

**Oberflächenmodifizierung von textilem  
ultrahochmolekularem Polyethylen mittels Dielektrischer  
Barriereentladung**

**DISSERTATION**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat)**

**vorgelegt**

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden**

**von**

**M. Sc. Matthias Bartusch**

**geboren am 09.01.1986 in Dresden**

**Eingereicht am 15.02.2016**

Die Dissertation wurde in der Zeit von 11/2010 bis 02/2016 im  
Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik (ITM)  
angefertigt.



**Gutachter:** Prof. Dr. Brigitte Voit  
Prof. Dr.-Ing. Chokri Cherif

**Tag der Verteidigung:** 04.08.2016



## Inhaltsverzeichnis

Formel- und Einheitenverzeichnis.....	iii
Abkürzungsverzeichnis .....	v
1. Einleitung .....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	4
2.1. Polyethylen .....	4
2.1.1. Verschiedene Polyethylene und ihre Eigenschaften.....	4
2.1.2. Ultrahochmolekulares Polyethylen.....	6
2.1.3. Textiles ultrahochmolekulares Polyethylen .....	7
2.2. Plasmen zur Oberflächenbehandlung .....	10
2.2.1. Grundlagen der Plasmen.....	10
2.2.2. Typen von Atmosphärendruckplasmen .....	13
2.2.3. Im Plasma auftretende Reaktionsmechanismen .....	14
2.2.4. Plasmen zur Modifizierung von textilem UHMWPE.....	16
2.3. Alternative Oberflächenmodifizierungen .....	17
2.3.1. Nasschemische Modifizierung/Hochtemperatur-Verfahren.....	18
2.3.2. Oxifluorierung .....	20
2.4. Verbundwerkstoffe auf Basis textiler Verstärkung .....	23
2.4.1. Verbundwerkstoffe als Teil modernen Leichtbaus.....	23
2.4.2. Faserkunststoffverbunde.....	24
2.4.3. Zerstörungsfreie Prüfung von Faserkunststoffverbunden .....	25
2.5. Synthese und Modifikation von Magnetit-Submikropartikeln .....	30
3. Zielstellung .....	31
4. Experimentelle Arbeiten.....	33
4.1. Materialien .....	33
4.2. Analysenmethoden.....	34
4.2.1. Reversible Anfärbung.....	34
4.2.2. Kontaktwinkelmessung und Oberflächenenergiebestimmung .....	37
4.2.3. Infrarotspektroskopie .....	40
4.2.4. Rasterelektronenmikroskopie .....	41
4.2.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	42
4.2.6. Textilphysikalische Prüfungen .....	42
4.2.7. Differential Scanning Calorimetry .....	45
4.2.8. Vibrating Sample Magnetometrie .....	45

4.3.	Plasmabehandlung.....	46
4.3.1.	Variation der Anlagenparameter zur Beeinflussung der Plasmaeffizienz .....	47
4.3.2.	Einsatz zusätzlicher Reaktivgase .....	49
4.4.	Alternative Oberflächenmodifizierungen.....	49
4.4.1.	Hochtemperatur-Verfahren .....	49
4.4.2.	Oxifluorierung.....	50
4.5.	Beispielhafte Applikationen.....	52
4.5.1.	Einbettung in Epoxidharz zur Fertigung von Verbundprobekörpern .....	52
4.5.2.	Integration funktionalisierter Nanopartikel.....	53
5.	Ergebnisse und Diskussion .....	55
5.1.	Plasmabehandlung mit Luft unter Variation der Anlagenparameter.....	55
5.1.1.	Variation des Elektrodenabstandes $d$ .....	55
5.1.2.	Variation der Plasmaleistung $P$ .....	58
5.1.3.	Variation der Behandlungsdauer $t$ .....	60
5.1.4.	Variation der Transportgeschwindigkeit $v$ .....	68
5.1.5.	Untersuchungen zur Durchdringung des Plasmas .....	70
5.1.6.	Untersuchungen zur Beständigkeit der Plasmaaktivierung .....	72
5.1.7.	Zusammenfassung der Luftplasmabehandlungen.....	78
5.2.	Vergleich mit alternativen Verfahren.....	80
5.2.1.	Hochtemperatur-Verfahren .....	80
5.2.2.	Oxifluorierung.....	82
5.2.3.	Vergleichende Bewertung der Verfahren .....	89
5.3.	Einsatz des DBD-Plasmas mit zusätzlichen Reaktivgasen .....	91
5.4.	Beispielhafte Applikationen.....	96
5.4.1.	Einbettung in Harzsysteme zur Erzeugung textilverstärkter Verbunde.....	96
5.4.2.	Integration funktionalisierter Nanopartikel.....	98
6.	Zusammenfassung.....	102
7.	Ausblick .....	106
	Liste der Veröffentlichungen .....	109
	Danksagung.....	111
	Quellenverzeichnis.....	112
	Abbildungsverzeichnis.....	123
	Tabellenverzeichnis .....	127

## Formel- und Einheitenverzeichnis

$\varepsilon$	Dehnung [%]
$\varepsilon_\lambda$	Extinktionskoeffizient bei Wellenlänge $\lambda$ [-]
$\Theta$	Einfallswinkel [°]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\nu$	Frequenz [Hz]
$\rho$	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Zugspannung [MPa]
$\sigma_x$	Oberflächenspannung an der Grenzfläche $x$ [mN/m]
$\Phi_{spek}$	Austrittsarbeit [eV]
$e$	Eulersche Zahl
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$A$	Fläche [m <sup>2</sup> ]
$b$	Breite [m]
$D$	Plasmadosis [W min m <sup>-2</sup> ]
$d$	Abstand [mm]
$d_p$	Eindringtiefe [nm]
$E$	Elastizitätsmodul (E-Modul) [GPa]
$E_B$	Bindungsenergie [eV]
$E_{kin}$	kinetische Energie [eV]
$F$	Kraft [N]
$F_{max}$	Höchstzugkraft [N]
$H$	Enthalpie [kJ/mol]
$L$	Länge [m]
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse [g/mol]
$m$	Masse [kg]
$n$	Brechungsindex [-]
$P$	elektrische Leistung [W]
$p$	Druck [bar]

## Formel- und Einheitenverzeichnis

$T_g$	.....	Glasübergangstemperatur [°C]
$T_t$	.....	Feinheit bzw. Titer [tex]
$U$	.....	Umfang [m]
$v$	.....	Geschwindigkeit [m/min]
°	.....	Grad
°C	.....	Grad Celsius
a.u.	.....	absorption unit, relative Absorption
at%	.....	Atomprozent, relative Konzentration bezogen auf das Element
atm	.....	Atmosphäre
cps	.....	Signale pro Sekunde (engl. counts per second)
emu	.....	electromagnetic unit
eV	.....	Elektronenvolt
J	.....	Joule
K	.....	Kelvin
M	.....	molar
t	.....	Tonne
T	.....	Tesla
tex	.....	Tex (entspricht 1 g pro 1000 m)
vol%	.....	Volumenprozent
W	.....	Watt



## Abkürzungsverzeichnis

ADP	.....	Atmosphärendruckplasma (engl. atmospheric pressure plasma, APP)
ATR	.....	abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflexion)
ATRP	.....	Atom Transfer Radical Polymerization
BSE	.....	Rückstreuелеktronen (engl. back scattered electrons)
CFK	.....	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
C.I.	.....	Colour-Index
DBD	.....	dielektrische Barriereentladung (engl. dielectric barrier discharge)
DI	.....	Diiodmethan
DLS	.....	dynamische Lichtstreuung
DMF	.....	Dimethylformamid
DMSO	.....	Dimethylsulfoxid
DSC	.....	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential Scanning Calorimetry)
DSM	.....	Koninklijke DSM N.V. (ehemals De Staats Mijnen/Dutch State Mines)
EDX	.....	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
EG	.....	Ethylenglykol (1,2-Ethandiol)
FFP	.....	field-free point
FKV	.....	Faserkunststoffverbund
FTIR	.....	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FVK	.....	faserverstärkter Kunststoff
GFK	.....	Glasfaserverstärkter Kunststoff
ICI	.....	Imperial Chemical Industries
IFAM	.....	Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
IHM	.....	Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, TU Dresden
ILSS	.....	scheinbare interlaminaire Scherung (engl. apparent interlaminar shear strength)
IPF	.....	Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
IR	.....	Infrarot
ITM	.....	Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik, TU Dresden
KW	.....	Kontaktwinkel
MPI	.....	magnetic particle imaging

## Abkürzungsverzeichnis

MRI	.....	magnetic resonance imaging
MS	.....	Myristinsäure (1-Tetradecansäure)
NDP	.....	Niederdruckplasma
NMR	.....	Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy)
NP	.....	Nanopartikel
OA	.....	Ölsäure ( <i>cis</i> -9-Octadecensäure)
OE	.....	Oberflächenenergie
OWRK	.....	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PA	.....	Polyamid
PE	.....	Polyethylen
		HDPE .....PE hoher Dichte (high density PE)
		HMPE .....hochfestes PE (high modulus PE)
		LDPE .....PE niederer Dichte (low density PE)
		LLDPE .....lineares PE (linear low density PE)
		MDPE .....PE mittlerer Dichte
		UHMWPE .....ultrahochmolekulares PE (ultra high molecular weight PE)
		VLDPE .....verzweigtes PE (very low density PE)
		XLPE/PEX ....vernetztes PE (cross-linked PE)
PES	.....	Polyester
PGMA	.....	Polyglycidylmethacrylat
PP	.....	Polypropylen
PTFE	.....	Polytetrafluorethylen
PU	.....	Polyurethan
PVC	.....	Polyvinylchlorid
PVDF	.....	Polyvinylidenfluorid
REM	.....	Rasterelektronenmikroskopie
RT	.....	Raumtemperatur
RTM	.....	resin transfer moulding
SAM	.....	self-assembly monolayer
SE	.....	Sekundärelektronen (engl. secondary electrons)
SHM	.....	strucural health monitoring
TEM	.....	Transmissionselektronenmikroskop

TGA	.....	thermogravimetrische Analyse
UV	.....	Ultraviolett
VSM	.....	Vibrating Sample Magnetometrie
VTMS	.....	Vinyltrimethoxysilan
Wa	.....	Wasser
XPS	.....	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. x-ray photoelectron spectroscopy, auch Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA))
ZfP	.....	zerstörungsfreie Prüfung



## 1. Einleitung

Polyolefine zählen zu den weltweit am meisten produzierten Polymeren. Dabei dominiert Polyethylen (PE) in Hinblick auf die globale Produktionsmenge [1]. Seit der ersten industriellen Herstellung in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde dieses vergleichsweise einfach aufgebaute Polymer signifikant weiterentwickelt und deckt heutzutage von billigem Einweggeschirr bis zu Hightech-Produkten wie medizinischen Implantaten oder hochfesten technischen Fasern ein umfangreiches Spektrum an Anwendungen ab. Hauptsächlich verantwortlich für die immense Verbreitung sind sein niedriger Preis, die vielfältige, thermoplastische Verarbeitbarkeit, die geringe Dichte und die hervorragende Widerstandsfähigkeit gegenüber biologischen, chemischen und physikalischen Einflüssen.

Durch Variation der Polymerisationsbedingungen des Monomers Ethen und Einsatz hochspezifischer Katalysatoren kann eine Vielzahl PE-Typen produziert werden. Mittels Copolymerisation mit anderen Monomeren sowie durch nachträgliche Modifikation des Polyethylens können zudem zielgerichtet definierte Eigenschaften hinsichtlich mechanischer und physikalischer Kennwerte erzeugt werden. Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) ist eine spezielle Unterart des PE und zeichnet sich durch Molmassen über  $3 \cdot 10^6$  g/mol aus und besitzt zudem praktisch keine Verzweigungen innerhalb der  $\text{CH}_2$ -Ketten. Daraus resultieren höchste mechanische Festigkeiten und Abriebbeständigkeit, weshalb UHMWPE Einsatz in medizinischen Implantaten für Gelenk- und Knochenersatz, sowie einer Vielzahl industrieller Anwendungen findet.

Infolge des Verspinnens und Verstreckens bei der Faserherstellung entstehen hohe Anteile kristalliner Phasen im Polymer, die die Eigenschaften des UHMWPE weiter verbessern. Daraus resultiert eine hoch belastbare Faser mit spezifischen Reißfestigkeiten von über 3000 MPa, die sich unter anderem für Seile, Netze, Ballistik- und Schnittschutz, sowie als Trägermaterial für (bio-)katalytische Anwendungen zum Beispiel in der Wasseraufbereitung oder als textile Verstärkung für Faserverbunde eignet.

Verbundwerkstoffe, oder Composite (engl. Composites), zu denen auch die Faserkunststoffverbunde (FKV) zählen, erlauben es, vorteilhafte Eigenschaften von zwei oder mehr Komponenten in einem neuen Material zu vereinen und zugleich die nachteiligen Eigenschaften zu reduzieren. Die Natur erschafft solche Strukturen in vielfältiger Gestalt, wie zum Beispiel in Knochen, Zähnen, Holz oder Nusschalen. Der Mensch erkannte die positiven Effekte bereits vor tausenden von Jahren und benutzte einfache Formen der Verbundwerkstoffe wie Lehmwände mit Strohverstärkung oder geleimte Bögen in Kompositbauweise.

Mit dem allgemeinen technologischen Fortschritt wurden auch neue Verbundmaterialien entwickelt, bis hin zu modernen Werkstoffen wie Stahlbeton, Verbundglas oder faserverstärkten Kunststoffen. Besonders im letztgenannten Gebiet der Faserkunststoffverbunde erkennt die Industrie gegenwärtig enorme Potentiale. Als Ersatz für etablierte Materialien, wie Stahl oder verschiedenste Metalllegierungen, können oftmals bedeutende Mengen an Massen eingespart werden, was zu energieeffizienteren Fahrzeugen und Maschinen führt und somit in ökonomisch und ökologisch nachhaltigeren Produkten resultiert.

Zunehmende Bedeutung haben endlosfaserverstärkte Faserkunststoffverbunde, die die Fähigkeit besitzen, auch tragende Strukturen zu ersetzen. Abhängig von der Anwendung werden hierfür verschiedene, anorganische wie auch organische Textilmaterialien als Verstärkung eingesetzt. Im Bereich geringerer mechanischer und thermischer Ansprüche werden vor allem spezielle, hochfeste Fasertypen der Massenpolymere (u. a. Polypropylen (PP), verschiedene Polyester (PES) und Polyamide (PA)) eingesetzt, während unter anspruchsvolleren Bedingungen Hochleistungspolymere (z. B. p-Polyaramid, Polyphenylensulfid) Einsatz finden. Gegenüber den anorganischen Fasermaterialien zeichnen sie sich durch ein geringeres spezifisches Gewicht und folglich höhere Leichtbaupotentiale aus.

Als Matrix für FKV kommen praktisch alle Kunststoffklassen in Frage: Duromere Matrices auf Basis verschiedener Monomere und Vernetzungsmechanismen werden ebenso eingesetzt, wie thermoplastische Polymere, beginnend bei Polyolefinen bis hin zu temperaturbeständigem Polyetheretherketon oder hoch inertem Polytetrafluorethylen (PTFE). Ebenfalls werden Elastomere wie Silikone oder Synthesekautschuk für die Verwendung in Reifen oder Antriebsriemen textil verstärkt.

Herausforderung für Verbundsysteme, ebenso wie für die meisten anderen Anwendungen (textile Träger, Schutztextilien, etc.), sind jedoch die geringen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Polyethylenoberfläche. Diese Problematik trifft auf viele synthetische Polymermaterialien zu, weshalb eine Vielzahl an Verfahren entwickelt wurde, um die Oberflächenenergie zu steigern. Diese setzt sich aus mehreren Faktoren, wie zum Beispiel der Oberflächenstruktur sowie der Zahl, Art und Verteilung funktioneller Gruppen, zusammen. Durch geeignete Oberflächenmodifizierungen werden nicht nur eine verbesserte Benetzung, sondern auch Anbindungspunkte für polare Wechselwirkungen bis hin zu kovalenten Bindungen ermöglicht. Ein Großteil der heute eingesetzten industriellen Prozesse für textile, das heißt, biegeschlaffe und offenporige Materialien ist direkt von der Behandlung geschlossener PE-Oberflächen übernommen oder von diesen abgeleitet worden.

Zu diesen Verfahren zählt auch die Plasmabehandlung mit nicht-thermischen Plasmen, die ihrerseits eine Fülle an Ausprägungen aufweist, wovon die Unterscheidung in Niederdruckplasma (NDP) und Atmosphärendruckplasma (ADP) nur ein Merkmal darstellt. Als Plasma wird ein energetisch hochangeregter, gasartiger Zustand von Materie bezeichnet, bei dem die darin befindlichen Teilchen auf atomar-molekularer Ebene als diverse angeregte Spezies (u. a. Ionen, Radikale, freie Elektronen) vorliegen. Treffen diese Teilchen auf Phasengrenzen polymerer Materialien, wie sie durch Oberflächen organischer Fasermaterialien gegeben sind, führt dies aufgrund ihres signifikant gesteigerten chemisch/physikalischen Reaktionsvermögens zur Ausbildung hochreaktiver Zentren in der Molekülstruktur der Phasengrenzschicht. Erfolgt eine solche Plasmaeinwirkung unter Umgebungsbedingungen, sind atmosphärische Bestandteile wie Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in der Lage, mit den erzeugten Reaktionsstellen innerhalb der Polymerstruktur zu interagieren, woraus in der Regel aufgrund stark differierender Elektronegativitäten der Bindungspartner hochpolare, aktive Materialgrenzschichten resultieren.

Sowohl AD- als auch ND-Plasmen werden bereits seit Jahren kommerziell zur Oberflächenaktivierung von Polymeroberflächen eingesetzt und ihre Anwendung für Textilmaterialien wird gleichermaßen intensiv erforscht. Dabei ergeben sich sowohl aus den Eigenheiten

textiler Substrate als auch der chemisch-physikalischen Struktur des UHMWPE Besonderheiten. Zu nennen wären hier unter anderem die Durchdringung des Textils in verschiedenen Aufmachungsformen, die Alterungsbeständigkeit der Aktivierung oder auch die Einflüsse von Verarbeitungshilfsmitteln, die typischerweise auf kommerziellen technischen Textilien appliziert sind.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertationsschrift werden Fragestellungen bezüglich der ADP-Behandlung von textilem UHMWPE aufgegriffen und untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Nutzung einer Plasmaanlage unter Berücksichtigung industrierelevanter Randbedingungen. Ziel ist die effiziente Aktivierung der inerten Faseroberfläche und die Ableitung von maßgeblichen Erkenntnissen für die kommerzielle Anwendung.

Darüber hinaus sollen die Erkenntnisse mit weiteren Methoden der Oberflächenmodifikation verglichen und plasmabehandelte, textile UHMWPE-Materialien als Träger für funktionelle Partikel sowie in beispielhaften Verbänden eingesetzt werden.

Infolge soll diese Arbeit einen Beitrag zum gezielten, plasmagestützten Ober- und Grenzflächendesign hochinert, polymerer Faserstoffe leisten und neue Erkenntnisse zur Nutzung aktivierter Hochleistungstextilien als Sensorgarne für die zerstörungsfreie Prüfung erbringen.

## 2. Theoretische Grundlagen

Zu Beginn werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis des bearbeiteten Themas gelegt und der derzeitige Stand der Technik erläutert. Dies umfasst zunächst ultrahochmolekulares Polyethylen, insbesondere in textiler Aufmachung, wie es das Ausgangsmaterial für die Arbeiten darstellt. Daran schließt sich eine Betrachtung der aktuellen Plasmatechnik mit der Einordnung des in dieser Arbeit verwendeten ADP-Plasmas auf Basis des dielektrischen Barriereprinzips (DBD) an, wobei vor allem auf die Anwendungen zur Oberflächenbehandlung textiler Substrate eingegangen wird. Die vergleichend untersuchten Methoden der Oxifluorierung und der nasschemischen Modifizierung werden ebenfalls dargestellt, bevor mit dem Einsatz in FKV und der zerstörungsfreien Prüfung (ZfP) mit Hilfe ausgerüsteter UHMWPE-Fasern mögliche Anwendungen umrissen werden, die von einer modifizierten PE-Oberfläche profitieren.

### 2.1. Polyethylen

Gemäß der DIN ISO 2076 handelt es sich bei Polyethylenfasern um „Fasern aus linearen Makromolekülen unsubstituierter, gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe“ mit dem Kurzzeichen PE. Sie gehören zu den Chemiefasern und darin zur Klasse der Polyolefine [2].

Polyethylen wurde erstmals 1898 von Hans Freiherr von Pechmann aus Diazomethan synthetisiert [3], [4]. In den 1930er Jahren wurde es kommerziell unter Hochdruckbedingungen durch das britische Unternehmen Imperial Chemical Industries (ICI) hergestellt und das auf diesem Wege erhaltene PE niedriger Dichte (LDPE) vorrangig aufgrund seiner elektrisch isolierenden Eigenschaften und des geringen Gewichts militärisch eingesetzt [5]–[7]. In Folge der Entdeckung der sogenannten Ziegler-Natta-Katalysatoren Anfang der 1950er Jahre machte die Entwicklung in Form des PE hoher Dichte (HDPE) einen erheblichen Sprung nach vorn, um im Zuge der darauffolgenden kontinuierlichen Verbesserungen der Katalysatoren und der Polymerisationsbedingungen heute in einem breiten Spektrum an Polyethylen-Typen zu resultieren [8], [9]. Bereits kurz nach der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren und der damit verbundenen Steigerung der erreichbaren Molmassen, wurde auch ultrahochmolekulares Polyethylen synthetisiert und in den 1970er Jahren erste Fasern daraus erzeugt [10], [11].

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass in der vorliegenden Arbeit für die Polyethylen-Varianten die englischen Abkürzungen genutzt werden (d.h. ohne Bindestrich und Leerzeichen), um Verwirrungen mit der oftmals englisch-sprachigen Literatur vorzu-beugen.

#### 2.1.1. Verschiedene Polyethylene und ihre Eigenschaften

Polyethylen ist das weltweit am meisten produzierte Polymer gefolgt von Polypropylen. Die Gesamtproduktionsmenge aller PE-Derivate betrug 2013 etwa 81 Mio. t und soll 2018 bereits 100 Mio. t erreichen [1], [12]. Durch die Vielfalt an Katalysatorsystemen sowie die Wahl der Reaktionsführung und an die Polymerisation angeschlossene Schritte können diverse Unterarten an Polyethylen erzeugt werden, die sich in ihren Eigenschaften erheblich unterscheiden [13] (Abb. 2-1).



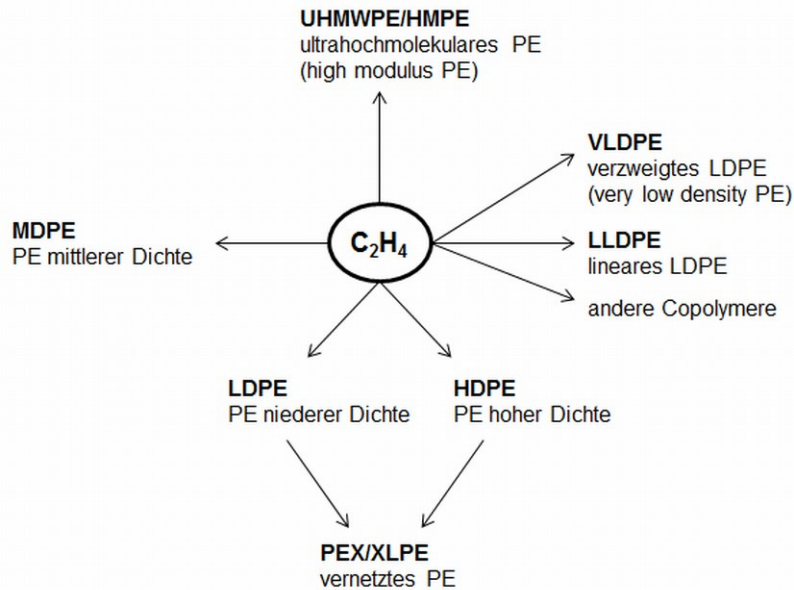


Abb. 2-1 Überblick verschiedener PE-Typen [14], [15]

Ein wesentlicher Teil der Produktion entfällt derzeit auf HDPE (17%), gefolgt von LLDPE (11%) und LDPE (9%) [1]. VLDPE und LLDPE werden durch Copolymerisation mit  $\alpha$ -Olefinen wie 1-Buten oder 1-Hexen hergestellt und sind demzufolge keine Homopolymere des Ethylens, obwohl sie ebenso wie LDPE verzweigte Polyethylene sind. Da diese Art des LDPE katalysiert hergestellt wird, ermöglicht sie erheblich mehr Kontrolle über die Seitengruppen als bei der freien radikalischen Hochdruckpolymerisation. Dies ist auch einer der Gründe, warum LLDPE zunehmend mehr als LDPE produziert wird.

Die Dichte von Polyethylen ist direkt von der Kristallinität abhängig und kann sich theoretisch zwischen  $0,85 \text{ g/cm}^3$  für vollständig amorphes PE und  $1,00 \text{ g/cm}^3$  für 100%ig kristallines PE bewegen.

Tab. 2-1 Allgemeine Kennwerte für verschiedene Polyethylene [13], [15], [16]

	LDPE	HDPE	LLDPE	VLDPE	UHMWPE
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,91 - 0,94	0,94 - 0,97	0,90 - 0,94	0,86 - 0,90	0,93 - 0,94
Kristallinität, aus Dichte [%]	40 - 60	60 - 80	33 - 60	7 - 33	53 - 60
Schmelzbereich [°C]	105 - 115	128 - 136	100 - 125	120 - 130	135 - 155
Herstellung	freie radikalische Polym.	Ziegler-Natta, Phillips	Ziegler-Natta, Metallocen, Copolym.	Ziegler-Natta Metallocen, Copolym.	Ziegler-Natta Metallocen

Durch diverse radikalische Reaktionen kann lineares Polyethylen räumlich vernetzt werden, was unter anderem die Abriebfestigkeit und die Schlagzähigkeit bei Kälte verbessert und zudem die Spannungsrissbildung mindert. Da das erhaltene PEX nicht mehr schmilzt, sondern

lediglich erweicht, kann es auch thermisch stärker beansprucht werden [13]. Die Vernetzung kann über verschiedene Verfahren realisiert werden: Bei der Formgebung des geschmolzenen Polyethylens im Extruder können Peroxide hinzugefügt werden, die eine Vernetzung der Polymermasse induzieren (PEXa) [17]. Durch radikalisches Pfropfen von Silanen, wie Vinyltrimethoxysilan (VTMS) können Verknüpfungspunkte erzeugt werden, die bei der Formgebung mittels heißen Wassers oder Wasserdampf zu Si-O-Si-Bindungen kondensieren (PEXb) [18], [19]. Außerdem kann durch Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlung eine direkte Vernetzung ausgelöst werden (PEXc). Zuletzt existiert die Möglichkeit, die Vernetzung über Azo-Verbindungen zu realisieren (PEXd) [20]. Vernetztes HDPE wird fast ausschließlich für Rohre, vernetztes LDPE vorrangig für Kabelummantelungen eingesetzt.

### 2.1.2. Ultrahochmolekulares Polyethylen

Als ultrahochmolekulares Polyethylen (auch HMPE, engl. high modulus PE) werden im ASTM Standard 4020 lineare Polyethylene mit einer gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  von mehr als  $3 \cdot 10^6$  g/mol bezeichnet. Als Abstufung zum HDPE wird zum Teil ein HMWPE oder HMW-HDPE (engl. high molecular weight PE) mit gewichtsmittleren Molmassen zwischen 200.000 und 500.000 g/mol definiert. Bei dieser Gruppe wird auf eine bimodale Verteilung der Molmasse abgezielt, um die Kristallbildung zu beeinflussen und dadurch die thermomechanischen Eigenschaften zu optimieren [13].

Prinzipiell liegen bei abnehmender Zahl an Seitenketten und zunehmender Molmasse höhere Anteile des Polymers als hochgeordnete kristalline Pakete vor. Dabei entsteht eine lamellenartige Struktur, bei der kristalline Blöcke über orientierte Zwischenschichten (Mesophasen) verknüpft sind (Abb. 2-2).

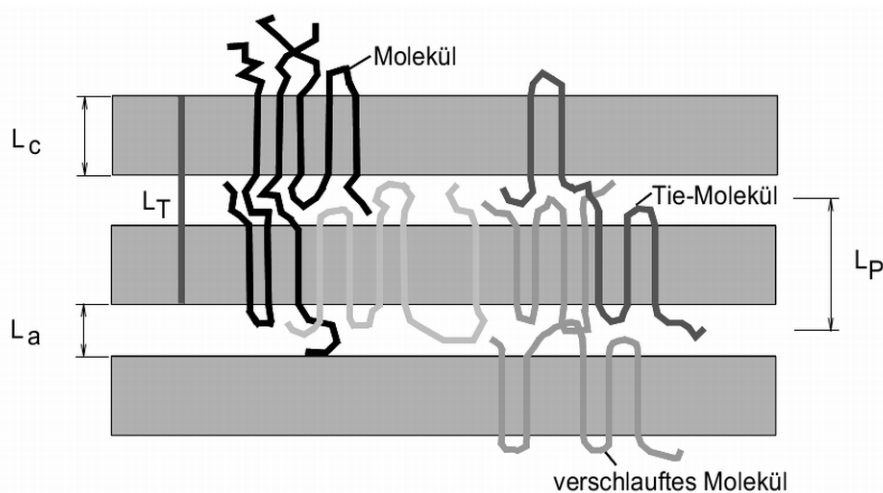


Abb. 2-2 Schema der Lamellenstruktur im teilkristallinen Polyethylen; aus [21]

Unverzweigte Polyethylen-Sektionen ordnen sich parallel in den Lamellen an und bilden dort orthorhombische Kristallstrukturen. In den Zwischenschichten liegen verzweigte Polymerabschnitte ebenso wie Schlaufen und Kettenenden. Einzelne Polymermoleküle, sogenannte Tie-Moleküle, können die einzelnen Lamellen miteinander verbinden. Gleichzeitig kann eine physikalische Vernetzung durch Verschlaufung von Polymerketten zweier getrennter Kristallphasen eintreten [21], [22].

Durch die Verteilung von kristallinen und amorphen Phasen sowie der Verknüpfung der Lamellen untereinander werden die makroskopischen Eigenschaften des PE bestimmt. Für diese Eigenschaften gilt, im Gegensatz zu Molmasse und Verzweigungsgrad, dass sie infolge von Verarbeitungsbedingungen leicht verändert werden können und deshalb in hohem Maße von diesen abhängen.

Entgegen der sonst vorhandenen Abhängigkeit zwischen Molmasse und Kristallinität steigt der kristalline Anteil bei UHMWPE im Vergleich zu HDPE nicht weiter an. Im Gegenteil liegt dessen Dichte sogar unter der von HDPE (Tab. 2-1). Das liegt darin begründet, dass die Molmassen bei UHMWPE so hoch sind, dass durch die gestiegene Viskosität die Kristallisation unter normalen Verarbeitungsbedingungen behindert wird und zunehmend hochverschlaufte Polymerknäuel anstelle von geordneten Kristalliten entstehen [16].

Unabhängig davon zeichnet sich UHMWPE durch Eigenschaften wie geringe Friktion, hohe Abriebbeständigkeit, Biokompatibilität und ein niedriges spezifisches Gewicht aus. Deshalb findet es Anwendungen in der Medizin, wo es für verschiedene Gelenkimplantate in Bereichen mit hoher Belastung, wie der Hüfte, der Schultern oder des Knies, eingesetzt wird. Um die mechanischen Eigenschaften und Haltbarkeit weiter zu verbessern, kann zusätzlich eine oberflächliche Vernetzung durch Bestrahlung initiiert werden [23], [24]. Technisch wird UHMWPE aufgrund des geringen Aufnahme- und Quellungsvermögens gegenüber wässrigen und unpolaren Flüssigkeiten außerdem für Membranen, Filter und Separatoren eingesetzt. Weitere Anwendungen mit hohen Anforderungen an die Abriebbeständigkeit sind Förderanlagen, Gleitlager sowie Beschichtungen im Sport- und Lebensmittelbereich [25].

### **2.1.3. Textiles ultrahochmolekulares Polyethylen**

Obwohl einige flexible Anwendungen mit thermoplastisch verarbeitetem UHMWPE in Form von Bändern oder schmalen Bahnen realisierbar sind, profitieren viele durch den Einsatz von textilem UHMWPE. Die Faser unterscheidet sich in ihren Eigenschaften erheblich von thermoplastischem UHMWPE, was auf die, durch das Verspinnen verursachte, Umordnung der Polymerketten zurückzuführen ist.

Das unverstreckte UHMWPE ist, zunächst nur durch die hohe Molmasse, gegenüber anderen PE-Varianten mechanisch und thermisch widerstandsfähiger. Beim Verspinnen zum Filament kann jedoch zusätzlich auch eine hohe Kristallinität erreicht werden, die diese Eigenschaften weiter verbessert. Kommerziell werden diese Hochleistungsfasern im sogenannten Gel-Spinnverfahren bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten respektive mittels „Hot-Drawing“ hergestellt. Dabei wird eine hoch-viskose Lösung aus UHMWPE in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Paraffinöl oder Xylol, im Gel-artigen Zustand durch einen Luftspalt in ein Wasserbad versponnen. Durch die hohen Abzugsgeschwindigkeiten von über 1000 m/min, dem daraus resultierenden hohen Verstreckungsgrad und einer optimierten, konischen Form der Spinn-düsen, kommt es zur hochgradig parallelen Anordnung der Polymerketten im Bereich vor der Austrittsöffnung der Spinn-düse. Die so erhaltenen Fasern können zusätzlich noch bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzbereichs weiter verstreckt werden.

Mittels dieses Verfahrens kommt es zur signifikanten Steigerung der Kristallinität im Filament bis auf über 85 % [26]–[28]. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Zugfestigkeit

der Faser mit der Molmasse des Polymers zunimmt, während die Steifigkeit (E-Modul) mit dem Verstreckungsgrad steigt. Detailliertere Ausführungen zur Erspinnung, den Techniken und den Eigenschaften der erhaltenen UHMWPE-Fasern finden sich unter anderem in Veröffentlichungen von CHODÁK [29] sowie BARHAM und KELLER [30]. Alternative Verfahren der Fasergewinnung über Verstrecken des festen Polymers oder dem Erspinnen aus der Schmelze (Abb. 2-3) haben kommerziell kaum Bedeutung, da sie unter ökonomischen Gesichtspunkten keine erheblich besseren Eigenschaften der Fasern erzeugen [31].

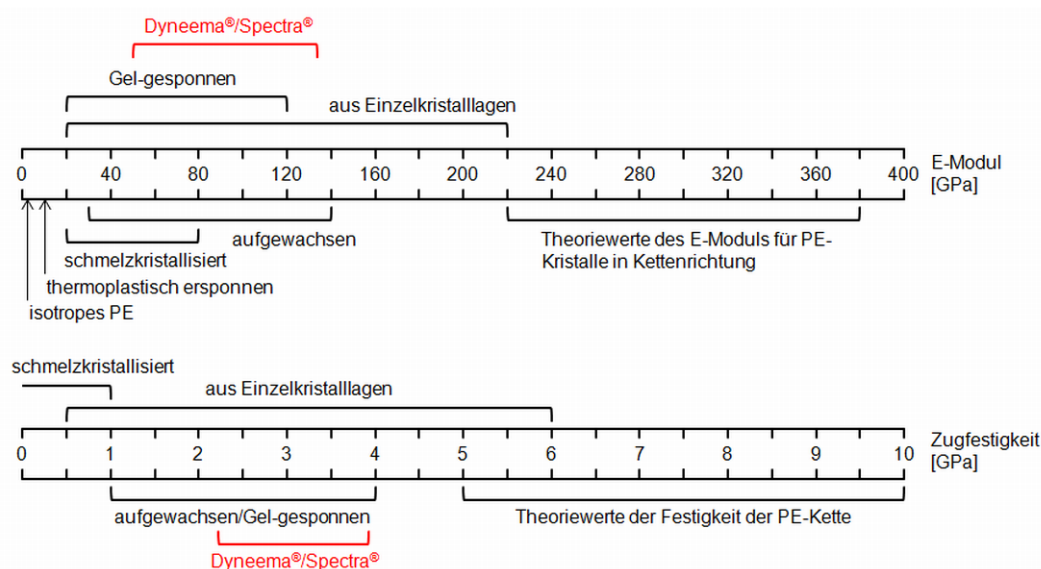


Abb. 2-3 erzielbare E-Module und Zugfestigkeiten mittels verschiedener UHMWPE-Faserspinn-Methoden; nach [30], Daten für Dyneema® und Spectra® ergänzt aus [32], [33]

Am Markt sind UHMWPE-Fasern verschiedener Hersteller verfügbar. Neben Dyneema® von Koninklijke DSM N.V. (Niederlande) zum Beispiel auch Spectra® (Honeywell, USA), Trevo® (Shandong ICD, China; seit 2011 zu DSM gehörend) oder MirAcle® (Dong Yang Ropes, Korea) [31]. Verwendung finden UHMWPE-Fasern und Garne vor allem in Sektoren der maritimen Anwendungen, d. h. als Seile, Netze, Angelsehnen oder Ankertau. Bedeutende Vorteile, neben der Zugfestigkeit, sind erneut das geringe Gewicht, und damit die Schwimmfähigkeit, die minimale Wasseraufnahme und die Widerstandsfähigkeit gegen Salzwasser. Als weitere Einsatzfelder sind unter anderem Personen- und Fahrzeugschutz im zivilen wie militärischen Bereich zu nennen, zudem Sportbekleidung und die textile Verkleidung von Funk- und Radaranlagen.

