoch nicht der Reibwert gesenkt werden. Es kann auch nicht wie bei den EPDM-Proben beobachtet werden, dass die

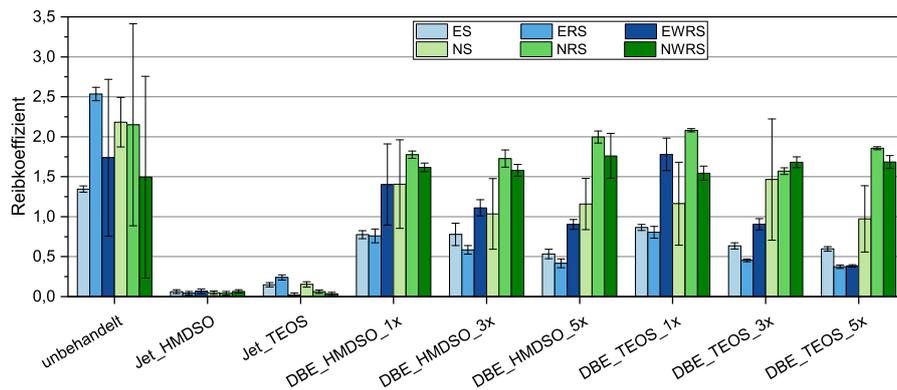
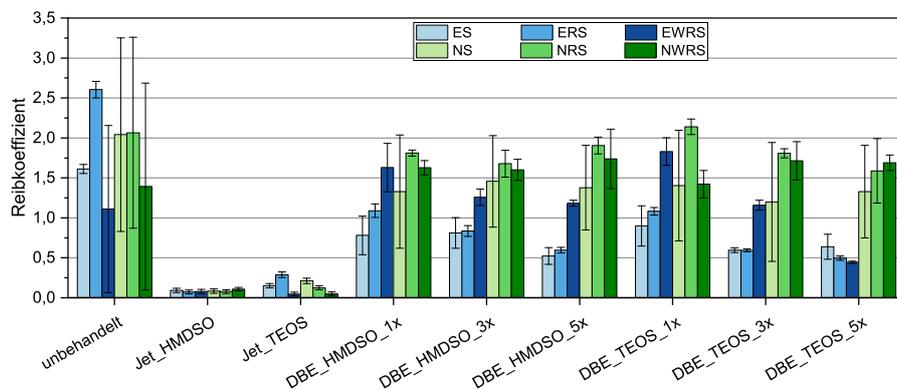
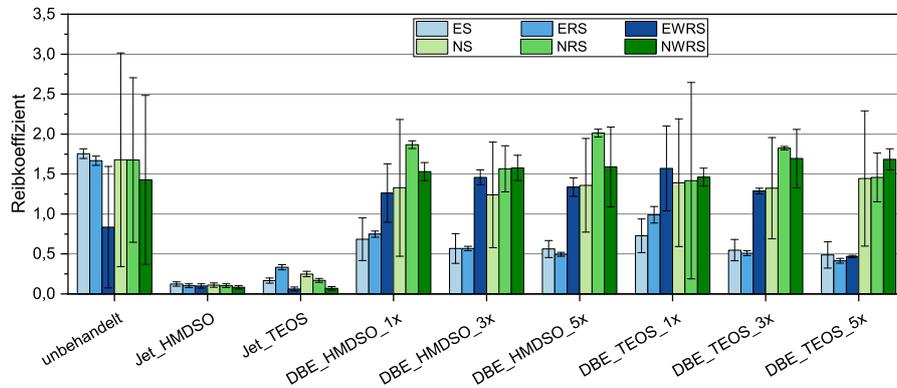
(a) Reibgeschwindigkeit $v = 1$ mm/s.(b) Reibgeschwindigkeit $v = 4$ mm/s.(c) Reibgeschwindigkeit $v = 10$ mm/s.

Abbildung 7.50: Vergleich von DBE- und Jet-behandelten Proben hinsichtlich der Reibkoeffizienten bei Reibgeschwindigkeiten von $v = 1$ mm/s, 4 mm/s und 10 mm/s.

Reibung mit zunehmender Schichtdicke weiter gesenkt werden kann. Stattdessen scheint der Reibkoeffizient sehr randomisiert aufzutreten und lässt keinen wirklichen Trend erkennen. Es konnte keine allumfassende Erklärung für die Reibminderung durch die DBE-Beschichtung gefunden werden. Durch den Vergleich mit den Jet-Proben zeigt sich zwar, dass die Morphologie der Oberfläche eine wesentliche Rolle in der Reibminderung zu spielen scheint, diese aber

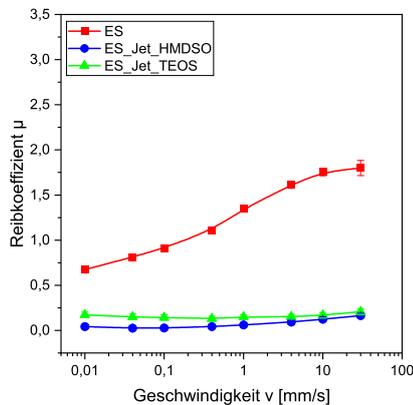
nicht auf alle DBE-Proben übertragbar ist. Da auf allen Jet-Proben Schollenstrukturen gefunden wurden, scheint dies ein essentieller Faktor in der Reibminderung zu sein, wird aber durch die Betrachtung der NBR-Proben, die mittels DBE beschichtet wurden konterkariert, da in diesem Falle keine Reibminderung einherging. Möglicherweise spielt die Haftung der Plasmaschichten mittels DBE auf NBR eine Rolle, da NBR sehr oxidationsempfindlich ist und die abgeschiedenen Schichten keine starke Haftung aufweisen und durch die Reibung leichter von dem Elastomer brechen. Die Behandlungszeit unter Sauerstoffzutritt ist im Vergleich zum Jet-Plasma deutlich länger, wodurch der NBR zunehmend oxidiert wird. Die damit einhergehende Verhärtung der Oberfläche konnte auch mit Oberflächenelastizitätsmessungen nachgewiesen werden.^[119]

7.4.4 Plasmabehandelte Proben mittels Jet-Verfahren

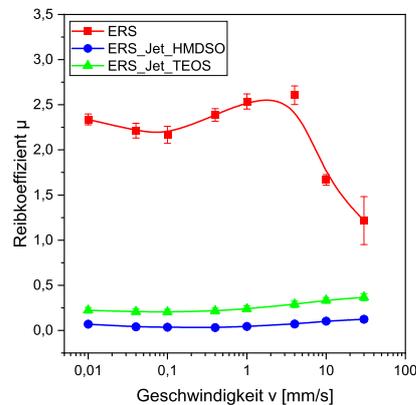
Die Ermittlung der Reibkoeffizienten in Abb. 7.51 lassen das Ausmaß einer Plasmapolymerschicht auf einem Elastomer erkennen. In dieser Abbildung sind die Reibkoeffizienten bei acht Geschwindigkeiten dargestellt. Besonders interessant ist dabei die Reduzierung des geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten bei den acht Geschwindigkeiten von 0,01 mm/s und 30 mm/s zwischen den unbeschichteten Proben und wie sich der Reibkoeffizient nach einer schnellen Plasmabehandlung um bis zu ca. 90 % ändert. Für eine bessere Vorstellung der Änderung des Reibkoeffizienten bei erhöhter Geschwindigkeit zu bekommen, wird bspw. auf den Kraftverlauf der Reibung einer unbeschichteten Probe in Abb. 7.40 a) verwiesen. Es handelt sich dabei um einen konstanten Kraftverlauf bei hohen Reibkräften der mit zunehmender Geschwindigkeit ebenso ansteigt. In Hinblick auf die Reibkoeffizienten derselben Probe im be- und unbeschichteten Zustand in 7.51 a) wird ersichtlich, dass die korrespondierenden Reibkoeffizienten ebenso ansteigen. Durch die Beschichtung mit einer HMDSO- und TEOS-Schicht werden diese Reibkoeffizienten stark abgesenkt. Die niedrigen Reibkoeffizienten mit kaum messbaren Abweichungen weisen darauf hin, dass der Kraftverlauf der Reibung für diese Proben eine ausgeprägte Konstanz mit sich bringt.

Die HMDSO-Schicht senkt den Reibkoeffizienten stärker als die TEOS-Schicht, wobei angemerkt werden muss, dass es sich bei den ermittelten Koeffizienten um sehr geringe Werte handelt. Ein Blick auf die EUSD-Probe (upside-down gemischt) zeigt allerdings, dass eine HMDSO-Schicht den Reibkoeffizienten nicht grundsätzlich stärker absenkt als die TEOS-Schicht und vor allem auch keinem bestimmten Muster folgt. In der EWRS-Probe sind die Reibkoeffizienten sichtbar auf demselben Niveau und bei der ERS-Probe gibt es Unterschiede von ca. $\Delta\mu=0,15$. Es ist letztlich also kein Trend erkennbar wie stark sich der Reibkoeffizient der Elastomere absenken lässt. Mit Sicherheit kann aber deklariert werden, dass auf jedem EPDM-Substrat, das unter Standardbedingungen einer Plasmapolymersierung unterzogen wurde, eine starke Minderung der Reibkoeffizienten hervorgerufen wird.

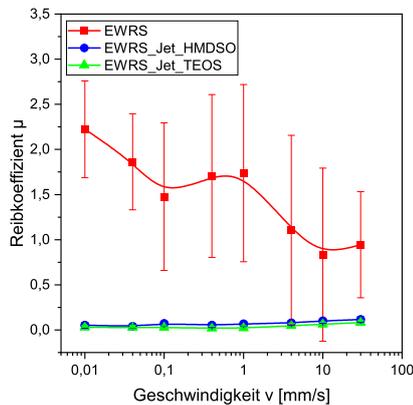
Bereits in Abb. 7.42 wurde gezeigt, wie hoch die Haftreibung gegenüber den EPDM-Proben



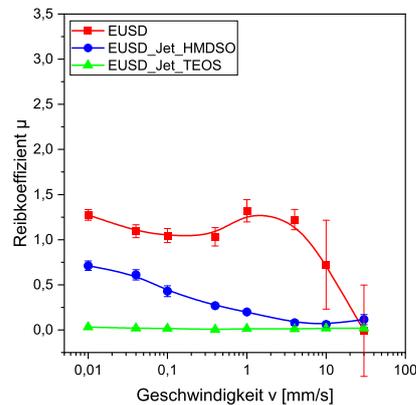
(a) Reibkoeffizienten der ES-Probe.



(b) Reibkoeffizienten der ERS-Probe.



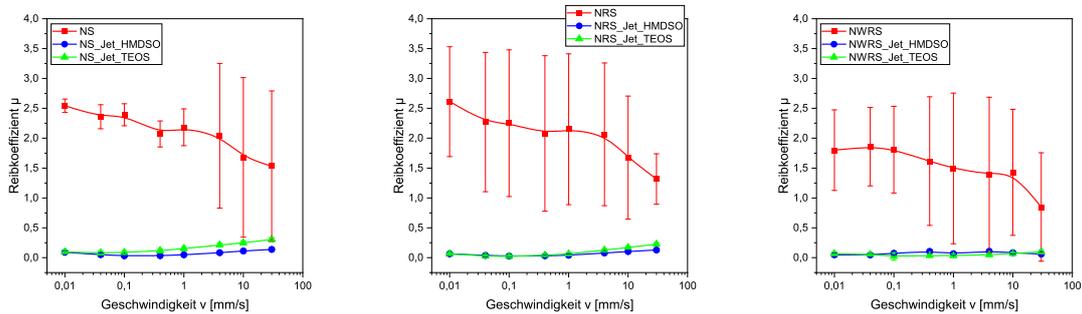
(c) Reibkoeffizienten der EWRS-Probe.



(d) Reibkoeffizienten der EUSD-Probe.

Abbildung 7.51: Reibkoeffizienten der be- und unbeschichteten EPDM-Proben mittels Jet-Plasma unter Standardbedingungen bei acht Geschwindigkeiten.

ist und auf welchem Niveau sich der Kraftverlauf befindet. Es werden auch keine konstanten Kraftverläufe erhalten sondern ausschließlich Verläufe, die einem „Stick-Slip“ zugeschrieben werden. In der NS-Probe ist der Reibverlauf nahezu konstant, befindet sich dennoch auf einem hohen Niveau nachdem die Haftreibung überwunden ist. Auf allen anderen NBR-Proben bei allen Geschwindigkeiten, die in 7.52 gezeigt sind, implizieren die hohen Standardabweichungen einen „Stick-Slip“-Verlauf in der Kraftkurve der Reibung. Die Beschichtung mit den „Precursoren“ HMDSO und TEOS senken nicht nur den Reibkoeffizienten drastisch, sondern heben den „Stick-Slip“-Effekt komplett auf, wodurch konstante Reibung auf verschwindend geringem Niveau ermöglicht wird. In beiden Fällen der siliziumorganischen „Precursoren“ konnte die Reibung der NBR-Proben erheblich gesenkt werden. Dabei fallen die Reibkoeffizienten bei beiden Beschichtung auf fast demselben Niveau, der nahezu ununterscheidbar ist, da die In-



(a) Reibkoeffizienten der NS- (b) Reibkoeffizienten der NRS- (c) Reibkoeffizienten der NWRS-
 Probe. Probe. Probe.

Abbildung 7.52: Reibkoeffizienten der be- und unbeschichteten NBR-Proben mittels Jet-Plasma unter Standardbedingungen bei acht Geschwindigkeiten.

terpretation der Reibkoeffizienten aus sehr geringen Kraftverläufen erfolgt.

Im Hinblick auf die Referenzproben, die bereits in Abb. 7.44-7.49 gezeigt worden sind, zeigt sich eine deutliche Konkurrenz zwischen der Jet-beschichteten Proben und der Referenzmaterialien die in dieser Arbeit lediglich zwischen den Geschwindigkeiten 1 mm/s und 10 mm/s vergleichbar sind. Es wird deutlich, dass die Minderung der Reibkoeffizienten mittels Niederdruckplasma und Gasphasenfluorierung nicht das Niveau der Reibung von Jet-behandelten Elastomerproben erreichen. Die einzige hier erprobte Technik, die vergleichbare Reibkoeffizienten liefert, ist das Auftragen eines Gleitlacks, jedoch unter Vorbehalt, da nicht alle Gleitlacke verschiedener Hersteller dieselbe Reibung liefern.

Eine Minderung der Reibkoeffizienten wird ohne Frage ebenfalls mittels Gasphasenfluorierung und Niederdruckplasma erreicht. Dies bedeutet jedoch ebenfalls die Anschaffung von Vakuumvorrichtungen und den damit verbundenen längeren Arbeitszeiten bei großen Reaktionskammern, da das gesamte Luftvolumen zum Erreichen des Vakuums abgepumpt werden muss. Für den inline Betrieb eignen sich die genannten Referenzprobe ebenfalls nicht, da sie nicht in der normalen Atmosphäre betrieben werden können und folglich den Produktionsprozess retardieren.

Die Verwendung von Gleitlacken senken von allen Referenzmethoden den Reibkoeffizienten am meisten und sind durchaus potentielle Mittel, um zur Reibminderung und der Eliminierung des „Stick-Slips“ beizutragen. Unter dem Aspekt des Umweltschutzes aufgrund der in ihnen enthaltenen Lösungsmittel sei dennoch auf andere Mittel verwiesen. Abgesehen davon ist die Auftragung eines Gleitlacks ebenfalls mit dem Verdampfen des Lösungsmittels verbunden, wodurch die Implementierung in einen inline-Prozess schwer zu realisieren ist.

Die Betrachtung der Grenzflächenspannung in Abb. 7.53 sollte eine Vorhersage darüber sein,

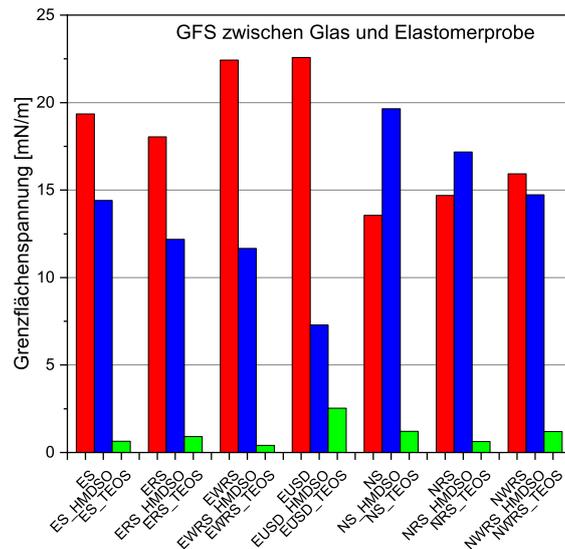


Abbildung 7.53: Grenzflächenspannung zwischen den be- und unbeschichteten Elastomersubstraten und Glas. Eine geringe Grenzflächenspannung impliziert eine höhere Haftung zwischen dem Elastomer und dem Glas, wodurch Haftreibung verursacht wird.

ob eine Plasmabeschichtung die Reibung der Elastomere senkt. Es wurde bereits diskutiert, dass es einen Unterschied zwischen den unbeschichteten EPDM- und NBR-Proben gibt und dass die NBR-Proben in Kombination mit dem Glassubstrat eine geringere Grenzflächenspannung aufweisen und daher affiner zur Haftreibung sind, wodurch höhere Reibkoeffizienten resultieren. Verglichen mit den Grenzflächenspannungen beschichteter Elastomersubstrate mit TEOS in Kombination mit Glas würde es theoretisch bedeuten, dass die Reibung in diesem Falle sehr viel höher ist bzw. die Haftreibung größer ausfällt als in den anderen Fällen. Die Messergebnisse, die in Abb. 7.51 und 7.52 dargestellt sind, konterkarieren diese theoretische Aussage, da eindeutig Reibminderung auch bei TEOS-beschichteten Proben gemessen wurde. Das wiederum bedeutet theoretisch, dass die Grenzflächenspannung zwischen den TEOS- und HMDSO-Proben in Kombination mit Glas sehr viel höher ausfallen sollte, als das mit den unbeschichteten Elastomerproben der Fall ist, da eine hohe Grenzflächenspannung eine leichte Ablösung beider Partner impliziert. Diese Theorie kann mit den Ergebnissen nicht bestätigt werden. Ein Grund dieser großen Diskrepanzen liegt womöglich in der Bestimmung mittels der „Sessile-Drop“-Methode die im Vergleich zur Wilhelmy-Methode wesentlich ungenauer ist. Aufgrund der Probenmenge und dem allumfassenden Beschichtungsprozess jeglicher Elastomerprobe womit ein erheblicher Zeitaufwand verbunden wäre, wurde die Wilhelmy-Methode daher nicht erprobt, die in dieser Hinsicht genauere Ergebnisse geliefert hätte, da bei dieser Methode den Vorrück- und Rückzugswinkel misst, welches statistisch gesehen immer genauer ist. [71]

Nichtsdestotrotz kann die Reibminderung nicht nur mit der Grenzflächenspannung erklärt werden, sondern auch mit der Topographie der Plasmaschichten. Die AFM-Bilder der Plasmaschichten in Kap. 7.2.2 zeigen eindeutig, dass es sich um eher raue Strukturen handelt. Dadurch wird die Kontaktfläche zur sehr glatten Glasoberfläche minimiert, wodurch weniger Kontaktpunkte vorhanden sind, die zur Reibung beitragen. Verglichen mit den relativ glatten Elastomeroberflächen wird daher ersichtlich, dass die Topographie der Plasmapolymerschichten einen wesentlichen Beitrag zur Reibung liefern.