Die Verwendung von textilem UHMWPE in Verbunden ist Ziel aktueller Forschungen. FKV auf Basis von UHMWPE-Fasern und Garnen können vielfältig beispielsweise in Form von Textilbeton [34], für Implantate in der Zahnmedizin [35] oder als textile Verstärkung von Elastomeren [36] Anwendung finden.

Hauptsächliche Hürde stellt dabei jedoch das geringe Wechselwirkungsvermögen dar. Die UHMWPE-Faser weist, ähnlich wie andere PE-Oberflächen, eine niedrige Oberflächenenergie auf (Tab. 2-2). SONG UND NETRAVALI [37] haben beispielsweise einen Kontaktwinkel gegen Wasser von 93,4° für Spectra® 1000 ermittelt, ähnlich wie VOLPE et al. [38], die 90±3° für unbehandeltes Spectra® 900 erhielten. Entsprechende Oberflächenenergien liegen, ab-

hängig von der Berechnungsmethode bei relativ niedrigen 30 bis 35 mN/m, was mit typischen Werten für HDPE übereinstimmt. Als unteres Limit für eine Bedruckbarkeit werden jedoch etwa 37 mN/m, für eine Verklebbarkeit sogar 45 mN/m angesehen [39]. Hinzu kommt, dass die PE-Oberfläche zu praktisch keinerlei polaren Wechselwirkungen fähig ist. Die polaren Oberflächenenergieanteile bewegen sich in der Literatur unterhalb von 3 oftmals sogar unterhalb von 1 mN/m. Somit stehen nur die vergleichsweise schwachen Van-der-Waals-Kräfte für eine Adhäsion an der Oberfläche zur Verfügung.

Tab. 2-2 Oberflächenenergien unbehandelter Polyethylene

Substrat	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]	gemessene Flüssigkeiten	Quelle
HDPE Folie	29,4	0,04	29,4	DI, DMSO, Wa	[40]
PE Membran	30,3	1,4	28,9	DI, Wa	[41]
Spectra® 1000	30,8	0,3	30,5	DI, Formamid, Wa	[37]
Spectra® 900	32,4	2,3	30,2	DI, Wa	[38]
Spectra® 900	39,5	2,6	36,8	DMF, Wa	[42]

Folglich ist es für die meisten Anwendung von textilem UHMWPE vorteilhaft, die Oberfläche zu aktivieren. Für mechanisch und chemisch widerstandsfähige Verbindungen, wie sie bei Verbänden oder bei der Verwendung als Trägermaterial erforderlich sind, ist eine vorherige Behandlung zudem von besonders großem Einfluss.

Die dafür notwendigen Oberflächenmodifizierungen der inerten UHMWPE-Fasern können auf verschiedenen Wegen erfolgen. Im Folgenden soll der Einsatz von kalten Plasmen dargestellt werden, wie er im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Im Anschluss werden zudem andere Methoden vorgestellt, um einen grundlegenden Überblick zu schaffen.

## 2.2. Plasmen zur Oberflächenbehandlung

Von Irving Langmuir erstmals 1928 benannt [43] und oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet, sind Plasmen vielfältig und heutzutage allgegenwärtig. Deshalb soll zunächst auf eine Definition eingegangen werden, um von hier aus eine Gliederung der verschiedenen Plasmen vorzunehmen, die letztlich zum Atmosphärendruckplasma, wie in dieser Arbeit eingesetzt, führen soll.

Daran schließt sich eine tiefergehende Betrachtung der zugrundeliegenden chemisch-physikalischen Reaktionen und Reaktionsmechanismen an, die die technische Anwendung für die Oberflächenmodifizierung entscheidend beeinflussen.

### 2.2.1. Grundlagen der Plasmen

Plasmen gibt es sowohl künstlichen als auch natürlichen Ursprungs. Der allgemeinen Definition nach handelt es sich um teilweise ionisierte Gase, mithin um einen Mix aus Ionen, Elektronen, neutralen Molekülen und/oder Atomen sowie Teilchen in angeregten Zuständen [44], [45]. Beispiele beginnen bei interstellarer Materie über Blitze und Flammen bis hin zu Entladungen in Plasmabildschirmen und Leuchtstoffröhren (Abb. 2-4).

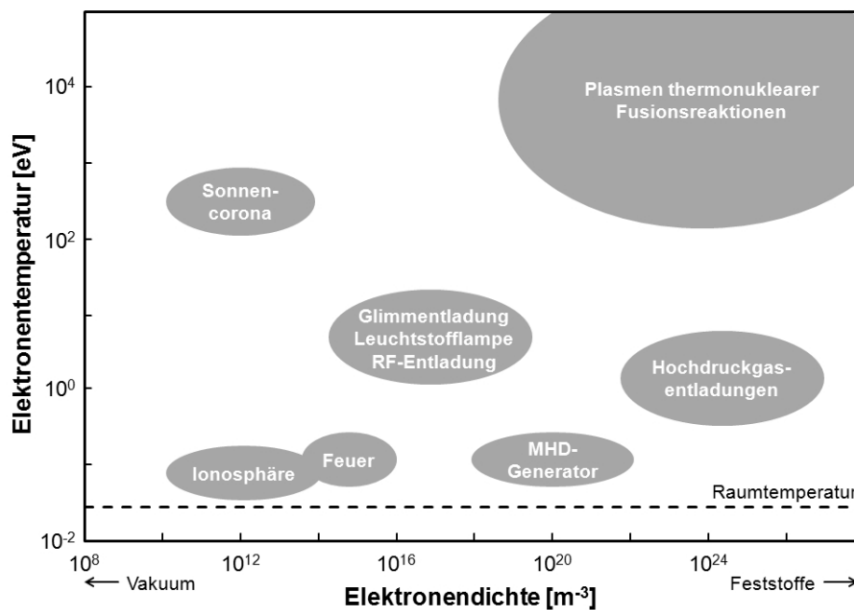


Abb. 2-4 Einteilung der Plasmen nach Temperatur und Dichte; nach [44]

Plasmen können im Wesentlichen über den vorherrschenden Druck, die Temperatur und deren Verteilung, sowie speziell in der technischen Verwendung zusätzlich über die Art der Erzeugung charakterisiert werden. Es wird entsprechend in Hoch- und Niederdruckplasmen beziehungsweise Hoch- und Niedertemperaturplasmen unterschieden. Hochtemperaturplasmen sind neben der Fusionsforschung vor allem im Bereich des Schweißens/Trennens, der keramischen und metallischen Beschichtung (Plasmaspritzen) und für chemische Synthese- und Umwandlungsreaktionen von Interesse, Niedertemperaturplasmen für Oberflächenreinigung und -modifizierung, Beschichtungen im Bereich polymerer und biologischer Materialien sowie der Lichterzeugung, um nur einige Beispiele zu nennen [46].

Der Druck innerhalb eines Plasmas ist ein Maß für die Zahl der Teilchen pro Volumen, demnach für die Teilchendichte und auch für die mittlere freie Weglänge. In Folge bestimmt er unter anderem die Diffusionseigenschaften, die Häufigkeit von Stößen und die Art der Energieübertragung im Plasma. Die Temperatur hingegen ist ein Maß für die kinetische Energie der Teilchen, wobei in der Regel zwischen den Elektronen mit ihrer geringen Masse und den in Relation dazu schweren Teilchen wie Ionen und angeregten Atomen unterschieden wird. Daraus ergibt sich eine weitere Unterscheidung in isotherme oder Gleichgewichtsplasmen und nicht-isotherme beziehungsweise Nicht-Gleichgewichtsplasmen.

Plasmen werden durch Ionisation von Atomen und/oder Molekülen erzeugt. Die dafür notwendige Ionisierungsenergie kann thermisch, elektrisch oder durch elektromagnetische Strahlung eingebracht werden [47]. Die jeweilige Methode und ihre Ausführung bestimmen auch, ob alle oder nur gezielt bestimmte Teilchen im Plasma Energie aufnehmen und somit, ob ein isothermes oder nicht-isothermes Plasma erzeugt wird. Bei nicht-isothermen Plasmen werden beispielsweise mittels schnell wechselnder elektrischer Felder nur die Elektronen mit ihren relativ geringen Massen beschleunigt, während die schwereren Teilchen zu träge sind, um der Frequenz folgen zu können und somit nach außen hin unbewegt erscheinen [45].

Für die weiteren Betrachtungen soll der Fokus auf den kalten Atmosphärendruckplasmen liegen. Mit anderen Worten handelt es sich dabei um nicht-isotherme Plasmen mit Gasdrücken im Bereich von einigen Millibar bis zu Normaldruck. Sie werden in der Regel elektrisch durch Gleichstromquellen oder durch Wechselspannung mit Frequenzen im kHz- bis MHz-Bereich erzeugt. Ihr prinzipieller Aufbau besteht aus zwei metallischen Elektroden, zwischen denen eine Spannung angelegt wird und die durch einen Spalt getrennt sind.

Die Erzeugung des Plasmas erfolgt in mehreren Schritten (Abb. 2-5): Bei Anlegen einer Spannung an ein Gas wandern Elektronen zur Anode und Ionen entsprechend ihrer Ladung zur jeweiligen Elektrode. Die geladenen Teilchen werden kontinuierlich durch Photoionisation, natürliche radioaktive Strahlung oder kosmische Strahlung erzeugt. In gewöhnlicher Raumluft kann mit etwa 2000 Ladungspaaren pro Kubikzentimeter gerechnet werden [45]. Auf dem Weg zu den Elektroden übertragen die beschleunigten Teilchen ihre Energie durch elastische Kollision an weitere Teilchen. Voraussetzung dafür ist, dass die Feldstärken und die Weglängen ausreichen, um die kinetische Energie der Elektronen auf ein für die Ionisation weiterer Teilchen ausreichendes Niveau anzuheben, und damit die notwendige Kollisionshäufigkeit gegeben ist.

Unter geeigneten Bedingungen kommt es zur vermehrten Stoßionisation und damit zu einer lawinenartigen Vervielfältigung angeregter Teilchen, bis ihre Zahl ausreicht, eine selbständige Entladung aufrecht zu erhalten, das heißt die Zahl der erzeugten Ladungsträger mindestens der durch Diffusion, Rekombination, etc. verlorenen entspricht. Dann ist die erste Zündspannung erreicht, die „Townsend-“, oder „Dunkelentladung“ geht in eine normale, selbsterhaltende „Glimmentladung“ über. Dabei ist es zunächst unerheblich, ob ein konstantes oder wechselndes elektrisches Feld anliegt.

Hier hat eine weitere Erhöhung der Spannung zunächst keinen Einfluss auf den fließenden Strom, da der Ladungsträgerverlust klein ist im Vergleich zum Ladungsträgertransport zwischen den Elektroden. Der Stromfluss hat jedoch direkten Einfluss auf die Ausdehnung

des Plasmas, da eine minimale Spannung angestrebt wird. Erreicht die Stromdichte einen bestimmten Maximalwert, ist das Volumen zwischen den Elektroden vollständig ausgefüllt, womit eine weitere Erhöhung des Stromflusses nur durch eine höhere Spannung erreicht werden kann. Wird dieser Zustand einer „anormalen Glimmentladung“ überschritten, ist die Energiedichte so hoch, dass eine thermische Emission von Elektronen aus dem Elektrodenmaterial stattfindet. Im Bereich der Entladung ist die Energiedichte dann ausreichend hoch, um ein isothermes Plasma zu erzeugen. Es kommt zur „Bogenentladung“, die weitere Erhöhung der Stromstärke führt zu einer Abnahme der Spannung. Für die Erzeugung kalter Plasmen ist dieser Zustand unbedingt zu vermeiden.

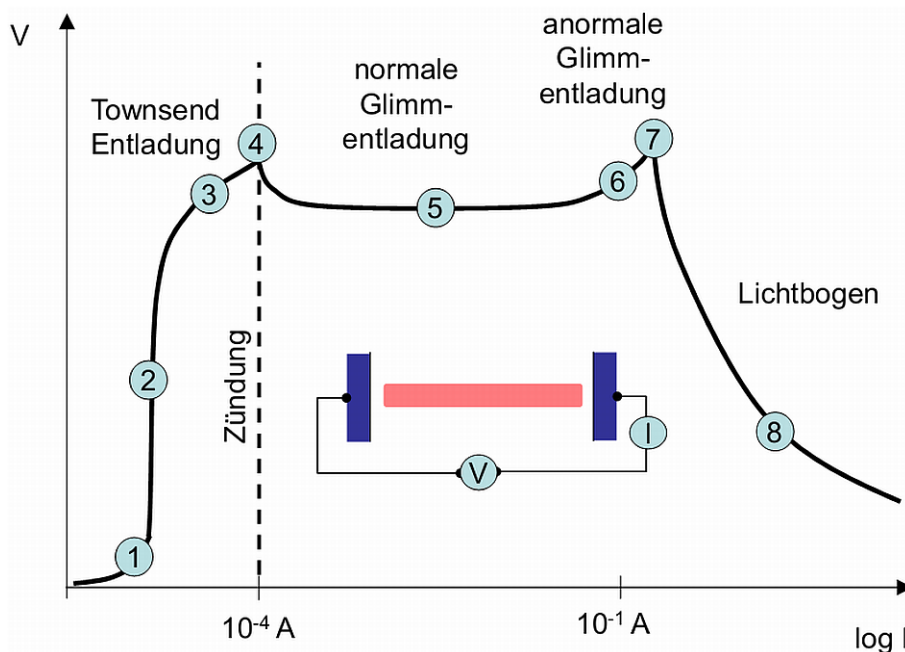


Abb. 2-5 Verlauf der Entladungstypen mit Spannung und Stromstärke; aus [46]

Bei der bisherigen Betrachtung ist entscheidend, dass von niedrigen Drücken und somit kleinen lokalen Feldern in Relation zum extern anliegenden Feld ausgegangen wurde. Bei hohen Neutralgasdichten, also im Falle von Atmosphärendruckplasmen, kann jedoch die Elektronenlawine während der Glimmentladung lokal zu so großen elektrischen Feldern führen, dass es zur direkt Ionisation umgebender Teilchen kommt. Dieser Fall wird als „Streamer“-Mechanismus bezeichnet. Charakteristisch ist, dass die Entladung innerhalb von Nanosekunden stattfindet, während sie bei geringen Drücken im Bereich von Mikrosekunden abläuft, da die Streamer durch Elektronenbewegungen entstehen, während die Glimmentladungen von Ionen getragen werden, die bedingt durch ihre Masse langsamer sind.

Bei den Streamern handelt es sich um Elektronenlawinen, die sich zur Kathode fortpflanzen. Durch die Stoßionisation hinterlassen sie positive Ionen im Streamer-Kanal, die relativ zum Streamer als ortsfest betrachtet werden können. Jedoch ziehen sie negative Teilchen aus der Umgebung an, womit sich ein quasi-neutrales Plasma mit deutlich erhöhten Ladungsträgerdichten im Bereich von  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ausbildet. Trifft die Elektronenlawine auf die Anode, kommt es zur Bildung einer (langsameren) Ionisationswelle, die zurück zur Kathode läuft. Werden beide Elektroden auf diese Weise miteinander verbunden, kommt es zu einem starken Anstieg des Stromflusses und in Folge zur „Bogenentladung“ [46]–[49].



### 2.2.2. Typen von Atmosphärendruckplasmen

Für die Oberflächenbehandlung sind im Wesentlichen zwei Arten von Atmosphärendruckplasmen zu unterscheiden: direkte Plasmen und indirekte, auch „Remote Plasma“ genannt. Bei ersteren wird das einwirkende Plasma direkt im Kontakt mit der zu behandelnden Oberfläche erzeugt. Bei industriellen Systemen wird das Substrat zwischen den Elektroden hindurchgeführt, in deren Zwischenraum das Plasma gezündet wird. Auf diese Weise werden großflächig Folien, Gewebe und Vliese aktiviert, da sich solche Aufbauten praktisch auf jede beliebige Breite erweitern und den typischen roll-to-roll-Prozessen, wie sie in der textilen Prozesskette Anwendung finden, anpassen lassen.

Die ältesten und einfachsten Formen sind Corona-Systeme, bei denen das Substrat zwischen zwei Stahlelektroden geführt wird. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, muss darauf geachtet werden, dass es nicht zur Bogenentladung zwischen den Elektroden kommt, da die dabei auftretenden Energiedichten zur Ausbildung eines isothermen Plasmas und damit zur thermischen Schädigung des zu behandelnden Substrats führen würden. Der folglich begrenzte Energieeintrag würde jedoch die Effizienz signifikant beeinträchtigen. Um dieses Problem zu umgehen, werden Corona-Systeme in der Regel gepulst betrieben, sodass die Spannung kompensiert wird, bevor der Streamer-zu-Bogen-Übergang eintritt. Technisch kann dies über einen Widerstand, eine Spule, einen Kondensator oder ein Dielektrikum im Elektrodenspalt erfolgen.

In Falle des Dielektrikums handelt es sich um eine dielektrische Barriereentladung, auch stille Entladung oder dielektrisch behinderte Entladung genannt. Zunächst bildet sich wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert eine Elektronenlawine, die einen Streamer in Richtung der Anode entstehen lässt. Das Dielektrikum verhindert bei Erreichen der Elektrode das Abfließen der Elektronen, die in Folge eine Schicht ausbilden. Die Ionisationswelle läuft zeitgleich zurück zur Kathode, jedoch schirmt die negative Schicht auf dem Dielektrikum das äußere Feld zunehmend ab, so dass die Entladung nach kurzer Zeit verlöscht. Um eine erneute Entladung zu ermöglichen, muss die abschirmende Schicht abgebaut werden. Dazu werden DBD-Anlagen mit Wechselspannung betrieben, sodass die angesammelte Ladung bei Umkehr der Spannung zur anderen Elektrode abfließt [46], [50], [51]. Neuere Entwicklungen sehen auch einen einseitigen Aufbau vor, bei dem die Elektroden nebeneinander im Dielektrikum liegen und es zur Entladung und Plasmabildung durch die angrenzende Luftschicht hindurch kommt. Diese surface dielectric barrier discharge oder coplanar diffuse surface barrier discharge genannten Aufbauten erzeugen sehr homogene und durch die parallele Ausrichtung hoch-effektive Plasmen. Gleichzeitig können Substrate unabhängig von ihrer Dicke behandelt werden [52].

Bei indirekten Plasmen wird das Plasma in einer eigenen Plasmakammer erzeugt und dann mit Hilfe eines Trägergases vom Ort der Erzeugung auf das Substrat transportiert. Oftmals sind solche Systeme als Hohlzylinder ausgelegt, bei denen eine nadelförmige Elektrode im Zentrum des Zylinders der Gegenelektrode in Form der Innenwandung gegenüber steht. Die Plasmaerzeugung kann hier ebenfalls als Corona- oder DBD-Entladung erfolgen. In den Zwischenraum wird von einer Seite ein Träger und/oder Reaktivgas eingeblasen, das zwischen den Elektroden aktiviert und am anderen Ende auf das Substrat geblasen wird. Entsprechende Systeme werden deshalb als Plasma-Jets oder Plasmafackeln bezeichnet.

Großer Vorteil ist ihre Flexibilität in der Positionierung bis hin zur robotergestützten Führung und die Möglichkeit in die Plasmakammer oder zwischen deren Ausgang und das Substrat weitere Prekursoren einzubringen, um beispielsweise Schichten abzuschneiden oder Polymerisationsreaktionen zu initiieren. Nachteilig ist hingegen, dass durch den Transport des Plasmas ein Teil der angeregten Spezies in den Normalzustand zurückfallen, entsprechend die Plasmaeffizienz verringert wird und dass die behandelte Fläche vergleichsweise klein ist beziehungsweise für größere Flächen mehrere Düsen zusammengeschaltet werden müssen, wodurch neue Schwierigkeiten in Hinblick auf Überlappung und Homogenität auftreten können [53]–[55].

### 2.2.3. Im Plasma auftretende Reaktionsmechanismen

Durch die von den aktivierten Spezies im Plasma ausgesandte (Vakuum-)UV-Strahlung, sowie den Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Plasmagas und nachfolgend der angeregten Spezies mit dem Substrat, werden vorrangig radikalische Reaktionen initiiert. Abhängig von den Bedingungen kann daraus eine Vielzahl von Reaktionen im Plasma resultieren, wobei die ablaufenden Prozesse, bedingt durch ihre Kurzlebigkeit und die schwierige Zugänglichkeit ohne Einfluss auf das Ergebnis zu nehmen, im Detail oftmals nur schwer aufgeklärt werden können. Allerdings können vier prinzipielle Reaktionsarten unterschieden werden [56], [57]:

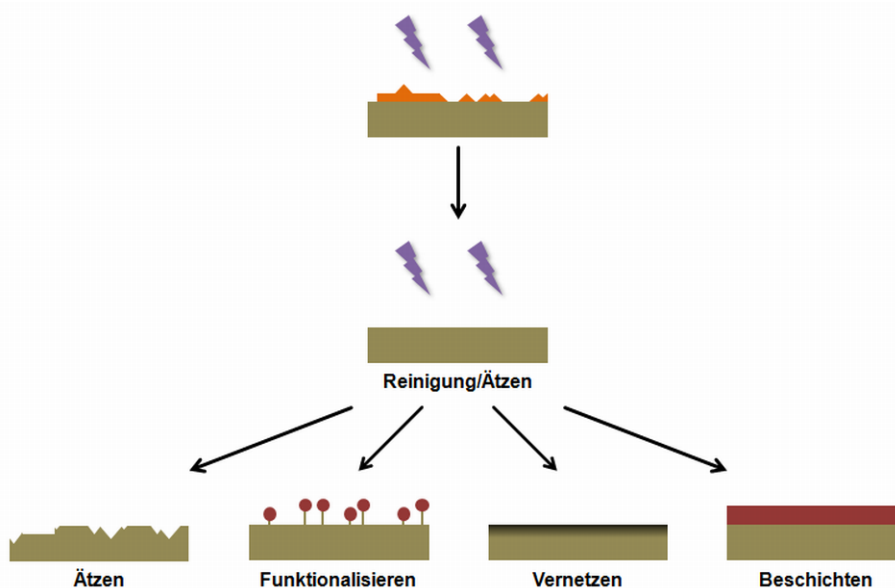


Abb. 2-6 Schematische Darstellung der möglichen Reaktionsmechanismen im Plasma

#### Reinigung/Ätzen

Unter Plasmaätzen (engl. etching), wird allgemein das Abtragen von Material von der Substratoberfläche verstanden. Das kann durch radikalisch initiierte Kettenbrüche in Polymeren, durch Oxidation bis zur Bildung flüchtiger Produkte oder durch Herauslösen von Atomen und kleinen Molekülen durch Bombardement von beschleunigten Ionen oder Atomen aus dem Plasma erfolgen.

Dieser Prozess wird häufig zur Säuberung metallischer oder keramischer Oberflächen von organischen Kontaminationen zum Beispiel in der Mikroelektronik genutzt [58],

[59]. Bei polymeren Oberflächen führt diese Degradation dagegen zur Aufrauung im Nanometermaßstab, wodurch die Haftung durch mechanische Verzahnung begünstigt werden kann [60].

### Aktivierung

Der Begriff „Aktivierung“ ist als Verallgemeinerung verschiedenster Prozesse zu verstehen, die zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften hin zu einer besseren Benetzbarkeit und erhöhtem Wechselwirkungsvermögen führen. Dem zugrunde liegen in der Regel Reaktionen, die in der Bildung polarer funktioneller Gruppen resultieren. Dafür notwendig ist die Anwesenheit von Sauerstoff oder anderer Moleküle, die solche Gruppen ausbilden können, im Plasma oder direkt im Anschluss, solange eine Reaktion mit Radikalen oder reaktiven Spezies auf der Substratoberfläche möglich ist.

### Beschichtung

Bei der Beschichtung oder auch Plasmapolymerisation werden dem Plasma weitere Substanzen, sogenannte Prekursoren (engl. precursor) zugesetzt, die zur Ausbildung von Schichten auf dem Substrat führen. Dies können beispielsweise Ethen  $C_2H_4$ , Acrylsäure und deren Derivate, Polyethylenglykol oder funktionalisierte Silane sein [61]–[63]. Wie schon bei der Aktivierung kann ein solcher Schritt auch im direkten Anschluss, außerhalb des Plasmas erfolgen [64]. Oftmals besitzen die Prekursoren Doppelbindungen, die im Plasma aufgebrochen werden und die Anbindung und radikalische Polymerisation auf dem Substrat ermöglichen. Die Grenzen zwischen durchgehender Schichtbildung und bloßer Aktivierung sind fließend und hängen nicht zuletzt auch von den Parametern und den resultierenden Abscheideraten ab.

### Vernetzung

Bei der Vernetzung kommt es zunächst zur Bildung von Radikalen durch (Vakuum-)UV-Strahlung und der Reaktion mit angeregten Teilchen des Plasmas. Findet sich kein anderer Reaktionspartner können die Radikale intra- und intermolekular durch die Bildung von räumlichen Verknüpfungen vernetzen. Der Reaktionsmechanismus und die Auswirkungen entsprechen prinzipiell der Vernetzung von PE zu PEX (s. Abschnitt 2.1.1).

Welche Reaktionen dominieren, ist von vielfältigen Faktoren abhängig. Dazu zählen zum Beispiel, die Art der Plasmaerzeugung, Zusammensetzung und Druck des Plasmas, die zeitliche und energetische Intensität sowie die räumliche Verteilung des Plasmas, der Einsatz von Prekursoren genauso wie die Eigenschaften des Substrats und dessen Vor- und Nachbehandlung.

#### 2.2.4. Plasmen zur Modifizierung von textilem UHMWPE

Aufgrund der Bedeutung von Polyethylen als Werkstoff existiert eine Vielzahl von Forschungsarbeiten zur Plasmabehandlung von PE in verschiedensten Formen, wobei sowohl Niederdruck- als auch Atmosphärendruckplasmen untersucht wurden.

Die industriell verbreitete Corona-Behandlung von PE-Folien dient der Oxidation der Oberfläche, um die Folie nachfolgend färben, bedrucken oder verkleben zu können [39], [65], [66]. Mittels Niederdruckplasma können inzwischen auch Schüttgüter wie Pulver oder Granulate aktiviert und auf diesem Wege beispielsweise die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Kompositen mit PE als enthaltenem Additiv positiv beeinflusst werden [67], [68].

In der Literatur finden sich zudem einige Arbeiten zur Plasmabehandlung von UHMWPE-Fasern: VOLPE et al. konnten beispielsweise eine Abnahme des Wasserkontaktwinkels von  $90 \pm 3$  auf  $42 \pm 4^\circ$  nach der Behandlung von Spectra<sup>®</sup> 900A Fasern im Niederdruckplasma mit Luft feststellen [38]. Dabei wurde eine Leistung von 20 W für 30 min eingesetzt. Die Ergebnisse entsprechen einer Zunahme des polaren Oberflächenenergieanteils von 2,3 auf 21,0 mN/m und bewegen sich damit in einem Rahmen der von LEE et al. beobachteten Veränderung desselben Fasertyps unter Anwendung eines Sauerstoff-NDPs [69]. LEE et al. konnten jedoch zeigen, dass bereits nach 1 min und 30 W Plasmaleistung eine signifikante Steigerung der Oberflächenenergie erreicht wird, die mit längerer Behandlungsdauer nur noch leicht zunimmt. Auffällig ist dagegen, dass LEE et al. eine Abnahme des dispersen Oberflächenenergieanteils beobachten konnten, während VOLPE et al. eine Zunahme messen konnten.

JENSEN konnte eine Zunahme der Verbundhaftung von UHMPE-Fasern in Epoxidharz beobachten, nachdem die Fasern mit He/O<sub>2</sub> bzw. He/O<sub>2</sub>/Luft in einem DBD-Plasma bei ca. 0,03 bar Gesamtdruck behandelt wurden [70]. Durchgeführte XPS-Analysen haben gezeigt, dass die Behandlung mit He/O<sub>2</sub> zu einem signifikant höheren Sauerstoffanteil in der Faseroberfläche führt, als nach der Zugabe von Luft. Gleichzeitig führt letzteres aber zu einer ca. 150% höheren Verbundhaftung in der interlaminaren Scherung im Vergleich zum Zugewinn von nur etwa 50% bei der Behandlung mit He/O<sub>2</sub>. Die REM-Aufnahmen zeigten ähnliche Strukturierungen der Faseroberfläche, sodass ein vorrangig mechanischer Einfluss durch die Fasertopografie ausgeschlossen werden konnte.

Damit konnte bereits nachgewiesen werden, dass die Behandlung von textilem UHMWPE in sauerstoffhaltigen Plasmen zu einer Integration von Sauerstoff in die Faseroberfläche führt, wie es für PE-Folien bekannt ist. Die dabei entstehenden funktionellen Gruppen hängen von den Parametern der Plasmabehandlung ab und steigern die Hydrophilie der ursprünglich inerten Faser signifikant. Zeitgleich zeigen die behandelten Fasern eine deutliche topografische Veränderung der Oberfläche durch Ätzprozesse.

Es ist davon auszugehen, dass sich isotrope Folien ebenso, wie einzelne Garnstränge, deutlich in ihrem Verhalten während und nach der Plasmabehandlung von flächigen Textilmaterialien unterscheiden, sodass hier noch Forschungsbedarf besteht. Selbiges gilt für die Behandlung unter industrie-nahen Bedingungen, die bei den bisherigen, grundlegenden Untersuchungen vernachlässigt wurden.

### 2.3. Alternative Oberflächenmodifizierungen

Neben der Plasmabehandlung existiert eine Vielzahl weiterer Methoden zur Oberflächenmodifizierung von textilen und nicht-textilen Substraten. In diesem Abschnitt sollen diese umrissen werden, um nachfolgend die DBD-Plasmabehandlung und die ergänzend dazu untersuchten Verfahren innerhalb dieser Arbeit einordnen zu können. Bei den beiden Methoden handelt es sich zum einen um das sogenannte Hochtemperaturverfahren, das auf die Färbung hydrophober Materialien mit Dispersionsfarbstoffen zurückgeht [71] und dessen Anwendung auf olefinische Polymere untersucht wird. Zum anderen wird die Oxifluorierung eingesetzt, die bereits seit geraumer Zeit angewandt wird, um hydrophile Oberflächen zu erzeugen. Als Gasphasenverfahren mit radikalischen Reaktionsmechanismen besitzt sie ähnliche Vorteile, wie die Plasmabehandlung, unterscheidet sich jedoch in anderen Belangen, wie der Wirkungstiefe und der Beständigkeit, wiederum signifikant.

Prinzipieller Ausgangspunkt aller Ansätze sind die unterschiedlichen Anforderungen an Werkstoffe in Bezug auf ihre Volumen- und Oberflächeneigenschaften. Besonders die Massenpolymere unter die auch Polyethylen fällt, besitzen attraktive Eigenschaften wie niedrige Preise, einstellbare Festigkeiten, geringe Dichte und für viele Anwendungen hinreichende Einsatztemperaturen, die sich aus dem inneren chemischen und physikalischen Aufbau ergeben. Jedoch sind die Oberflächen dieser Werkstoffe oftmals aus demselben Grund wenig reaktiv bis hin zu inert. Um diesen gravierenden Einschränkungen zu begegnen, werden Grenzflächen auf verschiedenste Weise an der Oberfläche respektive Grenzfläche behandelt, um gezielt die Eigenschaften dieser obersten Materialschicht zu verändern. Dabei sind zwei Prinzipien zu unterscheiden: Zum einen kann durch meist subtraktive Verfahren eine Vergrößerung und Strukturierung der Grenzfläche erreicht werden. Verfahren, die eine solche Veränderung bewirken, sind beispielsweise die Bestrahlung mit (gepulsten) Lasern oder Elektronenstrahlen beziehungsweise das Sandstrahlen.

Zum anderen kann auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche Einfluss genommen werden. Dies ist in unspezifischer Weise durch Oxidation (nasschemisch, elektrolytisch, Plasmabehandlung, O<sub>3</sub>/UV-Behandlung, thermisch etc.) möglich, aber auch spezifisch durch gezielte Bildung oder Substitution funktioneller Gruppen (Silanisierung, Acetylierung, Self-Assembly-Monolayers (SAM)), mittels Beschichtung, Plasmapolymerisation, Grafting, u. a. Auf diesem Wege werden die chemischen Eigenschaften des Substrats, d. h. zum Beispiel Benetzbarkeit oder die Anwesenheit funktioneller Gruppen gezielt eingestellt.

Allerdings ist bei dieser Unterteilung zu beachten, dass eine Vielzahl der angewandten Methoden sowohl die topografischen als auch die chemischen Eigenschaften des Substrats verändern können. Dies betrifft je nach Ausführung die in dieser Arbeit untersuchte Plasmabehandlung und die Oxifluorierung, bei denen zeitgleich ein Abbau (Etching) als auch eine chemische Veränderung (Oxidation/Vernetzung) der Oberfläche stattfinden (s. Abschnitt 2.2.3). Ähnliches gilt auch für die Laserbehandlung, wenn energiereiche Laser aus dem Bereich der ultravioletten Strahlung oder noch niedrigerer Wellenlängen eingesetzt werden. Ebenso können hier die, für die Modifikation polymerer Substrate wichtigen und in ihrer Ausführung vielfältigen, Grafting-Ansätze zur Pfropfung polymerer Schichten eingeordnet werden.

### 2.3.1. Nasschemische Modifizierung/Hochtemperatur-Verfahren

Basis der einbezogenen nasschemischen Modifikation ist die Hochtemperatur-(HT-)Färbung, die ursprünglich zum Färben von hydrophoben Textilien, vor allem Polyester, entwickelt wurde. Im Gegensatz zu natürlichen Textilmaterialien ließen sich solche Fasern aufgrund der fehlenden polaren Wechselwirkungen und dem anderen strukturellen Aufbau nicht oder nur schlecht (Farbtiefe, Waschechtheit, Brillanz, ...) zu diesem Zeitpunkt übliche Farbstoffe, wie saure bzw. basische Farbstoffe, Reaktivfarbstoffe oder substantive Farbstoffe, färben. Ausgehend davon erschien es zunächst sinnvoll, bei Temperaturen oberhalb des  $T_g$  zu färben, um eine schnellere Diffusion des Farbstoffs in das Textil zu erreichen. Dazu wurden die bekannten Färbereinrichtungen um Autoklaven erweitert, um auch oberhalb des Siedepunktes von Wasser arbeiten zu können. Zusätzlich wurden sogenannte Carrier eingesetzt, die ebenfalls dazu dienen, die Diffusion im Textilsubstrat zu beschleunigen. Sie wirken als eine Art Weichmacher, der in die amorphen Bereiche des Substrats eindringt und dadurch den nachfolgenden Zutritt der Farbstoffmoleküle vereinfacht. Da die Carrier kleiner als die Farbstoffmoleküle sind, ist ihre Diffusionsgeschwindigkeit höher. Außerdem wurde die neue Klasse der Dispersionsfarbstoffe entwickelt. Charakteristisch ist, dass Dispersionsfarbstoffe nicht wasserlöslich sind, sondern nur fein dispergiert in der Färbeflotte vorliegen. Durch ihre unpolare Struktur diffundieren sie leichter in hydrophobe Polymerfasern und werden besser mittels Van-der-Waals-Kräften darin eingeschlossen [72].