7.5 Aussage über die Adhäsion und Stabilität der Beschichtung

In diesem Kapitel geht es darum, mit den erworbenen Kenntnissen über die Plasmaschicht eine möglichst genaue, in erster Linie aber quantitative Aussage über die Schichtstabilität bzw. -adhäsion zu treffen. Dabei geht es in dieser Arbeit ausschließlich um die in Kap. 7.3.4 gezeigten Jet-beschichteten Proben auf Elastomeren. Die DBE-beschichteten Proben sind hiervon ausgenommen, da aus Reibmessungen die Erkenntnis gezogen wurde, dass vor allem die NBR-Proben bereits bei niedrigen Geschwindigkeiten einen anfänglichen „Stick-Slip“ aufweisen und somit der Übergang von der Gleitreibung, welches in einen „Stick-Slip“ aufgrund des möglichen Abriebs der Plasmaschicht ausartet, nicht gegeben ist. Somit kann keine klare Trennung zwischen einer haftender und nichthaftender Schicht gemacht werden. Ein Peel-Test gäbe wahrscheinlich eine Aussage über die Haftung zwischen den Plasmapolymere und Elastomeren. Es handelt sich aber dabei um eine Methode, die lediglich nur zwei Fälle unterscheidet, nämlich die Haftung bzw. Nichthaftung. Mit dieser Methode kann nicht gemessen werden, wie gut die Schicht auf dem Substrat haftet. Die Ergebnisse werden für die Wahrung der Übersicht daher ausschließlich auf die Jet-behandelten Proben fokussiert.

Zur experimentellen Bestimmung der Schichtstabilität und -adhäsion wurden tribologische Abriebtests in der Universalprüfmaschine durchgeführt. Es handelt sich dabei um denselben Aufbau, der auch zur Bestimmung der geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten erforderlich war. Die theoretische Haftung wird über den Wechselwirkungsparameter χ bestimmt. Es gilt die theoretischen mit den experimentellen Daten in Einklang zu bringen um die Haftung der Plasmapolymere auf Elastomeren in Zukunft bereits vor Beginn der Experimente bestimmen zu können.

7.5.1 Herleitung des Wechselwirkungsparameters χ

Für die theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Plasmapolymere und Elastomere soll der aus der Flory-Huggins-Theorie resultierende Wechselwirkungsparameter χ herangezogen werden. In der Theorie bezieht sich dieser Parameter auf Lösungen bzw. Mischungen zweier Polymere. Hier soll der Parameter dazu dienen, die Kompatibilität zwischen zwei Festkörpern zu beschreiben. Die Bestimmung von χ ist aufgrund der Tatsache, dass es sich um Festkörper handelt, schwierig. Im Zuge der Berechnung von χ ist daher die Bestimmung der

Oberflächenenergie und der damit einhergehenden Grenzflächenspannung essentiell. Für die Bestimmung der Haftung zwischen Plasmapolymere und Elastomer sollen die Wechselwirkungsparameter für beide Komponenten bestimmt werden, um dadurch die Adhäsion vorherzusagen und mittels tribologischer Belastungsexperimente zu validieren. Sind die Wechselwirkungsparameter für das Elastomer (χ_i) und das Plasmapolymere (χ_j) bestimmt, sollen diese im Betrag voneinander subtrahiert werden. Analog zur Mischbarkeit zweier Lösungen, ist hier eine maximale Adhäsion beider Komponenten dann gegeben, wenn

$$|\chi_i - \chi_j| = 0. \quad (7.2)$$

Aus dem aus der Literatur gezeigten Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie und dem Wechselwirkungsparameter χ ergibt sich deren Berechnung durch den Gebrauch der Kontaktwinkelmessung. Da die Messung in dieser Arbeit für Festkörper durchgeführt wurden, kann der Parameter χ mithilfe der Gl. 7.3 theoretisch für das Plasmapolymere und Elastomer berechnet werden^[95]

$$\chi_{ij} = 6 \left(\gamma \frac{b^2}{k_B T} \right)^2. \quad (7.3)$$

Für die Verträglichkeit beider Haftpartner wäre ein Vergleich der Oberflächenenergien ausreichend. Es können jedoch unterschiedliche „Precursoren“ für die Plasmabehandlung herangezogen werden, die durch die Plasmapolymere dieselbe Oberflächenenergie ausbilden. Der „Precursor“-Einfluss wird in diesem Zuge nicht berücksichtigt. Durch die Verwendung von Gl. 4.11 gibt es abgesehen von der Oberflächenenergie zusätzlich den Beitrag einer gewissen Segmentlänge b , die Aufschluss über den verwendeten „Precursor“ geben soll. In der Literatur handelt es sich bei b um eine „effektive Länge pro Monomereinheit“ bzw. Segmentlänge die Werte im einstelligen Ångström-Bereich annimmt. Mithilfe der Daten zur Oberflächenenergie aus Kap. 7.3 werden die χ -Parameter für beide Haftpartner berechnet und mit experimentellen Daten korreliert.

In der Gl. 4.11 tritt neben der unbekanntem Segmentlänge ebenfalls die Grenzflächenspannung auf. In der Literatur ist die Formel mit der Dichte und anderen Faktoren angegeben.^[95] Da die Dichte der Plasmapolymere unbekannt ist wurde dafür eine reziproke Länge unter der Annahme einer kubischen Ausdehnung des Volumens in die Formel integriert. Für die Betrachtung der Grenzfläche zwischen zwei unmischbaren Polymeren bedienen sich die Autoren der Publikationen der Molekularfeldtheorie und stellen viele Annahmen auf, z. B. dass sich die unmischbaren Polymere ähneln. Da es sich um eine Theorie handelt, wie die Grenzfläche zwischen zwei Polymeren aufgebaut ist, wird in dieser Arbeit keineswegs der Anspruch erhoben, dass diese Theorie ebenfalls auf feste Polymere applizierbar ist. Es wird sich lediglich dieser Theorie bedient um die Haftung zwischen Plasmapolymere und Elastomer zu verstehen.

Durch die Young'sche Gleichung in Gl. 4.2 lässt sich die Grenzflächenspannung berechnen, nachdem der Kontaktwinkel und die Oberflächenenergie ermittelt wurden. Die Oberflächen-

spannung der jeweiligen verwendeten Tropfen ist bekannt, wodurch sich die Gleichung nach γ_{ls} auflösen lässt. Die Grenzflächenspannung ist daher entscheidend zu bestimmen, weil die Wechselwirkung, die zur Adhäsion zwischen dem Elastomersubstrat und dem Plasmapolymere beiträgt, an der Grenzfläche ausgebildet wird. Hier sei angemerkt, dass die Grenzflächenspannung von der gemessenen Oberfläche zum Tropfen in der Kontaktwinkelmessung gemessen wird und sich daher die Wechselwirkung zwischen Substrat und Tropfen anschaut und in Gl. 4.11 einsetzt.

Für die Variable b wird angenommen, dass es sich bei den betrachteten Polymeren um jene Segmentlänge handelt, die steif vorliegt und keine Windungen und Knäuel aufweist. Solche Segmente in Polymeren sind äußerst kurz und betragen nur wenige Ångström. Für die Elastomersubstrate kann diese Segmentlänge berechnet werden, wenn die Dichte und molare Masse der Polymerbausteine bekannt sind. Bei den Plasmapolymere sind beide Informationen schwierig zu erfassen und daher unbekannt. Zumindest die Segmentlängen b für EPDM und NBR lassen sich bestimmen

$$b = \left(\frac{V_{\text{Seg}}}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit } V_{\text{Seg}} = \frac{M_0}{\rho}. \quad (7.4)$$

Mit der Avogadro-Zahl N_A , dem Molekulargewicht einer Monomereinheit M_0 und der Dichte der Monomere ρ kann die Segmentlänge b über ihr aufgespanntes Volumen V_{Seg} berechnet werden. Die Informationen zu den erforderlichen Variablen von EPDM und NBR sind in Abb. 7.54 aufgezeigt.

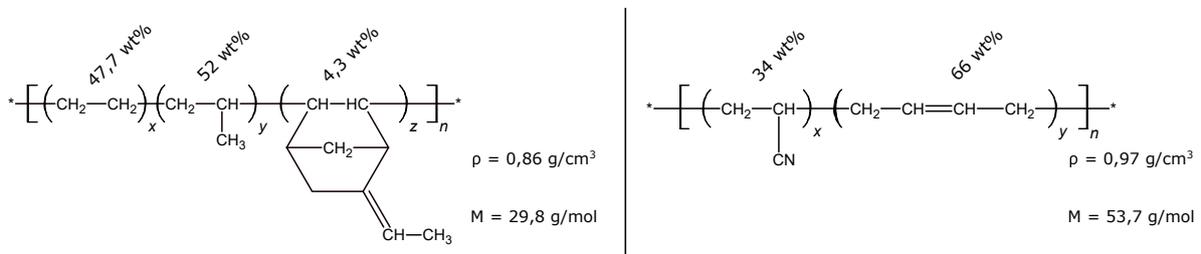


Abbildung 7.54: Die Dichte der Kautschuke (links EPDM, rechts NBR) sind den Datenblättern der Hersteller entnommen. Die molare Masse wurde mithilfe der angegebenen Gewichtsprozent anteilig für jede Monomereinheit berechnet.

Mithilfe von Gl. 7.4 können die Segmentlängen beider Polymersubstrate bestimmt werden. Für EPDM resultiert eine Segmentlänge von $b_{\text{EPDM}} = 3,9 \text{ \AA}$ und lässt sich mit einem Literaturwert belegen.^[123] Die Segmentlänge für NBR beträgt den Berechnungen zufolge $b_{\text{NBR}} = 4,5 \text{ \AA}$, jedoch konnte für diesen Wert kein bestätigender Literatureintrag gefunden werden. Für das weitere Vorgehen wurde dennoch mit diesem Wert gearbeitet, da es sich lediglich um einen ersten Ansatz handelt die Wechselwirkungsparameter in Korrelation zur Haftung der Plasmapolymere auf Elastomeren zu bringen. Durch die Ermittlung der Grenzflächenspannung und der Segmentlänge sind die Variablen aus Gl. 4.11 für die Elastomersubstrate aufgeklärt und

der Wechselwirkungsparameter χ kann bestimmt werden.

Die Segmentlängen der Plasmapolymerschichten sind in der Literatur nicht vorhanden und lassen sich nicht einfach berechnen, da der „Precursor“ im Plasma fragmentiert wird und sich je nach Parameterwahl auf unterschiedliche Weise rekombiniert. Die Dichte und die molare Masse, die man in Gl. 7.4 einsetzen könnte sind gänzlich unbekannt. Für die „Precursor“ wurde die Segmentlänge daher abgeschätzt, um den Größenbereich der Wechselwirkungsparameter einzugrenzen. Die Betrachtung der chemischen Strukturen von HMDSO und TEOS (s. Abb. 5.3) sind bekannt und können in einem Ansatz nur zur Abschätzung der Segmentlänge herangezogen werden. Geht man von dem „Precursor“-Molekül aus, ergeben sich nach der Berechnung der Segmentlängen um die $b = 7 \text{ \AA}$. Es handelt sich hierbei nicht um einen Absolutwert sondern dient lediglich dazu, die richtige Größenordnung für eine Abschätzung zu treffen. Für spätere Berechnungen (s. Kap. 7.5.3), in der die Wechselwirkungsparameter eingesetzt werden, wurden daher für beide Plasmapolymere HMDSO und TEOS Segmentlängen von $b = 1, 5$ und 10 \AA gewählt.

Zur Bestimmung von χ können unter Zuhilfenahme der Grenzflächenspannung in Gl. 4.11 drei Werte herangezogen werden, da mit drei Prüfflüssigkeiten gearbeitet wurde. Für die theoretische Beschreibung der Adhäsion zwischen Elastomersubstrat und Plasmapolymere können demzufolge drei Wechselwirkungsparameterpaare miteinander verglichen werden. Durch den Umfang an Ergebnissen wurde sich nur auf die Wechselwirkungsparameter und Grenzflächenspannungen beschränkt, die aus Messungen mit Wasser als Prüfflüssigkeit resultiert. Wasser zeigte in den Kontaktwinkelmessungen ebenfalls die geringste Streubreite und erwies sich somit als ein zuverlässiges Auswerteinstrument. Abgesehen davon konnte bereits in den Experimenten gezeigt werden, dass Wasser sehr gut mit dem polaren Anteil der Oberflächenenergie korreliert und am leichtesten zu handhaben ist (vgl. 7.3).

7.5.2 Tribologische Belastung als Maß der Schichtstabilität

Mithilfe des Reibaufbaus, der in Kap. 5.4 erläutert ist, sind die tribologischen Belastungsexperimente zur Überprüfung der Schichtstabilität bzw. -adhäsion durchgeführt worden. Es wurden für jede Probe mind. 60 Zyklen der Reibkraftkurven aufgenommen und für jede zehnte Reibkurve der Reibkoeffizient bestimmt. Auf die Darstellung jeder einzelnen Reibkurve in einem Diagramm wird zur Wahrung der Übersicht bewusst verzichtet, da es sich in den meisten Fällen um Reibverläufe handelt die sich decken und eine Unterscheidung zwischen jeder einzelnen Reibkurve nur schwer auszumachen ist. Diese Information nimmt bereits vorweg, dass es sich bei den meisten im Atmosphärendruckplasma abgeschiedenen Schichten um derart stabile Schichten handelt, dass sich der Reibkoeffizienten bei mind. 60 Zyklen und teilweise höher nicht oder nur geringfügig ändert. Da sich diese Erkenntnis erst spät ergab, wurden Proben die viel später gemessen wurden, auf zwei Stahlsubstraten mit unterschiedlicher Rauheit gerieben (s. Kap. 9). Zu dem Zeitpunkt bedeutete es einen enormen Aufwand alle bis zu diesem Zeitpunkt betrachtete Proben erneut herzustellen, zu charakterisieren und wiederholt Reibmessungen auf

den neu dazugekommenen Reibsubstraten durchzuführen. Dies stellt jedoch eine interessante Aufgabenstellung für künftige Projekte und wissenschaftliche Arbeiten dar.

In einigen Fällen wurden die Belastungsexperimente auch mehr als 60 Male durchgeführt. Die Auswertung der Reibkoeffizientenverläufe wurde dennoch nur bis zum 60. Zyklus getätigt um die Vergleichbarkeit zwischen den Proben zu gewährleisten. Eine gravierende Änderung des Reibkoeffizientenverlaufs nach 60 Zyklen würde bei Bestätigung der Theorie bedeuten, dass dies in der Auswertung bzgl. der Wechselwirkungsparameter zu sehen ist.

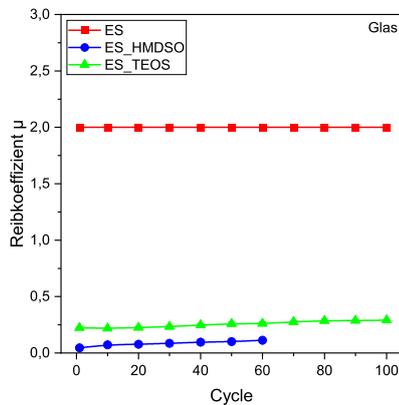
Die tribologischen Belastungsexperimente wurden bei der Großzahl an unbeschichteten Substraten nicht durchgeführt, da es in diesem Experiment darum ging, die Plasmaschicht abzureiben. Daher wird in den folgenden Diagrammen nur angedeutet, bei welchen Werten sich die Reibkoeffizienten ansiedeln.

7.5.2.1 Gereinigte Oberflächen

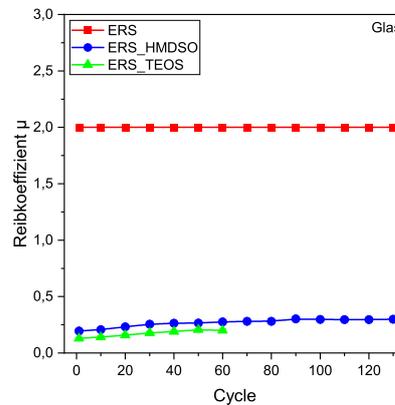
In den folgenden Diagrammen in Abb. 7.55 und 7.56 sind die Experimente der tribologischen Belastungen dargestellt. Es handelt sich dabei um die EPDM- und NBR-Proben, die vor der Plasmabeschichtung mit Aceton und Isopropanol gereinigt wurden. Die Reibkoeffizienten der unbeschichteten Elastomerearten in den meisten Fällen in einen „Stick-Slip“ aus, woraus kein realer Reibkoeffizient ermittelt werden kann. Daher wurde für die Darstellung dieser Reibkoeffizienten ein möglichst realistischer Wert angenommen um die Reibkoeffizienten der beschichteten Elastomere in Relation zu setzen. Bei den in Abb. 7.55 a)-c) gezeigten Proben wird deutlich, dass eine Plasmaschicht sowohl mit HMDSO als auch mit TEOS für mind. 150 Zyklen und einem Auflagegewicht von 5 kg einen großen Einfluss auf die Reibeigenschaften der Elastomere ausüben. Die Verläufe der Reibkoeffizienten folgen dabei keiner Linearität sondern nähern sich asymptotisch einem Plateau an, in das sich der Reibkoeffizient kaum weiter ändert. Dabei ist ein Unterschied zwischen einer HMDSO- und TEOS-Schicht nicht auszumachen, da der Bereich, in dem die Reibung stattfindet, sehr klein ist. Die Reibkoeffizienten beider beschichteten Elastomere überlagern sich eher und resultieren in einen vergleichbaren Reibkoeffizienten.

Bei der ES-Probe ist der Unterschied zwischen beiden Schichten am stärksten zu sehen. Dies liegt scheinbar an der geringen Härte der Probe, wodurch sich die Unebenheiten des Reibsubstrats leichter in die Probe drücken können. Durch die HMDSO-Schicht wird die Oberfläche des Elastomersubstrats wahrscheinlich stabiler gegen das Eindringen der Asperitäten gemacht, wodurch die Reibung sehr gering ausfällt. Dieser Effekt kann auch in der relativ weichen EWRS-Probe festgestellt werden. Hier fällt die Reibung der HMDSO-beschichteten Elastomerprobe etwas geringer aus als die der TEOS-beschichteten Probe.

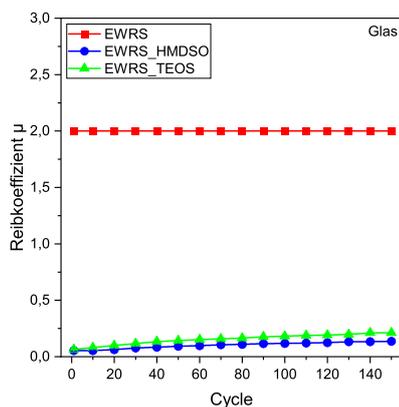
Bei der ERS-Probe liegen die Reibkoeffizienten der HMDSO-Beschichtungen etwas höher als die TEOS-Beschichtungen. Da die ERS-Probe härter ist als die anderen beschriebenen Proben ist der Kontakt des Reibsubstrats mit der Beschichtung wahrscheinlich geringer, sodass der Effekt der Plasmaschicht geringer ausfällt.



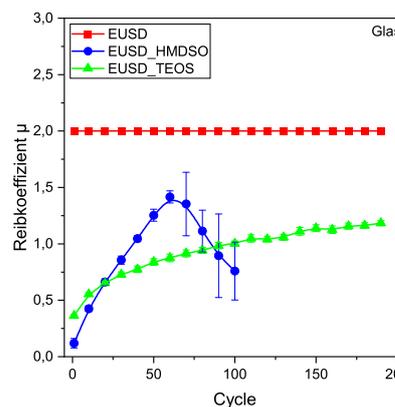
(a) Reibkoeffizientenverlauf der ES-Proben.



(b) Reibkoeffizientenverlauf der ERS-Proben.



(c) Reibkoeffizientenverlauf der EWRS-Proben.



(d) Reibkoeffizientenverlauf der EUSD-Proben.

Abbildung 7.55: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten EPDM-Proben mittels Jet-Plasma unter Standardbedingungen. Die Reibkoeffizienten wurden auf Glas bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt. Bei den vier letzten Datenpunkten der EUSD_HMDSO-Probe handelt es sich um „Stick-Slip“ und führt daher zu großen Standardabweichungen.

Im Kontrast zu den bisher erwähnten Proben fällt die upside-down gemischte EUSD-Probe hinsichtlich der Reibung schlechter aus. Hier zeigt sich deutlich, dass vor allem die HMDSO-Schicht bereits nach 70 Zyklen einbricht und danach die Reibung in einen „Stick-Slip“ übergeht. Die TEOS-Beschichtung ergibt ebenfalls hohe Reibkoeffizienten, die allerdings nicht in einen „Stick-Slip“ übergehen. Vielmehr steigen die Reibkoeffizienten bis zum 200. Zyklus stetig an. Die Auswertung der Reibkoeffizientenverläufe wurde nur bis zum 60. Zyklus ausgeführt. Ein Grund für den hohen Anstieg der Reibkoeffizienten in den EUSD-Proben könnte die veränder-

te Mischprozedur sein, die zu einer schlechten Dispersion der Füllstoffe im Kautschuk führte. Dadurch kann der Agglomerationsgrad nicht hinreichend herunter gesetzt werden wie bei einer normalen Mischungsherstellung, wodurch die Restagglomerate größer ausfallen. Die großen Rußagglomerate führen wahrscheinlich zu einer unebenen Oberfläche im Vulkanisat, die bei tribologischer Belastung geebnet wird, wodurch sich die Plasmaschichten leichter abreiben lassen. Partikel können ebenfalls aus der Polymermatrix herausbrechen, was als Auskredung bekannt ist.

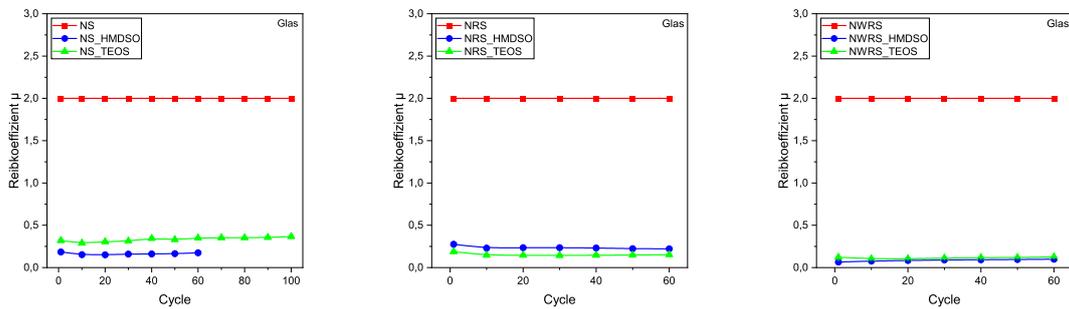
Teilergebnisse zu abgeriebenen Plasmaschichten mit entsprechenden Untersuchungen sind im Anhang in Kap. 9 aufgeführt. In Abb. 9.8 sind tribologische Belastungsexperimente auf zwei Stahlsorten zusammengefasst. Auch bei diesen Fällen wird erkennbar, dass die Plasmaschichten nicht lange stabil bleiben, bzw. nur mit einem „Stick-Slip“-Verhalten reiben. Die korrespondierenden Mikroskopiebilder sind in Abb. 9.9 und 9.10 zusammengefasst. Es ist deutlich zu sehen, wie die Schicht nach den Reibexperimenten nicht mehr vorhanden ist. Die spektroskopische Analyse mittels EDX in Abb. 9.11 zeigt ebenfalls, dass die siliziumhaltige Plasmaschicht kein Si-Signal mehr gibt.

In allen Proben zeigt sich neben der enormen Reibminderung ebenfalls, dass die Reibkoeffizienten nahezu ohne Standardabweichung generiert wurden. Dass die Abweichung bei höheren Zyklenzahlen nicht zunimmt, beweist, dass die Plasmaschicht in den Fällen intakt geblieben ist und weiterhin einen erheblichen Einfluss auf die Reibung der Elastomere ausübt. Im Gegensatz dazu sieht man bei der EUSD_HMDSO-Probe, dass die Abweichung ab dem 50. Zyklus deutlich erkennbar und zu größeren Zyklen immer größer wird, bis der Reibkoeffizient vermeintlich geringer wird, aber dafür mit einer großen Abweichung, die auf „Stick-Slip“ zurückzuführen ist.

Bei Betrachtung der NBR-Proben sieht man ebenfalls den großen Einfluss der Plasmabeschichtungen auf die Reibung der Elastomere. Im Vergleich zu den EPDM-Proben ist der Verlauf der beschichteten NBR-Proben mit einer extrem geringen Steigung behaftet, was für den Erhalt der Plasmaschicht über mind. 60 Zyklen spricht. Durch einen linearen Fit durch den Reibkoeffizientenverlauf würde die geringe Steigung einen geringen Abrieb bzw. eine stabile Schicht implizieren.

Interessant zu beobachten ist, wie auch bei den gereinigten EPDM-Proben, dass die HMDSO-Schicht bei der sehr weichen NS-Probe zu einer geringeren Reibung führt als die NS-Probe mit TEOS. Im Falle der vergleichsweise weichen NWRS-Probe zeigt sich ebenfalls ein Reibungskoeffizientenverlauf von NWRS_HMDSO, der knapp unter dem Verlauf der TEOS-beschichteten NWRS-Probe liegt.

Alle Reibkoeffizientenverläufe der gereinigten Proben mit Ausnahme der EUSD-Probe nehmen Werte an, die größtenteils miteinander vergleichbar sind. Das impliziert fast, dass die Plasmaschicht alleiniger Auslöser für die ermittelten Reibkoeffizienten ist. Durch die EUSD-Probe wird das klar widerlegt und zeigt wiederum auch, dass nicht jede Plasmaschicht auf jedem Gummi substrat gleichermaßen stabil ist.



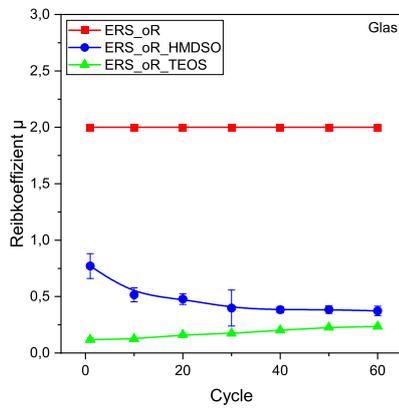
(a) Reibkoeffizientenverlauf der NS-Proben. (b) Reibkoeffizientenverlauf der NRS-Proben. (c) Reibkoeffizientenverlauf der NWRS-Proben.

Abbildung 7.56: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten NBR-Proben mittels Jet-Plasma unter Standardbedingungen. Die Reibkoeffizienten wurden auf Glas bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt.

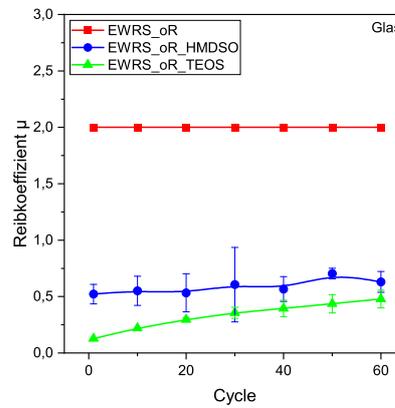
7.5.2.2 Ungereinigte Oberflächen

Zur Erzeugung einer Nichteftung zwischen dem Elastomer und Plasmapolymer wurden einige ausgewählte Substrate ohne weitere Vorbehandlung nach der Vulkanisation im Atmosphärendruck beschichtet. Dieses Vorhaben diente dazu, instabile Schichten zu generieren, die sich leicht vom Elastomer lösen. Das sollte im Reibkoeffizientenverlauf zu sehen sein, wodurch sich später berechnete Wechselwirkungsparameter leichter mit den tribologischen Belastungsexperimenten korrelieren lassen sollen.

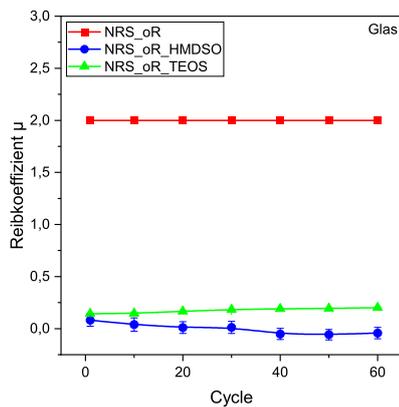
Die ungereinigten Elastomerproben mit anschließender Plasmabeschichtung in Abb. 7.57 zeigen einen deutlichen Unterschied im Reibkoeffizientenverlauf zu den Proben, deren Oberfläche vor der Beschichtung gereinigt wurden. Die ungereinigten EPDM-Proben mit einer HMDSO-Beschichtung zeigen dabei einen Reibkoeffizientenverlauf, der keiner Regel folgt. Während sich bei der ERS_oR_HMDSO-Probe der Verlauf zu niedrigeren Reibkoeffizienten entwickelt, steigt er bei seinem EWRS-Pendant. Die Abweichungen zu den Reibkoeffizienten signalisieren einen „Stick-Slip“, wodurch der Reibkoeffizient nicht richtig ermittelt werden kann. Außer dem „Stick-Slip“, der bei den EPDM-Proben randomisiert auftaucht, ist ebenfalls eine hohe Haftreibung zu verzeichnen. Die Haftreibung spielt in der Auswertung der Reibkoeffizientenverläufe keine Rolle. Daher wurde auf die Darstellung der Reibkurven an dieser Stelle bewusst verzichtet. Es soll nur angemerkt sein, dass die vermeintlich niedrigen Reibkoeffizienten der ungereinigten Proben einen „Stick-Slip“ aufweisen und zusätzlich eine hohe Haftreibung besitzen. Das macht die Beschichtung auf diesen Substraten eher ungünstig, wurde jedoch in diesem Kontext so beabsichtigt. Nichtsdestotrotz sind die Werte der Reibkoeffizienten für beide beschichtete EPDM-Substrate größtenteils vergleichbar, bzw. liegen im Rahmen des Messfehlers. Die Reibkoeffizienten wurden auf Glas bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt.



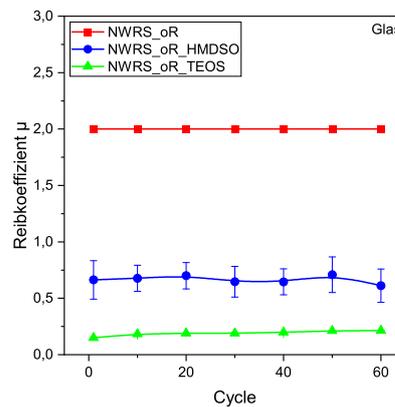
(a) Reibkoeffizientenverlauf der ungereinigten ERS-Proben.



(b) Reibkoeffizientenverlauf der ungereinigten EWRS-Proben.



(c) Reibkoeffizientenverlauf der ungereinigten NRS-Proben.



(d) Reibkoeffizientenverlauf der ungereinigten NWRS-Proben.

Abbildung 7.57: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten, ungereinigten Elastomerproben mittels Jet-Plasma unter Standardbedingungen.

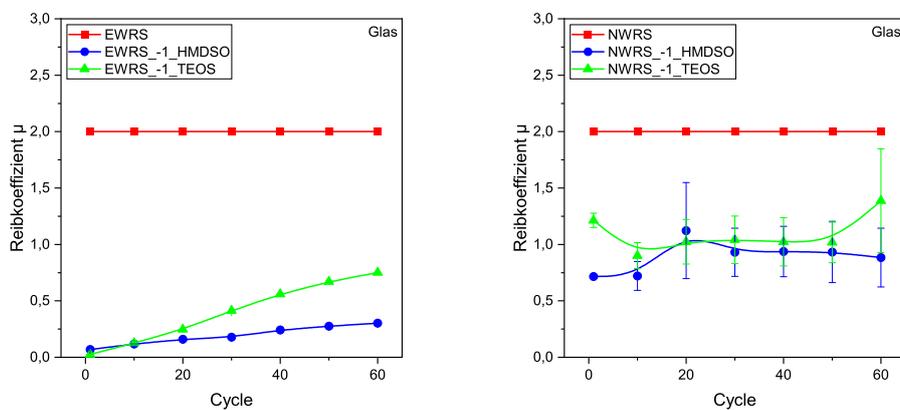
Die ungereinigten NBR-Substrate zeigen ein ähnliches Verhalten wie ihre EPDM-Gegenstücke. Die weichmacherhaltigen NBR-Substrate zeigen aufgrund der Abweichung bei den Reibkoeffizienten ein „Stick-Slip“-Verhalten, wie es auch schon vermehrt in der EWRS-Probe der Fall war. Hier zeigt die TEOS-Probe jedoch ein sehr stabiles Verhalten. Im Vergleich zu den HMDSO-Proben weisen die TEOS-beschichteten Proben keinerlei „Stick-Slip“-Verhalten auf. Die Gleitreibung verläuft durchgehend konstant, wodurch auch keine Abweichung zu sehen ist. Die Haftreibung ist ähnlich hoch wie die Gleitreibung an sich und zieht sich durch alle Zyklen durch. Im Vergleich dazu zeigen die HMDSO-Proben hohe Haftreibwerte und einen nichtkonstanten Reibkurvenverlauf.

Wider Erwarten wird die Auswertung für die spätere Korrelation mit den Wechselwirkungspa-

rametern eher schwierig, da der Verlauf der Reibkoeffizienten keine richtige Steigung aufweist, die sich von stabileren Schichten unterscheidet. In diesen Proben ist die Schicht zwar teilweise abgetragen, jedoch trägt ein Stück Restschicht zur Reibung bei. Die Reibung wird somit durch das freigelegte Elastomersubstrat und der restlichen Plasmaschicht gebildet. Der Versuch einer Korrelation wird dennoch angestrebt um die Daten aus Kap. 7.3.2.3 mit den hier gezeigten zu vereinen.

7.5.2.3 Unverträgliche Weichmacher

Die Idee der Verwendung von inkompatiblen Weichmachern war die, dass der Weichmacher aus der Kautschukmatrix austritt und an die Oberfläche migriert. Dadurch sollte eine sehr



(a) Reibkoeffizientenverlauf der EWRS_-1-Proben. (b) Reibkoeffizientenverlauf der NWRS_-1-Proben.