Die beim HT-Färben von synthetischen Fasern und auch dem davon abgeleiteten HT-Verfahren ablaufenden Prozesse können mit Hilfe der Theorie des Freien Volumens erklärt werden. In der Theorie des Freien Volumens besitzen (teilkristalline) Polymere Freiräume in molekularer Größenordnung innerhalb der amorphen Regionen, die oberhalb des  $T_g$  durch die thermisch ermöglichte Beweglichkeit dieser Regionen, eine Diffusion hinreichend kleiner Moleküle begünstigen. Durch Erwärmen des Textils auf Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur werden diese Poren geöffnet, in die die kleinen, hydrophoben Farbstoffmoleküle hinein diffundieren können. Beim Abkühlen verringert sich das Porenvolumen und schließt den Farbstoff ein [73].

SCHREINER unterteilt den Färbevorgang in mehrere, diffusionskontrollierte Schritte, wie sie nachfolgend dargestellt sind [72]:

#### Dispersion

Dispersion einzelner Farbstoffmoleküle aus dem Assoziat in die Färbeflotte bis zur vollständigen Auflösung des Assoziates und der Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts in der Flotte: Dabei kontrolliert die Diffusion des Farbstoffs durch die an der Oberfläche des Assoziates existierende Grenzschicht die Geschwindigkeit, während die Verteilung in der Flotte aufgrund konvektiver Vorgänge deutlich schneller stattfindet.

#### Adsorption

Adsorption der monomolekularen Farbstoffpartikel aus der Farbstofflotte an die Substratoberfläche: Auch hier kontrolliert die Diffusion der Farbstoffmoleküle durch die Grenzschicht an der Substratoberfläche die Geschwindigkeit.

## Diffusion

Diffusion der monomolekularen Farbstoffpartikel in das Substrat: Im Idealfall erfolgt die Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts über das gesamte Substratvolumen.

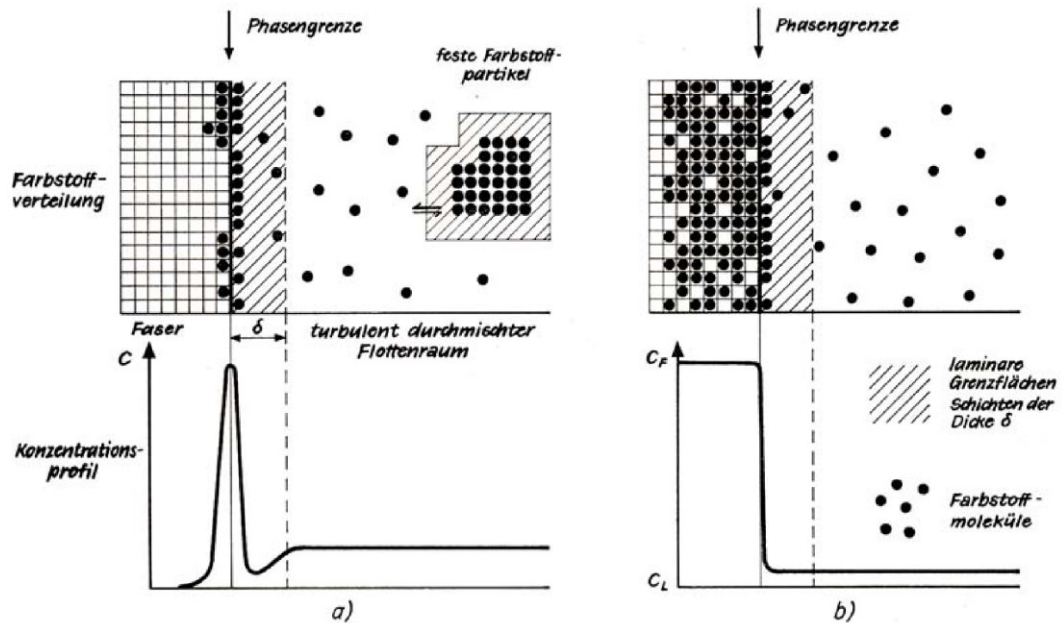


Abb. 2-7 Teilschritte des Färbens von PES-Substraten; a) Anfangsphase des Färbvorgangs b) Gleichgewichtszustand; aus [72]

Den Ausführungen von SCHREINER folgend, sind diese Prozesse umgekehrt proportional zur Viskosität des Mediums, in dem sie stattfinden und somit ist die Diffusion im Feststoff Textil, mit seiner um Größenordnungen höheren Viskosität, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Durch Substitution des Farbstoffs durch ein funktionales Additiv sollte es möglich sein, entsprechende Moleküle in amorphen Bereichen von Polyethylen zu verankern. In der Arbeit von PRINZ konnte bereits nachgewiesen werden, dass ein solcher Mechanismus zur Integration von Amino-Gruppen in textilem Polypropylen genutzt werden kann, um anschließend funktionelle Nanopartikel (NP) daran zu verankern [74].

Obwohl die Industrie nasschemischen Prozessen zunehmend ablehnend gegenüber steht, da sie mit hohen Kosten durch Abwasser- oder Lösungsmittelaufbereitung und Trocknungsschritten verbunden sind, besitzt dieses Verfahren gegenüber den anderen beiden Gasphasenverfahren den großen Vorteil, dass über die Wahl des Additivs gezielt und kontrolliert bestimmte funktionelle Gruppen in das Polymer eingebracht werden können.

### 2.3.2. Oxifluorierung

Die Oxifluorierung ist wie die Plasmabehandlung eine Form der Oberflächenaktivierung auf Basis reaktiver Gase. Sie entwickelte sich aus der Fluorierung, die seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts technisch für die Behandlung von Polymeren eingesetzt wird, um beispielsweise die Barrierewirkung von Polyolefinen gegenüber Kraftstoffen zu verbessern, die Reibhaftung von Elastomeroberflächen zu reduzieren oder die chemische Widerstandsfähigkeit zu steigern [75]–[77]. Im Prinzip wird die hohe Reaktivität elementaren Fluorgases genutzt, um über radikalische Prozesse Wasserstoffatome in organischen Polymeren durch Fluor zu substituieren. In Tab. 2-3 ist der theoretische Reaktionsablauf über eine Radikalkettenreaktion mit der freiwerdenden Reaktionsenthalpie von etwa 430 kJ/mol für eine einfache Wasserstoffsubstitution aufgeführt.

Tab. 2-3 Reaktionsschritte bei der Fluorierung; nach [78]

Teilschritt	Reaktion	Reaktionsenthalpie
Kettenstart	$F_2 \rightarrow 2 F\cdot$	$\Delta H = + 157,8 \text{ kJ/mol}$
	$F_2 + R-H \rightarrow R\cdot + HF + F\cdot$	$\Delta H = + 16,3 \text{ kJ/mol}$
Kettenfortpflanzung	$R-H + F\cdot \rightarrow R\cdot + HF$	$\Delta H = - 141,5 \text{ kJ/mol}$
	$R\cdot + F_2 \rightarrow R-F + F\cdot$	$\Delta H = - 289,2 \text{ kJ/mol}$
Kettenabbruch	$F\cdot + F\cdot \rightarrow F_2$	$\Delta H = - 157,8 \text{ kJ/mol}$
	$R\cdot + F\cdot \rightarrow R-F$	$\Delta H = - 447,0 \text{ kJ/mol}$
	$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$	$\Delta H = - 350,7 \text{ kJ/mol}$
Gesamtreaktion	$R-H + F_2 \rightarrow R-F + HF$	$\Delta_R H = - 430,7 \text{ kJ/mol}$

Die Geschwindigkeit der Fluorierung ist diffusionsabhängig: An der Oberfläche des Polymersubstrats bildet sich eine Schicht mit maximaler Fluorierung aus, die durch einen in Relation zu ihr dünnen Zwischenbereich vom noch unveränderten Substrat getrennt ist. Das Fortschreiten der Fluorierung wird in Folge durch die Durchlässigkeit der bereits fluorierten Schicht bestimmt [79]. In industriellen Prozessen werden dem Fluorgas aufgrund der schnellen und stark exothermen Reaktionen, ebenso wie der Diffusionsabhängigkeit, Inertgase, in der Regel Stickstoff, zum Teil auch Neon oder Helium beigemischt.

Auf diese Weise können definiert fluorierte Schichten im Bereich von 0,1 – 10 µm in fast allen Polymeren erzeugt werden. Polymere mit einem hohen Fluoranteil wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) ebenso wie Polytetrafluorethylen zeigen aufgrund der bereits vorhandenen C-F-Bindungen keine Reaktion mit Fluorgas [77], [80].

Die Fluoratome in der Polymerstruktur vermindern die Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten durch das Polymer und durch die Ausbildung starker Dipole infolge der hohen Elektronegativität des Fluors, kommt es zur Steigerung der Oberflächenenergie und einer Aktivierung der Oberfläche [81].



Die direkte Fluorierung von UHMWPE-Fasern des Typs Spectra<sup>®</sup> 900 Fasern hatte in der Arbeit von MAITY et al. [42] beispielsweise eine deutliche Zunahme des polaren Oberflächenenergieanteils von 2,63 auf 15,04 mN/m zur Folge und daraus resultierend verbesserte Verbundeigenschaften in einer LDPE-Matrix.

Bei gezielter oder unbeabsichtigter Anwesenheit von Sauerstoff findet konkurrierend die Oxifluorierung statt. Das Biradikal Sauerstoff reagiert mit den Radikalen, die bei der Abstraktion des Wasserstoffs am Substrat entstehen und bildet funktionelle Gruppen. Charakteristisch für den Verlauf der Reaktion ist, dass sowohl die Bildung des im Vergleich deutlich weniger reaktiven Peroxy-Radikals an der Oberfläche als auch die Bildung von C=O-Doppelbindungen die reine Fluorierung erheblich einschränken und es somit verstärkt zur Funktionalisierung mit Sauerstoff kommt. Dadurch kommt es bereits bei minimalen Mengen Sauerstoff zur deutlich überwiegenden Oxifluorierung [79].

Tab. 2-4 Mögliche Reaktionen bei der Abreaktion von Radikalen mit Sauerstoff; nach [82]

Teilschritt	Reaktion
Peroxidbildung am Substrat	$R\cdot + O_2 \rightarrow R-OO\cdot$
Radikalübertragung	$R-OO\cdot + R'-H \rightarrow R-OOH + R'\cdot$
	$R-OOH + h\nu \rightarrow R-O\cdot + \cdot OH$
Peroxidspaltung und weitere Reaktionsschritte der primären oder sekundären Peroxide zu funktionellen Gruppen	$R-CH(OOH)-R' \rightarrow R-CO-R' + H_2O$
	$R-CH(OOH)-R' \rightarrow R-CH(OH)-R' + \frac{1}{2} O_2$
	$R\cdot + \cdot OH \rightarrow R-OH$
	$ROO\cdot + \cdot OH \rightarrow R-OH + O_2$

PARK et al. haben LDPE-Folien mit einem F<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch oxifluoriert [83]. Dabei konnten sie eine Zunahme des polaren Oberflächenenergieanteils von etwa 6 mN/m auf über 15 mN/m und eine dazu proportional bessere Anfärbbarkeit mit einem basischen Farbstoff feststellen, was sich auf eine erhebliche Anzahl Sauerstoff-basierter funktioneller Gruppen zurückführen ließ. KHARITONOV et al. haben Folien aus UHMWPE sowohl fluoriert als auch oxifluoriert, wobei die Behandlungsdauer variiert wurde [84]. Der polare Anteil der Oberflächenenergie stieg bei beiden Methoden innerhalb von 7 Tagen nach der Behandlung auf Werte von maximal 40-50 mN/m, wobei kurze Behandlungsdauern deutlich bessere Ergebnisse zeigten, während längere nur zu Steigerungen bis etwa 30 mN/m führten. Anzumerken ist, dass die Ausgangswerte für das eingesetzte, nicht-kommerzielle UHMWPE mit 10,6 mN/m polarem Anteil vergleichsweise hoch waren.

Zwei entscheidende Punkte traten darüber hinaus zutage: Für ähnliche Steigerungen in der Hydrophilie waren bei der Fluorierung 2 min notwendig, bei der Oxifluorierung hingegen nur 5-30 s. Unabhängig von der Methode trat außerdem eine Alterung ein, d.h. innerhalb von 30 Tagen verringerte sich die Hydrophilie um 30 - 50%. Dabei zeigten die länger behandelten

Proben eine höhere Stabilität, sodass auch nach 120 Tagen noch eine gesteigerte polare Oberflächenenergie bestimmt werden konnte.

Die Anwendung auf technische Fasern ist aktuell noch nicht kommerzialisiert, jedoch zeigen orientierende Versuche ein vielversprechendes Potential auch zum Beispiel in Hinblick auf Carbonfasern [85] oder Aramid [86], [87]. Einzig Materialien auf Siliziumbasis (Glas- und Basaltfasern) sind für dieses Verfahren ungeeignet, da es zur Bildung von gasförmigem  $\text{SiF}_4$  kommt, infolge dessen eine schnelle Degradation des Substrats stattfindet und damit auch bei kurzen Behandlungsdauern signifikante Festigkeitsverluste zu verzeichnen sind.

Technisch kann die Oxifluorierung sowohl im Batch-Verfahren in Reaktoren als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Typischerweise handelt es sich um ein reines Gasphasenverfahren, das bei Raumtemperatur durchgeführt wird und aus diesem Grund sehr energieeffizient ist.

## 2.4. Verbundwerkstoffe auf Basis textiler Verstärkung

### 2.4.1. Verbundwerkstoffe als Teil modernen Leichtbaus

Bei Verbundwerkstoffen handelt es sich um Materialien, die makroskopisch aus zwei oder mehr, unterschiedlichen Komponenten bestehen und dadurch oftmals besondere Eigenschaften aufweisen, die die einzelnen Komponenten für sich nicht oder nicht im selben Ausmaß besitzen [88], [89]. Für das allgemeine Verständnis können Verbünde zum Beispiel geometrisch unterschieden werden (Abb. 2-8):



Abb. 2-8 Einteilung der Verbundwerkstoffe nach ihrer Geometrie

Wie in der obigen Abbildung dargestellt, können sich aus der Art der Verteilung beziehungsweise Durchmischung der Komponenten gerichtete, d. h. anisotrope Eigenschaften ergeben. Zudem können komplexe Verbundwerkstoffe entstehen. Wenn beispielsweise Beton, ein zunächst isotroper Dispersionsverbund, mit Stahl bewehrt wird, resultiert daraus ein anisotroper Verbund, wobei die Bewehrung die geringe Zugfestigkeit und das schlagartige Versagen des Betons ausgleicht, und somit Bauelemente wie Stützstrukturen oder ausgreifende Bögen erst ermöglicht werden [90].

Neben der Erzeugung völlig neuartiger Eigenschaftskombinationen steht derzeit vor allem die Steigerung der Effizienz bei der Anwendung von Verbundwerkstoffen im Vordergrund. Effizienz meint hier die Einsparung von Kosten, zumeist in Form von Energie, bei der Produktion und vor allem während der Nutzungsdauer. Aus diesem Grund ist der Leichtbau einer der treibenden Sektoren bei der Umsetzung von Verbundstrukturen. Im Bereich der Luft- und Raumfahrt, aber auch dem Automobilbau, Schienenverkehr und sonstigen Transportmitteln werden Leichtbaukonzepte angewandt, um Treibstoffkosten zu sparen und die realisierbaren Nutzlasten zu vergrößern [91]–[93].

Um dies zu erreichen, können zunächst homogene Materialien durch spezifisch leichtere substituiert werden. Im Fahrzeugbau, aber auch bei der Konstruktion von Maschinen und Anlagen, wurden beispielsweise Stähle durch hochfeste Stähle, später Aluminiumlegierungen, ersetzt und inzwischen zunehmend auch durch Kunststoffe, wobei die eingesetzten technischen Kunststoffe oftmals zumindest kurzfaserverstärkt sind. Diese Substitution von Materialien wird als Werkstoffleichtbau bezeichnet.

Zusätzlich kann der sogenannte konstruktive Leichtbau umgesetzt werden, bei dem durch Design-Entscheidungen Masse eingespart wird, zum Beispiel durch den Einsatz von offenen Strukturen (Sandwich-Bauteile, poröse Materialien), der Umsetzung und Imitation der Natur

entlehnter Konzepte (Bionik) und dem allgemeinen Ansatz dünnere Bauteile (bei hinreichenden mechanischen Eigenschaften) zu realisieren. Beides zusammen und mit dem kritischen Blick auf die Anforderungen des Endprodukts ermöglichen erhebliche Einsparungen bei der Konstruktion moderner Fahrzeuge, Maschinen, Gebäude und anderer Gegenstände des Alltags [94].

### **2.4.2. Faserkunststoffverbunde**

Faserkunststoffverbunde oder auch faserverstärkte Kunststoffe (FVK) gehören der obigen Unterscheidung nach primär in die Kategorie des Werkstoffleichtbaus, ermöglichen aber sekundär auch neue Ansätze des konstruktiven Leichtbaus. Sie bestehen im einfachsten Fall aus einer als Matrix bezeichneten Kunststoffmasse und einer Verstärkung aus textilen Faserstoffen, die darin eingebettet ist. Die Kunststoffmatrix kann dabei elastomer, duroplastisch oder thermoplastisch sein. Dies hängt von den Anforderungen an das Bauteil (Anwendungstemperatur, physikalische/chemische/mechanische Einwirkungen, ...), den Verarbeitungsbedingungen (Verarbeitungstemperatur, Taktzeiten, ...) und der eingesetzten Verstärkungsfaser respektive den an diese gestellten Anforderungen ab. Grundsätzlich dienen die Fasern der Aufnahme von Zugkräften entlang der Faserachse, während die Matrix Biege- und Druckbeanspruchungen aufnimmt [89].

Textile Faserstoffe werden definiert durch eine „im Verhältnis zu ihrem Querschnitt große Länge sowie ausreichende Festigkeit und Biegsamkeit“ [95]. Sie sind demnach biegeschlaff aber zugfest. Die Zugfestigkeit, insbesondere bei Hochleistungsfasern wie Glas-, Carbon- und hochfesten Polymerfasern, wird genutzt, um auf den Verbund einwirkende Kräfte möglichst vollständig von der Matrix auf die Verstärkungsfaser, und hierbei bestmöglich in Faserichtung, zu übertragen. Grundsätzlich wird zwischen Kurz-, Lang- und Endlosfaserverstärkung unterschieden. Es gilt, dass die mechanischen Eigenschaften mit der Länge der Verstärkungsfaser zunehmen. Gleichzeitig verschieben sich die Eigenschaften des Bauteils von isotrop zu anisotrop.

Während sich kurzfaserverstärkte Kunststoffe relativ einfach und in großer Stückzahl z. B. durch Spritzgussverfahren herstellen lassen, werden bei endlosfaserverstärkten Kunststoffen die Konstruktion und die Fertigung, insbesondere komplexer, dreidimensionaler Geometrien, aufwändiger. Anwendungen im Bereich der Hochleistungsmaterialien, wie sie für tragende Komponenten notwendig sind, sind jedoch nur durch Endlosfaserverstärkung zu realisieren.

Das in der vorliegenden Arbeit betrachtete ultrahochmolekulare Polyethylen ist durch seine hohe Zugfestigkeit, sein geringes spezifisches Gewicht und seine chemische Widerstandsfähigkeit [32] prädestiniert für die Anwendung in lasttragenden Faserverbunden, wo es die Funktion als Verstärkungselement für steifere Kunststoffmatrices übernehmen soll, ebenso wie als Träger für Textilmembranen, in denen es die Zugkräfte ableitet. Entscheidend für den Einsatz von Faserverstärkungen ist jedoch eine möglichst gute Kraftübertragung zwischen Textil und Matrix, um optimale mechanische Verbundkennwerte zu erreichen.

Die eingesetzten Textilien besitzen zwar hervorragende mechanische Eigenschaften und oftmals auch sehr gute chemische Beständigkeiten [96], sind allerdings nur unzureichend zur Ausbildung hinreichender Wechselwirkungen an der Grenzfläche zur Matrix befähigt. Dies

gilt auch für UHMWPE und beruht zum einen auf der physikalischen Struktur der Synthesefasern, die durch den Herstellungsprozess in der Regel eher glatte Oberfläche aufweisen und somit einer formschlüssigen Verankerung der Matrix entgegenstehen und zum anderen besitzen sie nur wenige bis keine reaktiven funktionellen Gruppen, die mit den eingesetzten Matrices chemisch reagieren könnten.

Abhängig von der Applikation stehen der Faseroberfläche verschiedenste funktionelle Gruppen der Matrix an der Grenzfläche gegenüber. Bei verstärkten duromeren Verbundbauteilen handelt es sich vorrangig um Epoxidharze mit diversen Vernetzerzusätzen auf Basis von Aminen oder Alkoholen. Hinzu kommen ungesättigte Polyester- oder Vinylesterharze. Flexiblere Bauteile, wie Antriebsriemen oder Reifenteile, besitzen oftmals elastomere Matrices aus Polyurethanen oder Synthesekautschuk. Für Textilmembranen haben sich Beschichtungen beziehungsweise Kaschierungen aus Polyacrylaten, Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen, Fluorpolymeren wie PTFE oder PVDF, Silikonen und Polyurethanen (PU) bewährt [97]. Der Großteil der eingesetzten Matrices besitzt mindestens während der Applikation auf das Trägertextil polare, funktionelle Gruppen, die über entsprechende Gruppen am Textil adhäsive bis hin zu kovalente Wechselwirkungen ausbilden können. Aus diesem Grund führt eine Aktivierung der Faseroberfläche, und die damit einhergehende Erzeugung polarer Funktionen, zur Steigerung der Faser-Matrix-Haftung. Daraus resultieren verbesserte Eigenschaften des Gesamtverbundes, die sich unter anderem in gesteigerten mechanischen Kennwerten, höherer Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit sowie besseren Verarbeitungseigenschaften niederschlagen [81].

### **2.4.3. Zerstörungsfreie Prüfung von Faserkunststoffverbunden**

Wichtigstes Merkmal faserverstärkter Kunststoffe ist ihr Leichtbaupotential aufgrund der geringen spezifischen Masse. Entsprechend dringen sie zunehmend in Bereiche der Luft- und Raumfahrt und der Automobilbranche, wo Gewichtseinsparungen direkt zu höherer Energieeffizienz führen, aber auch des Maschinenbaus, der Energietechnik oder des Bauwesens vor, wo beispielsweise die neuen Möglichkeiten der textilen Umformtechniken genutzt werden. Damit ersetzen sie jedoch verstärkt metallische und auch unverstärkte Kunststoffe, wodurch neue Herausforderungen bei der Verarbeitung, der Kombination mit anderen Materialien, der Reparatur oder auch der Bauteilprüfung entstehen.

Besonders die zerstörungsfreie Prüfung von FVK-Bauteilen zur Qualitätssicherung während (Prozesskontrolle) und nach der Fertigung (Produktkontrolle) sowie die kontinuierliche oder periodische Kontrolle verbauter Komponenten (Zustandsüberwachung, engl. structural health monitoring, SHM) sind aktuell noch ein Gebiet intensiver Forschung. Die detaillierte Aufklärung von Fehlergrößen, Schadensausmaß und -position im Bauteil unter Zuhilfenahme zerstörungsfreier Techniken bergen ein erhebliches Einsparpotential durch verringerte Sicherheitsreserven bereits bei der Konstruktion sowie minimale und gezielte Reparatureingriffe und den Austausch von Bauteilen zum Lebensende und nicht, wie aktuell, nach festgelegten Nutzdauern [98].

Verschiedenen Definitionen nach wird die ZfP dadurch charakterisiert, dass sie Technologien zur Untersuchung eines Objektes umfasst, die die zukünftige Nutzung des Objekts nicht

beeinflussen [99] oder, noch schärfer umrissen, ist die ZfP ein „Technischer Vorgang zur Bestimmung eines oder mehrerer vorgegebener Qualitäts-Kennwerte eines Werkstoffes oder Erzeugnisses gemäß vorgeschriebener Verfahrensweise, wobei die genutzte Energie in Wechselwirkung mit den Material-Kennwerten tritt, ohne daß dadurch das vorgesehene Gebrauchsverhalten (Beanspruchungsart, -größe u. -dauer) unzumutbar beeinträchtigt wird.“ [100]. Sie ist damit ein interdisziplinäres Feld aus dem Kenntniserwerb bezüglich des Werkstücks, den physikalischen Prinzipien des Prüfverfahrens und der technischen Umsetzung in einer anwendbaren Prüfmethode (Abb. 2-9).

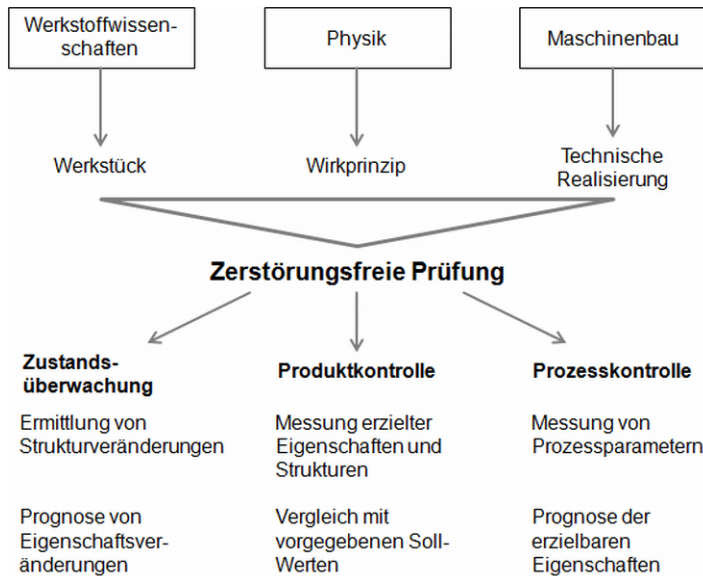


Abb. 2-9 Grundlagen und Aufgabenfelder der zerstörungsfreien Prüfung; nach [98]

Verschiedene Techniken sind für die ZfP geeignet, wobei oftmals mehrere kombiniert werden müssen, um vollständige Aussagen über das zu untersuchende Werkstück zu erhalten. Eine grobe Einteilung kann anhand der physikalischen Grundprinzipien vorgenommen werden. Zu den ältesten Verfahren gehören die optischen Prüfungen, auch unter Zuhilfenahme von Penetrationsmethoden, wobei hier, abgesehen von (teil-)transparenten Werkstücken, nur die Oberfläche betrachtet wird. Für die Volumen-orientierte Prüfung existieren Methoden auf Basis von akustischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften, sowie die Durchstrahlung mit elektromagnetischer Strahlung außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs beziehungsweise mit Partikelstrahlung. Neben der physikalischen Basis sind für die Anwendung der jeweiligen Prüfverfahren auch der Interaktionsraum (Oberfläche oder Volumen), die Aussagekraft der Ergebnisse (lokale Auflösung, Genauigkeit der Verortung, Möglichkeiten der Bildgebung) und wirtschaftliche Aspekte, wie Messdauer, etwaige Begrenzungen des zu prüfenden Volumens respektive der zu prüfenden Fläche und Kosten des Messsystems relevant. Einen guten Überblick über die vielfältigen Techniken der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung geben SHULL [99] oder STEEB [101].

Typische Fehler, die bei der Herstellung und dem Gebrauch von FVK-Bauteilen auftreten können, sind in Tab. 2-5 aufgeführt. Ziel der ZfP muss es sein, solche Fehler schnell, preiswert, flexibel in der Handhabung und zugleich möglichst genau aufzuklären.

Im Falle der textilverstärkten Verbunde, besonders der Polymer-Polymer-Systeme, ist ein erheblicher Teil der gängigen Techniken nicht einsetzbar, da sie auf Eigenschaften beruhen, die bei solchen FVK nicht oder nicht in ausreichendem Maße gegeben sind. Dies betrifft insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, Dichteunterschiede und Röntgenopazität.

Tab. 2-5 Auswahl möglicher Fehlerbilder von Textilverbund-Bauteilen [102]

<b>Fehlerbild</b>	<b>mögliche Herkunft</b>	<b>Folgen</b>
Faser-/Garnbruch (interlaminar/makroskopisch)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schaden im Ausgangstextil</li> <li>• falsche Ablage</li> <li>• Überlastung (z. T. mit Bruch der Matrix verbunden)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust der Festigkeit in Faserichtung</li> <li>• frühzeitiger Bruch/Riss</li> </ul>
Lunker und Gaseinschlüsse, Harzverarmung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• fehlerhafte Infiltration/Verdichtung (Lufteinschluss, unzureichende Entgasung)</li> <li>• falsche Trocknung/Härtung (ungleichmäßiger/zu schneller Volumenschwund)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• sichtbare Schäden an der Oberfläche (offene Lunker)</li> <li>• Schwächung der Matrix, unzureichende Benetzung und damit verschlechterte Haftung zum Textil, Delamination</li> </ul>
Fehllagen der textilen Verstärkung, Gassenbildung, Aufschiebung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• fehlerhafte Ablage, Verschiebung durch nachfolgende Schritte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kraftwirkung nicht entlang der Faserachse, dadurch Verlust der Festigkeit gegenüber ursprünglicher Konstruktion</li> <li>• frühzeitiger Bruch/Riss</li> </ul>
Schäden der Matrix	<ul style="list-style-type: none"> <li>• falsche Trocknung/Härtung</li> <li>• Überlastung, Beschädigung, Alterung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verlust der Quereigenschaften</li> <li>• mglw. Freilegung der Verstärkung</li> </ul>

Effektive Lösungen dieser Einschränkung liegen in der Anpassung vorhandener Prüftechniken oder der Entwicklung neuer Verfahren. Eine Möglichkeit stellt dabei die Ausrüstung der Verstärkungsfasern mit herkömmlich nutzbaren Eigenschaften dar, die somit die Anwendung gängiger Prüfverfahren wieder ermöglicht. Der Ansatz, der beispielhaft in dieser Arbeit verfolgt wird, sieht die Ausrüstung eines Teils oder aller textiler Verstärkungsfasern mit magnetisierbaren Partikeln vor, um das Textil messtechnisch klar von der Matrix zu differenzieren und auf diese Weise die oben aufgeführten Fehler detektieren zu können. Denkbar sind in Folge Verfahren, die auf der Magnetisierbarkeit der angebondenen Partikel basieren. Gleichfalls sind aber auch Prüfmethode mittels Röntgenstrahlung einsetzbar, da durch die metallhaltigen Partikel ein hinreichender Kontrast erzeugt werden kann. Im besonderen Fall der elektrisch leitenden Carbonfasern sind zudem positive Einflüsse auf die Wirbelstrommessungen zu erwarten.

Feiner auflösend und damit detaillierter sind das Magnetic Resonance Imaging (MRI) beziehungsweise das Magnetic Particle Imaging (MPI). Das MRI ist im medizinischen Bereich eine verbreitete Bildgebungstechnik, auch bekannt unter dem Begriff Magnetresonanztomografie. Die in der Analytik eingesetzte Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) basiert auf derselben physikalisch-technischen Grundlage. Prinzipiell werden dabei Kernspins von Wasserstoffprotonen (neben einigen anderen mittels NMR detektierbaren Element-Isotopen

mit einem Kernspin ungleich Null) in einem starken Magnetfeld ausgerichtet. Durch ein zusätzliches, schnell wechselndes Magnetfeld beziehungsweise durch Radiowellenimpulse werden die Spins bei ihrer spezifischen Larmorfrequenz angeregt, was in einer messbaren Energieaufnahme aus dem Anregungsfeld resultiert. Die Anregung sowie die Relaxationszeiten, die die Kernspins brauchen, um wieder in den ausgerichteten Zustand zurückzukehren, werden für die Strukturanalytik sowie in der medizinischen Diagnostik für die Unterscheidung verschiedener Körpergewebe ausgewertet. Mittels der Zugabe von Kontrastmitteln können dabei gezielt Bildinformationen verstärkt werden. Gängig ist hierbei die Verwendung von paramagnetischen Partikeln wie z. B. auf Basis von Gadolinium ( $Ga^{3+}$ ), die durch die Interaktion ungepaarter Elektronen mit den Protonen die Relaxation beschleunigen und dadurch einen positiven (verstärkenden) Effekt auf das Signal-Rausch-Verhältnis haben. Eine entgegengesetzte Wirkung haben superparamagnetische Partikel. Sie verlängern die Relaxationszeit durch Ausbildung inhomogener Magnetfelder in ihrer direkten Umgebung, wodurch sie einen negativen Kontrast im resultierenden Bild bewirken [103], [104].

Während beim MRI die Wasserstoffprotonen das messbare Signal geben und die Partikel nur durch Wechselwirkung mit diesen Einfluss nehmen, werden beim MPI direkt superparamagnetische Partikel detektiert. Der prinzipielle Aufbau entspricht dabei der MRI: Durch ein homogenes äußeres Magnetfeld wird die magnetische Sättigung der Nanopartikel erreicht, wobei das Feld derart geformt ist, dass es einen Nullpunkt (FFP, field-free point) besitzt, von dem aus die Magnetisierung in alle Richtungen linear ansteigt. Ein zweites Magnetfeld mit einem sinus-förmigen Verlauf wird darüber gelegt. Durch die nicht-lineare Sättigung der Nanopartikel im FFP kann über eine Sensor-Spule ein induziertes Magnetfeld detektiert und daraus die Anregungsfrequenz gewonnen werden. Außerhalb des FFP besteht eine ständige Sättigung, sodass die dortigen Partikel kein Signal geben. Durch Relativbewegung von Probe und FFP kann die Probe dreidimensional erfasst werden [105].

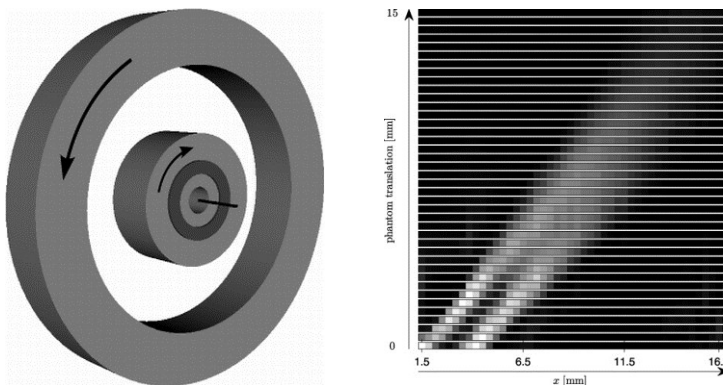


Abb. 2-10 Schema eines einseitigen MPI-Scanners (links) mit zwei Erzeugerspulen (hellgrau) und einer Empfängerspule (dunkelgrau); Ergebnis mehrerer zusammengesetzter Einzelbilder einer Probe mit 2 Löchern (1 mm breit, 1 mm Abstand zueinander) (rechts); aus [106]

Der aktuelle Stand der MPI-Technik ist noch experimentell, jedoch werden bereits Entwicklungen in Richtung praktischer Anwendbarkeit betrieben, die beispielsweise den Prototyp eines einseitigen Aufbaus betreffen (Abb. 2-10). Hierbei werden die Magnetfelder durch Anordnung der Spulen so geformt, dass der FFP beispielsweise mehrere Millimeter vor den Spulen liegt (in Abb. 2-10 links durch die schwarze Linie vor den Spulen angedeutet) und



somit eine Detektion in variabler Tiefe einer Probe stattfinden kann, wenn diese vor dem Messaufbau vorbeigeführt wird. Relevant für die Weiterentwicklung ist zudem, dass zwar möglichst monodisperse und superparamagnetische Partikel benötigt werden, diese aber im Gegensatz zur MRI trotzdem möglichst groß sein sollen, um einen größtmöglichen Anstieg der Magnetisierung zu bewirken und damit eine verbesserte Detektion zu ermöglichen [106].

Die beschriebenen Techniken lassen sich prinzipiell rein auf Basis der magnetischen Eigenschaften einsetzen. Wie bereits erwähnt, können die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Eisenoxid-Nanopartikeln aber ebenso für Durchstrahlungstechniken mit Röntgenstrahlung eingesetzt werden, wo sie als Kontrastmittel dienen, um gezielt die Absorption der Strahlung zu steigern und somit entsprechend ausgerüstete Komponenten im Verbund sichtbar zu machen.

Realisierbar ist außerdem der Einsatz magnetisierbarer Partikel zur Ausrüstung von Carbonfasern, die eine zunehmend relevante Rolle bei den FVK spielen. Durch die gegebene elektrische Leitfähigkeit der Faser kommt hier häufig die Wirbelstromtechnik zum Einsatz, die sich die Induktion von Wechselfeldern im elektrischen Leiter zur zerstörungsfreien Prüfung und Visualisierung zu Nutze macht [107].

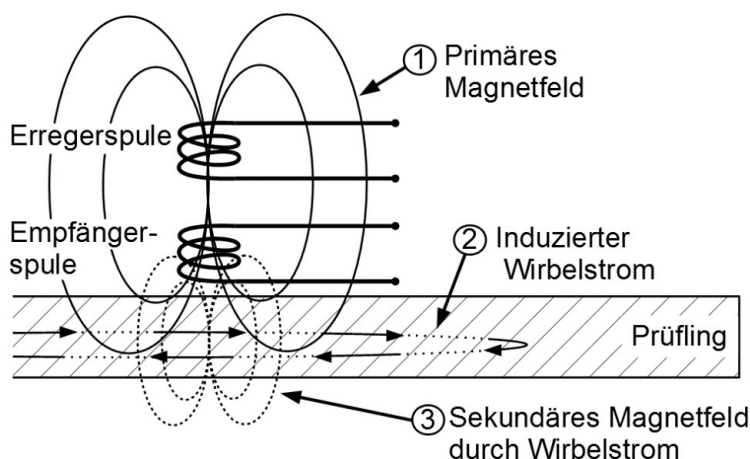


Abb. 2-11 Schematische Darstellung der zerstörungsfreien Wirbelstromprüfung; aus [108]

Durch eine wechspannungsdurchflossene Spule wird ein Magnetfeld erzeugt, das in einem elektrisch leitfähigen Werkstück Kreisströme, die sogenannten Wirbelströme, induziert. Diese induzieren ihrerseits über ihr Magnetfeld einen Strom in der Erzeugerspule, wodurch sich deren Impedanz verändert. Diese Änderung kann als Signal ausgewertet werden und gibt Auskunft über strukturelle sowie geometrische Eigenschaften des Werkstücks. Für präzisere Messungen werden Anordnungen mit getrennten Erzeuger- und Messspulen genutzt und durch Differenzbildung das Signal ausgewertet. Relevante Größen in Bezug auf das entstehende Signal sind die elektrische Leitfähigkeit und die magnetische Permeabilität des Prüfkörpers, die geometrische Anordnung von Messsystem und Probe zueinander sowie die Frequenz der Wechspannung. Durch das Einbringen magnetisierbarer Partikel kann lokal begrenzt die magnetische Leitfähigkeit stark verändert werden, was sich wiederum im messbaren Signal niederschlägt und dadurch eine verbesserte Trennung von ausgerüsteter Verstärkungsfaser und nicht-magnetischer Matrix beziehungsweise nicht ausgerüstetem Textilmaterial ermöglicht [101], [109].

## 2.5. Synthese und Modifikation von Magnetit-Submikropartikeln

Für die Synthese von Magnetit-(Nano-)partikeln, wie sie für die erläuterten Verfahren der ZfP Anwendung finden könnten, existieren verschiedene Ansätze [110], [111]. Von Bedeutung sind unter den nasschemischen Verfahren die Co-Fällung [112], [113], die Mikroemulsion [114] sowie die thermische Zersetzung aus Eisenorganen [115], [116] oder die hydrothermale Reduktion aus Eisen(III)-hydroxid [117].

Aufgrund der vergleichsweise einfachen Prozedur wird die Co-Fällung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen im Alkalischen häufig gewählt, da sich diese schnell, im wässrigen Medium und auch in Anwesenheit möglicher Trägersubstrate durchführen lässt. Nachteil der Methode ist die gegenüber den anderen Verfahren größere Divergenz der resultierenden Partikelgrößen, die unter anderem durch pH-Wert, Art der Eisensalze, Temperatur und Anwesenheit weiterer Komponenten beeinflusst werden kann.

Da die synthetisierten Nanopartikel zur Aggregation neigen, müssen sie durch elektronische Wechselwirkungen stabilisiert werden. Für Magnetit hat sich Ölsäure als Stabilisator in der Literatur als sehr gut geeignet erwiesen [111], [118]. Das Tensid lagert sich als Doppelschicht um die Nanopartikel und führt damit zur Ausbildung einer negativ geladenen Außenhülle und folglich zur Abstoßung der Partikel untereinander.

Allerdings ist davon auszugehen, dass sich die Ölsäure negativ auf die Haftungseigenschaften im Verbund auswirkt. Deshalb wird am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. (IPF) die Umhüllung der Partikel mit Polymerschichten untersucht. Diese sollen zum einen die Aggregation der Partikel verhindern und zum anderen die Haftung zum Textil einerseits und der Matrix andererseits steigern. Der dabei angestrebte Ansatz sieht die Modifikation der Partikeloberfläche mit 2-Bromisobutyrylbromid vor, um die Partikel zu Makroinitiatoren zu wandeln und daran anschließend radikalisch polymerisierbare Monomere (z. B. Styrol, Acrylate) mittels Atom Transfer Radical Polymerization-(ATRP-)Polymerisation aufzupropfen.

### 3. Zielstellung

Im Zentrum der vorliegenden Dissertationsschrift steht ultrahochmolekulares Polyethylen in textiler Aufmachungsform, das aufgrund seiner herausragenden textilphysikalischen Eigenschaften bereits vielfältig eingesetzt wird. Charakteristisch für das Material ist, dass es hauptsächlich aus linearen Makromolekülen sehr hoher Polymerisationsgrade besteht, die sich in Folge des Herstellungsprozesses der Faser zu hochgeordneten kristallinen Bereichen zusammen finden. Durch diesen supramolekularen Zustand und einer ausschließlich homopolar bestimmten Konstitution im Makromolekül, verfügt dieser polymere Werkstoff jedoch über ein sehr schwaches Wechselwirkungspotential an seiner Phasengrenze. Die hiervon dominierten Adhäsions- und Benetzungseigenschaften sind deshalb deutlich limitiert. Sowohl beim isolierten Einsatz z.B. als Garn oder Gewebe als auch bei der Integration in faserverstärkte Verbundwerkstoffe ist dies ein erhebliches Hindernis.

Im Rahmen der Arbeit soll deshalb die DBD-Plasmabehandlung als eine kommerziell verfügbare und in der textilen Prozesskette einsetzbare Form der Atmosphärendruckplasmabehandlung untersucht werden, mit der die notwendigen Interaktionsmöglichkeiten an der Phasengrenze geschaffen werden können. Wege aufzuzeigen, die diesen Zustand grundlegend verändern können, stellt die zentrale Herausforderung dieser Arbeit dar, die im Resultat textil verarbeitete UHMWPE-Materialien mit hoch-aktiven Grenzschichten für vielfältige Anwendungen erbringen soll.

Zeitgleich sollen zwei alternative Verfahren und Methoden vergleichend betrachtet werden, die ebenso wie die Plasmatechnik in die textile Prozesskette skalierbar und zudem ökonomisch sowie ökologisch nachhaltig sind: Zum einen soll das UHMWPE mit Fluor/Luft-Gemischen in der Gasphase behandelt werden und zum anderen nasschemisch in Ausrüstungsflotten bei Temperaturen über 100 °C. Beide Methoden sollen untersucht, ausgewertet und mit der Plasmabehandlung verglichen werden.

Für die experimentellen Forschungsarbeiten wird eine Plasmaanlage auf Basis der dielektrischen Barriereentladung im industriellen Maßstab eingesetzt. Unter Variation entsprechender, relevanter Parameter, wie Leistung, Behandlungsdauer und Transportgeschwindigkeit sollen zielerfüllende Behandlungsparameter gewonnen werden, wobei das Plasma zunächst in Umgebungsluft erzeugt wird. Der Einsatz von Umgebungsluft im Gegensatz zu Synthesegasen wie Argon oder He/O<sub>2</sub>-Gemischen vermindert die Eintrittshürden für eine industrielle Umsetzung erheblich und wurde für diesen Anwendungsfall noch nicht untersucht. Darüber hinaus ist es Ziel, den Einsatz technischer Gase als Beimischung zum bis dahin genutzten Luftplasma zu untersuchen und den Einfluss auf die Effektivität in Hinblick auf die Zahl und Art der gebildeten funktionellen Gruppen, sowie allgemein die Auswirkungen auf die Oberfläche des behandelten textilen Polyethylens mittels der oben aufgeführten Analysemethoden zu beurteilen und relevante Erkenntnisse abzuleiten.

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt durch Bestimmung der Oberflächenenergie, die aus Messungen des Benetzungsverhaltens (Kontaktwinkel) gegenüber verschiedenen polaren Flüssigkeiten abzuleiten ist, der chemischen Strukturanalyse der Fasergrenzschichten mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie unter abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), sowie der Visualisierung von Ver-

änderungen der behandelten Oberflächen durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM). Im Vergleich zum Stand der Technik soll dabei auch ein Augenmerk auf die besonderen Eigenschaften des eingesetzten UHMW-Polyethylens gelegt werden, das in seiner textilen Aufmachungsform ein verändertes Verhalten in Bezug auf Durchdringung und Homogenität der Plasmaeinwirkung erwarten lässt, als geschlossene, flächige Substrate. Zudem werden die textilphysikalischen Eigenschaften als kritisches Merkmal der eingesetzten Hochleistungsfaser vor und nach den Behandlungen eingehender Untersuchung unterzogen.

Im Anschluss an diese experimentellen und analytischen Arbeiten zur Plasmafunktionalisierung von textilen UHMWPE-Materialien sollen zum einen durch Oxifluorierung, d. h. dem Einsatz von elementarem Fluor im definierten Gemisch mit atmosphärischer Luft, auf einem radikalischen Reaktionsweg ebenfalls polare Grenzschichten erzeugt werden. Dieses für fast alle Polymere geeignete Verfahren wird aktuell nur sehr begrenzt industriell für die Aktivierung von Polymeroberflächen eingesetzt, wobei insbesondere die kommerzielle Behandlung von Hochleistungsfasern bisher unbekannt ist.

Zum anderen ist, wie im Stand der Forschung und Technik dargestellt, bekannt, dass durch das, der Polyesterfärberei entlehnte, Hochtemperatur-Verfahren textiles Polypropylen gezielt mit Amino-Gruppen ausgerüstet werden konnte [74]. Die Möglichkeit, dies auch für ultrahochmolekulares Polyethylen umzusetzen, soll deshalb experimentell erprobt werden. Für beide Alternativmethoden wird ein Vergleich zur Anwendung des Atmosphärendruckplasmas gezogen, wobei ebenso ökonomische wie ökologische Aspekte in die Bewertung einfließen.

Neben der Steigerung des Wechselwirkungsvermögens und dadurch der Hydrophilie und Benetzbarkeit, wird auch die Nutzbarkeit der erzeugten Reaktionszentren zur gezielten Ausrüstung der Polyethylenfasern mit magnetisierbaren Submikropartikeln auf Basis von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) untersucht werden. Hierzu werden in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. von Frau Mimi Hetti in der dortigen Forschungsabteilung Polymerstrukturen geeignete Magnetit-Partikel synthetisiert und mit funktionalen Polymerhüllen versehen. Die Anbindung der so gewonnenen Kern-Schale-Partikel an die plasmabehandelte Textiloberfläche sowie deren Einfluss auf die Verbundeigenschaften in einer duromeren Matrix sollen im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden.

Hintergrund hierfür ist die zunehmende Relevanz zerstörungsfreier Prüfmethode an Kunststoff-Kunststoff-Verbunden, bei denen eine Vielzahl gängiger Methoden nur unzureichend geeignet ist. Das betrifft unter anderem röntgenografische Durchstrahlungsmethoden, aber auch magnetische und elektrische Messverfahren wie magnetooptische Bildgebung oder Wirbelstromdetektion. Durch die Anbindung funktioneller Partikel können lokal Eigenschaften generiert werden, die den Einsatz solcher, bekannter physikalischer Detektionsprinzipien ermöglichen. Die in der vorliegenden Arbeit angestrebten Methoden umfassen vor allem magnetische Prinzipien (MPI, MRI), die durch die magnetisierbaren Sensorgarne aus der Kombination von UHMWPE und Magnetit-Nanopartikeln ermöglicht werden sollen. Eine prinzipielle Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse der Magnetit-Polymer-Hybridpartikel auf weitere funktionelle Kern-Schale-Partikel mit anderen, nicht zwingend magnetischen, Eigenschaften kann weitreichende Möglichkeiten der zerstörungsfreien Prüfmethode für Faser-Kunststoffverbunde eröffnen.

## 4. Experimentelle Arbeiten

### 4.1. Materialien

Als Ausgangsmaterial standen ein ungezwirntes Garn aus UHMWPE sowie ein Gewebe zur Verfügung, wie sie von DSM unter dem Handelsnamen Dyneema® kommerziell vertrieben werden. Die genaue Type wird vom Hersteller als SK65 angegeben. Das daraus bestehende Gewebe besaß eine Panama-Bindung. Aus dem Garn wurden zudem am ITM mehrere rechts-rechts Gestricke hergestellt. Die verschiedenen Aufmachungen sind in Abb. 4-1 beispielhaft abgebildet.

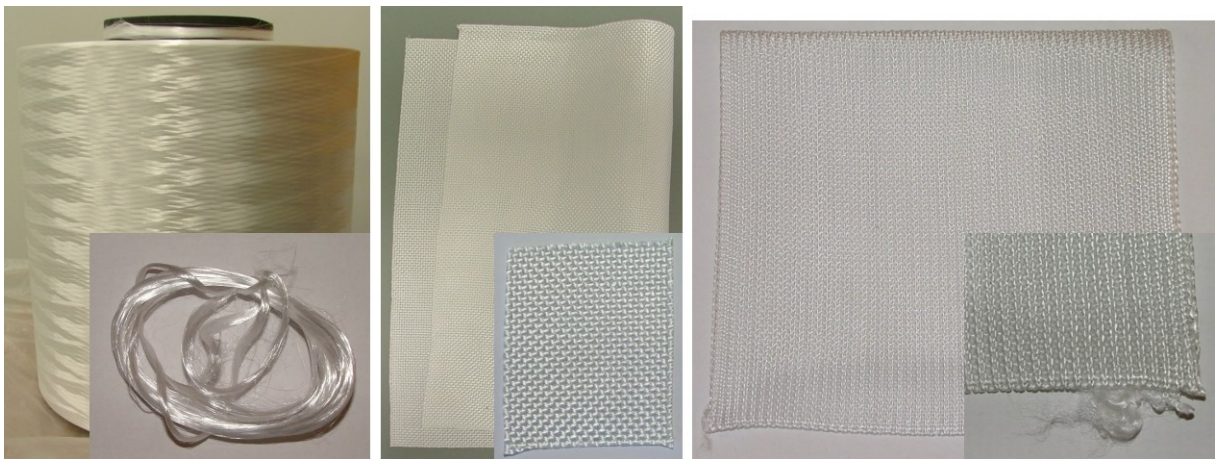


Abb. 4-1 Dyneema® SK65 in den bearbeiteten Aufmachungsformen: Garn, Gewebe, Gestrick (v. links)

Einige grundlegende Kenndaten des Dyneema® SK65 sind zudem in Tab. 4-1 zusammengestellt. Die Ergebnisse der im Rahmen der Arbeit angestellten Analysen am Ausgangsmaterial entsprechen erwartungsgemäß den Herstellerangaben.

Tab. 4-1 Kenndaten des eingesetzten UHMWPE Dyneema® SK65 (Garn, 210tex)

	Herstellerangaben [32]	Messungen
Höchstzugdehnung [%]	3 - 4	3,2 ± 0,1
Höchstzugkraft [N/tex]	2,5 - 3,4	2,4 ± 0,1
E-Modul [GPa]	65 - 100	82,4 ± 1,6
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,97 - 0,98	0,973
Schmelzbereich [°C]	144 - 152	140 – 165
Kristallinität [%]	< 85	81,9
Faserdurchmesser [µm]	12 - 21	16 – 20

Als kommerzielle, technische Faser sind sowohl das Garn als auch das Gewebe mit einer Schlichte versehen, die gemäß gravimetrischer Bestimmung etwa ein Masseprozent ausmacht. Bei der im Detail unbekanntenen Schlichte handelt es sich offenbar vorrangig um ein Verarbeitungshilfsmittel, denn in den Vergleichen von beschlichteten und unbeschlichteten Proben konnte kein signifikanter Unterschied der Benetzbarkeit festgestellt werden (Tab. 4-3). Die

XPS-Analysen zeigen jedoch die Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoff auf der beschichteten Faser (Tab. 5-11).

Da die Untersuchungen zur Oberflächenaktivierung industrielle Aspekte berücksichtigen sollen, wurde nur ein Teil der Proben entschlichtet, da dieser zusätzliche Prozessschritt in der Textilindustrie aufgrund der damit verbundenen Kosten in der Regel entfällt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Schlichte einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenbehandlung eines polymeren Substrats im Plasma haben kann [119], [120]. Aus diesem Grund wird im Folgenden entsprechend darauf hingewiesen, wenn es sich um entschlichtete Proben handelt. Die Entschlichtung erfolgte im gegebenen Fall durch gründliches Waschen mit Aceton und anschließendem Trocknen.

## 4.2. Analysenmethoden

Nachfolgend werden die Grundlagen der in der Arbeit eingesetzten Analysen- und Charakterisierungstechniken beschrieben und kurz auf zugrundeliegende Gesetzmäßigkeiten eingegangen.

### 4.2.1. Reversible Anfärbung

Die Anfärbung stellt ein unkompliziertes Verfahren zum Nachweis funktioneller Gruppen dar. Zugleich ist es in Anbetracht der untersuchten textilen Oberflächen naheliegend. Es kann davon ausgegangen werden, dass UHMWPE durch seinen chemischen Aufbau praktisch keine Anfärbung durch typische Farbstoffe, ausgenommen die Klasse der Dispersionsfarbstoffe (s. Abschnitt 2.3.1), zeigt. Durch die Bildung polarer funktioneller Gruppen infolge der Plasmabehandlung sollte es anschließend möglich sein, ionisch wechselwirkende Farbstoffe an die Faser anzubinden, wobei eine direkte Korrelation zwischen der Zahl der funktionellen Gruppen an der Oberfläche und der gebundenen Farbstoffmoleküle zu erwarten ist.

Ein ähnlicher Ansatz wurde vom Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) im Rahmen des AiF-Projekts 10900N/1 verfolgt [121]. Aus den dort untersuchten Farbstoffen zum Funktionsnachweis durch Farbreaktionen und nach eigenen Vorversuchen zur quantitativen Entfärbung, wurde Methyleneblau 1aD (Abb. 4-2) als geeigneter Farbstoff für die vorliegende Arbeit ausgewählt.

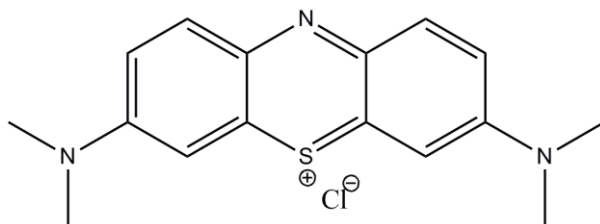


Abb. 4-2 Struktur des verwendeten Farbstoffs Methyleneblau 1aD (3,7-Bis(Dimethylamino)phenothiaziniumchlorid, C.I. 52015)

Die ionischen Wechselwirkungen des basischen Farbstoffs mit den nachzuweisenden funktionellen Gruppen erlauben die mehrfache Färbung und Entfärbung über Wechsel des pH-Wertes und nachfolgend die photometrische Bestimmung der Farbstoffkonzentration in einer Entfärbeflotte. Dabei kann prinzipiell nur von einer halbquantitativen Erfassung der funktionellen Gruppen gesprochen werden, da ein präziser Zusammenhang zwischen der Zahl der funktionellen Gruppen und der daran gebundenen Farbstoffmoleküle in dieser Arbeit nicht aufgeklärt wurde. Zudem findet auch nur eine Bestimmung aller sauren funktionellen Gruppen statt, ohne eine detaillierte Unterscheidung der strukturellen Unterschiede. Geeignete Verfahren hierfür wären neben der Elementaraufklärung mittels XPS (s. Abschnitt 4.2.5) beispielsweise die spezifische chemische Substitution mit Fluoreszenzmarkern und deren Messung [122], [123]. Unabhängig davon konnten die Proben anhand der gebundenen Farbstoffmenge pro Masse textil relativ zueinander verglichen werden.

Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration erfolgte nach dem quantitativen Ablösen des Farbstoffs photometrisch anhand der jeweiligen Entfärbeflotte bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 664 \text{ nm}$  unter Zuhilfenahme einer zuvor erstellten Kalibrierung nach der Gesetzmäßigkeit von Lambert-Beer [124], [125]. Als UV/Vis-Spektrometer wurde ein 8452A Diode Array Spektro-Photometer (Hewlett-Packard, USA) eingesetzt.

Der einzelne Färbeprozess bestand aus einem vorbereitenden Wasch-/Netzvorgang, der Färbung in der Färbeflotte, zwei Spülschritten zur Entfernung ungebundenen Farbstoffs, dem anschließenden Entfärben und einem abschließenden Waschvorgang. Dabei wurden die Waschschrte mit jeweils 25 ml entionisiertem Wasser bei  $30^\circ\text{C}$  in einem Becherfärbeapparat vom Typ Labomat BFA (Werner Mathis AG, Schweiz) [126] durchgeführt. Die Proben wurden im Anschluss gründlich abgequetscht.

Für die Färbung wurde eine Phosphat-gepufferte (0,1 M) Färbeflotte mit einer Konzentration von 300 mg/l Methylenblau 1aD nach folgender Rezeptur hergestellt:

- 150 mg Methylenblau 1aD
- 6,8 g Kaliumdihydrogenphosphat
- 500 ml entionisiertes Wasser
- tropfenweise konzentrierte Natronlauge bis pH 6

Durch die hohe Konzentration des Farbstoffs war sichergestellt, dass die Abnahme der Farbstoffkonzentration durch das Aufziehen auf das Substrat vernachlässigt werden kann, das heißt die Färbeisotherme praktisch unverändert bleibt.

Die Färbung wurde mit 50 ml der Färbeflotte bei Raumtemperatur unter ständiger Bewegung des Textils auf einem Horizontalschüttler durchgeführt. Die Zeitspanne dafür betrug 15 Minuten. Anschließend wurde die jeweilige Probe zwei Mal mit jeweils 50 ml kaltem Wasser für je 5 Minuten auf dem Schüttler gespült, um ungebundenen Farbstoff zu entfernen. Nach diesem Schritt wurden die Proben erneut gründlich abgequetscht.

Zur Entfärbung der Textilproben wurde eine saure Flotte eingesetzt, die nach orientierenden Vorversuchen, unter anderem auch mit Essigsäure und Seifenlösungen, wie folgt zusammengesetzt war:

- 175 ml entionisiertes Wasser
- 75 ml Aceton
- 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure

Das für die jeweilige Entfärbung eingesetzte Volumen wurde durch visuelle Einschätzung der Farbtiefe auf dem Substrat gewählt, um nach Möglichkeit eine Flotte zu erhalten, die ohne die Notwendigkeit eines weiteren Verdünnungsschrittes photometrisch analysiert werden konnte. Die Entfärbung erfolgte bei 60 °C im Labomat für 30 Minuten. Da die gebundene Farbstoffmenge für die Auswertung auf die eingesetzte Textilmasse bezogen wird, wurde die entfärbte Probe abschließend mit Wasser gespült, getrocknet und deren Masse bestimmt.

Für mehrfache Anfärbungen (Färbezyklen) wurde die gesamte Prozedur entsprechend wiederholt. Die Probenmasse wurde nach jedem Schritt erneut bestimmt, um Fehlereinflüsse durch z. B. Ablösen von einzelnen Fasern oder Garnstücken aus den Randbereichen der Gewebe auszuschließen. Ein Vernähen oder thermisches Verschweißen, um dies zu verhindern, konnte nicht eingesetzt werden, da dies zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften und folglich der Anfärbung geführt hätte.

Die für die UV/Vis-Spektroskopie notwendige Kalibrierung wurde mit der Entfärbelösung als Matrix durchgeführt. Der Extinktionskoeffizient wurde rechnerisch zu  $\epsilon_{664\text{nm}} = 0,2028 \text{ l/mg}$  bestimmt (Abb. 4-3). Die erhaltene Kalibrierung wurde im Laufe der Arbeit regelmäßig auf ihre Gültigkeit hin überprüft.

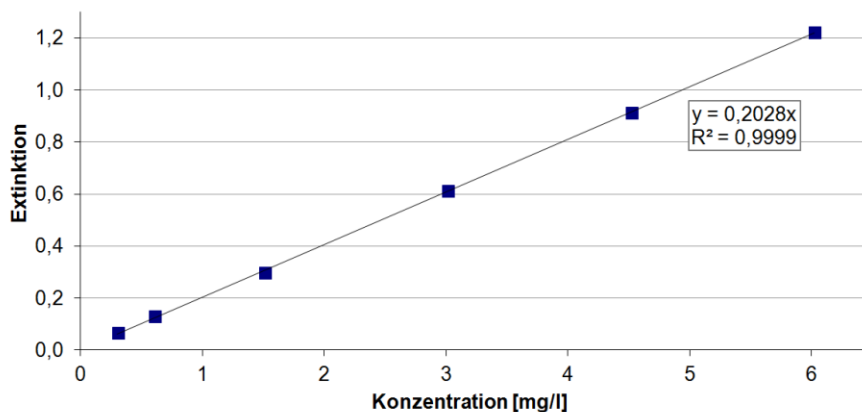


Abb. 4-3 Kalibriergerade zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{664\text{nm}}$  von Methylenblau 1aD

Mit Hilfe der gewonnenen Kalibrierung wurden zu Beginn der Arbeiten die Blindwerte für das UHMWPE in den verschiedenen, eingesetzten Aufmachungsformen ermittelt (Abb. 4-4).



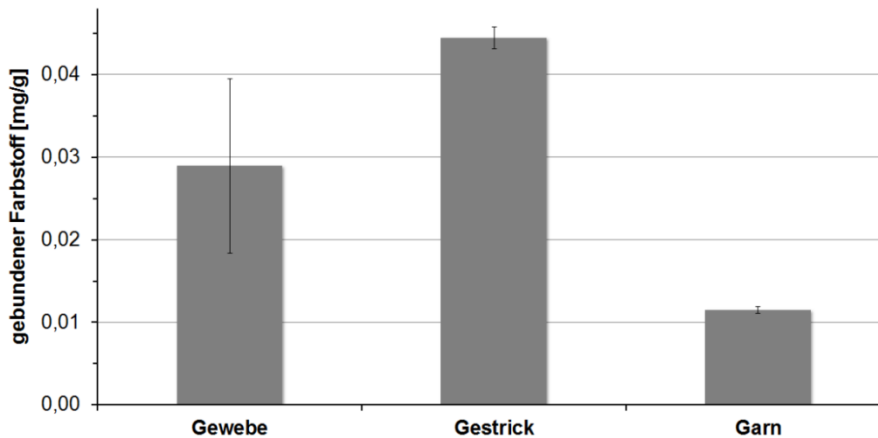


Abb. 4-4 Farbstoffaufnahme des unbehandelten UHMWPE in verschiedenen Aufmachungsformen

Aufgrund der dichteren textilen Strukturen in Gewebe und Gestrick gegenüber dem offenen, ungezwirnten Garn verblieb erwartungsgemäß mehr Farbstoff in den flächigen Aufmachungen als im Garn.

#### 4.2.2. Kontaktwinkelmessung und Oberflächenenergiebestimmung

Der Kontaktwinkel (KW) einer bekannten Flüssigkeit auf einem unbekanntem Festkörper kann Aussagen über die Benetzbarkeit der Oberfläche und somit deren Eigenschaften geben. In der Young'schen Gleichung (Gl. 4-1) beschrieb Thomas Young erstmals den Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie [127]:

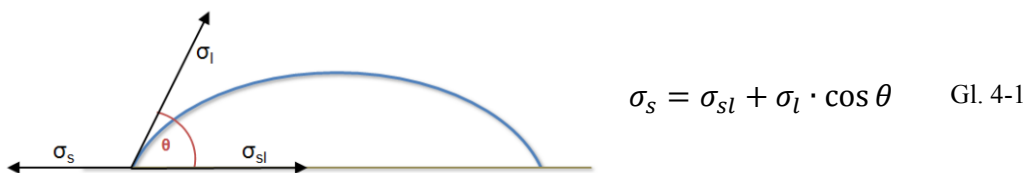


Abb. 4-5 Schema der wirkenden Kräfte am liegenden Tropfen nach der Young'schen Gleichung

Für die Ermittlung der Oberflächenenergieanteile (OE) aus Kontaktwinkeln existieren mehrere empirische Methoden. Für die durchgeführten Arbeiten wurde auf die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) zurückgegriffen. Owens und Wendt stellten den folgenden Zusammenhang der Oberflächenspannungen und Grenzflächenspannungen mit polaren und dispersen Anteilen her [128]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left( \sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P} \right) \quad \text{Gl. 4-2}$$

Durch Einsetzen der umgestellten Young'schen Gleichung (Gl. 4-1) für  $\sigma_{sl}$  ergibt sich die Gleichung der OWRK-Methode, die für die Bestimmung der polaren und dispersen Oberflächenenergieanteile aus Kontaktwinkelmessungen mit mindestens zwei verschiedenen Flüssigkeiten benutzt werden kann [129]. Durch erneutes Umstellen resultiert die Geradengleichung Gl. 4-3 vom Typ  $y = mx + b$ , aus der der polare Oberflächenenergieanteil als Anstieg  $m$  und der disperse Anteil als Achsenabschnitt  $b$  ermittelt werden kann:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Für die Messung der notwendigen Kontaktwinkel an offenen Geweben und Garnen ist die Methode des liegenden Tropfens aufgrund auftretender Kapillarkräfte nicht anwendbar. Eine Alternative, die deshalb in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam, ist die Einzelfasertensiometrie. Sie basiert prinzipiell auf der Platten-Methode nach Ludwig Wilhelmy zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer unbekanntenen Flüssigkeit [130]:

$$\sigma_l = \frac{F}{\cos \theta \cdot U} \quad \begin{array}{l} \sigma_l \dots \text{Oberflächenspannung der Flüssigkeit} \\ F \dots \text{beim Eintauchen wirkende Kraft} \\ \theta \dots \text{Kontaktwinkel} \\ U \dots \text{Umfang der Probe („benetzte Länge“)} \end{array} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Nach Umstellen der Gleichung Gl. 4-4 kann unter Kenntnis der Oberflächenspannung  $\sigma_l$  der benetzenden Flüssigkeit der Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit ermittelt werden.

In der praktischen Ausführung besteht ein Einzelfasertensiometer aus einer Mikrowaage, an der der Festkörper befestigt wird. Zuvor wird die benetzte Länge, das heißt der Umfang der Probe zum Beispiel mikroskopisch oder mittels einer total benetzenden Flüssigkeit bestimmt. Anschließend taucht die Probe in die Messflüssigkeit ein und die wirkende Kraft  $F$  wird über eine definierte Strecke aufgezeichnet. Für die Bestimmung der Kraft wird eine lineare Regression angelegt, auf eine Eintauchtiefe von 0 mm extrapoliert und der Achsenabschnitt rechnerisch ermittelt [81], [131].

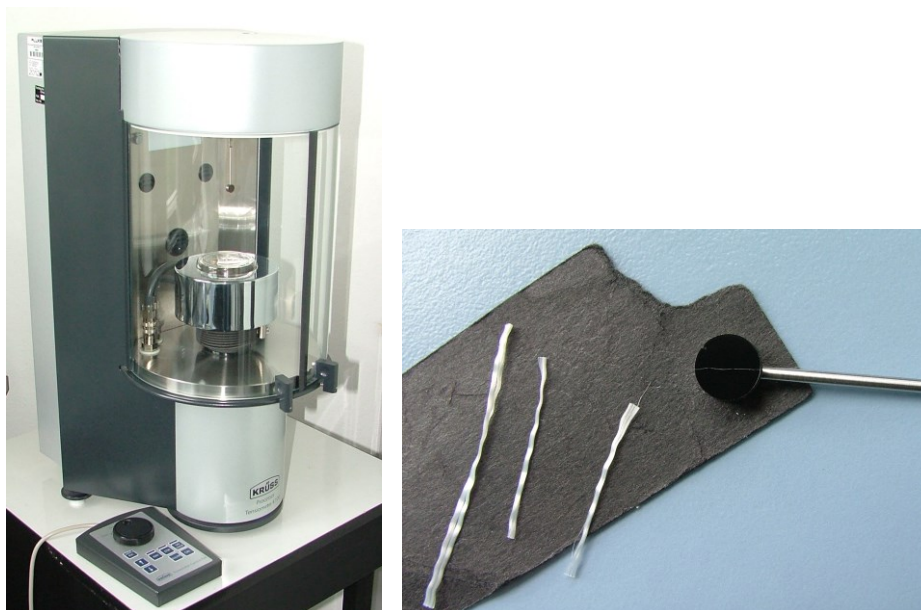


Abb. 4-6 Einzelfasertensiometer K100SF (links) und Probenhalter mit befestigtem Einzelfilament (rechts)

Für die Messungen im Rahmen der Arbeit wurde ein Tensiometer K100SF der Firma Krüss (Hamburg, Deutschland) eingesetzt (Abb. 4-6). Die Bestimmung der benetzten Länge erfolgte durch Messung des Durchmessers der Filamente mit Hilfe eines Lichtmikroskops unter der Annahme, dass die UHMWPE-Fasern kreisrunde Querschnitte besitzen.

Zur Charakterisierung einer Probe wurden für jede Flüssigkeit jeweils mindestens sechs Einzelfilamente aus zwei räumlich getrennten Abschnitten des Garns entnommen. Für die Bestimmung der Oberflächenenergieanteile wurde neben entionisiertem Wasser (Wa) und Diiodmethan (DI) auch Ethylenglykol (EG) als weitere Flüssigkeit benutzt. Die für die Berechnung nach OWRK eingesetzten Kennwerte der Messflüssigkeiten sind empirisch von verschiedenen Autoren ermittelt worden. Für die durchgeführten Auswertungen wurden die Daten nach STRÖM genutzt [132], wie sie in der zum Tensiometer zugehörigen Datenbank hinterlegt sind. Die jeweiligen Oberflächenenergien und die Aufteilung in deren polare und disperse Anteile sind in Tab. 4-2 zusammengefasst.

Tab. 4-2 Oberflächenenergien der genutzten Messflüssigkeiten nach STRÖM [132]

	gesamte Oberflächenenergie [mN/m]	polare Oberflächenenergie [mN/m]	disperse Oberflächenenergie [mN/m]
Wasser (Wa)	72,8	21,8	51,0
Diiodmethan (DI)	50,8	0,0	50,8
Ethylenglykol (EG)	47,7	16,8	30,9

Das unbehandelte UHMWPE zeigt erwartungsgemäß eine geringe Oberflächenenergie. Der hohe Sauerstoffanteil in den XPS-Messungen (Tab. 5-11) sowie gravimetrische Messungen bestätigen, dass herstellerseitig eine Verarbeitungsschicht aufgebracht wurde. Diese resultiert jedoch nicht in signifikanten Unterschieden der initialen Benetzungseigenschaften.

Tab. 4-3 Kontaktwinkel und Oberflächenenergien des untersuchten UHMWPE, ohne und mit Entschlichtung

	UHMWPE beschichtet	UHMWPE entschlichtet
KW Wasser [°]	83,6 ± 3,1	84,9 ± 1,8
KW Diiodmethan [°]	57,0 ± 3,6	58,2 ± 2,9
gesamte OE [mN/m]	34,5 ± 1,7	33,6 ± 1,2
polare OE [mN/m]	4,3 ± 0,5	4,0 ± 0,3
disperse OE [mN/m]	30,3 ± 1,2	29,6 ± 0,9

### 4.2.3. Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-(FT-IR-)Spektroskopie basiert auf der Absorption von Licht im Infrarotbereich (780 nm–1 mm), wobei der Großteil der analytischen Anwendung auf den mittleren IR-Bereich entfällt (2,5–25  $\mu\text{m}$ ). Die Absorption durch Anregung von spezifischen Molekülschwingungen führt zur Verringerung der Intensität bei spezifischen Wellenlängen und ermöglicht so die quantitative und qualitative Untersuchung gasförmiger, flüssiger und fester Proben.