Abbildung 7.58: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten, mit unverträglichem Weichmacher versehenen Elastomerproben mittels Jet-Plasma unter Standardbedingungen.

dünne Weichmacherschicht auf dem Vulkanisat vorhanden sein, die eine Haftung zum Plasmapolymer erschwert. Die Ergebnisse dieses Vorhabens sind in Abb. 7.58 dargestellt.

Die erhoffte Weichmacherschicht auf dem EWRS-Vulkanisat blieb makroskopisch betrachtet aus. Das Material hatte sich nach der Vulkanisation nicht anders angefühlt als Vulkanisate mit einem kompatiblen Weichmacher. Diese Vulkanisate wären ohne weitere Prüfung kaum unterscheidbar gewesen. Erst nach der Plasmabeschichtung mit anschließenden Reibexperimenten offenbarten den Unterschied zur gereinigten EWRS-Probe in Kap. 7.5.2.1. Die Reibkoeffizientenverläufe beider beschichteten EWRS_-1-Substrate zeigen einen Anstieg über einen Wert von 0,25 im 60. Zyklus mit steigender Tendenz. Dennoch ist erkennbar, dass der Verlauf zum Ende hin eher abflacht und die Plasmaschicht daher wahrscheinlich erst nach einer hohen Zyklenanzahl zerstört wird. Womöglich wird das Substrat direkt unter der Plasmaflamme so

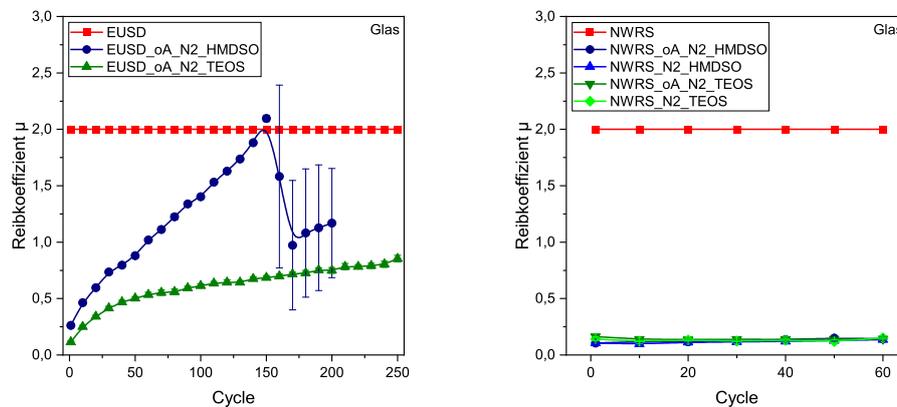
stark erhitzt, dass Weichmacherrückstände auf der Oberfläche verdampfen oder zumindest dem Druck der Flamme ausweichen, wodurch das reine Elastomersubstrat freigelegt wird. Dadurch haben die „Precursor“-Fragmente den Zugang zur Oberfläche und beschichten diese. Auf der NWRS_-1-Probe sieht der Reibkoeffizientenverlauf komplett anders aus. Eine Gleitreibung in den Reibkurven wurde bei diesen Proben nicht gemessen. Stattdessen arteten die Reibkurven kontinuierlich in einen „Stick-Slip“ aus, der eine Reibmessung unbrauchbar macht. Die ermittelten Reibkoeffizienten repräsentieren damit nicht den realen Wert. Auch in dieser Probe ist eine Auswertung mit der Steigung des Reibkoeffizientenverlaufs schwierig, da es keine richtige Steigung im Verlauf gibt. Abgesehen davon handelt es sich nicht um reale Reibkoeffizienten.

Die Reibkoeffizienten stehen bei der NWRS_-1-Probe im starken Kontrast zu der EWRS_-1-Probe. Bei ersterem dominiert der „Stick-Slip“ während bei letzterem die Messung realer Reibkoeffizienten möglich ist. Weichmacher sind vorwiegend unpolarer Natur und halten sich daher eher in einer unpolaren EPDM-Kautschukmatrix auf, als in der polaren NBR-Kautschukmatrix. Dadurch würde es weniger Weichmacherrückstände an der EPDM-Oberfläche geben, wodurch die Oberfläche trotz des unverträglichen Weichmachers relativ rückstandsfrei bleibt. Im polaren NBR liegt die Wahrscheinlichkeit höher, den Weichmacher an ihrer Oberfläche anzutreffen, wodurch die „Precursor“-Fragmente höchstens einen eingeschränkten Zugang zur Oberfläche besitzen und abgeschieden werden. Die Reibkoeffizienten wurden auf Glas bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt.

7.5.2.4 Abweichung von Standard-Parametern

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Verwendung unterschiedlicher Elastomerkonstitution und wie sich die Plasmaschicht auf diesen Substraten verhält. Die Verwendung von abweichenden Beschichtungsparametern sollte den Fokus in Richtung des Ausblicks lenken. Bei Weiterführen dieser Arbeit kann das Hauptaugenmerk auf die Variation der Beschichtungsparameter gerichtet werden. Dies wurde in dieser Arbeit im geringen Maße angegangen. Dabei ging es zum einen um die Untersuchung einer Aktivierung und wie essentiell diese für die Beschichtung ist. Zum anderen wurde als Prozessgas Stickstoff (statt Druckluft) verwendet um mögliche Unterschiede festzustellen. Die Ergebnisse der tribologischen Belastung auf Glas bzgl. dieser Vorhaben sind in Abb. 7.59 zusammengefasst. Die Reibkoeffizienten wurden auf Glas bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt.

Wie auch bei der EUSD-Probe in Abb. 7.55 verläuft die Änderung der Reibkoeffizienten sowohl für HMDSO und TEOS sehr ähnlich. In dem hier gezeigten Fall ist die HMDSO-Schicht jedoch bis zum 150. Zyklus zwar noch auf der Oberfläche vorhanden, fällt danach aber in ein „Stick-Slip“-Verhalten. Die TEOS-Schicht steigt zwar kontinuierlich an, bleibt aber auf dem Elastomer haften. Ein Reibkoeffizient von 1 wird in diesem Fall bis mind. 250 Zyklen nicht überschritten, während es bei der mit Druckluft prozessierten Schicht ab dem 100. Zyklus den Wert von 1 überschritten hatte.



(a) Reibkoeffizientenverlauf der EUSD-Proben mit abweichenden Parametern. (b) Reibkoeffizientenverlauf der NWRS-Proben mit abweichenden Parametern.

Abbildung 7.59: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten Elastomerproben mittels Jet-Plasma unter abweichenden Bedingungen.

Die mit Stickstoff prozessierte NWRS-Probe zeigt durchgehend stabile Werte sowohl für HMDSO und TEOS sowohl bei vorheriger Aktivierung, als auch bei Nichtaktivierung. Das impliziert wiederum, dass eine Aktivierung für die Plasmapolymerisation nicht notwendig ist. Sie dient lediglich zur Feinstreinigung der Oberfläche um die Haftung des Plasmapolymers zu optimieren. Das Experiment zeigt eindeutig, dass der Reibkoeffizient für mehrere Zyklen gering gehalten werden kann. Eine HMDSO- und TEOS-Schicht liefern gleiche Ergebnisse und eine Aktivierung ändert nichts daran.

Im Anhang in Abb. 9.12 sind noch weitere Ergebnisse bzgl. der abweichenden Plasmaparameter aufgeführt. Sie zeigen die tribologischen Belastungsexperimente auf Stahlsubstraten. Es zeigt sich vor allem, dass die stabilen Plasmaschichten auf NWRS selbst bei der Reibung gegen glattem und rauem Stahl standhalten, wenngleich der „Stick-Slip“ im letzteren Fall verspätet auftritt.

7.5.3 Korrelation der Tribologie mit dem Wechselwirkungsparameter χ

In dieser Arbeit wurden die Reibkoeffizientenverläufe als Stabilitätskriterium für die Plasmaschichten verwendet, indem die Regressionsgerade durch die erhaltenen Reibkoeffizienten gelegt wurde. Aus dieser Geraden wurde eine Steigung ermittelt, die Rückschlüsse auf die Stabilität führt und das Stabilitätskriterium bildet. Stabile Schichten die auf dem Elastomersubstrat haften, zeigen nur eine minimale Änderung im Verlauf der Reibkoeffizienten über eine gewisse Zyklenanzahl. Instabile Schichten zeigen dagegen eine große Veränderung in dem Reibkoeffizienten. Diese Änderung wurden mit einem linearen Fit bis zum 60. Zyklus angenähert und die Steigung berechnet. Die Steigung liefert letztendlich eine Information darüber,

wie stabil die Plasmaschicht während der tribologischen Belastung tatsächlich ist. Den Wert der Steigung gilt es schlussendlich mit den berechneten Wechselwirkungsparametern in Korrelation zu bringen.

Zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters χ wurden bekanntlich die Kontaktwinkelmessungen mit drei Prüfflüssigkeiten durchgeführt. Das bedeutet wiederum, dass theoretisch drei Werte für χ berechnet werden können, da jede Flüssigkeit mit der Probe unterschiedliche Grenzflächenspannungen aufweist. Der Einfachheit halber werden nur die Messpunkte der Kontaktwinkelwerte mit Wasser ausgewertet, da diese ein gutes Indiz für die Polarität sind und sehr gut mit der Oberflächenenergie korrelieren (vgl. Kap. 7.3).

In Abb. 7.60 ist ein Beispiel der folgenden Korrelationsdiagramme schematisch dargestellt. Auf

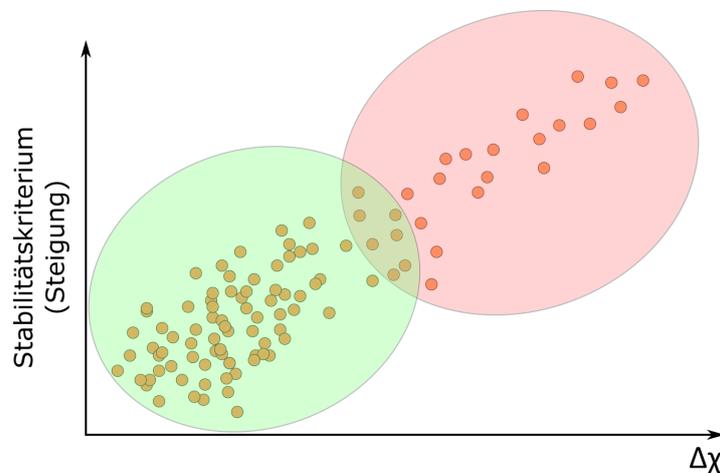
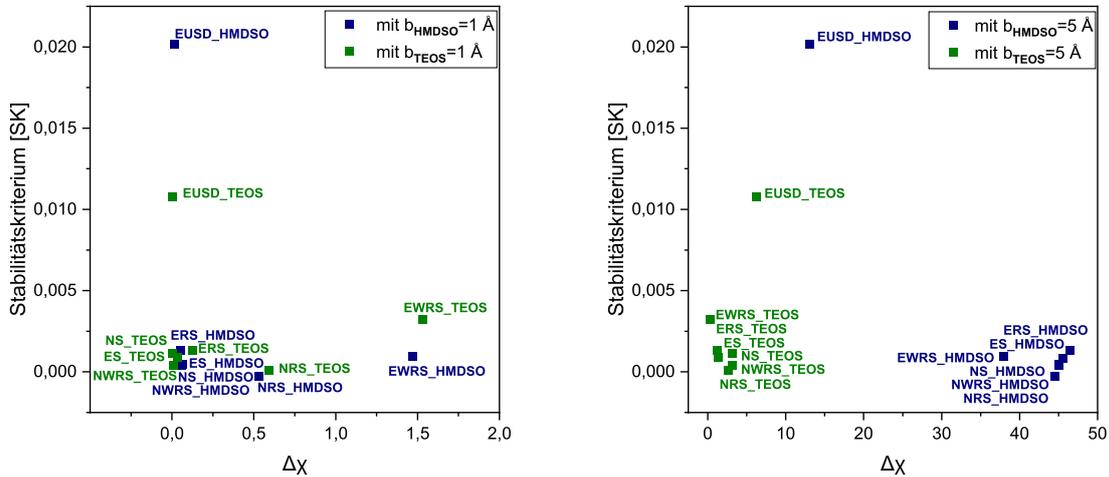


Abbildung 7.60: Idealbeispiel eines Korrelationsdiagramms.

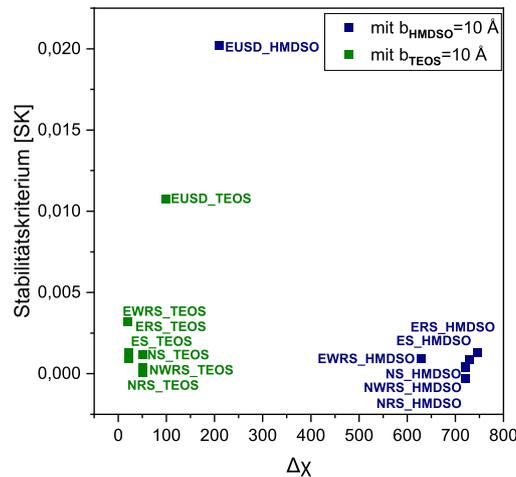
der x-Achse sind die Differenzen der berechneten Wechselwirkungsparameter beider Haftpartner aufgeführt. Die y-Achse spiegelt die Steigung in der Veränderung der Reibkoeffizienten über 60 Reibzyklen wieder. Alle ausgewerteten Punkte im grünen Bereich gehen einer minimalen Differenz in den Wechselwirkungsparametern voraus, die gleichzeitig keine oder nur eine geringfügige Änderung im Reibkoeffizientenverlauf aufweisen. Daher bleibt die Steigung in diesem Falle sehr niedrig und impliziert eine stabile Schicht. Im Gegensatz dazu bedeuten große Differenzen in den Wechselwirkungsparametern eine Nichthaftung zwischen zwei Komponenten und würden in den tribologischen Belastungsexperimenten mit hohen Steigungen im Reibkoeffizientenverlauf einhergehen. Diese Punkte würden im roten Bereich beschrieben werden. Der überlappende Bereich beschreibt Haftungssysteme, bei denen sich die Plasmaschicht erst lange nach den 60 gemessenen Zyklen vom Elastomer trennt und daher stärkere Bindungen aufweisen als der rote Bereich, dennoch nicht so gut haften wie im grünen Bereich. Die folgenden Korrelationsdiagramme wurden wie bereits erwähnt mit Segmentlängen für die Plasmaschicht von 1 Å, 5 Å und 10 Å erstellt.

Die Diagramme zu den gereinigten Proben in Abb. 7.61 zeigen erste Versuche, die ausge-

werteten Daten miteinander zu korrelieren. Wie bereits in Kap. 7.5.2.1 veranschaulicht wurde,



(a) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 1 Å. (b) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 5 Å.



(c) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 10 Å.

Abbildung 7.61: Auftragung der Steigung der Regressionsgeraden vom Reibkoeffizientenverlauf gegen die Differenz der berechneten Wechselwirkungsparameter $\Delta\chi$. Es handelt sich hierbei um die gereinigten Proben.

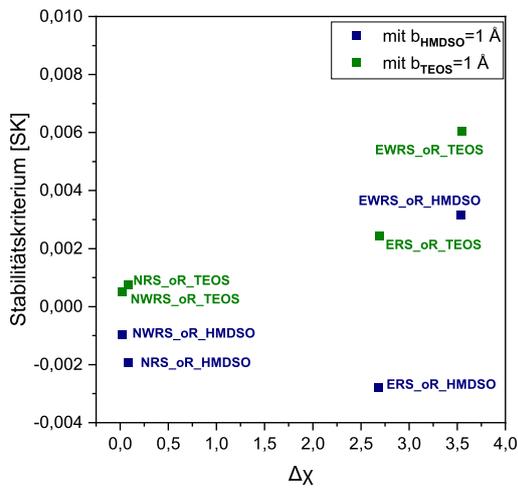
halten die Plasmaschichten auf fast allen gereinigten Proben, unabhängig davon ob es sich um einen EPDM oder NBR handelt. Die einzigen Proben die davon abweichen sind die EUSD-Proben und stechen in den Korrelationsdiagrammen aus der Masse an Datenpunkten raus.

Dies liegt an der Instabilität der Plasmaschicht die mit einer hohen Steigung einhergeht (s. 7.55). Nichtsdestotrotz sollten der angenommenen Hypothese nach Datenpunkte dieser Natur eher bei hohen $\Delta\chi$ liegen. Dies ist hier nicht der Fall. Das Diagramm zeigt lediglich anhand der y-Achse, welche Proben hohe Steigungen aufweisen, korrelieren aber nicht mit den x-Werten. Dennoch soll der Versuch einer Korrelation über die Wechselwirkungsparameter damit gerechtfertigt werden, dass durch das Einbringen der Segmentlänge das Plasmapolymer in den Datenpunkten erkannt wird. Das wäre bei reiner Betrachtung der Oberflächenenergien nicht der Fall gewesen. Gerade bei größer angenommenen Segmentlängen ab 5 Å ist der Unterschied zwischen den HMDSO-Proben gegenüber den TEOS-Proben deutlich erkennbar und es tut sich eine klare Abgrenzung auf. Bei erfolgreicher Korrelation könnte man auf einem Blick das jeweilige Plasmapolymer direkt einordnen.