Letztere können, wie in der vorliegenden Arbeit, besonders unkompliziert mit Hilfe der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion, engl. attenuated total reflection,) analysiert werden, da hierbei praktisch keine vorhergehende Probenpräparation notwendig ist. Diese Form der IR-Spektroskopie basiert auf dem Eindringen evaneszenter Wellen an Grenzflächen, an denen die elektromagnetischen Wellen makroskopisch reflektiert werden. Typischerweise wird das infrarote Licht dafür auf eine Austrittsfläche mit hohem Brechungsindex  $n$ , wie zum Beispiel aus Diamant, Germanium, Silizium oder Zinkselenid geleitet, die in direktem Kontakt zur Probe steht. Durch die Abschwächung der evaneszenten Wellen werden die aus der Transmissions-IR bekannten Informationen zur Bandenlage und –intensität erhalten.

Entscheidender Unterschied zur Transmissionsmessung ist die Ausbreitung der evaneszenten Wellen im Probenmaterial, die unter typischen Bedingungen zwischen 0,5 und 5  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe liegt. Einfluss darauf haben dabei die Brechungsindizes der in Kontakt stehenden Materialien, die spezifische Wellenlänge des Lichts sowie der Winkel, unter dem das Licht auf die Grenzfläche trifft. Es gilt dabei der folgende Zusammenhang (Gl. 4-5):

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \cdot \sin^2 \Theta - n_2^2}}$$

Gl. 4-5

$d_p$ ... Eindringtiefe
$\lambda$ ... Wellenlänge
$\Theta$ ... Einfallswinkel
$n_1$ ... Brechungsindex ATR-Element
$n_2$ ... Brechungsindex Probe

Die Eindringtiefe  $d_p$  wird als die Strecke definiert, die das Licht zurücklegt, bis seine Amplitude kleiner  $1/e$  wird. Dies entspricht etwa 36,8% des Ausgangswertes. Die variable Eindringtiefe abhängig von der Wellenlänge hat zur Folge, dass zum einen sehr dünne Schichten (< 0,5  $\mu\text{m}$ ) trotz dieser typischerweise Oberflächen-orientierten Analysetechnik oftmals nur unzureichend charakterisiert werden können. Die Absorptionsbanden werden von den Banden des darunter liegenden Substrats überlagert und überdeckt. Zum anderen wird eine quantitative Auswertung erschwert, da geometrische Faktoren von Probe und Messeinrichtung eine erhebliche Rolle spielen [133], [134].

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde ein FT-IR Spektrometer Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA) genutzt, das mit einer ATR-Einheit (SMART iTR) ausgestattet war. Der gemessene Wellenlängenbereich betrug 650 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ , mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$ . Eine einzelne Messung bestand aus der Aufnahme und Multiplikation von 64 Einzel-

spektren. Die Basislinie wurde vor jeder Messung unter identischen Messparametern gegen Luft aufgenommen, um die schwankenden Einflüsse von CO<sub>2</sub> und Feuchtigkeit der Luft zu minimieren. Für die Diskussion der Spektren wurden diese mithilfe der eingesetzten Geräte-Software OMNIC ATR-korrigiert und somit vergleichbaren Transmissionsspektren angeglichen [135].

#### 4.2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine Elektronenemission mithilfe elektromagnetischer Optiken auf einen Strahl von wenigen Mikro- bis Nanometern fokussiert, auf die zu untersuchende Probe gerichtet und deren Oberfläche abgerastert. Beim Eindringen der Elektronen kommt es zu verschiedenen Interaktionen mit der Probe, die zur Charakterisierung und Abbildung verwendet werden. Die beiden wichtigsten zur Bildgebung genutzten Wechselwirkungen sind die Rückstreuielektronen (BSE) aus elastischen Stößen mit den Atomen der Probe und die Sekundärelektronen (SE) aus unelastischen Wechselwirkungen. Für die Analyse der Elementarzusammensetzung kann zudem entstehende Röntgenstrahlung genutzt werden (EDX), die typische Energien abhängig vom ausgehenden Element aufweist.

Die Detektion erfolgt in der Regel mittels Halbleiterelementen, kombiniert mit einer Signalvervielfältigung und -umwandlung zum Bild. Bei der EDX-Analytik kann die spezifische Energie der detektierten Röntgenstrahlung einzelnen Elektronenübergängen in Atomen zugeordnet werden und somit auf die Anwesenheit dieser Elemente qualitativ sowie quantitativ geschlossen werden [125], [136].

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um Veränderungen der Oberflächenstruktur der Fasern nach der Behandlung sichtbar zu machen. Dafür wurden einzelne Fasern sowie kurze Faserbündel auf Aluminiumträgern befestigt und mit Gold/Palladium bedampft. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit einem Gemini DSM 289 (Carl Zeiss, Deutschland). Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Polyethylens traten bereits bei Beschleunigungsspannungen von 3 kV Schädigungen der Fasern auf, sodass die zur Messung verwandte Spannung mit 1 kV entsprechend niedriger gewählt werden musste.

### 4.2.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Gemäß diesem physikalischen Phänomen ist es möglich, durch Photonen mit ausreichend hoher Energie, d. h. größer als die jeweilige Bindungsenergie, Elektronen aus Atomhüllen herauszulösen. Zugleich hängt die Energie dieser frei gewordenen Elektronen von ihrer ursprünglichen Umgebung ab und lässt dadurch Aussagen über die elementare wie strukturelle Zusammensetzung einer Probe zu, wenn die Elektronen energieselektiv detektiert werden. Dabei gilt für die Energie  $E_{kin}$  des Photoelektrons der folgende Zusammenhang:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{spek}$$

$E_{kin}$	...	Energie des detektierten Elektrons	
$h\nu$	...	Energie des eingestrahlenen Photons	Gl. 4-6
$E_B$	...	Bindungsenergie des Elektrons	
$\Phi_{spek}$	...	Austrittsarbeit des Elektrons	

Bei der XPS wird hochenergetische Röntgenstrahlung eingesetzt, die in der Regel von Aluminium- oder Magnesiumröhren stammt und in der Lage ist, Rumpfelektronen freizusetzen. Durch die Veränderung der chemischen Umgebung im Molekül, verändert sich die Bindungsenergie gegenüber dem tabellierten Wert für das reine, isolierte Element. Dadurch ist es möglich, sowohl quantitative als auch qualitative Aussagen zu allen Elementen, ausgenommen Wasserstoff und Helium, und ihren jeweiligen Bindungszuständen zu erhalten. Ein großer Vorteil für die Charakterisierung von Oberflächen ist zudem, dass durch die geringe freie Weglänge der Elektronen im Substrat nur Eindringtiefen von wenigen Nanometern analysiert werden [137], [138].

Die XPS-Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden durch das Institut für Polymerforschung Dresden e. V. als auch am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM) der TU Dresden ermöglicht. Am IPF stand ein AXIS ULTRA (Kratos Analytical, Großbritannien) zur Verfügung, am IHM ein PHI 5700 ESCA (Physical Electronics, USA). Beide nutzen eine Al  $K_{\alpha}$ -Quelle in Kombination mit einem Monochromator für die Röntgenstrahlung, sowie einer Niederenergie-Elektronenquelle zur Kompensation der Aufladung der nicht-leitenden Polyethylen-Proben. Bei allen Auswertungen wurde eine Korrektur durch formale Verschiebung des C1s-Peaks auf eine Bindungsenergie von 285,0 eV vorgenommen.

### 4.2.6. Textilphysikalische Prüfungen

Zur Evaluierung der für das Hochleistungsgarn aus Dyneema<sup>®</sup> wichtigen Festigkeitseigenschaften wurden Zug-/Dehnungsversuche durchgeführt. In Ermangelung einer spezifischen Prüfnorm für UHMWPE diente die DIN EN 12562 für die Prüfung von Para-Aramid-Filamentgarnen [139] als Basis. Die Prüfung entsprechend der Norm ermöglicht Aussagen zum Verlauf der Kraft  $F$  bis zur Höchstzugkraft  $F_{max}$ , der zugehörigen Dehnung  $\varepsilon$  sowie dem Elastizitätsmodul  $E$ . Hierfür werden Garnproben einachsrig kontinuierlich entlang der Faserorientierung bis zum Versagen belastet und die Kraft in Abhängigkeit der Dehnung aufge-

zeichnet. In der Regel werden die Messwerte zur besseren Vergleichbarkeit auf die Feinheit  $T_t$  des geprüften Garns bezogen, wobei gilt:

$$T_t = \frac{m}{L} = \rho \cdot A \quad \text{Gl. 4-7}$$

Die gemessene Zugkraft  $F$  wird außerdem in die Zugspannung  $\sigma$  umgerechnet, indem sie auf die Querschnittsfläche  $A$  des Prüfkörpers bezogen wird:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Für den Elastizitätsmodul  $E$  gilt der folgende Zusammenhang:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 4-9}$$

wobei die Bestimmung im Bereich geringer Dehnung und quasistatischen Prüfbedingungen erfolgt [140].

Die Bestimmung der angesprochenen textilphysikalischen Kennwerte erfolgte mittels einer Zugprüfmaschine Z100 (Zwick GmbH&Co KG, Ulm, Deutschland). Da Dyneema<sup>®</sup> im unbehandelten Zustand eine sehr geringe Friktion aufweist, wurden die Garnproben zweifach um Seilprobenhalter (SPH 8270) gewickelt und mit Klemmbacken (Feilenhieb 60x50) zwischen Papier fixiert, um einerseits das Gleiten des Materials während der Messung zu unterbinden und andererseits die Schädigung und damit das Brechen außerhalb des Messbereichs zu verhindern. Die Längenmessung erfolgte mittels optischer Längenaufnehmer. Die Messlänge betrug für die Prüfung 500 mm und die Vorkraft 0,5 cN/tex. Der E-Modul wurde zwischen 0,2 und 0,5 % Dehnung mit 50 mm/min Prüfgeschwindigkeit bestimmt, die weitere Messung bis zum Versagen der Probe mit 250 mm/min. Es wurden mindestens 10 Garnabschnitte pro Probe geprüft.

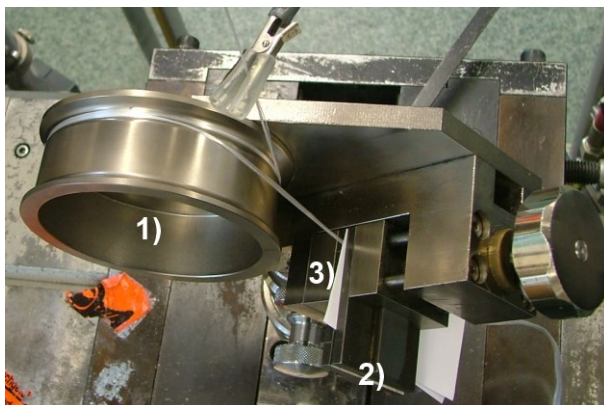


Abb. 4-7 Probenfixierung für die Zugversuche an UHMWPE-Garnproben bestehend aus 1) Seilprobenhalter und 2) Klemmbacken Feilenhieb mit 3) Papier zum zusätzlichen Schutz des Garns

Aus den Kennwerten des eingesetzten UHMWPE-Garns (Tab. 4-1) lässt sich die Querschnittsfläche berechnen (Gl. 4-10) und mit Gl. 4-8 die gemessene Zugkraft in die Zugspannung umrechnen:

$$A = \frac{T_t}{\rho} = \frac{210 \text{ g} \cdot 1000 \text{ m}^{-1}}{970 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}} = 2,165 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \quad \text{Gl. 4-10}$$

Zur Bestimmung der Faser-Matrixhaftung wurden eingebettete UHMWPE-Gewebe gemäß der DIN EN ISO 527-4 [141] geprüft. Dafür wurde das Gewebe, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben, eingebettet, zugeschnitten und mit Aufleimern versehen. Die Proben wurden mittels Keilschraubprobenhaltern geklemmt. Die Bestimmung der Längenänderung erfolgte wie bei den Garnen mittels automatisierter, optischer Aufnahme. Es wurde jeweils in Kett- und Schussrichtung über 150 mm Messlänge geprüft. Die als Vergleichswert gemessene unverstärkte Duromermatrix wurde unter denselben Bedingungen wie für die spätere Einbettung hergestellt (Abschnitt 4.5.1) und entsprechend der DIN EN ISO 527-3 [142] geprüft. Da es sich um ein isotropes Werkstück handelt, wurde die Prüfung nur in einer Richtung durchgeführt. Alle Proben wurden mit 2 mm/min bis zum Eintreten des Bruchs belastet. Die Bestimmung des E-Moduls erfolgte zwischen 0,05 und 0,15 % Dehnung.

Darüber hinaus wurde versucht, an Prüfkörpern aus mit UHMWPE-Gewebe verstärkten Epoxidharz-Verbunden die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) gemäß DIN EN ISO 14130 [143] zu ermitteln, um darüber Aussagen zur Haftung zwischen Textil und Matrix zu erhalten. Hierzu wurden wie für die Zugversuche an Verbunden mittels resin transfer moulding (RTM) einlagig verstärkte Verbundplatten gefertigt und Prüfkörper mit den Abmessungen 20 x 10 x 2 mm (Länge x Breite x Dicke) gesägt. Die Prüfung entspricht weitestgehend einem 3-Punkt-Biegeversuch, jedoch mit dem Unterschied eines sehr geringen Abstands der Auflagepunkte, wodurch eine Scherung im Prüfkörper provoziert wird. Nach der zugrundeliegenden Norm wurde die Stützweite auf 10 mm justiert und mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft. Der Messaufbau ist in Abb. 4-8 zu sehen.



Abb. 4-8 Einlagig verstärkter Prüfkörper in der Prüfvorrichtung für die Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit



#### 4.2.7. Differential Scanning Calorimetry

Die Thermoanalytik umfasst Techniken, die das Verhalten von Proben in Abhängigkeit der Temperatur erfassen. Damit werden chemische wie auch physikalische Eigenschaften charakterisiert, deren Änderungen bei definierten Temperaturen beziehungsweise während Temperaturänderungen gemessen werden. Unter diese fällt auch die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC). Sie ermöglicht die Bestimmung exo- und endothermer Vorgänge unter definierten, thermischen Bedingungen. Solche Vorgänge können beispielsweise Phasenübergänge, (Um-)Kristallisationen, Zersetzungs- oder Vernetzungsvorgänge sein. Dafür wird die spezifische Wärme in Form des Wärmestroms zwischen der Probe und einer Referenz bestimmt. Beide befinden sich dabei in geringem Abstand in derselben Messkammer, womit davon ausgegangen werden kann, dass beide identischen Temperaturbedingungen unterworfen sind und folglich Temperaturunterschiede ausschließlich auf die Probe zurückzuführen sind. Durch die rechnerische Auswertung der Wärmeströme und der Probenmassen können auftretenden Reaktionen spezifische Wärmemengen zugeordnet werden [125], [144].

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde eine DSC Q2000 (TA Instruments, USA) mit Kompressorkühlung (RCS 40) eingesetzt. Die textilen Proben wurden auf etwa 2-4 mm Länge zugeschnitten, sodass sie ohne mechanische Einwirkung in die Tzero<sup>®</sup>-Aluminium-Tiegel überführt werden konnten. Jeweils zwischen 3 und 7 mg Probe wurden für eine Messung verpresst. Die anschließende Analyse erfolgte unter Stickstoffatmosphäre mit einer kontinuierlichen Heiz- bzw. Kühlrate von 5 K/min zwischen 30 und 200 °C. Es wurde jeweils ein Zyklus bis 200 °C und zurück auf 30 °C unter dem definierten Temperaturgradienten gefahren. Nach einer Bestimmung der Tiegelmasse im Anschluss an den ersten Aufheiz-/Kühlzyklus wurde eine abschließende Aufheizung auf 200 °C mit ebenfalls 5 K/min durchgeführt.

#### 4.2.8. Vibrating Sample Magnetometrie

Für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Proben kann die Vibrating Sample Magnetometrie (VSM) eingesetzt werden [145]. Hierbei wird die Probe in einem homogenen Magnetfeld in Schwingung versetzt und die resultierende Veränderung des magnetischen Flusses als induzierte Spannung mittels entsprechender Pick-Up-Spulen detektiert. Das magnetische Moment der Probe ist dabei proportional zur gemessenen Spannung.

Die Messungen innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden mittels eines Physical Property Measurement System (PPMS<sup>®</sup>, Quantum Design, Inc., USA) durchgeführt. Das externe Magnetfeld betrug maximal  $\pm 4$  T bei einem Gradienten von 20 mT/s. Für die Charakterisierung der magnetischen Remanenz und dem Nachweis superparamagnetischer Eigenschaften wurden neben Messungen bei Raumtemperatur (RT) auch bei 10, 100 und 200 K Magnetisierungsmessungen durchgeführt.

### 4.3. Plasmabehandlung

Für die durchgeführten Versuche stand eine Atmosphärendruckplasmaanlage der Ahlbrandt System GmbH (Lauterbach/Hessen, Deutschland) zur Verfügung. Es handelt sich um eine Anlage nach dem bereits erläuterten DBD-Prinzip (s. Abschnitt 2.2.2). Der grundlegende schematische Aufbau ist in Abb. 4-9 dargestellt.

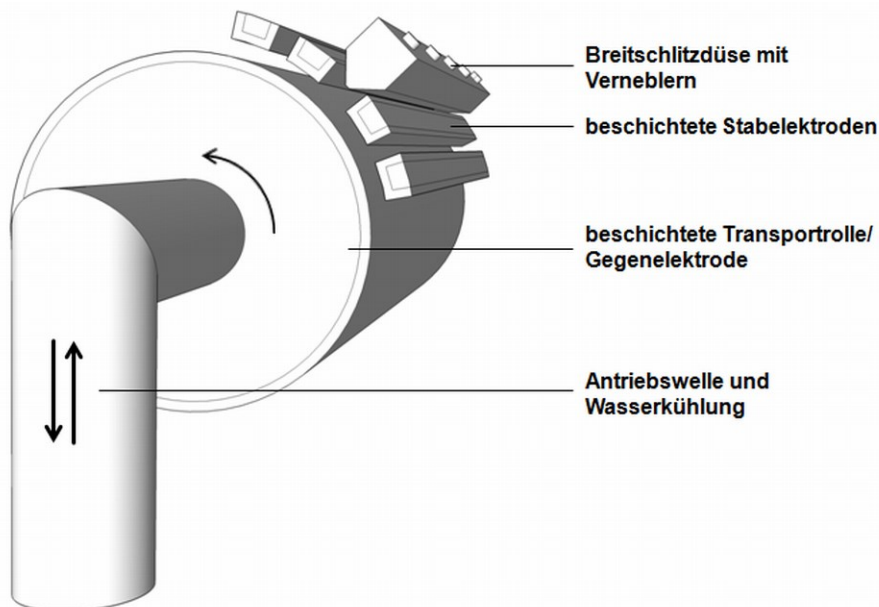


Abb. 4-9 Schematische Darstellung der DBD-Plasmaanlage

Die Transportrolle und die vier Stabelektroden bestehen aus Stahl und sind mit einer Aluminiumoxidschicht als für die Technik charakteristisches Dielektrikum beschichtet. Der Abstand kann variiert werden und ist im Minimum durch die Dicke des Substrats, das durch den Spalt hindurchgeführt werden soll, begrenzt. Entscheidend hierbei ist, dass das thermisch empfindliche PE-Substrat die ungekühlten Stabelektroden nicht berührt, da es sonst zu thermisch bedingten Einflüssen, wie Veränderung der Topografie durch Aufschmelzen oder Oxidation, oder zum Abriss des Substrats von der Transportwalze kommen kann.

Andererseits ist durch die Eigenschaften des sich zwischen den Elektroden befindlichen Gases, in dieser Arbeit also Luft oder ein Gasgemisch mit Luft, der maximale Abstand begrenzt, bei dem sich noch eine Entladungskaskade ausbilden kann. Bei den durchgeführten Arbeiten war zu beobachten, dass es nicht zu einem schlagartigen Abbruch der Plasmabildung kommt, sondern der Plasmavorhang mit höherem Abstand inhomogener wird. Das heißt, dass die Mikroentladungen zunehmend konzentrierter auftreten und durch die dadurch deutlich höhere Intensität in der einzelnen Entladung, makroskopische Schädigungen des Materials, sogenannte „Pinholes“ entstehen. Die Veränderung des Plasmavorhangs war auch mit bloßem Auge wahrnehmbar (s. Abschnitt 5.1.1) und ist nicht nur vom Elektrodenabstand, sondern auch von der eingebrachten elektrischen Leistung abhängig.

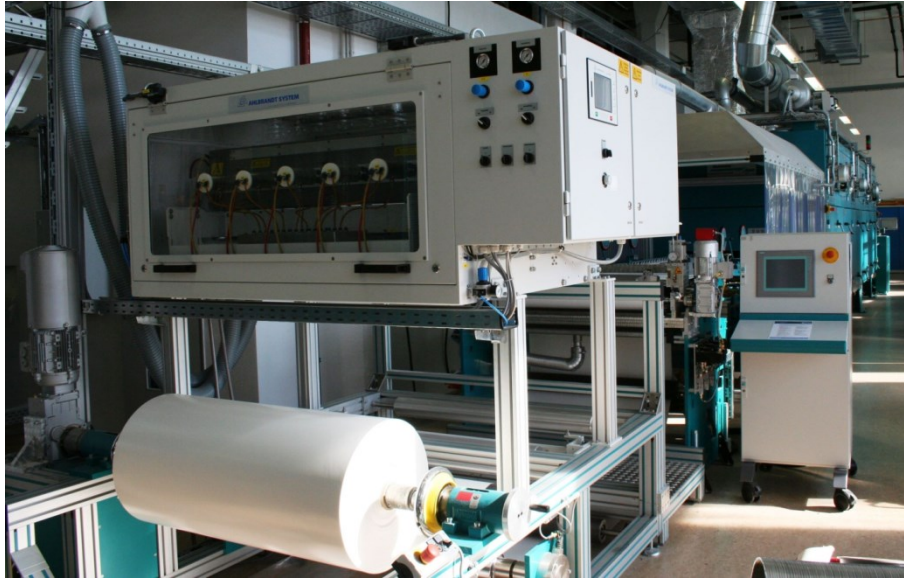


Abb. 4-10 Abbildung der verwendeten DBD-Plasmaanlage, integriert in eine weiterführende Beschichtungsanlage

### 4.3.1. Variation der Anlagenparameter zur Beeinflussung der Plasmaeffizienz

Zu Beginn der Arbeiten wurden die zur Verfügung stehenden Anlagenparameter grundlegend untersucht und in Hinblick auf eine effektive Oberflächenmodifizierung optimiert. Die Parameter sind im Folgenden erläutert:

#### Plasmaleistung

Die Plasmaleistung entspricht der elektrischen Leistung, die über die gesamte Anlagenbreite über alle vier Stabelektroden abgegeben wird. Die Einstellung konnte vor und während der Behandlung im Bereich von 1200 W bis 4000 W in Schritten von 50 W justiert werden. Die aktuelle Leistung wurde an der Anlage auf 10 W genau angezeigt und schwankte, bedingt durch die Hochfrequenzsteuerung um maximal  $\pm 100$  W um den eingestellten Wert.

#### Elektrodenabstand

Der Elektrodenabstand konnte zwischen 0 und mehr als 10 Millimetern variiert werden. Dabei entsprach 0 mm dem Anliegen der Stabelektroden auf der Transportwalze. In diesem Zustand wurden die Elektroden zu Beginn auf einen gleichmäßigen Abstand über die gesamte Arbeitsbreite feinjustiert und diese Einstellung während aller Versuche beibehalten.

Vom Minimalabstand ausgehend wurde der Abstand der Elektroden bei den Versuchen so gewählt, dass das UHMWPE ohne thermische Beschädigung hindurch laufen konnte. Für Garne haben sich 1,3 mm und für das Gewebe 1,5 mm als praktikable Werte erwiesen.

### Transportgeschwindigkeit

Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Transportrolle konnte an der Anlage relativ zwischen 0 und 100% vorgegeben werden. Deshalb wurde vor den ersten Versuchen die entsprechende absolute Geschwindigkeit bestimmt. Dabei entsprachen 40% der Mindestgeschwindigkeit von 1 m/min. Unterhalb dieser Geschwindigkeit verhinderte eine Sicherung der Anlage das Zünden des Plasmas. 70% ergaben eine Geschwindigkeit von 3 m/min und bei 90% erreichte die Transportwalze die Maximalgeschwindigkeit von 4 m/min. Durch die Integration der DBD-Anlage in eine multifunktionelle Beschichtungsstrecke (Coatema Coating Machinery GmbH, Deutschland) konnten darüber hinaus mittels des externen Antriebs Geschwindigkeiten bis 15 m/min realisiert werden. Diese waren jedoch mit einer kontinuierlichen, d. h. einmaligen Behandlung des Substrats verbunden.

### Behandlungsdauer

Neben der elektrischen Leistung ist die Behandlungsdauer der einflussreichste Parameter, da er die effektive Gesamtplasmaintensität bestimmt. Die Behandlungsdauer kann ausgedrückt werden als Zahl der wiederholten Plasmabehandlungen, das heißt wie oft das Substrat durch den Plasmavorhang hindurch geführt wird. Es ergibt sich damit für die DBD-Anlage:

$$n = \frac{v}{\pi \cdot d} \cdot t$$

*n* ... Zahl der Wiederholungen  
*v* ... Transportgeschwindigkeit des Substrats  
*d* ... Durchmesser der Transportwalze  
*t* ... Behandlungsdauer

Gl. 4-11

Dabei ist zu beachten, dass der Plasmavorhang nur circa ein Fünftel der Transportwalze bedeckt, folglich die (Gesamt-)Behandlungsdauer durch fünf geteilt werden muss, um eine ungefähre effektive Behandlungsdauer zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wird in der Regel die effektive Behandlungsdauer angegeben. Die Geschwindigkeit spielt bei diskontinuierlicher Verfahrensweise im Gegensatz zur Angabe von Wiederholungen keine Rolle.

In der Literatur findet sich zum Vergleich verschiedener Plasmaanlagen oftmals die Plasmadosis oder auch Leistungsdichte (Gl. 4-12). Sie hat die Einheit  $W \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$  und ergibt sich wie folgt [39], [146]:

$$D = \frac{P}{v \cdot b}$$

*D* ... Plasmadosis  
*P* ... elektrische Leistung  
*v* ... Transportgeschwindigkeit des Substrats  
*b* ... Breite des Plasmavorhangs/Arbeitsbreite

Gl. 4-12

Bei mehrfacher Behandlung muss die Plasmadosis mit der Zahl der Wiederholungen *n* multipliziert werden.

In Anbetracht der verschiedenen Arten der Plasmagenerierung und Geometrien (s. Abschnitt 2.2.2) kann die so erhaltene Plasmadosis jedoch nur einen groben Anhaltspunkt zum Vergleich verschiedener Anlagen liefern.

### 4.3.2. Einsatz zusätzlicher Reaktivgase

Wie in Abb. 4-9 dargestellt, verfügt die eingesetzte Plasmaanlage zusätzlich über fünf Verneblungsdüsen, mit denen Gase und Flüssigkeiten zwischen die Elektroden eingebracht werden können. Diese wurden genutzt, um reaktive Gase, zusätzlich zu den Bestandteilen der Luft, in den Plasmavorhang einzubringen. Dabei handelte es sich um Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Argon (Ar) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Versuche mit Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) führten zu einer massiven Dämpfung des Plasmas und entsprechenden Schädigungen des Substrats und wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

Aus den Versuchen mit Luft wurden die als optimal erkannten Parameter übernommen (s. Abschnitt 5.1.7) und ein reproduzierbares Versuchsschema entwickelt. Die entsprechenden Eckdaten sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tab. 4-4 Parameter der Plasmabehandlung von UHMWPE-Garn mit Reaktivgasen

Parameter	Einstellung
Plasmaleistung $P$	4,0 kW
Elektrodenabstand $d$	1,3 mm
Transportgeschwindigkeit $v$	1 m/min
Zahl der Wiederholungen $n$	1 und 10
Gasdruck $p$	0,8 bar

Alle Proben dieser Versuchsreihe wurden zunächst mit Aceton entschlichtet. Zudem wurde zur Erhöhung der jeweiligen Gaskonzentration die Absaugung der Plasmaanlage für zwei Minuten abgeschaltet, dann die eigentliche Plasmabehandlung durchgeführt und abschließend eine weitere Minuten abgewartet, bevor die Absaugung wieder eingeschaltet wurde.

## 4.4. Alternative Oberflächenmodifizierungen

### 4.4.1. Hochtemperatur-Verfahren

Für die nasschemische Vergleichsbehandlung wurden UHMWPE-Garne und Gewebe bei erhöhter Temperatur in einer wässrigen Flotte mit verschiedenen Additiven behandelt. Für die Durchführung wurde der Becherfärbeapparat Labomat BFA genutzt. Als Parameter sind die Behandlungsdauer  $t$  und die Behandlungstemperatur  $T_{\text{ziel}}$  (Abb. 4-11) ebenso wie die Konzentration des Additivs von Bedeutung.

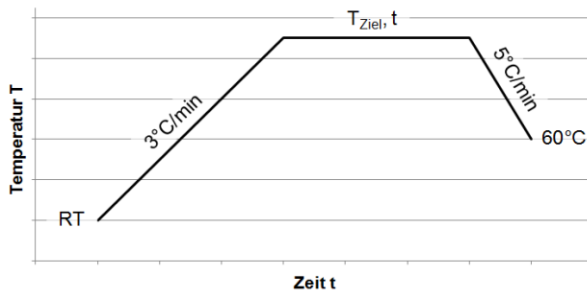


Abb. 4-11 Schematische Darstellung der Hochtemperatur-Behandlung im Becherfärbeapparat

Zu den bereits in der Vergangenheit gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der HT-Behandlung mit n-Dodecylamin [147] wurden einige weitere Versuche durchgeführt, die mit der Anbindung von Säuregruppen (-COOH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> und -OSO<sub>3</sub>H) einen besseren Vergleich zur Plasmabehandlung ermöglichen sollen. Da sich höhere Temperaturen bereits zuvor als effektiver erwiesen hatten, wurden die weiteren HT-Behandlungen hauptsächlich bei 110 °C durchgeführt.

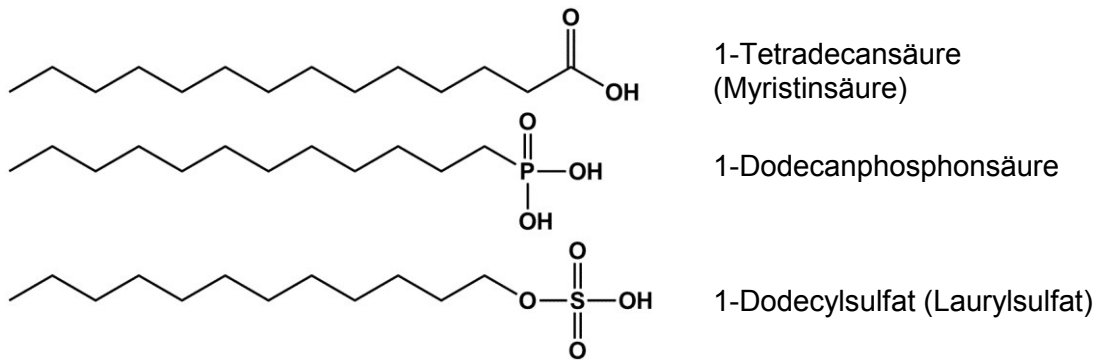


Abb. 4-12 Strukturformeln der im HT-Verfahren eingesetzten Additive

Die Charakterisierung der erhaltenen, modifizierten UHMWPE-Garne erfolgte analog der Untersuchungen am plasmabehandelten respektive oxifluorierten Polyethylen.

#### 4.4.2. Oxifluorierung

Die Oxifluorierungen wurden in einem Batch-Reaktor (Abb. 4-13) bei der Firma Fluor Technik System GmbH (Lauterbach (Hessen), Deutschland) durchgeführt. Es wurden sowohl Garne als auch daraus gestrickte Flächengebilde behandelt. In allen Fällen wurden die Proben vor der Behandlung mit Aceton entschlichtet. Für die Oxifluorierung wurden die Garne auf einen Aluminiumrahmen gespannt, die textilen Strukturen lose an Haltestangen im Reaktor befestigt. Die behandelten Proben wurden anschließend innerhalb von spätestens zwei Tagen charakterisiert.



Abb. 4-13 Batch-Reaktor bei der Fluor Technik System GmbH [148]

Der grundsätzliche Prozessverlauf (Abb. 4-14) bestand aus einer Evakuierung des Reaktors auf einen ersten Restdruck  $p_1$ . Anschließend wurde ein Fluor/Stickstoffgemisch mit einem  $F_2$ -Anteil von 10 vol% bis zum Zieldruck  $p_2$  zugegeben. Nach der gewünschten Behandlungsdauer wurde der Reaktorraum mehrfach vollständig evakuiert und mit Luft gespült, bis sämtliches Fluorgas sowie entstehende, flüchtige Fluor-Verbindungen entfernt worden waren.

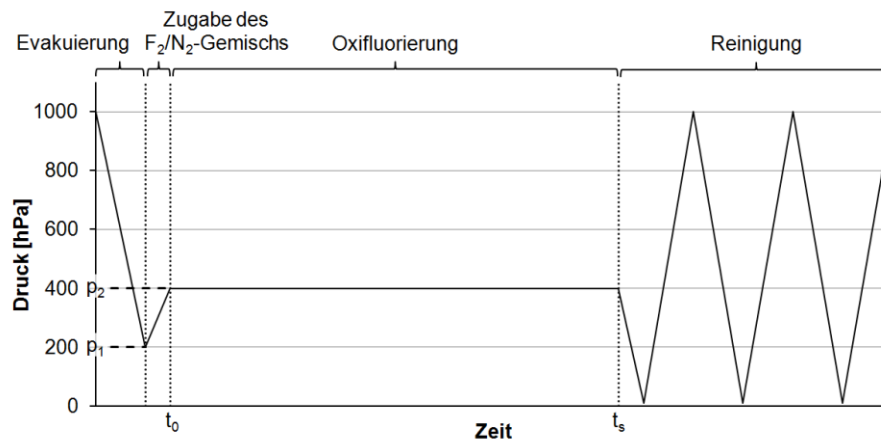


Abb. 4-14 Schematische Darstellung des Oxifluorierungs-Prozesses

Als Prozessparameter für die verschiedenen Rezepturen werden die Behandlungsdauer (in Abb. 4-14 die Zeitspanne zwischen  $t_0$  und  $t_s$ ), sowie die Drücke  $p_1$  und  $p_2$  variiert. Über die Drücke wurde folglich die Gesamtkonzentration an Fluorgas sowie die Relation zur Luft eingestellt. Die Temperatur wurde nicht extern beeinflusst. Allerdings kann sich die zu Beginn herrschende Raumtemperatur aufgrund der exothermen Reaktion des Fluors lokal abhängig von Substrat und Behandlungsbedingungen erhöhen.

Die folgenden Rezepturen wurden für die vergleichenden Oxifluorierungen durchgeführt:

Tab. 4-5 Übersicht der oxifluorierten Proben

Bezeichnung	Aufmachung	$F_2$ -Konzentration [vol%]	Gesamtdruck [hPa]	Behandlungsdauer [s]
Oxi V1	Gestrick	5	400	600
Oxi V2	Gestrick	2	400	120
Oxi V3	Gestrick	3	400	300
Oxi V4	Garn	2	400	120
Oxi V5	Garn	3	400	300

## 4.5. Beispielhafte Applikationen

### 4.5.1. Einbettung in Epoxidharz zur Fertigung von Verbundprobekörpern

Wie bereits erläutert, ist die Anwendung des textilen UHMWPE als Verstärkungsfasern im Verbund auf der einen Seite aufgrund der überragenden spezifischen Festigkeit naheliegend, andererseits sind die Möglichkeiten durch den im Vergleich zu anderen technischen Fasern niedrigen Schmelzbereich begrenzt. So sind thermoplastische Verbunde, bis auf solche mit anderen PE-Typen, nicht möglich, ohne die UHMWPE-Faser selbst thermisch zu schädigen. Jedoch können duromere Matrices Verwendung finden, solange der Konsolidierungsprozess die gegebenen thermischen Grenzen des Polyethylens nicht überschreitet.