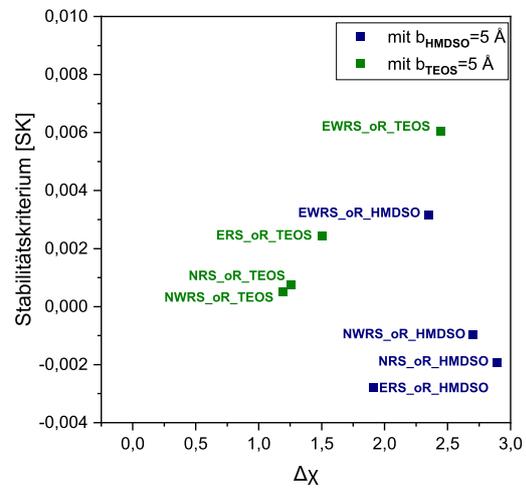
Vergleicht man die Reibkoeffizientenverläufe der ungereinigten Proben gegenüber jener, dessen Oberflächen vor der Beschichtung gereinigt wurden, wird ein geringer Anstieg in dem Verlauf ungereinigter Proben erkannt. Diese Steigung ist zwar nicht so eindeutig wie bei der gereinigten EUSD-Probe, dennoch ist eine geringe Steigung erkennbar. Dies schlägt sich in den Korrelationsdiagrammen in Abb. 7.62 nieder. Bei einer angenommenen Segmentlänge von 1 Å stechen drei EPDM-Proben besonders hervor. Schaut man sich dagegen die Diagramme bei höheren Segmentlängen an, gehen die vormals deutlich erkennbaren Punkte ineinander über und es ist erneut keine klare Trennung erkennbar. Da es sich hierbei um sehr geringe Steigungen handelt würden diese Punkte dem erwähnten überlappenden Bereich aus Abb. 7.60 zugeordnet werden. Dies wird damit begründet, dass die Plasmaschichten bis zum Ende der Experimente trotz ansteigenden Reibkoeffizients weiterhin auf dem Elastomer verblieben sind.

Von den Proben mit unverträglichen Weichmachern sticht im Korrelationsdiagramm in Abb. 7.63 die TEOS-beschichtete EWRS-Probe als einzige heraus. Dies ist eindeutig die Repräsentation aus den tribologischen Belastungsexperimenten aus Abschnitt 7.5.2.3. Auch hier befindet sich der Datenpunkt des relativ nichthaftenden Plasmapolymers bei höheren Differenzen von χ wenn geringe Segmentlängen angenommen werden. Zu größeren Segmentlängen verschiebt sich der Datenpunkt zunehmend zu geringen Differenzen von χ . Im Gegensatz dazu befinden sich die HMDSO-Punkte überwiegend bei hohen Differenzen von χ ab Segmentlängen von 5 Å. Basierend auf den tribologischen Experimenten sind es tatsächlich die HMDSO-Proben, die entweder einen starken „Stick-Slip“ aufweisen, oder eine geringe Steigung im Reibkoeffizientenverlauf zeigen. Diese Argumentation gilt nur bedingt, da dies nicht für alle Datenpunkte gleichermaßen gilt.

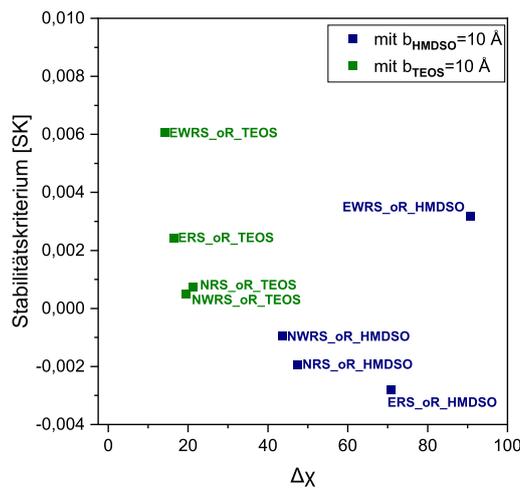
Die Datenpunkte bzgl. der beschichteten Proben mit abweichenden Beschichtungsparametern zeigen im Korrelationsdiagramm in Abb. 7.64 erstmals eine gewisse Kontinuität. Die HMDSO-beschichtete EUSD-Probe (mit Stickstoff als Prozessgas) zeigt bereits in den tribologischen



(a) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 1 Å.



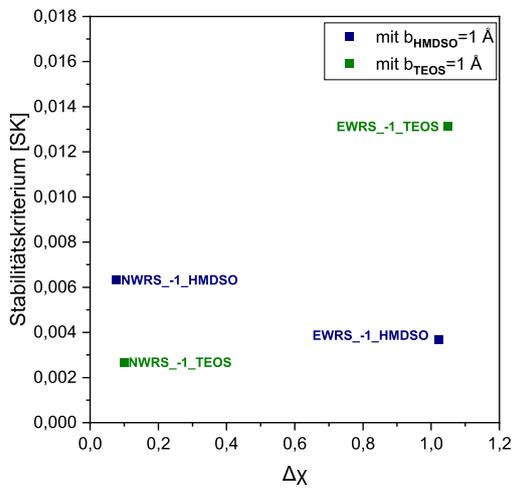
(b) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 5 Å.



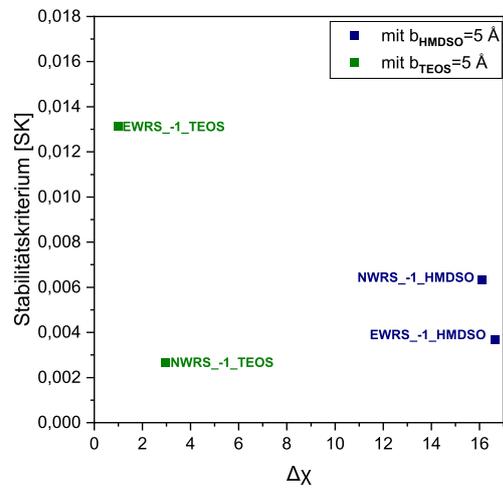
(c) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 10 Å.

Abbildung 7.62: Auftragung der Steigung der Regressionsgeraden vom Reibkoeffizientenverlauf gegen die Differenz der berechneten Wechselwirkungsparameter $\Delta\chi$. Es handelt sich hierbei um die ungereinigten Proben.

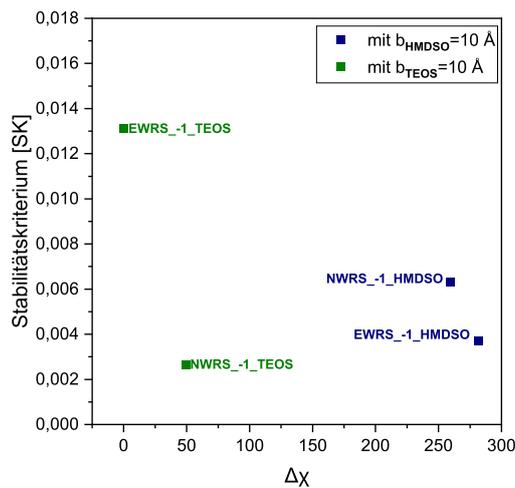
Experimenten einen hohen Anstieg der Reibkoeffizienten über 150 Zyklen. Dies spiegelt sich in der y-Position im Korrelationsdiagramm wieder. Da die HMDSO-Schicht in diesem Falle schlecht auf dem Elastomer zu haften scheint, ist dieser Datenpunkt bei allen Segmentlängen eher bei großen Differenzen von χ vorzufinden. Aus allen prozessierten Proben und den daraus



(a) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 1 Å.



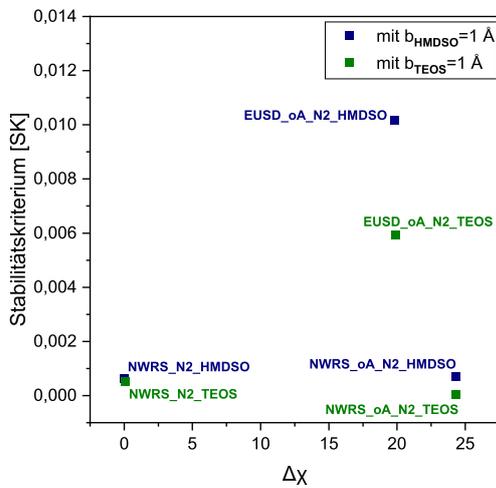
(b) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 5 Å.



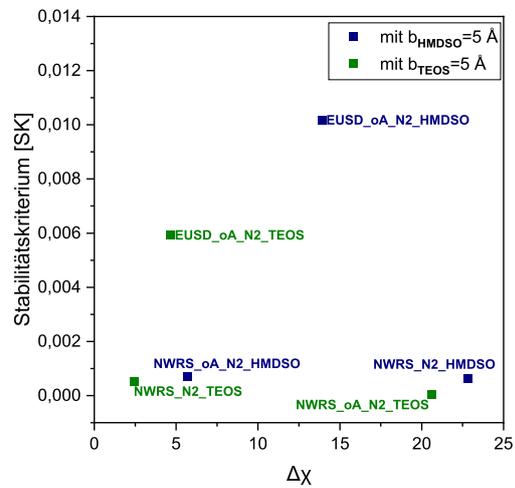
(c) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 10 Å.

Abbildung 7.63: Auftragung der Steigung der Regressionsgeraden vom Reibkoeffizientenverlauf gegen die Differenz der berechneten Wechselwirkungsparameter $\Delta\chi$. Es handelt sich hierbei um die Proben mit unverträglichen Weichmachern.

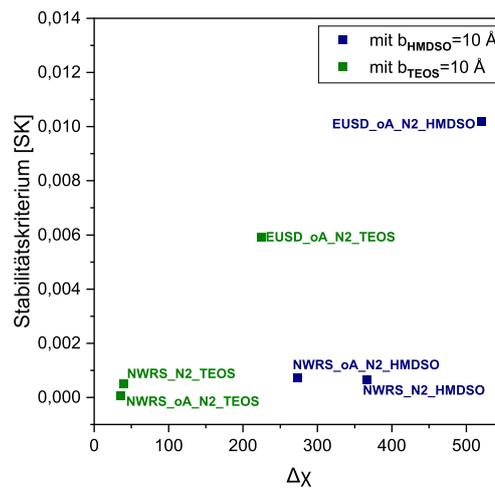
resultierenden Datenpunkten ist dies die einzige Probe, bei der man von einer Korrelation sprechen kann. Bei allen anderen Datenpunkten trifft die Korrelation nur bedingt zu. Dies ist bei Betrachtung der Korrelationsdiagramme abhängig von der Wahl der Segmentlänge, da sich die Datenpunkte zunehmend verschieben. Die Datenpunkte der NWRS-Proben treten



(a) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 1 Å.



(b) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 5 Å.



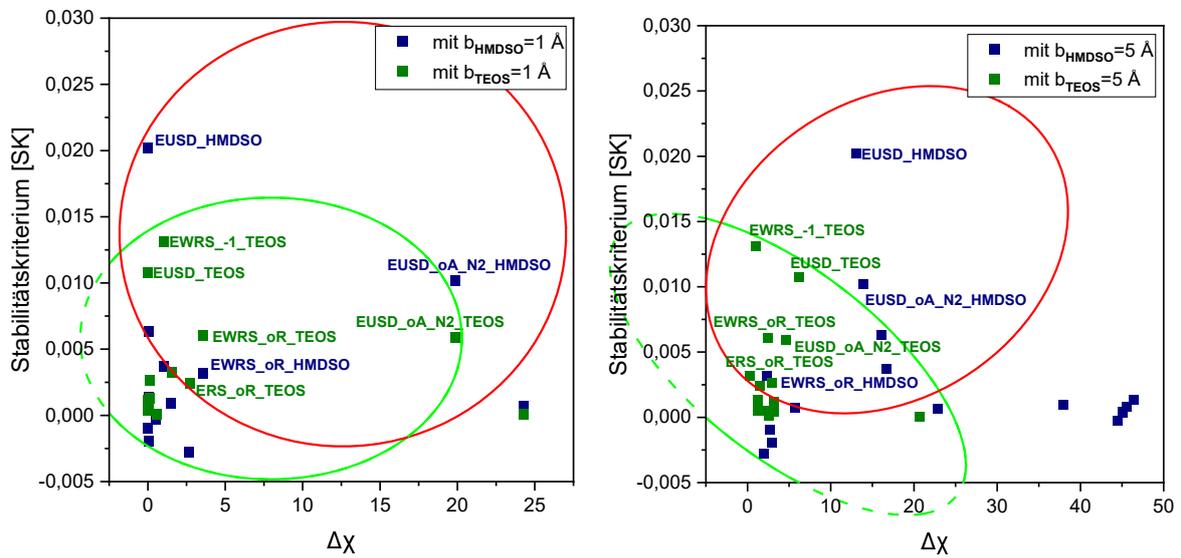
(c) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 10 Å.

Abbildung 7.64: Auftragung der Steigung der Regressionsgeraden vom Reibkoeffizientenverlauf gegen die Differenz der berechneten Wechselwirkungsparameter $\Delta\chi$. Es handelt sich hierbei um die Proben mit abweichenden Beschichtungsparametern.

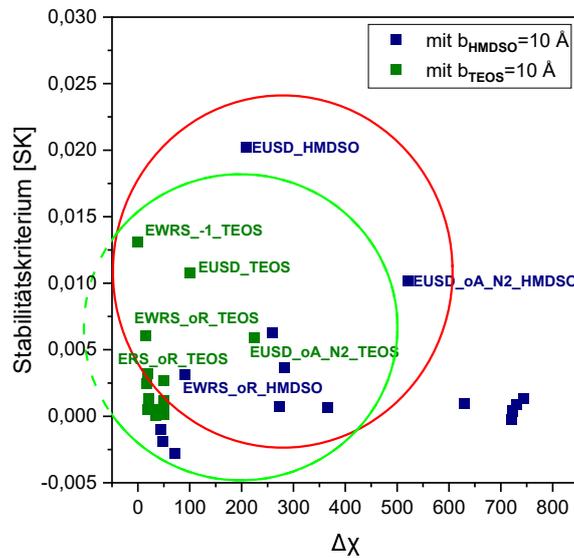
randomisiert in den Korrelationsdiagrammen auf, obwohl die tribologischen Daten eine enorme Haftung zum Elastomer wiedergeben. Dennoch gibt es Datenpunkte die sich auch zu hohen $\Delta\chi$ verschieben, also eine schlechte Haftung suggerieren. Hier ist die Korrelation nur bedingt anwendbar.

In Abb. 7.65 sind alle Datenpunkte in einem Korrelationsdiagramm bei den drei verschiedenen Segmentlängen für Plasmapolymere dargestellt. Zusätzlich sind die Bereiche markiert, die auf eine schlechte Stabilität der Plasmapolymere auf den Elastomeren hinweisen. Wie bereits zu der Abb. 7.60 erläutert wurde, markiert der rote Bereich jene Haftsysteme, in denen das Plasmapolymere unter tribologischer Belastung versagt hat. Bei der deutlichen Mehrheit der Proben hat die Plasmapolymerschicht der tribologischen Belastung standgehalten und qualifiziert sich somit für einen Datenpunkt im grünen Bereich. Der überlappende Bereich gibt die Datenpunkte der Proben an, die unter tribologischer Belastung einen zunehmend steigenden Reibkoeffizienten aufwiesen, bis zum Ende des Experiments dennoch stabil geblieben sind. Alle semi- bis instabilen Proben wurden in den Korrelationsdiagrammen beschriftet, da es sich um die Minderheit der Proben handelt und damit leichter wiederzufinden sind. Somit konnten auch die Bereiche der Haftung bzw. Nichthaftung festgelegt werden. Eine Erklärung für die Datenpunkte außerhalb der Markierungen gibt es nicht. Selbstverständlich ist diese Art der Korrelation weiterhin ausbaufähig. Dies könnte insoweit erforscht werden, dass die Datenpunkte präziser beschrieben werden könnten.

Diese Datenpunkte haben sich ausschließlich aus experimentellen Daten heraus kristallisiert. Durch eine erfolgreiche Korrelation die sich über alle Datenpunkte durchzieht, könnte diese Methode dazu angewandt werden, die Haftung von Plasmapolymere auf Elastomeren vorauszusagen und damit umfangreiche Experimente zu sparen. Für die Industrie bedeutet das im Umkehrschluss, dass der Zeitfaktor dadurch minimal bleibt und etwaige Kosten für Haftungsprüfungen dem Hersteller bzw. Anwender erspart bleiben.



(a) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 1 Å. (b) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 5 Å.



(c) Ermittlung einer Korrelation mit einer angenommenen Segmentlänge von 10 Å.

Abbildung 7.65: Auftragung der Steigung der Regressionsgeraden vom Reibkoeffizientenverlauf gegen die Differenz der berechneten Wechselwirkungsparameter $\Delta\chi$. Es handelt sich hierbei um alle untersuchten Proben.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die beiden Kautschuke EPDM und NBR mit verschiedenen Konstitutionen zu Elastomeren verarbeitet. Die unterschiedlichen Konstitutionen beinhalteten die Verarbeitung zum Elastomer bestehend aus dem reinen Kautschuk mit einem Vernetzungssystem (ES und NS), demselben System mit Füllstoffzugabe (ERS und NRS) und weiterführend das Elastomer mit der Einarbeitung eines Weichmachers (EWRS und NWRS). Als weiterführende Elastomerausgangprodukte wurden die weichmacherhaltigen Elastomere mit inkompatiblen Weichmachern variiert (EWRS₋₁ und NWRS₋₁). Außerdem wurde die Mischprozedur für ein EPDM-Ausgangsmaterial vom Industriestandard zum „Upside-Down“-Verfahren für weitere Variationen der Ergebnisse geändert (EUSD).

Neben der Oberflächenuntersuchung mittels REM, AFM und FTIR wurden überwiegend Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie OFE geführt, die nach der OWRK-Methode ausgewertet wurde. Dabei wurden jeweils die unbehandelten Elastomere untersucht und den mittels Plasma aktivierten Pendants gegenübergestellt. Alle gereinigten EPDM-Oberflächen weisen eine mittlere OFE von 23 mN/m auf, wobei kein polarer Anteil gemessen wurde. Die aktivierten EPDM-Proben ergeben eine mittlere OFE von über 60 mN/m mit einem stark ausgeprägten polaren Anteil, der teilweise mehr als die Hälfte der OFE ausmacht. Die reinen Elastomeroberflächen bestehend aus NBR erreichen eine OFE von ca. 29 mN/m mit gering ausgeprägtem polaren Anteil, wohingegen ihre aktivierten Gegenstücke eine OFE bis zu 70 mN/m mit großen polaren Anteilen erreichen. Von den ungereinigten Elastomeren wurden ausschließlich die aktivierten Varianten hinsichtlich der OFE untersucht und es wurde festgestellt, dass die OFE im Vergleich zu den gereinigten Oberflächen gesunken ist, was auf Kontaminationen zurückzuführen ist. Die Compounds mit unverträglichen Weichmachern zeigen im aktivierten Zustand dieselbe OFE wie ungereinigte Oberflächen, jedoch mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Eine Abweichung von Standard-Parametern wurde für die Erforschung der Oberflächen ebenfalls unternommen, wobei hier Stickstoff statt Luft als Prozess- bzw. Ionisationsgas in der Plasmaanlage verwendet wurde. Die untersuchten Compounds als Vertreter der beiden Kautschuke (EUSD und NWRS) erreichten im aktivierten Zustand dieselbe OFE von ca. 59 mN/m bei unterschiedlich ausfallenden Kontaktwinkeln.