Um die Realisierung eines solchen Verbundes zu untersuchen und den Einfluss der Plasmabehandlung auf den resultierenden Verbund zu beurteilen, wurden entsprechende Proben in kleinem Maßstab gefertigt. Dazu wurden sowohl Gewebe als auch Garne ohne und mit einminütiger Luftplasmabehandlung mit Hilfe des Harzinjektionsverfahrens RTM [89] in ein kommerzielles 2K-Harzsystem auf Basis eines Epoxidharzes und eines Amino-Vernetzers eingebettet und ausgehärtet. Für einen Ansatz wurden das Harz (EPIKOTE RIMR 135 [149]) und der Härter (EPICURE RIMH 137 [150]) entsprechend den Herstellervorgaben im Massenverhältnis 10:3 gemischt und entgast. Das Gewebe wurde einlagig in einer 30 x 40 cm<sup>2</sup> großen Edelstahlform vorgelegt beziehungsweise mehrere Garnstränge parallel zueinander darin befestigt, abgedichtet und mit der zweiten Hälfte des Werkzeugs abgedeckt, sodass ein definierter Spalt die spätere Verbunddicke bestimmt. Im Anschluss wurde das Harz-/Härtergemisch bei Raumtemperatur unter Vakuum durch das Werkzeug gezogen, bis das Textil vollständig infiltriert war. Danach verblieb das System für mindestens 24 h bei Raumtemperatur, um das Harz auszuhärten. Nach der Entformung des Werkzeugs wurde der Probekörper bei 85 °C für 3 h getempert, um die Endfestigkeit zu erreichen. Der Probekörper wurde entsprechend den Vorgaben der jeweiligen Prüfnormen in Prüfkörper zersägt (s. Abschnitt 4.2.6).

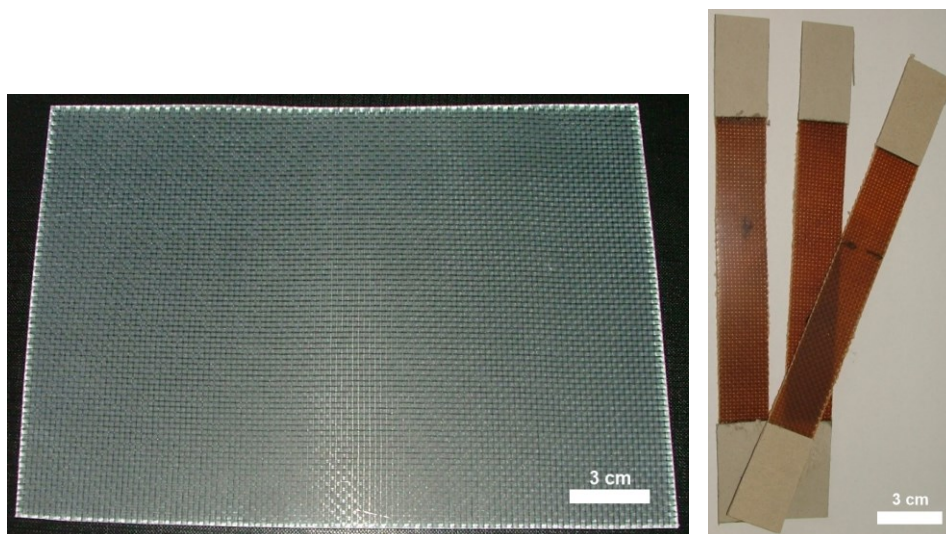


Abb. 4-15 In Epoxidharz eingebettetes Gewebe (links) und zugeschnittene Prüfkörper (mit NP-Ausrüstung) mit Aufleimern für Zugversuche (rechts)



### 4.5.2. Integration funktionalisierter Nanopartikel

Neben der reinen Verstärkungsfunktion und der durch die Plasmabehandlung beeinflussten Haftung zwischen UHMWPE und Matrix ist auch die Ausrüstung des Textils mit innovativen Funktionen von Interesse, die eine schadensfreie Detektion des Garns im Verbund ermöglicht. Die Verbindung aus Polyethylen und Epoxid ist beispielsweise aufgrund mangelnder Differenzierungsmerkmale, wie Dichte und Röntgenopazität, nur schwer mit herkömmlichen Methoden der ZfP zu analysieren. Durch die Integration geeigneter Nanopartikel kann eine messbare Unterscheidung erreicht werden. Fokus der durchgeführten Arbeiten sind dabei magnetisierbare Partikel auf Basis von Eisen(II,III)-oxid (Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), die mittels magnetischer Prüfverfahren detektiert werden können.

Die Synthese der genutzten Partikel erfolgte mittels Co-Fällung aus den Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen im Alkalischen [151] wie in Gl. 4-13 dargestellt. Die Eisenchloride wurden dazu im molaren Verhältnis von 1:2 (3 mmol  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , 6 mmol  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) in 300 ml Milli-Q-Wasser vorgelegt, unter Rühren und konstantem Argonstrom von Sauerstoff befreit und zunächst durch tropfenweise Zugabe von 20 ml einer 0,5 M Ammoniumhydroxid-Lösung unter Rühren ausgefällt. Nach 30 Minuten Rühren wurden weitere 30 ml einer 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung zugegeben und für weitere 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurden die Partikel mittels mehrfacher Zentrifugation abgetrennt.



Die Stabilisierung der Partikel erfolgte durch Zugabe von 2 g Ölsäure (OA), gelöst in 50 ml Toluol. Durch Phasentransfer der mit Ölsäure umhüllten Partikel bildete sich eine stabile Dispersion, die nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur durch Zentrifugation separiert wurde.



Abb. 4-16 Synthetisierte Magnetitpartikel; getrocknet, in wässriger Dispersion (jeweils unter Einfluss eines Permanentmagneten), sowie stabilisiert mittels Ölsäure in Toluol (von links)

Für die weiteren Versuche in Hinblick auf die Umhüllung der Partikel mit Polymerschichten, die am IPF durchgeführt wurden und aktuell noch Thema weiterer Arbeiten sind, sei hier nur kurz der prinzipielle Ansatz erklärt: Ziel der Polymerisation ist es, zum einen die Aggregation der Partikel zu verhindern und zum anderen das Adhäsionsvermögen sowohl zum plasma-behandelten Textil als auch der Epoxidharz-Matrix zu verbessern, um so die mechanischen Eigenschaften des Gesamtverbundes positiv zu beeinflussen. Dies erfordert eine funktionale

Polymerhülle, die sowohl zum Textil als auch zur Matrix kompatibel ist, weshalb die Wahl unter anderem auf Polyglycidylmethacrylat (PGMA) als Schale fiel. Um zudem eine möglichst gleichmäßige Umhüllung in Hinblick auf Polymerisationsgrad und damit Funktionalisierung zu erreichen, wurde eine kontrollierte radikalische Polymerisation von Glycidylmethacrylat in Form eines „Grafting-From“-Ansatzes mittels Atom Transfer Radical Polymerization eingesetzt (Abb. 4-17). Dazu wurden die Magnetitpartikel mit 2-Bromoisobutyrylbromid modifiziert und somit eine Oberflächen-initiierte Polymerisation ermöglicht.

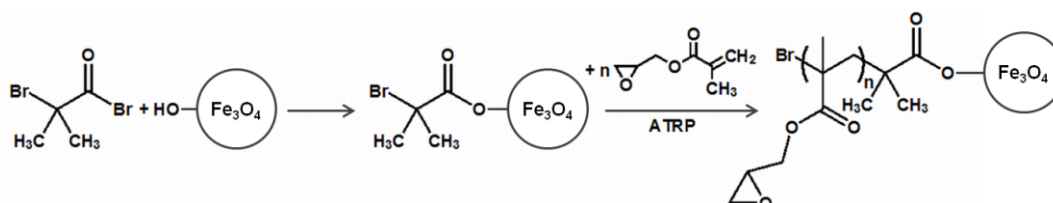


Abb. 4-17 Reaktionsschema des Grafting-From-Ansatzes mittels ATRP zur Oberflächenmodifikation der Magnetitpartikel [152]

Sämtliche Polymerisationsreaktionen wurden am IPF in der Abteilung Polymerstrukturen im Rahmen einer Promotion von Mimi Hetti durchgeführt. Mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) unter Einsatz eines externen Magnetfeldes konnte der Curie-Punkt von Magnetit von 587 °C [153] nachgewiesen werden. Die Kennwerte der im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzten Partikeldispersionen sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Tab. 4-6 Partikelgrößen und Stabilität der verwendeten Dispersionen [151]

	DLS $Z_{avg}$ [nm]	REM [nm]	TEM [nm]	Stabilität
unmodifiziert in Wasser	143	47 ± 8	10 - 20	1 - 2 Wochen
stabilisiert in Toluol/OA	55	56 ± 9	10 - 20	mehrere Monate
PGMA-modifiziert in CHCl <sub>3</sub>	657	100 nm bis einige µm	100 - 2000	mehrere Monate

Den Werten der Tabelle nach ist davon auszugehen, dass sich die Größen der eigentlichen Einzelpartikel im Nanometerbereich befinden, wie es auch in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu sehen ist, diese in den Dispersionen jedoch zu Agglomeraten anwachsen, die je nach Alter und Präparationsmethode im Bereich von einigen zehn bis hundert Nanometern liegen. Das ist für die Anwendung allerdings kein Hindernis, da die Agglomerate damit immer noch deutlich kleiner als das textile Substrat sind, dessen Faserdurchmesser zwischen 16 und 20 µm liegen (Tab. 4-1).

Bei der Polymerisation ist zudem zu beobachten, dass der Monomeransatz im Laufe der Reaktion zur Vernetzung und in Folge zur Gel-Bildung neigt, wenn die Konzentration des Monomeren zu hoch liegt. Entsprechend ist bei dem verwendeten Ansatz eine zusätzliche Agglomeration der Partikel in Folge einer Vernetzung von Partikeln nicht auszuschließen. Diese Forschungsarbeiten mit dem Ziel, die Polymerisationsbedingungen tiefergehend zu untersuchen und die Mechanismen auf andere Monomere zu übertragen, sind Gegenstand der Dissertation von Frau Mimi Hetti [152].

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend sollen die praktischen Ergebnisse dargestellt und diskutiert werden. Dabei wird zu Beginn die Parameteroptimierung der verwendeten DBD-Anlage anhand der Plasmabehandlung mit Luft als Reaktivgas erläutert und neben den einstellbaren Parametern auch auf weitere Erkenntnisse, die im Laufe der Arbeiten gewonnen werden konnten, eingegangen. Daran schließt sich die Plasmabehandlung mit weiteren Reaktivgasen an, sowie der beispielhafte Einsatz solcherart aktivierter Textilien zur Anbindung funktioneller Nanopartikel mit dem Anwendungsziel der zerstörungsfreien Prüfung.

### 5.1. Plasmabehandlung mit Luft unter Variation der Anlagenparameter

Zunächst wurden die für die folgenden Versuche optimalen Parameter ermittelt, das heißt vordergründig, die Einstellungen bei denen eine möglichst effektive Aktivierung der Substratoberfläche erreicht werden kann. Die Aktivierung wurde dabei anhand der Anfärbbarkeit beziehungsweise des Benetzungsverhaltens bemessen.

Parallel dazu wurden weitere Erkenntnisse zur Plasmabehandlung textiler Substrate gesammelt, die für die Einordnung verschiedener, beobachteter Effekt verantwortlich sind oder die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Materialien ermöglichen.

#### 5.1.1. Variation des Elektrodenabstandes $d$

Wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, ist der Elektrodenabstand an der eingesetzten DBD-Plasmaanlage über einen weiten Bereich verstellbar. Jedoch sind die oberen und unteren Grenzen durch die Art der Plasmaerzeugung, das eingesetzte Substrat und das verwendete Plasmagas begrenzt. Die Elektroden erhitzen sich während der Plasmabehandlung stark, wobei nur die Transportwalze aktiv gekühlt wird. Die Stabelektroden dagegen sind nicht gekühlt. Um thermische Schädigungen des UHMWPE auszuschließen, muss folglich ein hinreichender Abstand eingehalten und die Verweildauer im Bereich der Wärmeabstrahlung minimiert werden. Entsprechend ergibt sich der Minimalabstand hauptsächlich aus der Dicke und der thermischen Empfindlichkeit des zu behandelnden Polyethylens. Wie erläutert, ergaben sich für das eingesetzte UHMWPE Mindestabstände von 1,3 mm, 1,5 mm respektive 1,7 mm für Garn, Gewebe beziehungsweise Gestricke entsprechend den zunehmenden Dicken der Aufmachungsformen.

Physikalisch besteht aber zudem ein Zusammenhang des Maximalabstandes, der aus der Generierung des Plasmas erwächst (s. Abschnitt 2.2.1). Ein vergrößerter Elektrodenabstand führte bereits bei der optischen Begutachtung des Plasmavorhangs während der Behandlung zu einem verschlechterten Eindruck in Hinblick auf Homogenität und Stabilität des Plasmas.

Es konnte an der Anlage nachgewiesen werden, dass mit Luft als Plasmagas und ohne ein Substrat bis zum Abstand von etwa 2 mm ein Plasmavorhang über den gesamten möglichen Leistungsbereich von 1,2 bis 4,0 kW erzeugt werden kann. Bei einer weiteren Vergrößerung des Abstandes auf 2,5 mm bildete sich ein stabiler Vorhang nur noch bei weniger als 2,5 kW.

Dabei ist allerdings zu beachten, dass der Plasmavorhang bereits bei 1,8mm und geringen Leistungen sichtbar inhomogen wurde. Das bedeutet, dass sich die Mikroentladungen zunehmend zu größeren Entladungen, sogenannten „Spikes“, konzentrieren (Abb. 5-1).

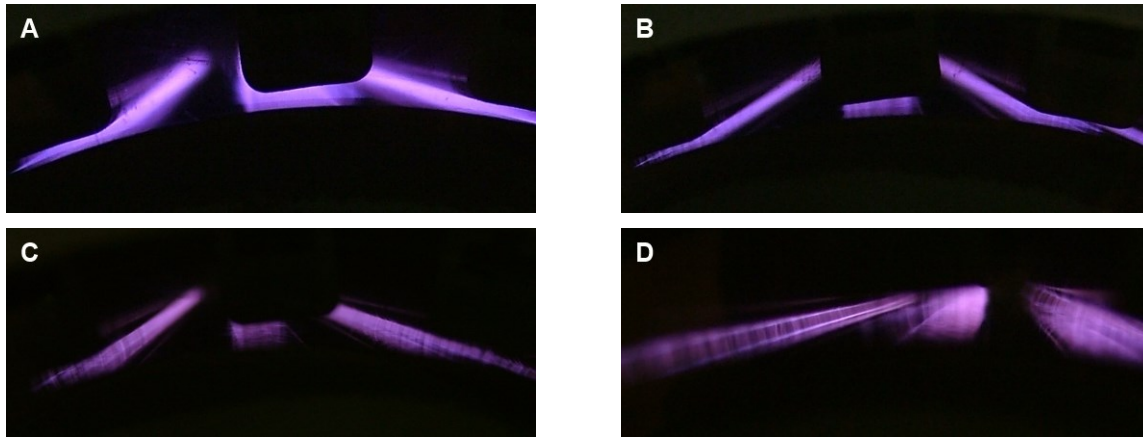


Abb. 5-1 Plasmavorhang bei 1,3 mm/4kW (A), 1,3 mm/1,2kW (B), 2 mm/1,2kW (C) und 2,5 mm/1,2kW (D)

In Folge der Spikes kam es zu sichtbaren Schädigungen des Materials, wobei vor allem die Kreuzungspunkte von Schuss- und Kettfäden betroffen waren. An diesen Stellen wurde das Material praktisch durchschlagen (Abb. 5-2).

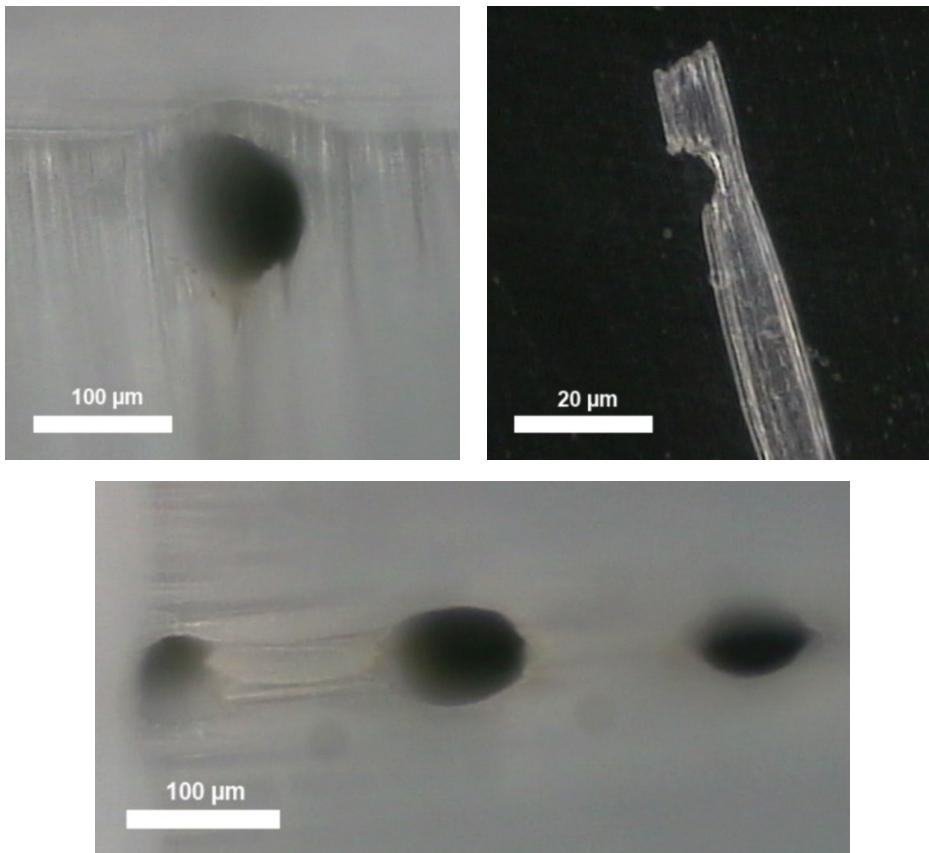


Abb. 5-2 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Schädigungen („Pinholes“) durch Spikes bei Elektrodenabständen größer als 1,7 mm

Technologisch dient das Dielektrikum nicht nur zur Realisierung einer Plasmaerzeugung ohne Übergang in die Bogenentladung, sondern auch zur Homogenisierung des Plasmavorhangs, der bei der einfacheren Corona-Entladung sehr ungleichmäßig sein kann. Trotzdem neigen die filamentierten Entladungen dazu, bei Umkehr der Polarität an der Stelle aufzutreten, an der zuvor bereits ein Entladungskanal bestand. Dies lässt sich durch eine zurückbleibende, leicht erhöhte lokale Oberflächenladung erklären [46]. In Folge der vergrößerten Elektrodenabstände konzentrieren sich diese jedoch zunehmend zu intensiveren Einzelentladungen, die zudem auch bevorzugt immer dieselben Entladungskanäle nutzen. Bereits aus diesem Grund muss also der Elektrodenabstand so klein wie möglich gewählt werden, um eine homogene, schadensfreie Aktivierung zu erzielen.

Im Vergleich der erreichten Aktivierungen anhand der Kontaktwinkel (Abb. 5-3) und Anfärbungen (Abb. 5-4) konnte außerdem gezeigt werden, dass eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes von optimalen 1,3 mm auf 1,8 mm bei der Behandlung des UHMWPE-Garns neben den Schädigungen auch zu einer deutlich ungleichmäßigeren Behandlung führt.

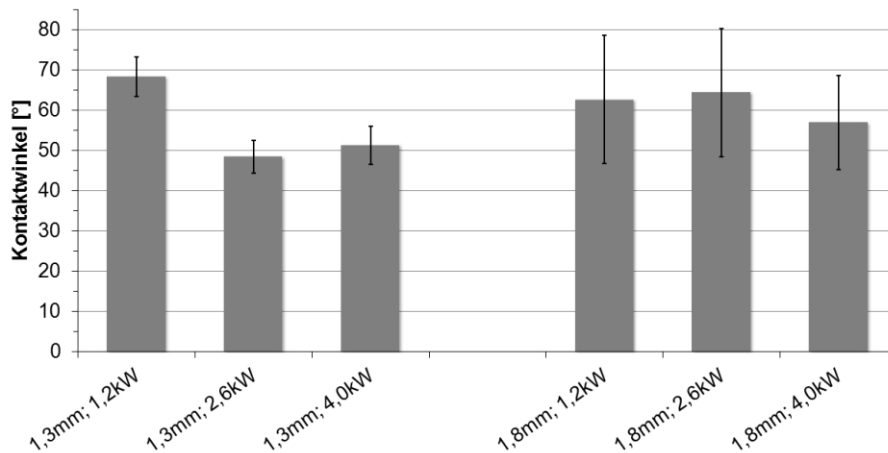


Abb. 5-3 Kontaktwinkel von UHMWPE-Garn gegen Wasser bei unterschiedlichen Elektrodenabständen und Leistungen

Für die dargestellten in Abb. 5-3 dargestellten Messungen wurde UHMWPE-Garn mit Luft für eine Minute unter Variation der Leistung und mit optimalem 1,3 mm sowie um 0,5 mm vergrößertem Elektrodenabstand behandelt. Anhand der Ergebnisse ist klar zu erkennen, dass sich sowohl die eigentliche Aktivierung, dargestellt in Form der Kontaktwinkel gegen Wasser, als auch die Gleichmäßigkeit, ausgedrückt als Standardabweichung der Kontaktwinkelmessungen, bei vergrößerten Elektrodenabständen verschlechtern.

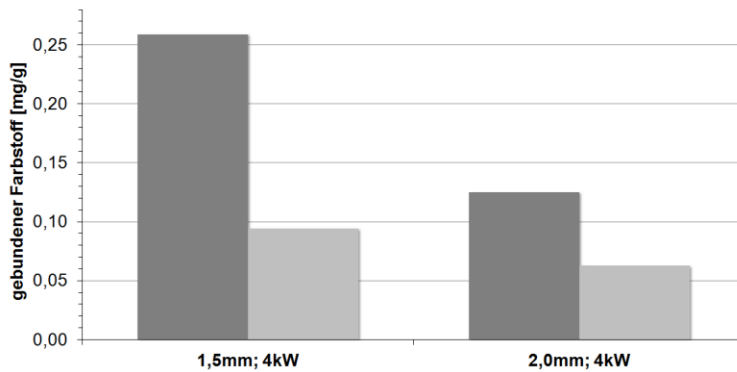


Abb. 5-4 Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methylenblau 1aD nach Plasmabehandlung (Luft, 1 min) mit unterschiedlichen Elektrodenabständen (■ 1. Färbung; □ 3. Färbung)

Auch die Anfärbung von UHMWPE-Geweben mit Methylenblau 1aD (Abb. 5-4) zeigte bei Vergrößerung des Elektrodenabstandes von 1,5 mm um 0,5 mm einen signifikanten Rückgang der Farbstoffaufnahme sowohl direkt nach der Behandlung als auch nach mehreren Färbeyklen. Bei einer Luftplasmabehandlung über eine Minute, wie oben dargestellt, reduzierte sich die Farbstoffaufnahme um etwa 50 % bei der ersten Anfärbung und verblieb auch nach Entfernung nicht fest gebundener funktioneller Gruppen (s. Abschnitt 5.1.6) etwa 33 % unter den Ergebnissen mit optimalem Elektrodenabstand. Mit steigender Behandlungsdauer egalisierte sich der Effekt durch das mehrfache Durchlaufen des Plasmavorhangs, so dass sich nach 4 Minuten Plasmabehandlung der Unterschied auf 10 beziehungsweise 20% vor und nach dem Waschen verringerte.

In Anbetracht der makroskopischen Schäden, die zusätzlich zur verringerten Aktivierungseffizienz auftreten, kann es als zwingend angesehen werden, den Abstand so klein wie möglich zu wählen, um einen effektiven und homogenen Prozess zu erhalten.

### 5.1.2. Variation der Plasmaleistung $P$

Aus dem mathematischen Zusammenhang für die Plasmadosis (s. Gl. 4-12),

$$D = \frac{P}{v \cdot b} \cdot n$$

ergibt sich, dass eine Erhöhung der Plasmaleistung  $P$  bei konstanter Geschwindigkeit und Geometrie eine proportionale Erhöhung der Plasmadosis  $D$  zur Folge hat. Dies wiederum sollte in einer gesteigerten Oberflächenaktivierung unter ansonsten gleichen Bedingungen resultieren.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde die, über die Elektroden ins Plasma eingetragene Leistung variiert. Hierfür wurden Versuche mit 1,2; 2,6 und 4,0 kW durchgeführt. Anhand der dynamischen Kontaktwinkel (Tab. 5-1) konnte dabei nachgewiesen werden, dass die gesteigerte Leistung eine erhöhte Aktivierungseffizienz in Hinblick auf die Hydrophilie zur Folge hat. Gleichmaßen konnte aber auch beobachtet werden, dass die Homogenität erneut besser wird, wie auch schon bei der Variation des Elektrodenabstandes gezeigt werden konnte. Beides lässt sich über die Ausbildung des Plasmavorhangs begründen, da neben dem Elektrodenabstand auch die Leistung über die Entladungscharakteristik entscheidet.

Tab. 5-1 Benetzungsverhalten von UHMWPE-Fasern nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Leistungen (Luft; 1,3 mm; 1 min)

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	83,6 ± 3,1	57,0 ± 3,6	34,5 ± 1,7	4,3 ± 0,5	30,3 ± 1,2
1,2 kW	68,3 ± 4,9	48,0 ± 6,6	44,8 ± 3,1	9,6 ± 1,0	35,3 ± 2,1
2,6 kW	48,4 ± 4,1	45,6 ± 6,2	57,0 ± 2,7	20,4 ± 1,1	36,5 ± 1,6
4,0 kW	43,7 ± 5,5	43,1 ± 6,5	60,4 ± 3,6	22,5 ± 1,5	37,8 ± 2,1

Bei der Anfärbung der plasmabehandelten UHMWPE-Gewebeprouben zeigt sich bereits bei einer Reduktion der Plasmaleistung um 25 % von 4 auf 3 kW eine Verringerung der Farbstoffaufnahme um ein Drittel beziehungsweise ein Viertel vor, respektive nach dem Waschen. Eine weitere Reduktion der Leistung auf den Minimalwert von 1,2 kW hatte jedoch keine weitere Verringerung der Effizienz zur Folge (Abb. 5-5).

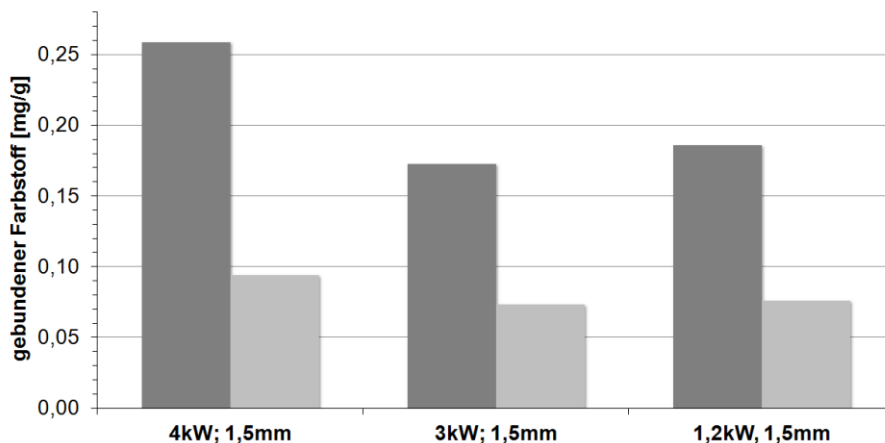


Abb. 5-5 Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methylenblau 1aD nach Plasmabehandlung (Luft, 1 min) mit unterschiedlichen Plasmaleistungen (■ 1. Färbung; □ 3. Färbung)

Bei längeren Behandlungsdauern von zwei Minuten steigerte sich dieser Effekt weiter auf etwa 50 % weniger aufgenommenem Methylenblau 1aD im Vergleich von 3 kW zu 4 kW Leistung. Dabei zeigten sich relativ gesehen auch keine signifikanten Unterschiede zwischen erstem und drittem Färbezyklus, in beiden Fällen werden nur rund 50-60 % der Farbstoffaufnahme unter optimalen Bedingungen erreicht. Jedoch tritt bei verdoppelter Behandlungsdauer ein Unterschied zwischen 1,2 und 3 kW ein, der zuvor nicht festzustellen war: Nach zwei Minuten werden nur etwa 35 beziehungsweise 45 % der Farbstoffmenge aufgenommen und damit nochmals weniger als unter 3 kW.

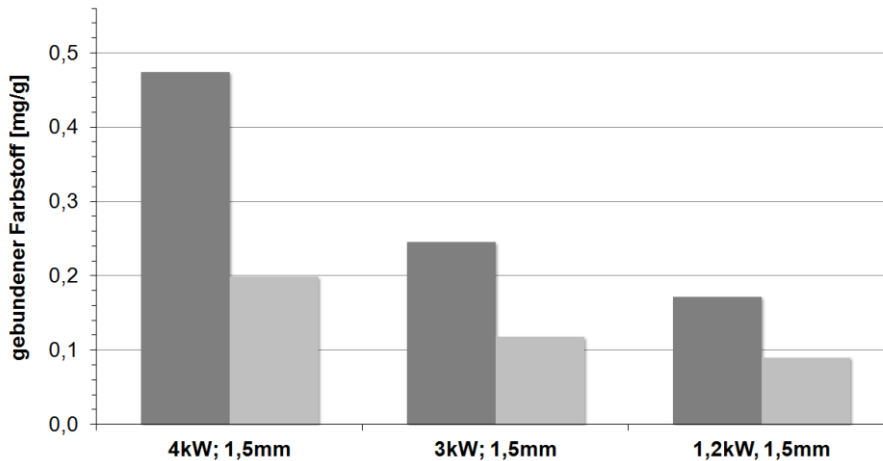


Abb. 5-6 Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methylenblau 1aD nach Plasmabehandlung (Luft, 2 min) mit unterschiedlichen Plasmaleistungen (■ 1. Färbung; □ 3. Färbung)

Demnach ist die Aktivierungseffizienz des Plasmas in starkem Maße von der eingebrachten Leistung abhängig. Dies entspricht nicht nur der theoretischen Berechnung für die Plasmadosis, sondern ist auch aus den physikalischen Hintergründen der Plasmagenerierung zu erwarten: Nur die elektrische Leistung, die über die Elektroden eingebracht wird, kann real über Beschleunigung der geladenen Teilchen und nachfolgende Stoßübertragungen zur Bildung von Teilchen und Strahlung mit ausreichendem Energieniveau führen, um chemische und physikalischen Veränderungen am Substrat zu initiieren.

### 5.1.3. Variation der Behandlungsdauer $t$

Der Einfluss der Behandlungsdauer erschließt sich logisch aus der Plasmadosis, da die Zeit proportional auf die Plasmadosis wirkt. Je länger das Substrat im Plasma verweilt, desto mehr Leistung wirkt auf seine Oberfläche in Form von angeregten Teilchen und Strahlung. Dabei lässt sich die Verweildauer über die Länge der Plasmastrecke, also die behandelte Fläche, die Geschwindigkeit, mit der das Substrat diese Fläche quert und die Zahl der Wiederholungen bestimmen. Da die genutzte Anlage in ihrem Aufbau unveränderlich ist, konnte die Strecke nicht beeinflusst werden. Also wurde zunächst die Behandlungsdauer in Form der Wiederholungen im diskontinuierlichen Betrieb untersucht, bevor im nachfolgenden Abschnitt die Transportgeschwindigkeit betrachtet wird. Hinzu kommt, dass es sich bei der Zahl der Wiederholungen um den einzigen Parameter handelt, der sich unbegrenzt vergrößern lässt, da er nur indirekt einen Anlagenparameter darstellt.

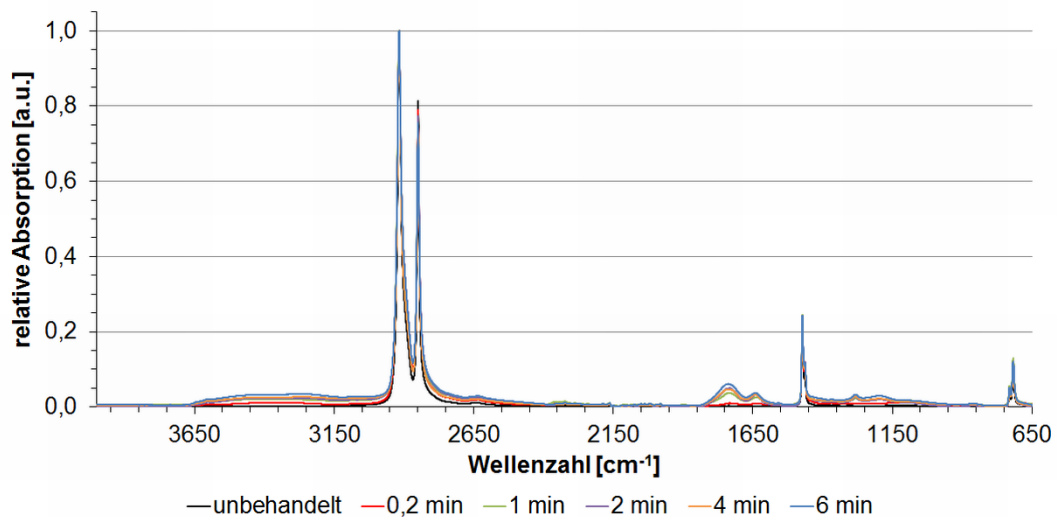
Die Messungen der dynamischen Kontaktwinkel an UHMWPE-Fasern zeigten zunächst eine Zunahme der Hydrophilie (Tab. 5-2). Es ist klar festzustellen, dass die Kontaktwinkel gegen Wasser mit steigender Behandlungsdauer kontinuierlich sinken. Entsprechend steigert sich der polare Anteil der Oberflächenenergie und erreicht nach zwei Minuten Plasmabehandlung bereits das Sechsfache des Ausgangswertes. Wie auch bei späteren Ergebnissen noch mehrfach auffiel, ist zu erkennen, dass schon kürzeste Behandlungsdauern deutliche Veränderungen der Eigenschaften hervorrufen, während die weitere Intensivierung der Oberflächenaktivierung einen abnehmenden Ertrag in Hinblick auf die Oberflächeneigenschaften aufweist.



Tab. 5-2 Einfluss der Behandlungsdauer auf das Benetzungsverhalten von UHMWPE-Fasern

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	83,6 ± 3,1	57,0 ± 3,6	34,5 ± 1,7	4,3 ± 0,5	30,3 ± 1,2
0,6 min	48,2 ± 4,4	45,0 ± 4,4	57,3 ± 2,6	20,3 ± 1,1	37,0 ± 1,6
1 min	43,7 ± 5,5	43,1 ± 6,5	60,4 ± 3,6	22,5 ± 1,5	37,8 ± 2,1
2 min	37,5 ± 2,4	42,3 ± 5,3	64,3 ± 1,9	25,9 ± 0,8	38,3 ± 1,1

Die chemische Analyse der Textiloberfläche mittels ATR-FTIR kann aufgrund der vergleichsweise geringen Eindringtiefe der Plasmabehandlung nur bei hohen Behandlungsintensitäten Veränderungen nachweisen. Wie den Abb. 5-7 und Abb. 5-8 entnommen werden kann, sind im Wesentlichen die Peaks des Polyethylens, sowie mit zunehmender Behandlungsdauer Wasserstoffbrückenbindungen oberhalb 3000 cm<sup>-1</sup> und mehrere Banden zwischen 1000 und 1800 cm<sup>-1</sup> von relevanter Intensität.