Die Beschichtung der Elastomere durch Plasmapolymerisation durch den Plasmajet konnte im REM betrachtet werden. Mittels AFM und FTIR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Bulkeigenschaften der Elastomere nicht beeinflusst werden. Ein wesentliches Merkmal der Plasmaschichten sind die schollenartigen Strukturen, die auf den Elastomeren ausgebildet

wurden, die auf den glasartigen Charakter der siliziumorganischen Schichten zurückzuführen ist. Die Schollen wurden bei der Beschichtung mittels DBE-Anlage nicht erreicht, was dafür spricht, dass unterschiedliche Anlagengeometrien und -technologien trotz der Verwendung desselben „Precursors“ nicht zwingend zu gleichen Ergebnissen führt.

Im Vergleich zu den aktivierten Elastomeroberflächen streuen die OFE der beschichteten Elastomere weniger stark, was auf eine geschlossene Plasmaschicht hinweist. Beschichtungen mit HMDSO bilden insgesamt unpolare Schichten mit einem gering ausgeprägten polaren Charakter, während TEOS-Schichten zu deutlich höheren OFE führen mit einem ebenso deutlich gekennzeichneten polaren Anteil. Plasmapolymerisationen auf ungereinigten Oberflächen führen für HMDSO zu höheren OFE als auf gereinigten Oberflächen und bei TEOS zu gleichen Ergebnissen. Beschichtete Elastomere mit unverträglichen Weichmachern fallen differenziert aus, die vermutlich auf Inhomogenitäten auf der Oberfläche zurückzuführen sind. Die Beschichtung mit abweichenden Parametern führte bei HMDSO zu ähnlichen OFE-Ergebnissen, wohingegen die OFE bei TEOS-Beschichtungen im Vergleich zu Standard-Parameter-Beschichtungen etwas gesenkt ist. Die Verwendung von abweichenden Parametern führte zu der Erkenntnis, dass eine Aktivierung für eine erfolgreiche Beschichtung nicht zwingend notwendig ist, jedoch die Feinstreinigung von Kontaminationen dadurch verloren geht. Mit Ausnahme der oR-Proben kann zusammengefasst werden, dass HMDSO die deutlich unpolare Schicht mit einem geringen bis nicht vorhandenen polaren Anteil bildet. Die OFE siedelt sich bei ca. 20-25 mN/m an. TEOS dagegen fällt polarer aus, streut aber stärker. Hier werden OFE ab 40 mN/m erreicht und gehen substratabhängig bis teilweise 65 mN/m rauf.

Die nanoskaligen Plasmaschichten, die mittels Plasmajet abgeschieden wurden, zeigen in den Experimenten eine erhebliche Senkung der Reibkoeffizienten gegen Glas bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Es konnte sogar das Niveau von brachenüblichen Gleitlacken erreicht und teilweise unterboten werden. Die DBE-behandelten und fluorierten Proben haben den Reibkoeffizienten zwar senken können, jedoch das Niveau der Jet-behandelten Proben nicht erreicht. Teilweise konnte der Stick-Slip-Effekt bei den DBE-Proben nicht unterbunden werden, der ausnahmslos bei allen Jet-Proben nicht aufgetreten ist. Im Niederdruckplasma behandelte Proben zeigten ab einer Dreifachbeschichtung eine signifikante Minderung des Reibkoeffizienten.

Zum Schluss wurden tribologische Belastungsexperimente durchgeführt, womit die Beständigkeit der meisten Elastomer-Plasmapolymer-Paare nachgewiesen werden konnte. Auf fast allen gereinigten Proben konnte der Reibkoeffizient konstant niedrig gehalten werden, wohingegen die Schicht auf der EUSD-Probe nach 70 Zyklen offensichtlich versagt hat. Dies konnte auch in einer Variation der Standard-Parameter festgestellt werden. Die Ergebnisse der ungereinigten Proben und Proben mit unverträglichen Weichmachern fielen sehr differenziert aus. Der Reibkoeffizient konnte zwar gesenkt werden, jedoch ist das Reibniveau im Vergleich zu optimalen Bedingungen hoch und zeigte einen geringen „Stick-Slip“-Effekt.

Die Daten aus den Beständigkeitstests wurden mit denen aus den OFE-Versuchen in Korrelation gebracht um eine Systematik zu erörtern. Es gibt Hinweise, dass solch eine Korrelation

durchaus möglich ist, für die Zukunft aber noch weiterer Daten bedarf und damit ausbaufähig ist. Es konnten zwar nicht alle Datenpunkte erfolgreich in Korrelation gebracht werden, jedoch sind erste Ansätze vorhanden.

Für künftige Forschungsvorhaben könnten weitere Plasmaparameter variiert werden, die sich auf die Schichtbildung auswirken. Dazu gehören z. B. die Plasma Cycle Time (PCT), die Frequenz, die Plasmaleistung oder auch der Fluss und die Art der „Precursor“ und des Ionisationsgases. Zudem können noch etliche Kautschuktypen mittels Plasmapolymersation beschichtet werden die wiederum in einer Vielzahl von Variationen modifiziert werden können. Zwei Kautschuke allein bieten viele Möglichkeiten Elastomere zu generieren, sei es die Art des Füllstoffs oder des Vernetzungssystems (vgl. Abb. 6.1).

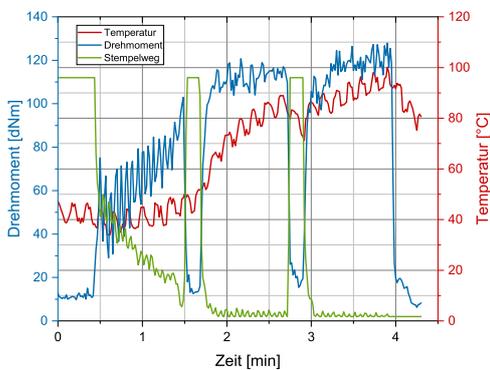
Man muss bedenken, dass es sich bei den Korrelationsergebnissen nicht um Absolutwerte handelt. Die Art der tribologischen Belastung war hierbei das Werkzeug, um die Stabilität der Plasmaschichten zu eruieren. Die Erschwernis dabei lag in der Interpretation der Haftung bzw. Nichthaftung eines Plasmapolymers, die durch tribologische Experimente teilweise nicht eindeutig war. In Gl. 7.3 sind viele Annahmen getroffen, um es mit dem angewandten System kompatibel zu machen. Dazu gehören die Annahme der kubischen Ausdehnung des Plasmapolymers und die in der Formel vorkommenden Segmentlängen, die für Plasmapolymere unbekannt sind. Dennoch zeigt sich in den Korrelationsdiagrammen ein Trend, der durch Berücksichtigung weiterer Einflüsse auf die Reibung, wie bspw. der Modul, eindeutiger auszeichnen kann.

Durch die Idee der Korrelationsdiagramme könnten Anwender in Zukunft bereits ohne Durchführen der Experimente entscheiden, ob eine Plasmapolymersation auf einem beliebigen Substrat erfolgreich wäre. Dazu wären dann lediglich die OFE-Experimente der Oberflächen nötig wenn erst gewährleistet ist, dass die Berechnungen mittels Gl. 7.3 gelingen.

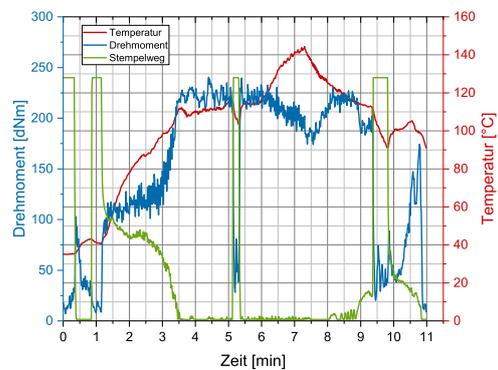
9 Anhang

Tabelle 9.1: Rezepturen der im Standardmischverfahren hergestellten EPDM-Mischungen. Alle Angaben in phr.

Rezepturbestandteil	ES	ERS	EWRS	EWRS_-1
EPDM - Keltan 4450 D	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1
Ruß N550	-	80	80	80
Paraffinischer Weichmacher (<i>Sunpar 2280</i>)	-	-	40	-
Weichmacher DOS	-	-	-	20
Rhenogran S-80 (80 % Schwefel)	1,8	1,8	1,8	1,8
Zinkdibenzylthiocarbamat-Beschleuniger	1,5	1,5	1,5	1,5
Vernetzungsaktivator Zinkdicyanatodiamin	0,6	0,6	0,6	0,6
Benzthiazolbeschleuniger MBT	0,6	0,6	0,6	0,6
Beschleuniger auf Sulfenamidbasis CBS	0,6	0,6	0,6	0,6



(a) ES-Mischkurve



(b) ERS-Mischkurve

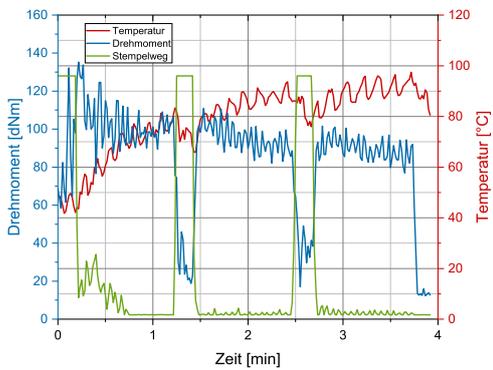
Abbildung 9.1: Mischkurven der EPDM-Mischungen ohne Weichmacher

Tabelle 9.2: Rezepturen der im Standardmischverfahren hergestellten NBR-Mischungen. Alle Angaben in phr.

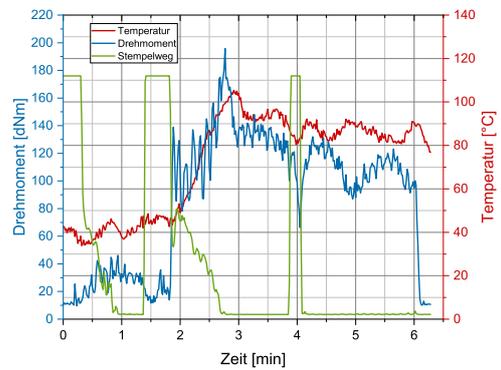
Rezepturbestandteil	NS	NRS	NWRS	NWRS_-1
NBR - Perbunan 3445, 34 % ACN	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1
Ruß N550	-	50	50	50
Phenylester-Weichmacher (<i>Mesamoll II</i>)	-	-	20	-
Paraffinischer Weichmacher (<i>Sunpar 2280</i>)	-	-	-	20
Schwefel	2	2	2	2
Beschleuniger auf Sulfenamidbasis CBS	1,5	1,5	1,5	1,5

Tabelle 9.3: Rezeptur der im Upside-Down-Verfahren hergestellte EUSD-Mischung. Alle Angaben in phr.

Rezepturbestandteil	EUSD
EPDM - Keltan 4450 D	100
ZnO	5
Stearinsäure	1
Ruß N550	70
Ruß N772	40
Paraffinischer Weichmacher (<i>Sunpar 2280</i>)	70
Schwefel	1,5
Thiram-Beschleuniger TMTD	1
Beschleuniger auf Sulfenamidbasis CBS	0,8

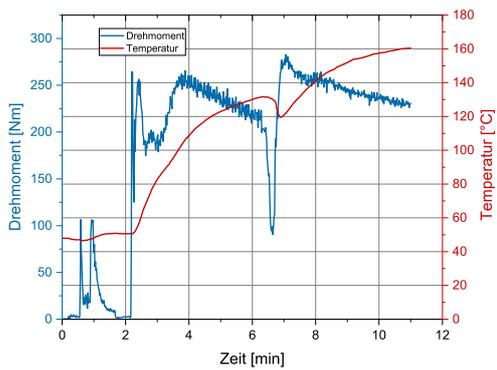


(a) NS-Mischkurve

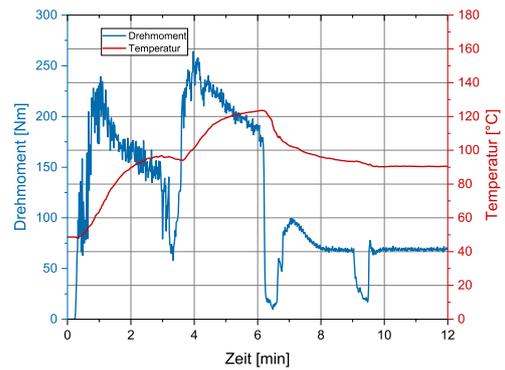


(b) NRS-Mischkurve

Abbildung 9.2: Mischkurven der NBR-Mischungen ohne Weichmacher.

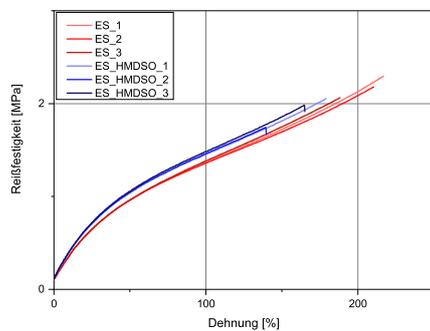


(a) EWRS_-1-Mischkurve

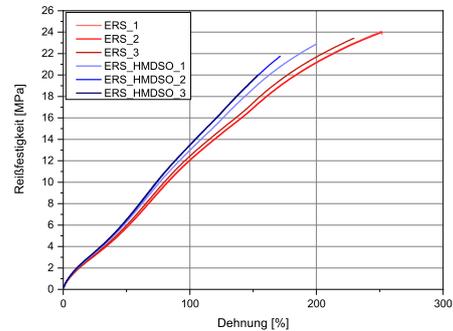


(b) NWRS_-1-Mischkurve

Abbildung 9.3: Mischkurven beiden Kautschuke vermengt mit unverträglichen Weichmachern

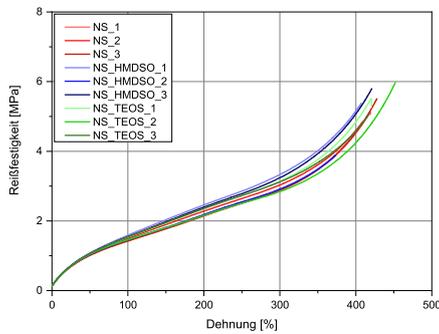


(a) ES-Zugversuch

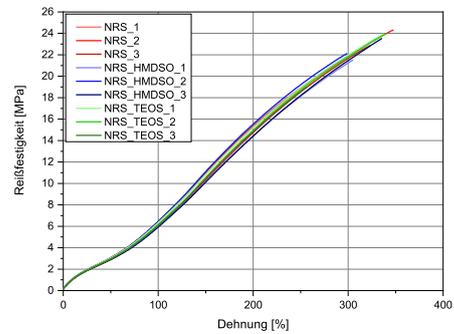


(b) ERS-Zugversuch

Abbildung 9.4: Zug-Dehnungsprüfung an ES und ERS im Vergleich zu E(R)S_HMDSO.

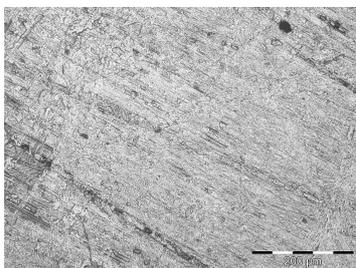


(a) NS-Zugversuch

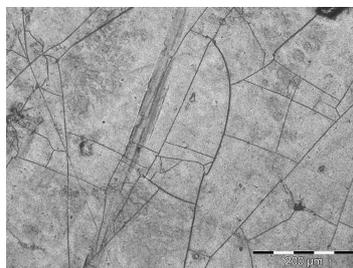


(b) NRS-Zugversuch

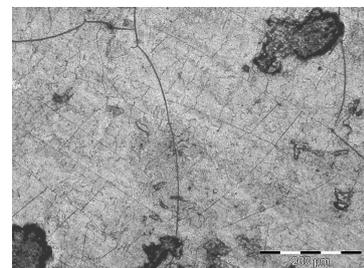
Abbildung 9.5: Zug-Dehnungsprüfung an NS und NRS im Vergleich zu N(R)S_HMDSO und N(R)S_TEOS.



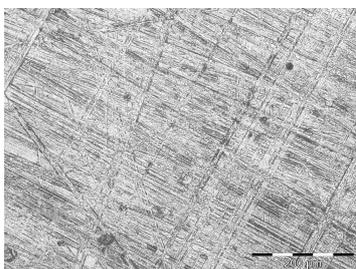
(a) EWRS



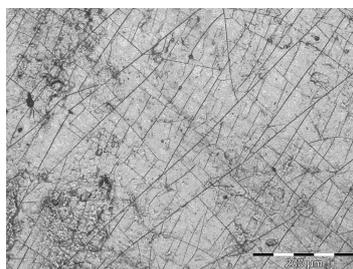
(b) EWRS_HMDSO



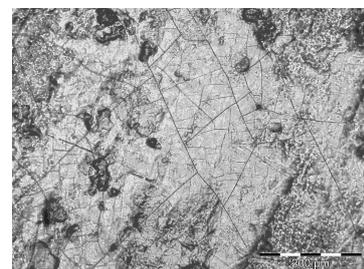
(c) EWRS_HMDSO_150x



(d) EWRS



(e) EWRS_TEOS



(f) EWRS_TEOS_150x

Abbildung 9.6: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der unbeschichteten, beschichteten und tribologisch belasteten EWRS-Proben gegen Glas.

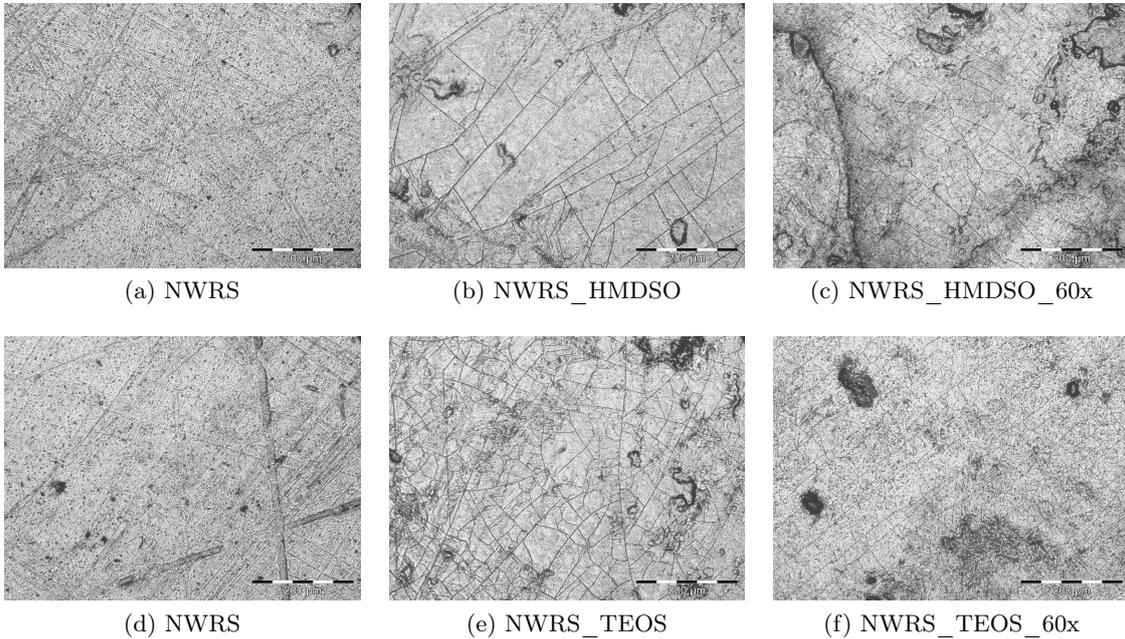
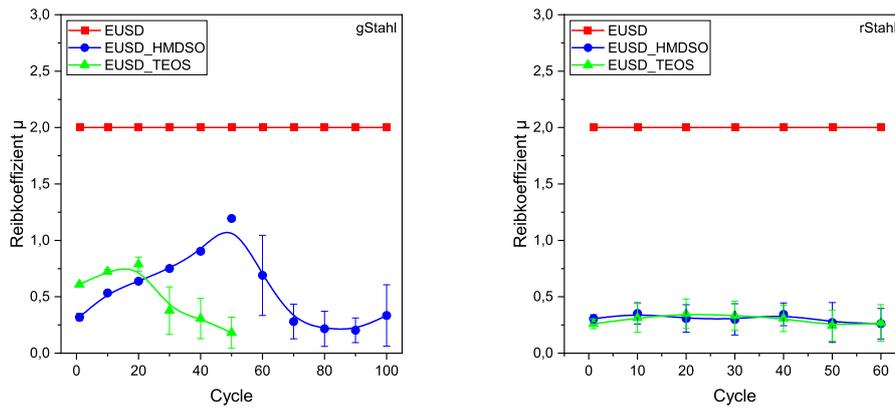


Abbildung 9.7: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der unbeschichteten, beschichteten und tribologisch belasteten NWRS-Proben gegen Glas.



(a) Reibkoeffizientenverlauf der EUSD-Proben auf gStahl. (b) Reibkoeffizientenverlauf der EUSD-Proben auf rStahl.

Abbildung 9.8: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten EUSD-Proben mittels Jet-Plasma. Die Reibkoeffizienten wurden auf poliertem/glattem (gStahl) und rauem (rStahl) Stahl bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt.

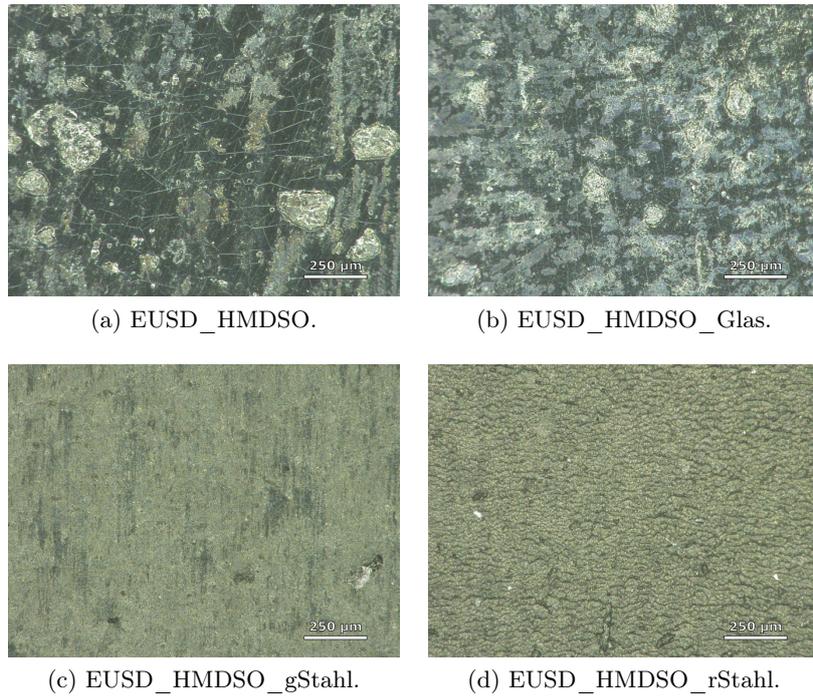


Abbildung 9.9: Aufnahmen mit dem Digitalmikroskop. Zu sehen sind die mit HMDSO beschichteten EUSD-Proben vor und nach der Reibung.

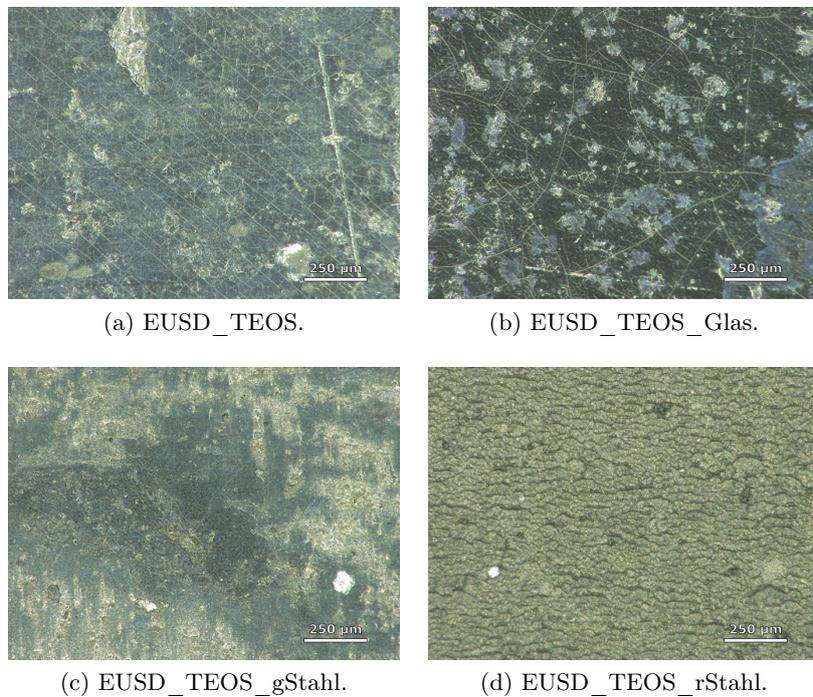
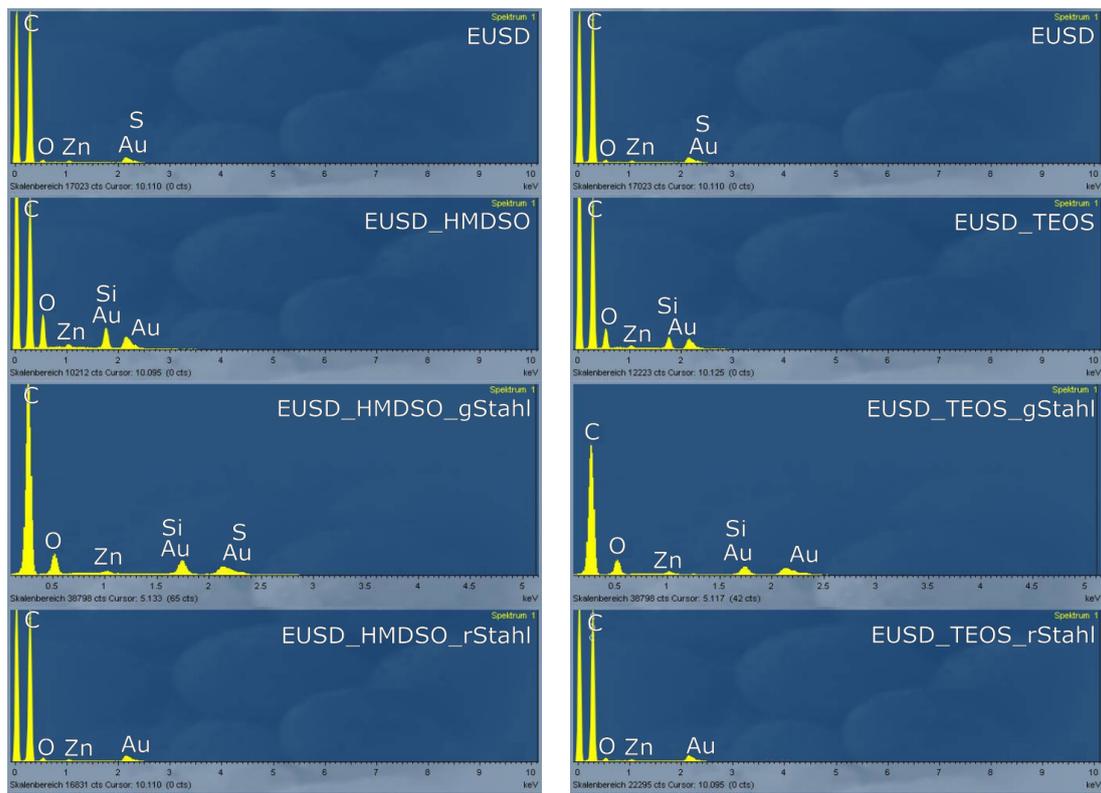
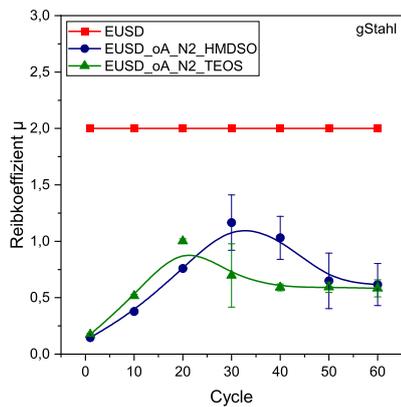


Abbildung 9.10: Aufnahmen mit dem Digitalmikroskop. Zu sehen sind die mit TEOS beschichteten EUSD-Proben vor und nach der Reibung.

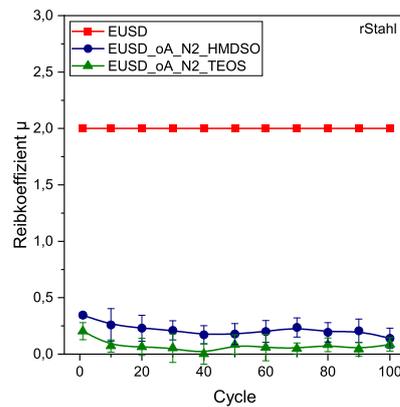


(a) EDX-Spektren von EUSD_HMDSO vor und nach der Reibung. (b) EDX-Spektren von EUSD_TEOS vor und nach der Reibung.

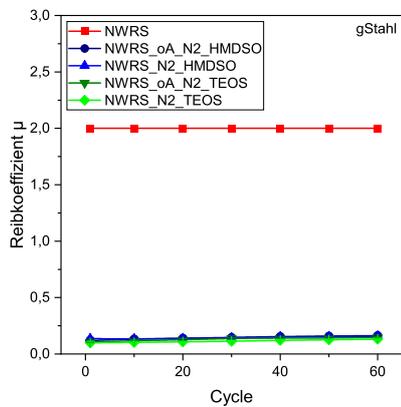
Abbildung 9.11: EDX-Spektren der beschichteten EUSD-Proben vor und nach der Reibung auf gStahl und rStahl. Die Intensitäten der Signale für jedes Atom sind arbiträr.



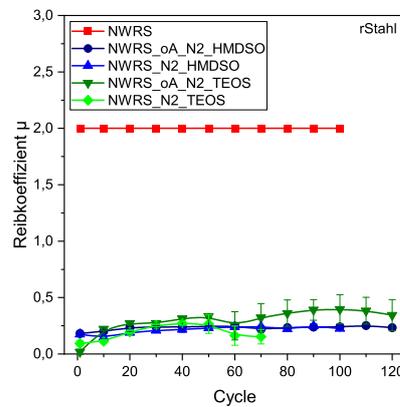
(a) Reibkoeffizientenverlauf der EUSD-Proben mit abweichenden Parametern auf gStahl.



(b) Reibkoeffizientenverlauf der EUSD-Proben mit abweichenden Parametern auf rStahl.



(c) Reibkoeffizientenverlauf der NWRS-Proben mit abweichenden Parametern auf gStahl.



(d) Reibkoeffizientenverlauf der NWRS-Proben mit abweichenden Parametern auf rStahl.

Abbildung 9.12: Reibkoeffizientenverläufe der be- und unbeschichteten EUSD- und NWRS-Probe mittels Jet-Plasma unter abweichenden Bedingungen. Die Reibkoeffizienten wurden auf gStahl und rStahl bei einer Reibgeschwindigkeit von 30 mm/s ermittelt.

Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Karl and M. Klüppel. Characterization of Elastomers by Wetting: Roughness and Chemical Heterogeneity. *Chemické Listy*, 105:233–234, 2011.
- [2] C. W. Karl, A. Lang, A. Stoll, M. Stoll, and M. Klüppel. Tribologische Eigenschaften beschichteter Elastomere - Teil 1: Charakterisierung der Oberflächen mittels modifizierter Wilhelmy-Methode. *KGK rubberpoint*, pages 44–49, 2012.
- [3] M. Lückmann, R. Hänsel, H. Geisler, and M. Stoll. Nanotechnologische Modifizierung von Elastomeroberflächen zur Verringerung der Reibungskoeffizienten und Erhöhung des Haftvermögens bei Verklebungen. *Galvanotechnik*, 9:650, 2011.
- [4] L. Busse, K. Peter C. W. Karl, H. Geisler, and M. Klüppel. Reducing friction with Al₂O₃/SiO₂-nanoparticles in NBR. *Wear*, 271:1066–1071, 2011.
- [5] M. Macgregor and K. Vasilev. Perspective on Plasma Polymers for Applied Biomaterials Nanoengineering and the Recent Rise of Oxazolines. *Materials*, 12:191, 2019.
- [6] K. K., U. Cvelbar, and A. B. Murphy. Plasma nanoscience: setting directions, tackling grand challenges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44:174001, 2011.
- [7] J. Friedrich. Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, 8:783–802, 2011.
- [8] R. J. Ratway and C. M. Balik. Surface modification of chlorobutyl rubber by plasma polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35:1651–1660, 1997.
- [9] L. Martinez, L. Alvarez, Y. Huttel, J. Mendez, E. Roman, A. Vanhulsel, B. Verheyde, and R. Jacobs. Surface analysis of NBR and HNBR elastomers modified with different plasma treatments. *Vacuum*, 81:1489–1492, 2007.
- [10] A. Wildberger, H. Geisler, and R. H. Schuster. Atmosphärendruckplasmaverfahren. *KGK rubberpoint*, pages 24–31, 2007.
- [11] Y. M. Tsai, F. J. Boerio, and D. K. Kim. Adhesion of natural rubber compounds to plasma-polymerized acetylene films. *The Journal of Adhesion*, 61:247–270, 1997.

- [12] F. Alba-Elias, J. Ordieres-Mere, and A. Gonzalez-Marcos. Deposition of thin-films on EPDM substrate with a plasma-polymerized coating. *Surface and Coatings Technology*, 206:234–242, 2011.
- [13] N. D. Tran, N. R. Choudhury, and N. K. Dutta. Surface tailoring of an ethylene propylene diene elastomeric terpolymer via plasma-polymerized coating of tetramethyldisiloxane. *Polymer International*, 54:513–525, 2005.
- [14] S. Schmidt and D. Paulkowski. Plasmapolymeric Coating Protects Elastomers against Wear. *Gummi Fasern Kunststoffe*, 70:184–189, 2017.
- [15] K. F. Grythe and F. K. Hansen. Surface Modification of EPDM Rubber by Plasma Treatment. *Langmuir*, 22:6109–6124, 2006.
- [16] W. Baumann and M. Ismeier. *Kautschuk und Gummi, Daten und Fakten zum Umweltschutz*, volume 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [17] M. Morton. *Rubber Technology*. Springer Science+Business Media Dordrecht, 1999.
- [18] G. Abts. *Einführung in die Kautschuktechnologie*. Carl Hanser Verlag München, 2019.
- [19] F. Röthemeyer and F. Sommer. *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. Carl Hanser Verlag München, 2013.
- [20] W. Pfeifer et al. *Etymologisches Wörterbuch des Deutschen*. "Kautschuk": digitalisierte und von W. Pfeifer überarbeitete Version im Digitalen Wörterbuch der deutschen Sprache, <<https://www.dwds.de/wb/Kautschuk>>, 1993. abgerufen am 18.01.2020.
- [21] C. Friedrich. Die Synthese des Kautschuks. In *Pharmazeutische Zeitung*, volume 43/2016. 2016.
- [22] S. Koltzenburg, M. Maskos, and Oskar Nuyken. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [23] P. Eyerer, T. Hirth, and P. Elsner. *Polymer Engineering, Technologien und Praxis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [24] S. Amnuaypornsi, S. Kawahara, S. Toki, B. S. Hsiao, M. Hikosaka, J. Sakdapipanich, and Y. Tanaka. Strain-induced crystallization of un-vulcanized natural rubber measured by synchrotron X-ray diffraction. *KGK rubberpoint*, 65:46–50, 06 2012.
- [25] G. Ganteför. *Alles NANO oder was?: Nanotechnologie für Neugierige*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [26] ASTM D1765-19. Standard Classification System for Carbon Black Used in Rubber Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.