Abb. 5-7 Relative IR-Absorption plasmabehandelter UHMWPE-Gewebe in Abhängigkeit der Behandlungsdauer (4 kW; 1,5 mm); ATR-korrigiert und normiert auf  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  (2917 cm<sup>-1</sup>)

Die typischen Banden des reinen Polyethylens, und damit die am stärksten ausgeprägten sind:

Tab. 5-3 Relevante IR-Absorptionsbanden des Polyethylens [154], [155]

Bandenlage	Typ	Ursprung
2917 cm <sup>-1</sup>	$\nu_{as}$	antisymmetrische Valenzschwingung CH <sub>2</sub>
2849 cm <sup>-1</sup>	$\nu_{sym}$	symmetrische Valenzschwingung CH <sub>2</sub>
1472/1462 cm <sup>-1</sup>	$\delta$	Scherschwingung CH <sub>2</sub>
731/717 cm <sup>-1</sup>	$\delta$	Schaukelschwingung CH <sub>2</sub>

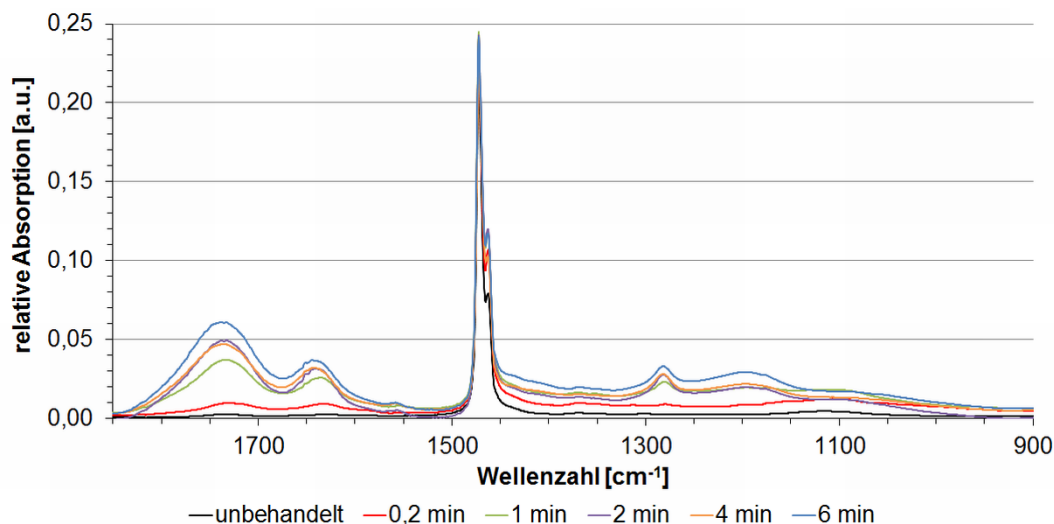


Abb. 5-8 Ausschnitt der Abb. 5-7 im Bereich 900 bis 1850  $\text{cm}^{-1}$

Hinzu kommen nach der Luftplasmabehandlung die in Tab. 5-4 aufgeführten Banden. Aufgrund der deutlich geringeren Konzentration der funktionellen Gruppen sind vermutlich nur die intensiveren Valenzschwingungen messbar.

Tab. 5-4 Zusätzliche IR-Absorptionsbanden nach der Luftplasmabehandlung von UHMWPE [155]

Bandenlage	Typ	möglicher Ursprung	
1735 $\text{cm}^{-1}$	$\nu$	Valenzschwingung C=O	Carboxylgruppe
1644 $\text{cm}^{-1}$	$\nu$	Valenzschwingung C=O	Carbonylgruppe
1282 $\text{cm}^{-1}$	$\delta$	Deformationsschwingung O-H	Carbonsäure
1196 $\text{cm}^{-1}$	$\nu$	Valenzschwingung C-O	sekundäre Alkohole, Carbonsäure

Die hinzukommenden Banden weisen darauf hin, dass zunehmend Sauerstoff in Form von carbonylischen und carboxylischen Strukturen, aber möglicherweise auch in Form von Hydroxylgruppen in die Polymerstruktur des UHMWPE eingebaut wird. Genauere Aussagen können den XPS-Messungen entnommen werden, die einen besseren Aufschluss über die funktionellen Gruppen in der Oberfläche des behandelten UHMWPE geben (Abb. 5-23).

Durch die Zunahme der polaren funktionellen Gruppen steigt zwangsläufig der Anteil aus der Luftfeuchte gebundenen Wassers, sodass die breite Bande im Bereich oberhalb der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen nicht ausschließlich auf Hydroxy-Gruppen zurückgeführt werden kann. Vergleichsmessungen mit bei 80 °C getrockneten Proben zeigten jedoch weiterhin eine ausgeprägte Absorption in diesem Bereich, was für Wasserstoffbrücken aus Hydroxy- oder möglicherweise Carboxygruppen spricht.

Die Anfärbung der gewebten Aufmachungsform zeigte ebenfalls eine Zunahme der Farbstoffaufnahme, was auf eine höhere Hydrophilie und eine Zunahme der dafür verantwortlichen polaren funktionellen Gruppen hinweist.

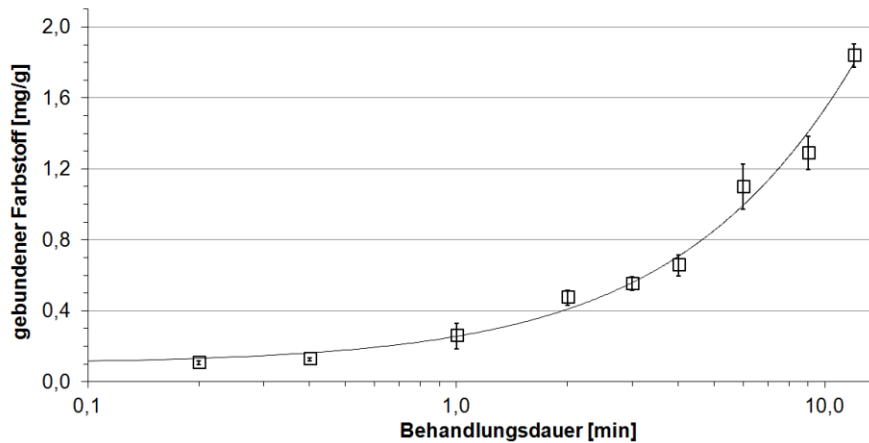


Abb. 5-9 Zusammenhang zwischen der Farbstoffaufnahme und der Behandlungsdauer im Luftplasma

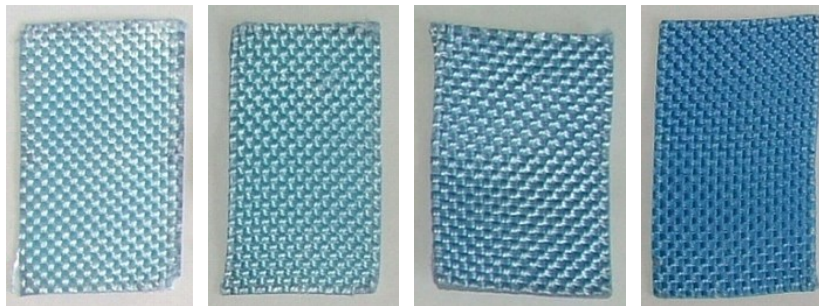


Abb. 5-10 Plasmabehandelte und angefärbte UHMWPE-Gewebe (1. Färbung); unbehandelt, 1 min, 4 min, 9 min (von links)

Interessant sind im Zusammenhang mit der Behandlungsdauer und der damit zunehmenden Plasmadosis die Auswirkungen auf die innere Struktur des UHMW-Polyethylens. Als Vorteil der Plasmabehandlung gelten ihre geringe Eindringtiefe von wenigen Nanometern und die praktisch unbeeinflussten „Bulk“-Eigenschaften. Bei der Verwendung hochfester Textilfasern ist diese Eigenschaft von hohem Interesse, da deren textilphysikalischen Kennwerte aus der inneren Ordnung und Struktur des Polymers erwachsen und aus diesem Grund unbedingt zu erhalten sind.

Um zu überprüfen, ob und in wie weit die textilphysikalischen Eigenschaften durch die Plasmabehandlung verändert werden, wurden plasmabehandelte Garne einer Zug-Dehnungs-Prüfung in Anlehnung an die DIN EN 12562 unterzogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-11 dargestellt. Von einem Ausgangswert von ca. 500N Höchstzugkraft bei einer Maximaldehnung von 3,2% für das unbehandelte UHMWPE-Garn fallen beide textilphysikalischen Messwerte näherungsweise linear über den betrachteten Zeitraum von bis zu 6 Minuten Behandlungsdauer.

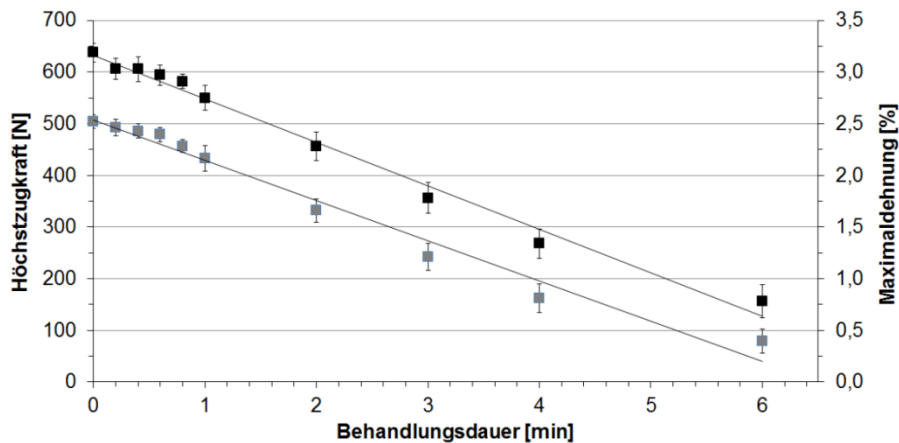


Abb. 5-11 Zusammenhang zwischen der Höchstzugkraft (■) bzw. der Maximaldehnung (■) und der Behandlungsdauer im Luftplasma

Dies entspricht einem kontinuierlichen Verlust der Garnfestigkeit von durchschnittlich etwa 0,35 GPa pro Minute Behandlungsdauer (Tab. 5-5). Ein Teil, vor allem zu Anfang, muss sicherlich auch anderen Effekten, wie dem Abtrag der Schlichte und dem damit verbundenen Haftungsverlust zwischen den Filamenten, oder der mechanischen Belastung während der Behandlung und der Prüfung, angelastet werden. Da sich der Trend jedoch auch über längere Behandlungsdauern fortsetzt, kann sicher angenommen werden, dass es zu einer tiefergehenden Veränderung auch innerer Strukturen im UHMWPE kommt. An der Verringerung der Dehnung ist zudem zu sehen, dass es hier zu einer Vernetzung kommt, die die Beweglichkeit der Polymerketten einschränkt.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es im Zuge der Plasmaeinwirkung zur Radikalbildung an der Polymeroberfläche kommt. Dies führt zum einen zur inter- und intramolekularen Vernetzung und zum anderen kommt es zu einer steigenden Zahl an Kettenbrüchen. Beides führt zur Abnahme der Kristallinität und der Festigkeit der makroskopischen Faser.

Tab. 5-5 Textilphysikalische Kennwerte des UHMWPE-Garns nach Luftplasmabehandlung mit variierenden Behandlungsdauern

	E-Modul [GPa]	Höchstzugkraft [N]	Zugspannung [GPa]	Maximaldehnung [%]
unbehandelt	82,4 ± 1,6	504 ± 13	2,33 ± 0,06	3,19 ± 0,09
0,2 min	85,7 ± 2,3	493 ± 16	2,28 ± 0,07	3,03 ± 0,10
0,4 min	86,1 ± 1,4	486 ± 14	2,24 ± 0,06	3,03 ± 0,12
0,6 min	86,4 ± 1,1	479 ± 14	2,21 ± 0,06	2,97 ± 0,10
0,8 min	86,2 ± 0,8	457 ± 13	2,11 ± 0,06	2,91 ± 0,07
1 min	84,2 ± 2,4	433 ± 25	2,00 ± 0,11	2,75 ± 0,12
2 min	83,9 ± 1,5	332 ± 22	1,53 ± 0,10	2,28 ± 0,14
3 min	80,6 ± 2,0	242 ± 26	1,12 ± 0,12	1,78 ± 0,15
4 min	77,5 ± 3,7	162 ± 27	0,75 ± 0,13	1,34 ± 0,14
6 min	58,9 ± 9,2	80 ± 23	0,37 ± 0,11	0,78 ± 0,16

Um besonders den Einfluss auf die Kristallinität etwas näher zu beleuchten, wurden DSC-Analysen intensiv behandelte UHMWPE-Gewebe durchgeführt (Abb. 5-12).

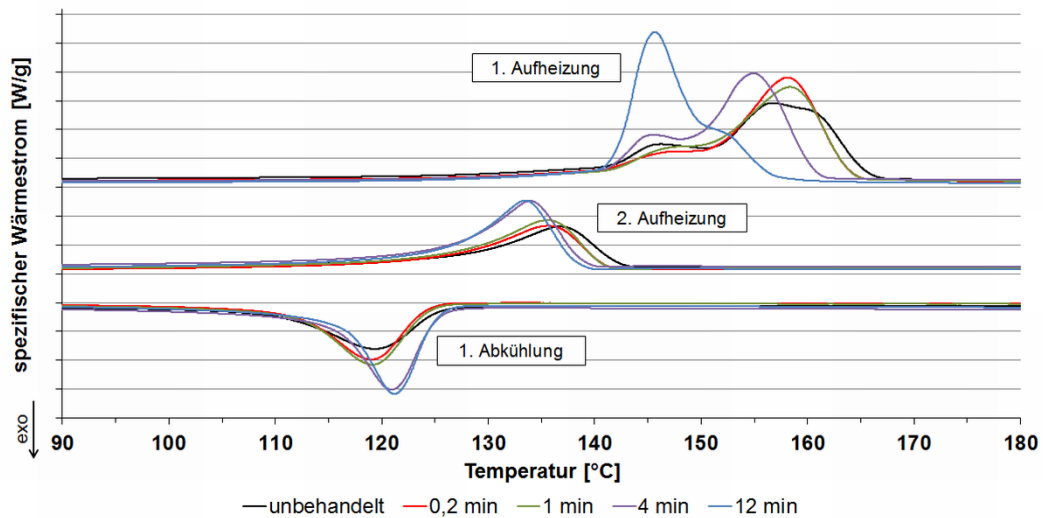


Abb. 5-12 Schmelzverhalten des UHMWPE-Gewebes in der DSC nach verschiedenen Behandlungsdauern im Luftplasma (4 kW, 1,5 mm)

Wie in den Ergebnissen zu sehen ist, haben Plasmabehandlungen von bis zu wenigen Minuten nur geringen Einfluss auf das Schmelzverhalten. Der Schmelzbereich bewegt sich wie bei der unbehandelten Referenz zwischen 140 und 165 °C, wobei sich zwei Peaks unterscheiden lassen: Ein erster, kleinerer Peak, deutlich in Erscheinung tretend ab etwa 140 °C, markiert das Aufschmelzen der hauptsächlich orthorhombischen Kristallstrukturen (s. Abschnitt 2.1.2). Sobald diese geschmolzen sind, wandeln sie sich endotherm in hexagonale Kristallstrukturen um, was den Großteil des Wärmestroms ab 150 °C ausmacht [156]. Da diese Umwandlung im Gegensatz zur Aufschmelzung der Kristallite non-reversing ist, ist die Bestimmung des Kristallinitätsgrades auch aus modulierten DSC-Messungen schwierig. Hinzu kommen erhebliche Effekte durch innere Spannungen infolge der aufgezwungenen Ordnung durch den Spinnprozess, sodass bereits durch die Probenpräparation großen Einfluss auf solche Messungen genommen wird [22], [157], [158].

Trotzdem kann in Abb. 5-12 gesehen werden, dass sich die Verhältnisse bei intensiver Plasmabehandlung verschieben, sodass nach einer Behandlung über 12 Minuten die Umwandlung in hexagonale Strukturen nur noch als Schulter am Schmelzpeak zu erkennen ist. Es kann angenommen werden, dass die Bildung der hexagonalen Kristallstrukturen durch die Strukturveränderungen im Plasma und die eingefügten funktionellen Gruppen so stark behindert wird, dass es nicht mehr zur Ausbildung kommt, sondern zunehmend amorphe Strukturen zurückbleiben.

Dem entspricht auch die leicht verringerte Schmelztemperatur in der zweiten Aufschmelzung für die 4 und 12 Minuten Proben, da dies nicht nur auf Veränderungen der Kristallstrukturen infolge des Schmelzens sondern auch auf strukturelle Veränderungen des Polymers zurückzuführen ist.

An den aufgeschmolzenen Proben nach der DSC wird die hohe Molmasse des UHMWPE besonders gut sichtbar (Abb. 5-13): Durch die resultierende hohe Viskosität der Schmelze fin-

det kein Fließen statt, sodass die textile Struktur auch nach zwei Aufheizzyklen noch zu erkennen ist. Die Proben zeigen zudem vor allem bei zuvor intensiver Plasmabehandlung sichtbare Einfärbungen, die auf die Anwesenheit von Sauerstoff und damit die Entstehung chromophorer Strukturen während der Erhitzung hinweisen und somit als ein weiterer Beweis für den Einbau signifikanter Mengen Sauerstoff gelten können.



Abb. 5-13 UHMWPE-Garn nach der DSC-Analyse; unbehandelt, 0,2 min, 1 min, 4 min, 12 min (von links)

Die topographischen Veränderungen der Faseroberfläche wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die unbehandelte Faser weist zunächst ein charakteristisches Erscheinungsbild auf (Abb. 5-14). Die langgestreckten Einzelfilamente zeigen eine klare Strukturierung parallel angeordneter Fibrillen, die zusammengepackt die Faser bilden. Unterbrochen werden die Fasern in unregelmäßigen Abständen von Verdickungen, an denen eine Art seitliche Verschiebung der Bündel stattfindet. Diese sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Verstreckungsprozess mit großen relativen Verstreckungen zurückzuführen. Der Durchmesser der Einzelfilamente variiert zwischen 16 und 20  $\mu\text{m}$ .

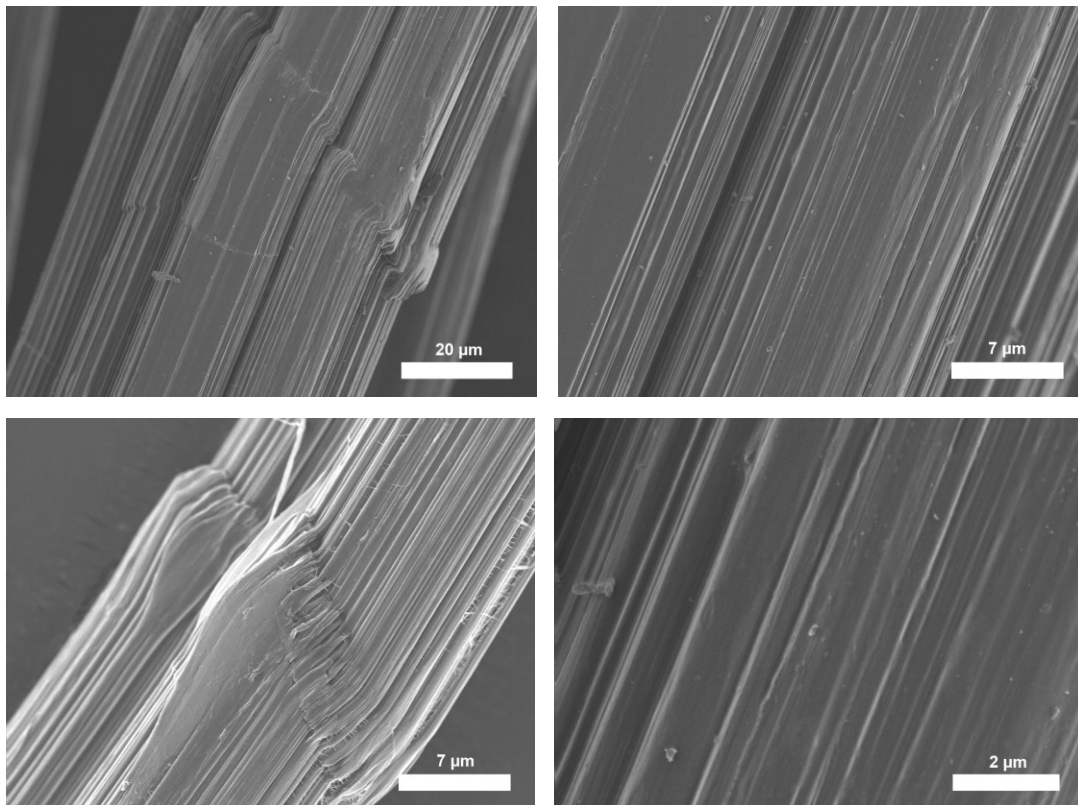


Abb. 5-14 REM-Aufnahmen un behandelter UHMWPE-Fasern

Die in den folgenden REM-Aufnahmen abgebildeten Fasern zeigen sichtbare Veränderungen nach der Plasmabehandlung mit Luft auf (Abb. 5-15). Zunächst kommt es zur Aufräuhung der Faseroberfläche, wobei die Strukturierung der Fibrillen erhalten bleibt. Mit zunehmender Be-

handlungsdauer verschmelzen die Fibrillen visuell zunehmend und die ungeordnete Strukturierung der Oberfläche intensiviert sich.

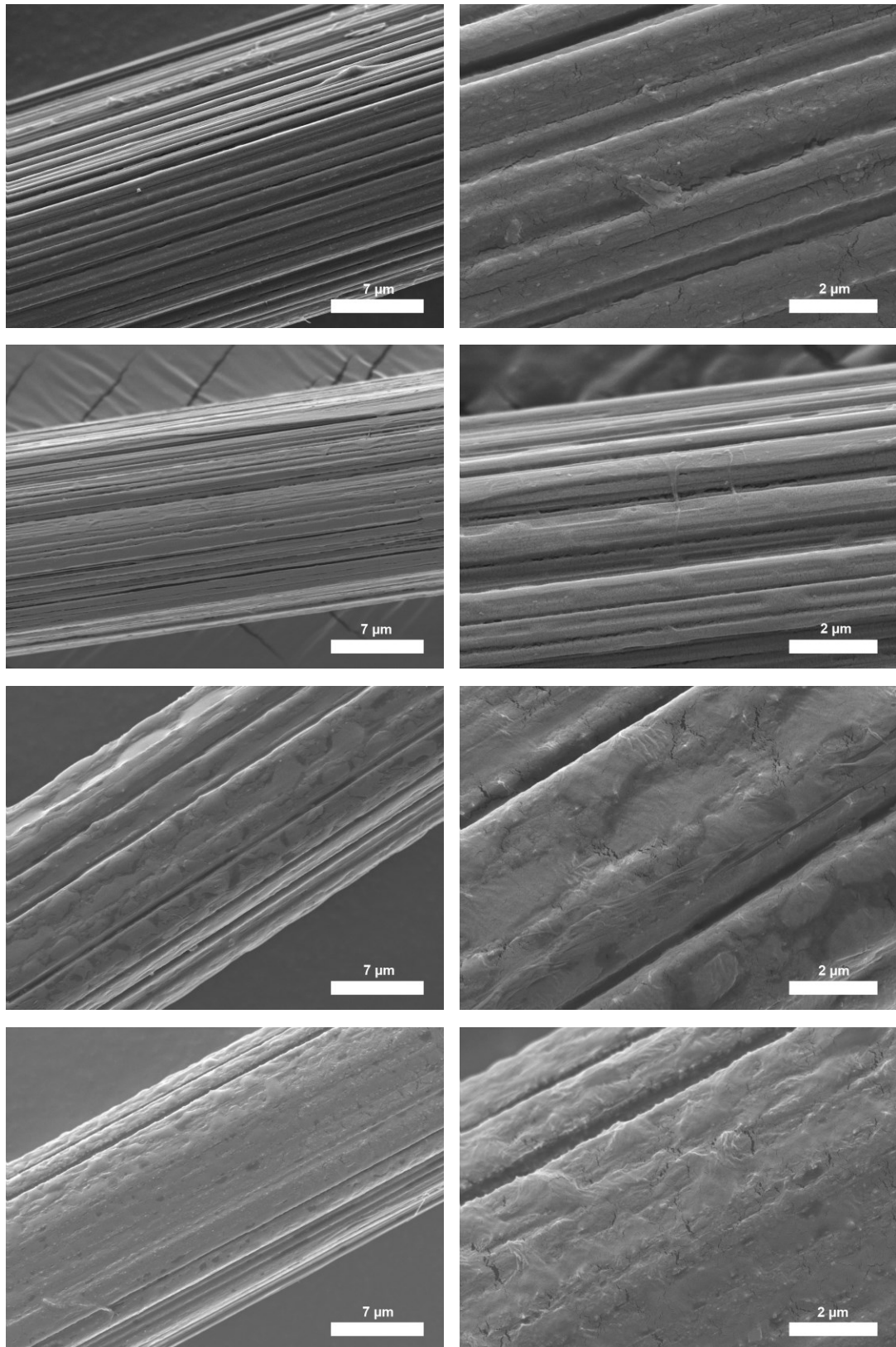


Abb. 5-15 REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern nach Behandlung im Luftplasma; von oben nach unten: 0,4 min, 1 min, 2 min, 4 min [159]

Die Aufnahmen zeigen deutlich den Einfluss der Abbaureaktionen im Plasma und sind somit eine Erklärung für den festgestellten Festigkeitsverlust des Garns in den Zug-/Dehnungsmessungen. Im Zuge der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführte, jedoch hier nicht aufgeführte, EDX-Messungen wiesen eine deutliche Zunahme von Sauerstoff nach, können aber aufgrund der schlechten Quantifizierbarkeit von Elementen mit geringer Ordnungszahl nur als Indiz gewertet werden.

#### 5.1.4. Variation der Transportgeschwindigkeit $v$

Als letzter Parameter wurde die Transportgeschwindigkeit untersucht. Im diskontinuierlichen Betrieb ist anzunehmen, dass die Geschwindigkeit keinen Einfluss hat, da sich das Verhältnis der im Plasma befindlichen und der nicht im Plasma befindlichen Fläche nicht ändern, nur die Zeit, die sich das Substrat bei jeder Umdrehung darin aufhält. Über die Gesamtzeit bleibt das Verhältnis gleich und damit auch die effektive Behandlungsdauer. Dies wird durch die geringen Unterschiede zwischen 3 m/min und 2 m/min, wie in Abb. 5-16 dargestellt, bestätigt.

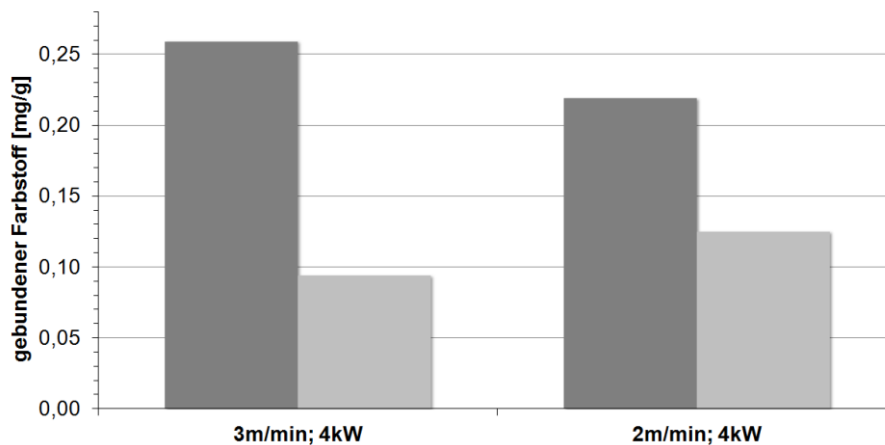


Abb. 5-16 Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methylenblau 1aD nach Plasmabehandlung (Luft, 1 min) mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten (■ 1. Färbung; ■ 3. Färbung)

Um Aussagen bei kontinuierlicher Arbeitsweise treffen zu können, wurde die Coatema Beschichtungsanlage genutzt, in deren Aufbau die Plasmaanlage integriert ist. Aufgrund der deutlich größeren Ausmaße und den damit verbundenen Komplikationen bei der Verwendung des Dyneema<sup>®</sup>-Materials, wurde für diese Versuche auf ein HDPE-beschichtetes Material zurückgegriffen. Die folgenden Ergebnisse in Hinblick auf die Benetzbarkeit sind deshalb nicht direkt mit denen des UHMWPE vergleichbar, geben aber grundsätzliche Aussagen über den Einfluss der Transportgeschwindigkeit auf die Effektivität der DBD-Plasmabehandlung.

Bei kontinuierlicher Behandlung zeigen sich erwartungsgemäß signifikante Unterschiede, da die Verweildauer im Plasma direkt von der Transportgeschwindigkeit abhängig ist:



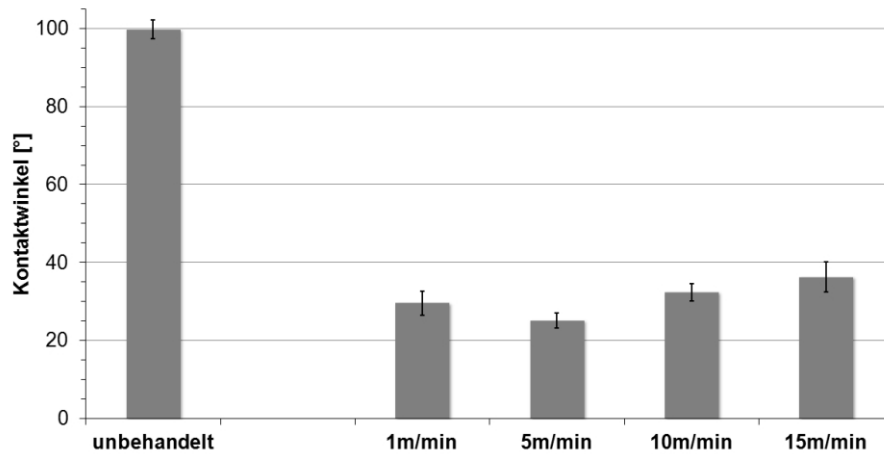


Abb. 5-17 Kontaktwinkel von HDPE gegen Wasser nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten (4 kW; 1,5 mm; Luft)

Tab. 5-6 Einfluss der Transportgeschwindigkeit anhand des Benetzungsverhaltens (4 kW; 1,5 mm; Luft; HDPE)

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	99,8 ± 2,5	58,4 ± 3,3	29,9 ± 1,0	0,5 ± 0,1	29,5 ± 0,9
1 m/min	29,6 ± 3,1	54,2 ± 2,3	65,9 ± 1,3	34,0 ± 0,6	31,9 ± 0,7
5 m/min	25,1 ± 1,9	53,8 ± 2,6	68,2 ± 0,9	36,1 ± 0,4	32,1 ± 0,4
10 m/min	32,4 ± 2,3	55,5 ± 2,3	64,2 ± 1,0	33,1 ± 0,5	31,2 ± 0,5
15 m/min	36,3 ± 3,9	60,0 ± 2,0	61,1 ± 1,6	32,5 ± 0,8	28,6 ± 0,8

Aus den Messergebnissen (Tab. 5-6) ist klar ersichtlich, wie effektiv die Plasmabehandlung das Benetzungsverhalten des HDPE-Materials verändert. Eine Behandlungsdauer von umgerechnet etwa fünf Sekunden bewirkt bereits eine Verdopplung der Gesamtoberflächenenergie, wobei die erhöhte Oberflächenenergie praktisch vollständig aus dem polaren Anteil erwächst.

Dabei spielt die eigentliche Transportgeschwindigkeit im untersuchten Bereich nur eine geringe Rolle. Die Unterschiede von etwa 10 % zwischen höchster und niedrigster Geschwindigkeit, bezogen auf die polare Oberflächenenergie, sind im Vergleich zum Ausgangswert marginal. Umgekehrt bedeutet dies, dass im technischen Maßstab die Geschwindigkeit deutlich höher ausfallen kann und trotzdem eine ausreichende Benetzbarkeit für z. B. Verklebungen oder Lackierungen erreicht wird.

Was zudem beobachtet wurde, ist die Diskrepanz der Messwerte bei 1 m/min, die etwas höher liegen, als es die Extrapolation aus den höheren Geschwindigkeitswerten erwarten lässt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurück zu führen, dass diese Werte diskontinuierlich erzeugt wurden, während die höheren Geschwindigkeiten im kontinuierlichen Prozess durchgeführt wurden. Es ist folglich davon auszugehen, dass eine gewisse Einstellphase zu Anfang der Behandlung existiert, bevor die Bedingungen eine gleichmäßige Aktivierung ermöglichen. Demnach können die kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren trotz nominell gleicher Parameter nicht direkt miteinander verglichen werden.

### 5.1.5. Untersuchungen zur Durchdringung des Plasmas

Für die Plasmabehandlung von Bahnwaren sind die Durchdringung der Ware respektive die beidseitige Behandlung von großem Interesse. Der Literatur kann entnommen werden, dass eine Durchdringung in starkem Maße vom Druck des Plasmas abhängt [160]–[162].

Für das untersuchte UHMWPE Garn konnten keine Unterschiede bei Anfärbung oder Kontaktwinkeln festgestellt werden. Die Streuung der Messwerte einzelner Filamente lag im Rahmen der normalen Unsicherheit, unabhängig davon, ob sie von der Oberfläche oder aus tieferliegenden Regionen entnommen wurden. Allerdings gilt dies nur für ungezwirnte Garne, die sich auf der Transportwalze wie ein schmales Band verhalten und somit nur geringfügige Verdeckungen aufweisen. Laufende Forschungsarbeiten am ITM an gezwirnten und ungezwirnten Garnen aus Polyphenylensulfid haben hingegen gezeigt, dass durch die Verdrehung eine dichtere Packung der Filamente vorliegt, die sich messbar auf die Aktivierbarkeit auswirkt. Durch die Verdeckung und die kompaktere Lage im Garnquerschnitt wird die Erreichbarkeit der Faseroberfläche reduziert. Dies führte in den Untersuchungen neben einer insgesamt geringeren Oberflächenaktivierung auch zu stark streuenden Benetzungseigenschaften der Filamente je nach ihrer Lage im Faserbündel. Ein ähnliches Verhalten konnten QIU et al. auch bei UHMWPE-Fasern beobachten [163].

Bei dem eingesetzten Gewebe konnten geringfügige Unterschiede in der Anfärbbarkeit beobachtet werden (Abb. 5-18), wobei die Unterseite, also die auf der Transportwalze anliegende Gewebefläche, eine optisch bessere Färbung aufwies: Sie ist tiefer, homogener und vor allem besitzt die Gewebeoberfläche einen höheren Glanz, der mehr dem Charakter des unbehandelten Originalgewebes entspricht.

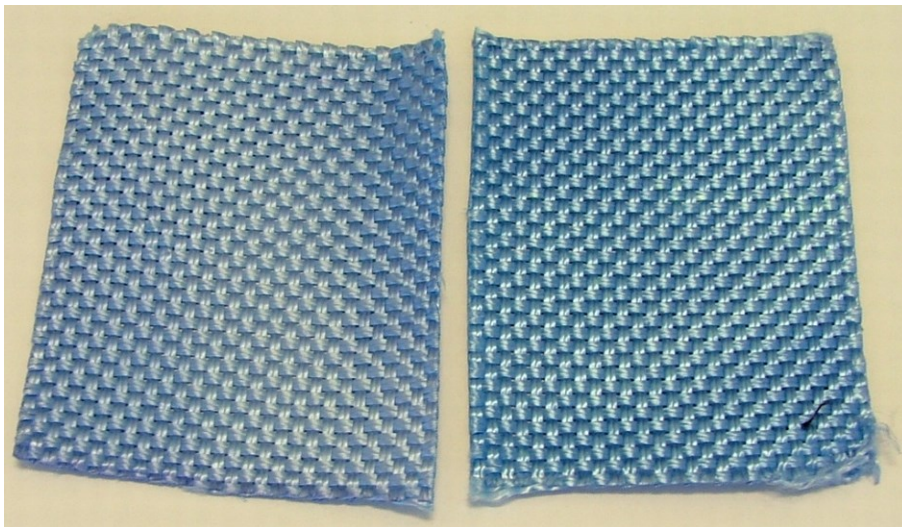


Abb. 5-18 Plasmabehandeltes UHMWPE Gewebe nach Anfärbung, Vorderseite links und Rückseite rechts

Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die Ätzeffekte durch das Plasma an der Vorderseite stärker ausgeprägt sind, wobei ein thermischer Einfluss durch die Stabelektroden allerdings nicht ausgeschlossen werden kann.