- [27] T. Vilgis, G. Heinrich, and M. Klüppel. *Reinforcement of Polymer Nano-Composites. Theory, Experiments and Applications*. Cambridge University Press, 2009.
- [28] A. Schröder. *Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch systematische statische Gasadsorption*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2000.
- [29] S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo. Effect of filler–filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica. *Polymer International*, 52:23–28, 2003.
- [30] N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*, 26:369–377, 2007.
- [31] N. Z. Noriman and H. Ismail. Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR)/Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBRr) Blends: The Effects of Carbon Black/Silica (CB/Sil) Hybrid Filler and Silane Coupling Agent, Si69. *Journal of Applied Polymer Science*, 124:19–27, 2012.
- [32] R.F. Grossman. *The Mixing of Rubber*. Springer Netherlands, 2012.
- [33] W. Crookes. Experiments on the Dark Space in Vacuum tubes. *Proceedings of the Royal Society of London*, 79:98–117, 1907.
- [34] I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14:627–637, 1928.
- [35] M. Pinheiro. Plasma: the genesis of the word. 04 2007.
- [36] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince. Atmospheric pressure plasma: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61:2–30, 2006.
- [37] A. Vogelsang. *Plasmapolymerisation mit einem Atmosphärendruck-Mikroplasma-Jet zur Bildung funktioneller Schichten*. PhD thesis, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2012.
- [38] P. M. Bellan. *Fundamentals of Plasma Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- [39] C. Regula. *Schichtbildung von Plasmapolymeren bei Atmosphärendruck am Beispiel von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Monomer*. Shaker Verlag, 2012.
- [40] P. M. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. William Andrew - Elsevier Inc., 2010.
- [41] R. J. Ratway and C. M. Balik. Surface Modification of Nitrile Rubber by Plasma Polymerization. *Plasmas and Polymers*, 3:129–147, 1998.

- [42] D. J. Wolthuizen, D. Martinez-Martinez, Y. T. Pei, and J. T. M. De Hosson. Influence of Plasma Treatments on the Frictional Performance of Rubbers. *Tribology Letters*, 47:303–311, 2012.
- [43] F. Holzer. *Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [44] U. Kogelschatz. Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges. 1, 2000.
- [45] S. Franssila. *Introduction to Microfabrication*. Wiley-Verlag, 2004.
- [46] J. W. Coburn, H. F. Winters, and T. J. Chuang. Ion-surface interactions in plasma etching. *Journal of Applied Physics*, 48(8):3532–3540, 1977.
- [47] M. Nitschke. Plasma Modification of Polymer Surfaces and Plasma Polymerization. In *Polymer Surfaces and Interfaces*, pages 203–214. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [48] N. Inagaki. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. CRC Press, 1996.
- [49] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. Noyes Publications, 1990.
- [50] J. R. Roth. *Industrial Plasma Engineering*, volume 2. Institute of Physics Publishing, 2001.
- [51] C. W. Karl, W. Rahimi, S. Kubowicz, A. Lang, H. Geisler, and U. Giese. Surface Modification of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber by Plasma Polymerization Using Organosilicon Precursors. *ACS Applied Polymer Materials*, 2:3789–3796, 2020.
- [52] H. Yasuda. *Plasma Polymerization*. Academic Press, 1985.
- [53] F. Khelifa, S. Ershov, Y. Habibi, R. Snyders, and P. Dubois. Free-Radical-Induced Grafting from Plasma Polymer Surfaces. *Chemical Reviews*, 116:3975–4005, 2016.
- [54] A. Kakaroglou, B. Nisol, K. Baert, I. De Graeve, F. Reniers, G. Van Assche, and H. Terryn. Evaluation of the yasuda parameter for the atmospheric plasma deposition of allyl methacrylate. *RSC Advances*, 5:27449–27457, 2015.
- [55] H. Yasuda and C. Lamaze. Polymerization in an electrodeless glow discharge. II. Olefinic monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 17:1519–1532, 1973.
- [56] H. Yasuda and T. Hirotsu. Critical evaluation of conditions of plasma polymerization. *Journal of Polymer Science*, 16:743–759, 1978.

- [57] P. Cools, N. De Geyter, and R. Morent. Non-thermal plasma assisted lithography for biomedical applications: an overview. *International Journal of Nanotechnology*, 13:695–715, 2016.
- [58] R. Bitar, P. Cools, N. De Geyter, and R. Morent. Acrylic acid plasma polymerization for biomedical use. *Applied Surface Science*, 448:168–185, 2018.
- [59] H. Czichos and K.-H. Habig. *Tribologie-Handbuch*. Springer Vieweg, 2020.
- [60] C. A. Coulomb. Théorie des machines simples. *Mem. Math. Phys. Acad. Sci. Paris*, 10:161, 1785.
- [61] G. Romano. *Advanced experimental investigations and finite element analysis of rubber friction on model surfaces and rough substrates*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2017.
- [62] L. Busse. *Investigation, Prediction and Control of Rubber Friction and Stick-Slip: Experiment, Simulation, Application*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2017.
- [63] A. Koenen and A. Sanon. Tribological and vibroacoustic behavior of a contact between rubber and glass (application to wiper blade). *Tribology International*, 40:1484–1491, 2007.
- [64] Y. Fukahori, P. Gabriel, and J.J.C. Busfield. How does rubber truly slide between Schallamach waves and stick–slip motion? *Wear*, 269:854–866, 2010.
- [65] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [66] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon: Oxford, 1982.
- [67] K.-X. Ma, C.-H. Ho, F. Zhu, and T.-S. Chung. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. *Thin Solid Films*, 371(1-2):140–147, 2000.
- [68] E. M. Blokhuis. *Surface and Interfacial Tension; Measurement, Theory and Applications*, volume 119. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [69] C. D. Bain and G. M. Whitesides. Depth Sensitivity of Wetting: Monolayers of ω -Mercapto Ethers on Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 110:5879–5898, 1988.
- [70] E. B. Troughton and C. D. Bain and G. M. Whitesides and D. L. Allara and M. D. Porter. Monolayer Films Prepared by the Spontaneous Self-Assembly of Symmetrical and Unsymmetrical Dialkyl Sulfides from Solution onto Gold Substrates: Structure, Properties, and Reactivity of Constituent Functional Groups. *Langmuir*, 4:365–385, 1988.

- [71] A. Marmur and C. D. Volpe and S. Siboni and A. Amirfazli and J. W. Drelich. Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology. *Surface Innovations*, 5:3–8, 2017.
- [72] T. S. Meiron and A. Marmur and I. S. Saguy. Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274:637–644, 2004.
- [73] G. Wolansky and A. Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156:381–388, 1999.
- [74] A. Dupre. *Théorie Mécanique de La Chaleur (The Mechanical Theory of Heat)*. Gauthier-Villan, Paris, 1869.
- [75] S. Ebnesajjad and A. H. Landrock. *Adhesives technology handbook*. William Andrew, 2014.
- [76] F. M. Fowkes. Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12):40–52, 1964.
- [77] S. Wu. Polar and nonpolar interactions in adhesion. *The Journal of Adhesion*, 5(1):39–55, 1973.
- [78] J. C. Berg. Semi-empirical strategies for predicting adhesion. In *Adhesion Science and Engineering*, pages 1–73. Elsevier, 2002.
- [79] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13:1741–1747, 1969.
- [80] D. H. Kaelble and E. H. Cirlin. Dispersion and Polar Contributions to Surface Tension of Poly(methylene Oxide) and Na-Treated Polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science: Part A-2*, 9:363–368, 1971.
- [81] L. A. Girifalco and R. J. Good. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(7):904–909, 1957.
- [82] R. J. Good and L. A. Girifalco. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(5):561–565, 1960.
- [83] W. Rabel. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack*, 77:997–1005, 1971.

-
- [84] D. H. Kaelble. *Physical chemistry of adhesion*. John Wiley & Sons, 1971.
- [85] S. Wu. *Polymer interface and adhesion*. Marcel Dekker, Inc, 1982.
- [86] DIN 55660-2. Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels, December 2011.
- [87] N. P. Cheremisinoff. *Handbook of Polymer Science and Technology*, volume 4. Marcel Dekker, Inc., 1989.
- [88] L. A. Utracki, D. J. Walsh, and R. A. Weiss. Polymer Alloys, Blends, and Ionomers. In *ACS Symposium Series*, pages 1–35. American Chemical Society, 1989.
- [89] P. J. Flory. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 12:425–438, 1944.
- [90] M. L. Huggins. Some properties of solutions of long-chain compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 46:151–158, 1942.
- [91] L. A. Kleintjens, R. Van der Haegen, L. van Opstal, and R. Koningsveld. Mean-Field-Lattice-Gas Modelling of Supercritical Phase Behavior. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1:23–30, 1988.
- [92] K. Boubaker, A. Colantoni, and P. Petkova. The Lattice Compatibility Theory: Supports from the Generalized Simha-Somcynsky Chemical Physics-Related Theory. *International Journal of Chemical Physics*, 2013:1–6, 2013.
- [93] M. Stenert. *Entwicklung binärer und ternärer Polymerblends auf der Basis von Polymethylmethacrylat, Poly(n-butylacrylat), Polystyrol und deren Diblockcopolymeren*. PhD thesis, Universität GH Essen, 2011.
- [94] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [95] E. Helfand and Y. Tagami. Theory of the Interface Between Immiscible Polymers. *Polymer Letters*, 9:741–746, 1971.
- [96] DIN ISO 289-1. Unvulkanisierter Kautschuk - Bestimmung unter Verwendung eines Scherscheiben-Viskosimeters - Teil 1: Bestimmung der Mooney-Viskosität, ISO 289-1:2015.
- [97] alpha technologies. Mooney Viscosimeter MV 2000, 2019.
- [98] DIN 53529-2. Vulkametrie - Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes und reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen, March 1983.
- [99] alpha technologies. Moving Die Rheometer MDR 2000, 2019.
-

- [100] DIN ISO 7619-1. Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Eindringhärte - Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte), February ISO 7619-1:2010.
- [101] DIN 53504. Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch, March 2017.
- [102] ISO 4649:2017. Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, September 2017.
- [103] M. M. Mecwan, X. Dong, G. H. Shi, and B. D. Ratner. Plasma Polymerized HMDSO Coatings For Syringes To Minimize Protein Adsorption. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 31:51–58, 2020.
- [104] S. Asadollahi, J. Profili, M. Farzaneh, and L. Stafford. Development of Organosilicon-Based Superhydrophobic Coatings through Atmospheric Pressure Plasma Polymerization of HMDSO in Nitrogen Plasma. *Materials*, 12:219, 2019.
- [105] A. Gengan, M. ElSabbagh, M. A. Bedair, M. M. B. El-Sabbah, and A. Fahmy. Plasma Power Impact on Electrochemical Performance of Low Carbon Steel Coated by Plasma Thin TEOS Films. *Al-Azhar Bulletin of Science*, 31:51–58, 2020.
- [106] K. H. Kale and S. S. Palaskar. Structural studies of plasma polymers obtained in pulsed dielectric barrier discharge of TEOS and HMDSO on nylon 66 fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 103:1088–1098, 2012.
- [107] S. Palzer, C. Hiebl, K. Sommer, and H. Lechner. Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel. *Chemie Ingenieur Technik*, 73:1032–1038, 2001.
- [108] G. Ström, M. Fredriksson, and P. Stenius. Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving hydrocarbon surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 119:352–361, 1987.
- [109] C. W. Karl, W. Rahimi, A. Lang, U. Giese, M. Klüppel, and H. Geisler. Review - Characterization of modified Elastomer Surfaces by Wetting. *KGK rubberpoint*, 71:19–31, 2018.
- [110] S. Dallmann. *Reinigung superhydrophober Oberflächen*. PhD thesis, Technische Universität Dortmund, 2011.
- [111] A. Lang. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Reibverhalten elastomerer Werkstoffe auf rauen Oberflächen*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2018.
- [112] R. Pena-Alonso, J. Rubio, F. Rubio, and J. L. Oteo. FT-IR and Porosity Study of Si-B-C-O Materials Obtained from TEOS-TEB-PDMS Derived Gel Precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26:195–199, 2003.

- [113] H. Günzler and H.-U. Gremlich. *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [114] M. Strobel and C. S. Lyons. An Essay on Contact Angle Measurements. *Plasma Processes and Polymers*, 8:8–13, 2011.
- [115] M. Müller and C. Oehr. Comments on “An Essay on Contact Angle Measurements” by Strobel and Lyons. *Plasma Processes and Polymers*, 8:19–24, 2011.
- [116] F. Ruiz-Cabello, M. Rodríguez-Valverde, and Cabrerizo-Vílchez. Additional Comments on “An Essay on Contact Angle Measurements” by M. Strobel and C. S. Lyons. *Plasma Processes and Polymers*, 8:363–366, 2011.
- [117] K. W. Stöckelhuber, A. Das, R. Jurk, and G. Heinrich. Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber. *Polymer*, 51:1954–1963, 2010.
- [118] M. Lugger. Reibungsreduktion zwischen Polymer- und Werkzeugoberfläche: Einfluss der Rauigkeit auf die Oberflächenenergie und Grenzflächenspannung. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [119] H. Geisler and M. Heise. Reibungsminimierung durch chemische und topographische Nanomodifizierung von Elastomeroberflächen. Schlussbericht 18822 BG, Deutsche Kautschuk-Gesellschaft, 2017.
- [120] R. Hänsel and H. Geisler. Nanotechnologische Modifizierung von Elastomeroberflächen. Schlussbericht BMWi IGF 15393 BG, 2009.
- [121] F. Achereiner. *Verbesserung von Adhäsionseigenschaften verschiedener Polymerwerkstoffe durch Gasphasenfluorierung*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2009.
- [122] S. Kibben. *UV-laserbasierte Oberflächenfluorierung von Polymeren*, volume 58 Strahltechnik. BIAS Verlag, 2016.
- [123] R. Schach, Y. Tran, A. Menelle, and C. Creton. Role of Chain Interpenetration in the Adhesion between Immiscible Polymer Melts. *Macromolecules*, 40:6325–6332, 2007.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Wehid Rahimi
Geboren 04.06.1990 in Hamburg
Nationalität Deutsch

Bildungsweg

Seit 02/2016 **Promotionsvorhaben**
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

10/2012-04/2015 **Master of Science in Nanowissenschaften**
Universität Hamburg
„Lithographische Erstellung gezackter und sinusoidaler Nanostrukturen zur Abscheidung und On-Chip Charakterisierung von Nanostäben“

10/2009-09/2012 **Bachelor of Science in Nanowissenschaften**
Universität Hamburg
„Lithographische Entwicklung einer Plattform für die On-Chip Synthese und Messung 1-dimensionaler Nanostrukturen“

07/2000-07/2009 **Allgemeine Hochschulreife (Abitur)**
Gymnasium Hamm
Hamburg

Beruflicher Werdegang

Seit 05/2021 **Sales Manager Rubber & Plastic Additives**
Azelis Deutschland GmbH
Sankt Augustin

11/2015-08/2020 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Werkstoffentwicklung**
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V.
Hannover

Publikationen und Konferenzbeiträge

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- C. W. Karl, W. Rahimi, A. Lang, U. Giese, M. Klüppel, H. Geisler. *Review - Characterization of modified Elastomer Surfaces by Wetting*. KGK rubberpoint, 71:19-31, 2018.
- C. W. Karl, W. Rahimi, S. Kubowicz, A. Lang, H. Geisler, U. Giese. *Surface Modification of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber by Plasma Polymerization Using Organosilicon Precursors*. ACS Applied Polymer Materials, 2:3789-3796, 2020.

Posterbeiträge

- W. Rahimi, M. Heim, H. Geisler. *Prediction of the Adhesion of Plasma Coatings generated by means of Atmospheric Pressure Plasma on Elastomer Surfaces*. Ausgezeichnet beim 12. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover, November 2016.
- W. Rahimi, M. Heise, H. Geisler, U. Giese, A. Stoll, M. Stoll. *Friction Minimisation through Chemical and Topographical Nanomodification of Elastomer Surfaces*. Deutsche Kautschuk-Tagung, Nürnberg, Juli 2018.
- W. Rahimi, M. Heise, H. Geisler, U. Giese, A. Stoll, M. Stoll. *Minimizing the Friction of Elastomer Surfaces through Chemical and Topographical Nanomodification*. NanoDay, Hannover, September 2018.

Vorträge

- W. Rahimi, H. Geisler, U. Giese. *Theoretical approach on the Adhesion of Plasma Polymers on Elastomer Surfaces by verification through Friction Experiments*. PhD Rubber Seminar, Polen-Łódź, April 2018.
- W. Rahimi, H. Geisler, U. Giese. *Thermodynamical approach to determine the Adhesion of Plasma Polymers on various Rubber vulcanizates*. 13. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover, November 2018.

- W. Rahimi, H. Geisler, U. Giese. *Untersuchung der Stabilität von Plasmaschichten und ihre Auswirkung auf Elastomere*. 36. Anwenderkreis-Atmosphärendruckplasma, Wittenberg, Juli 2020.