Festzuhalten bleibt, dass eine beidseitige Behandlung trotz des einseitigen Aufbaus der Anlage prinzipiell möglich ist. Dies kann bei den eingesetzten, porösen Textilien sowohl mit einer Diffusion reaktiver Plasmabestandteile in das Innere als auch mit Mikroentladungen in

luftgefüllten Zwischenräumen begründet werden. Im Rahmen einer thematisch ähnlich gelagerten Untersuchung für einen Industriepartner des ITM wurden Plasmabehandlungen mit beschichteten und somit geschlossenen Bahnwaren durchgeführt. Dabei handelte sich um ein steiferes, härteres und ein zweites weiches Kunststoffmaterial. Da in beiden Fällen kein UHMWPE als Basis diente, sind die Ergebnisse nicht mit den Werten des textilen UHMWPE vergleichbar, können aber in Bezug auf die Eigenheiten der eingesetzten DBD-Anlage und ihre Entladungscharakteristik mechanistische Aufklärung erbringen.

Zunächst konnte beim Einsatz des weichen, flexibleren Materials beobachtet werden, dass die Unterseite, im Gegensatz zur Oberseite, nur wenig oder gar nicht aktiviert werden konnte, während die steiferen Substrate zu einer gleichermaßen ausgeprägten Aktivierung auf Ober- und Unterseite neigten. Da beide Bahnwaren an ihrer Oberseite prinzipiell aktivierbar waren und die Effektivität nur im Vergleich der jeweiligen Unter- und Oberseite variierte, musste die Ursachen dafür in der Plasmabehandlung und der Probengeometrie liegen. Da das eingebrachte elektrisch nicht leitende Substrat bei der DBD-Technik wie ein zusätzliches Dielektrikum wirkt, sollte der Theorie nach eine beidseitige Behandlung möglich sein, vorausgesetzt, dass auf beiden Seiten eine Gasatmosphäre existiert, die angeregt werden kann (Abb. 5-19, links). Nur, wenn diese Voraussetzung nicht gegeben ist, weil beispielsweise das Substrat bündig mit dem Dielektrikum auf einer Elektrode abschließt, ist eine einseitige Behandlung zu erwarten (Abb. 5-19, rechts).

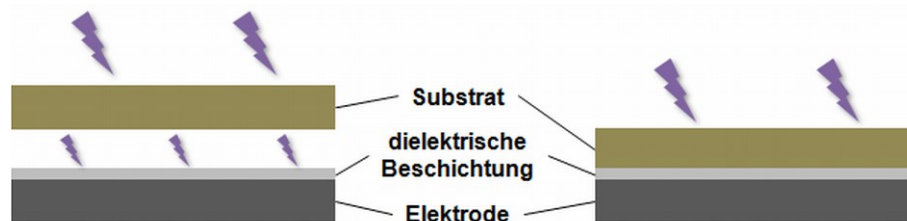


Abb. 5-19 Schematische Darstellung der Wirkung eines Substrates im DBD-Plasma

Um diese Erklärung für das beobachtete Verhalten zu untermauern, wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen unter das weiche Material mit Hilfe eines Rahmens, bestehend aus demselben Material, ein künstlicher Abstand zur Transportrolle geschaffen wurde. Nach der anschließenden Plasmabehandlung konnte eine signifikant verbesserte Aktivierung festgestellt werden (Tab. 5-7).

Tab. 5-7 Plasmadurchdringung anhand des Benetzungsverhaltens mit und ohne Luftspalt auf der Unterseite (Luftplasma; 2 kW; 1,3 mm; kontinuierlich)

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	72,7 ± 1,7	50,0 ± 1,7	42,0 ± 0,9	7,8 ± 0,3	34,3 ± 0,6
Oberseite	47,5 ± 2,6	47,8 ± 1,8	57,5 ± 1,6	20,3 ± 0,7	37,2 ± 1,0
Unterseite aufliegend	73,6 ± 1,6	45,8 ± 2,3	43,4 ± 1,0	6,6 ± 0,3	36,8 ± 0,8
Unterseite mit Luftspalt	54,3 ± 3,6	51,8 ± 6,7	51,6 ± 2,2	18,5 ± 0,9	33,1 ± 1,3

Wie den Messwerten zu entnehmen ist, zeigt die aufliegende Fläche praktisch keine Veränderung der Benetzungseigenschaften. Es ist folglich davon auszugehen, dass keine signifikante Plasmaeinwirkung stattgefunden hat. Hingegen weist die Fläche mit dem Luftspalt zur Transportrolle eine deutlich erhöhte Hydrophilie auf.

Aus diesen Versuchen kann allgemein geschlussfolgert werden, dass die Anwesenheit von Luft oder eines anderen Gases im Kontakt mit der Substratoberfläche notwendig ist, um über den DBD-Prozess ein Plasma auszubilden, das die Oberflächenveränderung bewirkt. Das ist so zu verstehen, dass das Substrat als weiteres Dielektrikum wirkt, in dessen beidseitig angrenzenden Gasvolumina die Ausbildung des aktiven Plasmas stattfindet. Bei porösen Materialien, wie Textilien, betrifft dies auch innere Oberflächen, wodurch eine gleichmäßige Aktivierung durch das Volumen hindurch gelingt.

Die Diffusion der Plasmaatmosphäre spielt bei offenen Materialien selbstverständlich weiterhin eine Rolle, tritt aber unter Atmosphärendruckbedingungen in den Hintergrund, nicht zuletzt auch aufgrund der kurzen freien Weglängen der aktivierten Spezies und der entstehenden Strahlung.

### 5.1.6. Untersuchungen zur Beständigkeit der Plasmaaktivierung

Die Beständigkeit der Aktivierung soll in diesem Abschnitt unter zwei Gesichtspunkten betrachtet werden: Zum einen die Beständigkeit der chemisch veränderten Oberfläche im zeitlichen Verlauf (Alterungsbeständigkeit). In diesem Falle ist gemäß der Literatur von einer Abnahme der Hydrophilie in unpolarer Umgebung auszugehen [164], [165]. Im Bestreben einer Minimierung der Oberflächenenergie diffundieren funktionelle Gruppen in das Innere des Substrats, was durch die Beweglichkeit der Polymerketten ermöglicht wird. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses sowie die endgültig resultierenden Oberflächeneigenschaften hängen dabei in starkem Maße von der Intensität der Plasmabehandlung sowie der chemisch-physikalischen Beschaffenheit des Substrates ab.

Zunächst wurde die Alterungsbeständigkeit anhand der Anfärbung nach bis zu drei Monaten untersucht (Tab. 5-8). Hierbei konnte eine Zunahme der Anfärbbarkeit, vor allem bei den intensiv behandelten Proben, beobachtet werden.

Tab. 5-8 Anfärbung plasmabehandelter UHMWPE-Gewebe nach Alterung an Luft; jeweils nach dem 3. Färbeyklus der Probenreihe

	0,2 min	1 min	2 min	3 min	4 min
1. Färbereihe 3 Tage	0,039	0,094	0,198	0,250	0,192
2. Färbereihe 24 Tage	0,051	0,093	0,220	0,265	0,271
3. Färbereihe 74 Tage	0,050	0,112	0,190	0,262	0,322
4. Färbereihe 112 Tage	0,036	0,113	0,259	0,303	0,339

Bei der Bestimmung der Benetzungseigenschaften zeigt sich, dass die Beständigkeit des UHMWPE-Garns gegenüber Alterungsprozessen ausgezeichnet ist und damit die oftmals im Zusammenhang mit Plasmabehandlungen genannte Problematik der geringen zeitlichen Beständigkeit [165] im Falle des untersuchten UHMWPE nicht zutrifft. Dies stimmt mit Untersuchungen überein, die besonders für PE im Gegensatz z. B. zu Polypropylen, eine hohe Stabilität der Plasmabehandlung nachweisen konnten und dies auf die stärkere Neigung des PE zur Vernetzung als zur Kettenspaltung zurückführen [38], [166].

Tab. 5-9 Einfluss der Alterung an Luft anhand des Benetzungsverhaltens von UHMWPE-Garn (4kW; 1,3 mm; Luft)

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	83,6 ± 3,1	57,0 ± 3,6	34,5 ± 1,7	4,3 ± 0,5	30,3 ± 1,2
1 Tag	51,4 ± 4,7	49,0 ± 4,2	54,3 ± 2,9	19,5 ± 1,2	34,8 ± 1,7
7 Tage	44,9 ± 3,8	45,5 ± 5,3	59,1 ± 2,4	22,5 ± 1,0	36,6 ± 1,4
21 Tage	60,8 ± 6,7	39,0 ± 4,5	51,8 ± 3,6	11,8 ± 1,3	40,0 ± 2,3
28 Tage	56,4 ± 4,6	42,9 ± 3,3	53,1 ± 2,8	15,1 ± 1,0	38,1 ± 1,8
42 Tage	50,1 ± 7,0	45,2 ± 3,5	56,0 ± 4,1	19,2 ± 1,6	36,8 ± 2,4

Als Erklärung ist hier die hohe Kristallinität des UHMWPE zu sehen. Dadurch ist von einer stark eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten auszugehen, da diese in höherem Maße in festen Kristalliten eingebunden sind. Eine Diffusion der polaren Gruppen, wie zuvor dargelegt, wird somit stark behindert. Dies resultiert in einer vergleichsweise hohen Stabilität der Plasmabehandlung über einen längeren Zeitraum.

Neben der Veränderung des Benetzungsverhaltens fällt noch eine zweite zeitabhängige Eigenschaft auf: Die plasmabehandelten Proben verfärben sich in Abhängigkeit der Intensität der Behandlung innerhalb weniger Tage nach der Behandlung, wie in Abb. 5-20 gezeigt.



Abb. 5-20 Vergilbung unterschiedlich stark plasmabehandelter UHMWPE-Gewebe an Umgebungsluft; unbehandelt bis 12 min (von links)

Dies deutet auf die zunehmende Bildung chromophorer Gruppen hin, wie sie auch im IR-Spektrum nachgewiesen werden konnten (Abb. 5-7). Allerdings legt die zeitliche Verzögerung gegenüber der Plasmabehandlung nahe, dass die im Plasma generierten Gruppen eine im Vergleich zur eigentlichen Behandlung lange Zeit benötigen, um in Reaktionen mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ihre endgültige Struktur anzunehmen.

Die zweite Betrachtung der Beständigkeit richtet sich auf die Dauerhaftigkeit der Aktivierung gegenüber Lösungsmitteln und einfachen Waschprozessen. Obwohl bei den meisten technischen Textilien, anders als bei Bekleidungstextilien, in der Regel keine Waschprozesse eingesetzt werden, ist zum Beispiel bei der Einbettung in Kunststoffharze auf Lösungsmittelbasis zur Herstellung von FVK mit entsprechenden Einflüssen zu rechnen. Entsprechend soll dies hier ansatzweise betrachtet werden.

Da bei der Plasmabehandlung neben der reinen Aktivierung auch ein Abbau der Oberfläche stattfindet (s. Abschnitt 2.2.3), ist davon auszugehen, dass nach der Behandlung sowohl kovalent gebundene, funktionelle Gruppen als auch funktionalisierte Abbaufragmente an der Oberfläche existieren. Letztere werden jedoch lediglich durch adhäsive Wechselwirkungen gehalten und können bei entsprechenden Folgeprozessen abgewaschen werden. Dadurch würden Teile der erzielten Aktivierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Schichte an der Faseroberfläche je nach Aufbau ebenfalls löslich sein kann und dadurch funktionelle Gruppen, die aus der Schichte entstanden und an diese kovalent gebunden sind, trotzdem entfernt werden können.

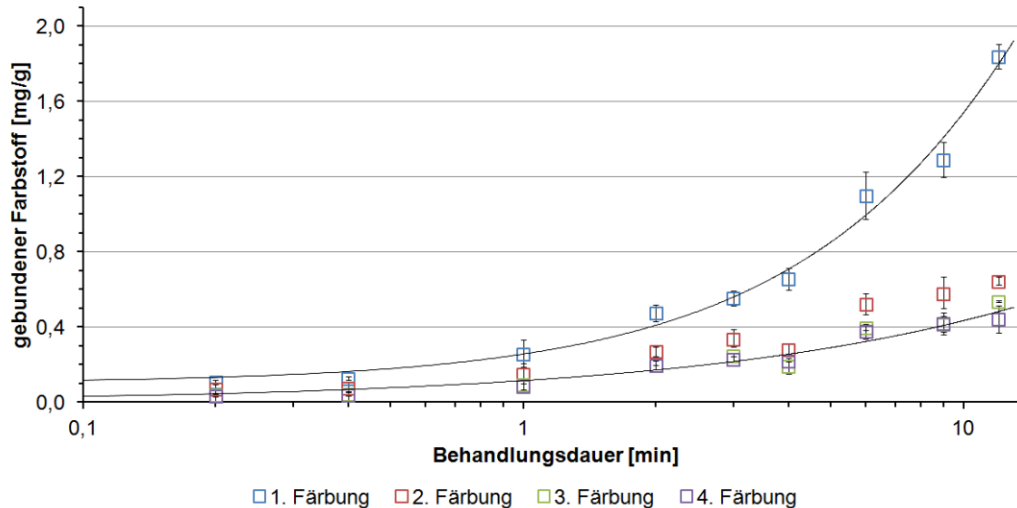


Abb. 5-21 Farbstoffaufnahme nach mehreren Färbezyklen in Abhängigkeit der Behandlungsdauer

Wie in Abb. 5-21 dargestellt ist, nimmt die Farbstoffaufnahme mit der Behandlungsdauer zu (s. Abschnitt 5.1.3). Werden dieselben Proben jedoch nach dem ersten Abziehen des Farbstoffs ein weiteres Mal gefärbt (2. Färbung), zeigt sich eine deutliche Reduktion der Farbstoffaufnahme, die im nächsten Zyklus (3. Färbung) nochmals leicht abnimmt und sich dann stabilisiert. Begründen lässt sich dies durch die Reaktionsmechanismen im Plasma (s. Abschnitt 2.2.3). Eine solche Abnahme der funktionellen Gruppen ist gleichermaßen in XPS-Analysen festzustellen (Tab. 5-11), wo von zunächst etwa 19at% Sauerstoff nach der Plasmabehandlung etwa die Hälfte durch Waschen mit Aceton entfernt wurden.

Bei der Beurteilung der Effektivität der Plasmabehandlung kann dieser Sachverhalt jedoch nicht prinzipiell negativ ausgelegt werden. Die adhäsiv gebundenen Fragmente wirken abhängig von der nachfolgenden Verwendung als eine Art Haftvermittler und tragen auf diese Weise aktiv zur besseren Benetzbarkeit der Substratoberfläche bei, solange sie nicht entfernt worden sind.

Da sich die Schlichte als Schicht zwischen der Textiloberfläche und dem einwirkenden Plasma befindet, beeinflusst sie ebenfalls die Wirksamkeit des Plasmas, nicht nur in Hinblick auf die resultierende Beständigkeit, sondern auch über ihre Aktivierbarkeit im Plasma. Dabei gilt dies für praktisch alle kommerziellen technischen Fasern, da der Einsatz von Verarbeitungshilfsmitteln sowohl für die Spinn- und Spulprozesse, als auch die nachgelagerte Verwendung die Regel darstellt und nur wenige Spezialfasern völlig ohne Faserhilfsmittel kommerziell verfügbar sind [120].

Um die Relevanz der Schlichte des UHMWPE zu untersuchen, wurden Garnproben vor der Plasmabehandlung entschlichtet, indem sie mit Aceton gewaschen und getrocknet wurden. Anschließend wurden sie wie die Vergleichsproben im Luftplasma behandelt. Ein Teil der entschlichteten wie auch der Vergleichsproben wurde danach erneut mit Aceton gewaschen, um adsorbierte Abbaufragmente zu entfernen. Die jeweiligen Oberflächeneigenschaften wurden mittels dynamischer Kontaktwinkelmessungen charakterisiert.

Tab. 5-10 Einfluss der Entschlichtung auf das Benetzungsverhalten von UHMWPE-Garn nach 1 min effektiver Plasmabehandlung und anschließendem Waschen mit Aceton

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	83,6 ± 3,1	57,0 ± 3,6	34,5 ± 1,7	4,3 ± 0,5	30,3 ± 1,2
entschlichtet	84,9 ± 1,8	58,2 ± 2,9	33,6 ± 1,2	4,0 ± 0,3	29,6 ± 0,9
plasmabehandelt					
nicht entschlichtet	43,7 ± 5,5	43,1 ± 6,5	60,4 ± 3,6	22,5 ± 1,5	37,8 ± 2,1
entschlichtet	46,3 ± 5,3	39,0 ± 3,2	60,0 ± 3,3	20,0 ± 1,3	40,1 ± 2,0
nicht entschlichtet/ gewaschen	44,4 ± 6,1	39,4 ± 2,1	61,0 ± 3,5	21,1 ± 1,4	39,9 ± 2,1
entschlichtet/ gewaschen	54,2 ± 3,0	40,1 ± 3,9	55,2 ± 1,9	15,7 ± 0,7	39,5 ± 1,2

Wie in Tab. 5-10 aufgeführt, hat die Entschlichtung auf die Benetzungseigenschaften nach der Plasmabehandlung mit 4 kW und 1 min keinen signifikant unterschiedlichen Einfluss. Faser-oberfläche und Schlichte ähneln sich folglich in Hinblick auf ihre Benetzbarkeit und Aktivierbarkeit im Plasma. Wird die Probe jedoch nachträglich mit Aceton gewaschen, erweist sich die Funktionalisierung der entschlichteten Probe als deutlich weniger stabil, als die der beschlichteten. Dies lässt den Schluss zu, dass die oberflächennahen, von der Plasmabehandlung betroffenen Schichten, die direkt aus dem Polyethylen entstammen, weniger stabil sind, als die, die aus Teilen der Schlichte entstehen.

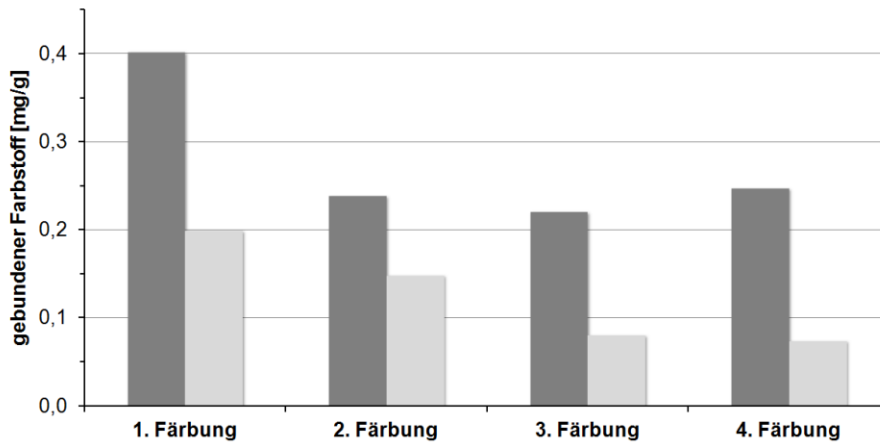


Abb. 5-22 Einfluss der Entschlichtung von UHMWPE-Gewebe auf die Farbstoffaufnahme nach 2 min Plasma-behandlung (■ entschlichtet; □ nicht entschlichtet)

Ein gegensätzliches Verhalten ist bei der Bestimmung der Anfärbbarkeit festzustellen: Über mehrere Färbezyklen hinweg zeigt die entschlichtete Gewebeprobe eine zum Teil mehr als doppelt so hohe Farbstoffaufnahme wie die nicht entschlichtete. Offenbar müssen hier die detaillierten Bedingungen wie Temperatur und pH-Wert, die die Entfärbung und das einfache Waschen mit Aceton voneinander unterscheiden, eine Rolle spielen, die zu diesen konträren Ergebnissen führt.

Die Verifizierung der bisher diskutierten Ergebnisse mittels XPS-Analyse ergab für das Ausgangsmaterial einen vergleichsweise hohen Anteil an Sauerstoff (13,4at%) und Stickstoff (1,1%), der auf die Schlichte zurückzuführen ist. Nach der Entschlichtung verbleibt ein Rest von 2,6at% Sauerstoff, der auf unvollständige Entschlichtung beziehungsweise geringfügige Verunreinigungen an der Probenoberfläche hindeutet.

Nach der Plasmabehandlung steigt der Sauerstoffanteil auf annähernd 20at% und auch die Stickstoffkonzentration erhöht sich messbar, obwohl mit einer Reaktion des Stickstoffs nur marginal zu rechnen ist, da molekularer Stickstoff im Plasma zwar angeregt wird und zur Radikalbildung am Polyethylen führt [167], jedoch durch die Anwesenheit des Sauerstoff die Bildung Sauerstoff-basierter Gruppen dominiert. Allerdings kann auch die Existenz von reaktiveren Stickoxiden als Quelle in Betracht gezogen werden, da mit Umgebungsluft und nicht mit synthetischer Luft gearbeitet wurde.

Tab. 5-11 Ergebnisse der XPS-Analyse unbehandelter und plasmabehandelter UHMWPE-Garne

	Kohlenstoff [at%]	Stickstoff [at%]	Sauerstoff [at%]	N:C	O:C
unbehandelt	81,4	1,1	13,4	0,013	0,165
entschlichtet	96,8	0,3	2,6	0,003	0,026
plasmabehandelt					
entschlichtet	78,9	1,6	19,3	0,020	0,245
entschlichtet/ gewaschen	88,9	0,4	10,4	0,005	0,117



Wie aus den vorhergehenden Ergebnissen zu erwarten war, verringert sich der Sauerstoffanteil nach dem Waschen mit Aceton, was die Annahme des Abwaschens nicht kovalent gebundener Abbaubestandteile stützt. Im Falle der eine Minute behandelten Proben, werden rund die Hälfte der funktionellen Gruppen entfernt, wenn davon ausgegangen wird, dass der Sauerstoff vorrangig als praktisch nutzbare polare Gruppe vorliegt. Dies entspricht in etwa dem Verlust an Anfärbarkeit, der zuvor beobachtet werden konnte.

Die detaillierte Auswertung des C1s-Peaks (Abb. 5-23) ergibt eine signifikante Zunahme von funktionellen Gruppen, ersichtlich an der deutlichen Schulter des Hauptpeaks ( $sp^3$ -Kohlenstoff) in Richtung höherer Bindungsenergien, die beim unbehandelten UHMWPE-Garn nicht vorhanden ist.

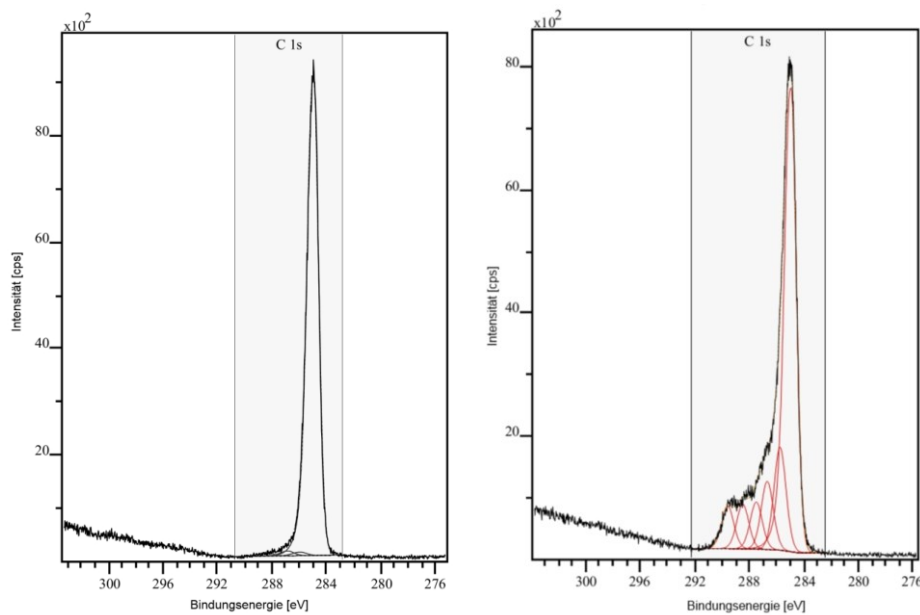


Abb. 5-23 C1s-Spektrum des UHMWPE-Garns vor (links) und nach (rechts) Luftplasmabehandlung (4 kW, 1 min, 1,3 mm)

Etwa 61 % des Kohlenstoffs im behandelten UHMWPE-Garn liegen demnach weiterhin als  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoff vor und bilden das PE-Grundgerüst. Beim unbehandelten Ausgangsmaterial ist es mit ca. 97 % nahezu der gesamte Kohlenstoff. Circa 13 % können einem ersten Peak des Fittings bei 285,8 eV zugeordnet werden und entsprechen einem Kohlenstoff in Nachbarschaft zu einer Carboxylgruppe. Weitere Anteile des C1s-Peaks können wie folgt verschiedenen Sauerstoff-funktionellen Gruppen zugeordnet werden:

Tab. 5-12 Auswertung des aufgelösten C1s-Peaks von UHMWPE-Garn nach Luftplasmabehandlung

Anteil am C1s [%]	Bindungsenergie [eV]	zuzuordnende funkt. Gruppen
60,75	285,0	C-C, PE-Grundgerüst
13,22	285,8	<u>C</u> -COO, <u>C</u> -NH <sub>x</sub>
8,75	286,7	<u>C</u> -OH, <u>C</u> -O- <u>C</u> , <u>C</u> -O-C=O
6,05	287,6	<u>C</u> =O, <u>C</u> -O-NO <sub>2</sub>
5,75	288,5	O= <u>C</u> -O-C
5,47	289,7	O= <u>C</u> -OH

### 5.1.7. Zusammenfassung der Luftplasmabehandlungen

Die Versuchsreihen zur Optimierung der Plasmabehandlung mit Luft haben eine Vielzahl wichtiger Beobachtungen ergeben. Bevor die Ergebnisse mit zwei alternativen Verfahren verglichen werden, soll deshalb an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse erfolgen.

Bezüglich der einstellbaren Anlagenparameter kann Folgendes festgehalten werden: Die Effektivität der Aktivierung im Luftplasma hängt maßgeblich von der Behandlungsdauer  $t$  und der eingebrachten Leistung  $P$  ab. In beiden Fällen führt eine Erhöhung zu einer stärkeren Aktivierung, d. h. besserer Benetzbarkeit vor allem durch polare Medien, sowie einem erhöhtem Wechselwirkungsvermögen an der Oberfläche.

Gleichzeitig wurde festgestellt, dass eine Intensivierung der Plasmabehandlung, vor allem der Einwirkdauer, negative Auswirkungen auf die Festigkeit der Hochleistungsfaser aus UHMWPE hat. Unter den untersuchten Bedingungen nahm die maximale Zugfestigkeit proportional zur Behandlungsdauer ab. Ein identisches Verhalten wurde für die Bruchdehnung beobachtet. Im Vergleich mit der Literatur wird diese Beobachtung bestätigt: Unabhängig vom eingesetzten Plasma-Prozess kommt es zur Abnahme der Festigkeit der UHMWPE-Fasern. HILD et al. haben das für verschiedene NDP-Behandlungen anderer Autoren zusammengetragen [168]. Ebenso haben WANG et al. eine Abnahme bei der Verwendung einer Plasmafackel mit He/O<sub>2</sub> beobachtet [169], obwohl nur eine geringfügige Aufräuhung der Faseroberfläche festzustellen war. ZHENG et al. [170] führen das von ihnen ebenfalls an Dyneema<sup>®</sup> SK66 gefundene Verhalten der abnehmenden Zugfestigkeit mit steigender Plasmaintensität auf die zunehmende Zahl an Oberflächendefekten zurück. Entsprechende Oberflächendefekte konnten auch in den vorliegenden Untersuchungen beobachtet werden.

Wie ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellt werden konnte, bewirkt eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes  $d$  eine Reduktion der Plasmaaktivierung. Hinzu kommen eine inhomogenere Verteilung der Entladungen zwischen den Elektroden und damit eine höhere Wahrscheinlichkeit von Materialschädigungen durch hochenergetische, lokale Entladungen.

Die Veränderung der Transportgeschwindigkeit  $v$  zeigt bei diskontinuierlichem Betrieb erwartungsgemäß keinen signifikanten Einfluss. Im industriell relevanteren Fall der kontinuierlichen Fahrweise führt eine Steigerung der Geschwindigkeit zu einer Abnahme der Aktivierung, indem die Einwirkdauer des Plasmas verkürzt wird.

Resultierend aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich konstatieren, dass bereits geringe Behandlungsdauern im Luftplasma zu einer signifikanten Steigerung der Oberflächenenergie des textilen UHMWPE führen. Gleichzeitig reduzieren sich dadurch die Schädigung der „Bulk“-Eigenschaften und der davon abhängenden Festigkeiten der Faser, sowie die Verringerung des Schmelzbereichs. Außerdem konnten einige weitere Einflussfaktoren erkannt und untersucht werden. Für diese weiteren prozessrelevanten Eigenschaften kann Folgendes ausgesagt werden:

Aufgrund der offenen, textilen Struktur des untersuchten UHMWPE-Materials (Garn, Gewebe) ist eine vollständige Durchdringung durch das Plasma gegeben, ohne dass eine beidseitige Behandlung notwendig ist. Zudem konnte festgestellt werden, dass der Mechanismus

der Durchdringung nicht nur auf der Aufmachung des Textilmaterials basiert, sondern, dass prinzipiell in jedem gasgefüllten Volumen zwischen den Elektroden Mikroentladungen auftreten, die zur Ausbildung des Plasmas führen. Folglich konnte auch die Unterseite eines geschlossenen Materials aktiviert werden, solange sich ein ausreichender, gasgefüllter Zwischenraum zwischen Transportelektrode und Substrat befindet. Allerdings ist anzumerken, dass sich Ober- und Unterseite des Gewebes nach der Plasmabehandlung visuell unterscheiden, was auf ein stärkeres Auftreten des Plasmaätzens an der Oberseite zurückgeführt wurde.

Des Weiteren konnte bei kontinuierlicher Durchführung eine homogene Plasmabehandlung sowohl hinsichtlich der Arbeitsbreite  $b$  als auch der zeitlichen Dauer realisiert werden, womit eine industrielle Anwendung des hier untersuchten DBD-Plasmas ohne Einschränkungen gegeben ist.

Übereinstimmend mit der Literatur [38], [171] konnte eine Alterung nach der Plasmabehandlung beobachtet werden, die zum einen zu einer Vergilbung des Substrats durch Ausbildung chromophorer Gruppen und zum anderen zu einer Verringerung der Oberflächenaktivität führt. Der zeitliche Rahmen dafür bewegt sich jedoch mindestens im Bereich von Wochen, was mit der hochkristallinen Struktur des untersuchten UHMWPE begründet werden kann. Entsprechend stellt für textiles UHMWPE eine geringe Alterungsbeständigkeit der Plasmabehandlung, wie für PE-Typen geringerer Molmasse [164] und auch für UHMWPE Folien [172] festgestellt wurde, keine Einschränkung dar.

Neben der zeitlichen Komponente wurde zudem auch der Einfluss von nachfolgenden Verarbeitungsschritten mit dem Augenmerk auf die Beständigkeit der funktionellen Gruppen gegenüber Lösungsmitteln untersucht. Dabei konnte mittels verschiedener Methoden festgestellt werden, dass mit einem Verlust von etwa 50% der funktionellen Gruppen und resultierend daraus der Oberflächeneigenschaften durch Waschprozesse oder ähnliche Schritte gerechnet werden muss, da durch die Plasmabehandlung zum Teil rein adhäsiv gebundene, oxidierte Abbaufragmente an der Oberfläche verbleiben, die keine ausreichende Beständigkeit aufweisen. Hierbei, ebenso wie bei der Aktivierung im Plasma selbst, spielt die Anwesenheit sowie die chemische Struktur der Schlichte eine signifikante Rolle und muss deshalb bei der industriellen Umsetzung entsprechende Beachtung finden.

## 5.2. Vergleich mit alternativen Verfahren

Aufbauend auf den optimalen Parametern für die Plasmabehandlung in Luft (Tab. 4-4) wurde ein Vergleich mit zwei anderen Verfahren zur Oberflächenaktivierung angestellt, um die wirtschaftliche Relevanz und industrielle Anwendbarkeit des untersuchten Prozessaufbaus einordnen zu können.

### 5.2.1. Hochtemperatur-Verfahren

Das Hochtemperatur-Verfahren kann für sich gegenüber den beiden Verfahren Plasma-behandlung und Oxifluorierung den Vorteil anführen, dass durch die Wahl des Additivs spezifisch funktionelle Gruppen in das polymere Substrat eingebracht werden können. So wurde in vorangegangenen Arbeiten [147] untersucht, in wie weit sich mittels dieses Verfahrens primäre Amine an der Oberfläche von textilem UHMWPE verankern lassen. Die im Folgenden dargelegten Ergebnisse unter Verwendung von Myristinsäure (MS) verstehen sich deshalb als Ergänzung zu den dort bereits gewonnenen Erkenntnissen und sollen dem besseren Verständnis des nachfolgenden Methoden-Vergleichs dienen.

Zunächst wurde die Behandlungstemperatur zwischen 70 und 120 °C bei konstant 15 min Dauer variiert und zwei verschiedene Konzentrationen an Myristinsäure eingesetzt (Abb. 5-24). Resultierend kann anhand des ersten Färbezyklus mit Methyleneblau 1aD festgestellt werden, dass keiner der beiden Parameter einen relevanten Einfluss auf die Farbstoffaufnahme zu haben scheint. Jedoch zeigt sich in den nachfolgenden Färbezyklen eine signifikante Abnahme der Anfärbarkeit bei den Proben mit nur 5 mg Myristinsäure respektive etwa 0,03 mmol pro Gramm Textilsubstrat. Bereits nach dem dritten Färbezyklus ist keine relevante Anfärbarkeit gegenüber dem unbehandelten Substrat mehr nachzuweisen.

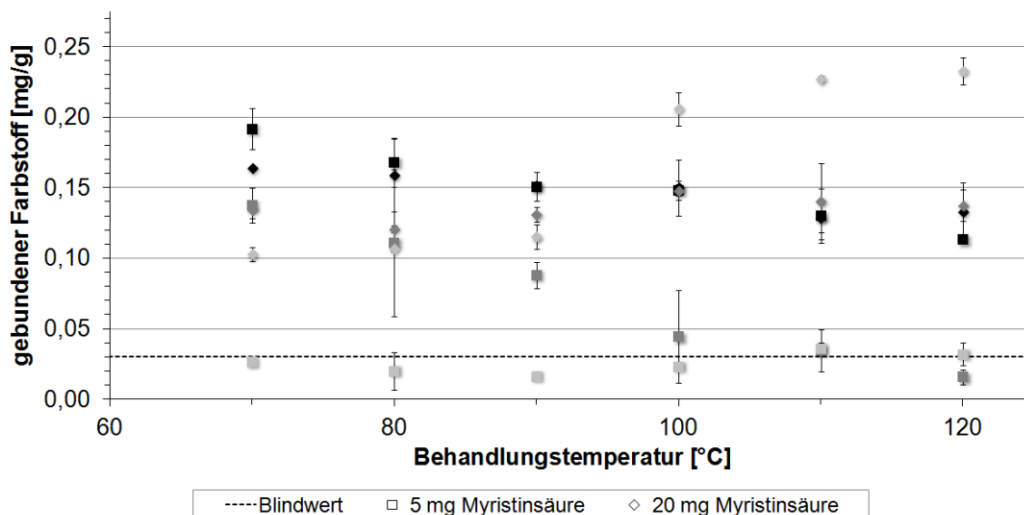


Abb. 5-24 Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Konzentration an Myristinsäure sowie der Behandlungstemperatur von UHMWPE-Garn (Behandlungsdauer 15 min, Konzentration 0,03 bzw. 0,11 mmol/g); 1. (■), 2. (■) bzw. 3. Färbezyklus (■)

Gleichzeitig sinkt zwar die Anfärbbbarkeit auch bei den Proben mit 20 mg Myristinsäure (ca. 0,11 mmol/g Textil) leicht ab. Jedoch zeigt sich hier ein deutlicher Unterschied zwischen der Behandlung unterhalb von 100 °C und darüber, so wie es auch bei n-Dodecylamin bereits beobachtet werden konnte.

Dabei ist die Dauer der HT-Behandlung nur von untergeordneter Bedeutung (Abb. 5-25). Auch hier ist eine leichte Abnahme bei 80 °C und eine, dem gegenläufige Zunahme bei 110 °C festzustellen, wobei es nur marginale Unterschiede zwischen 0, 15 und 30 min gibt. Es ist davon auszugehen, dass bereits die Aufheizdauer zur ausreichenden Verteilung und Adsorption der Carbonsäure führt.

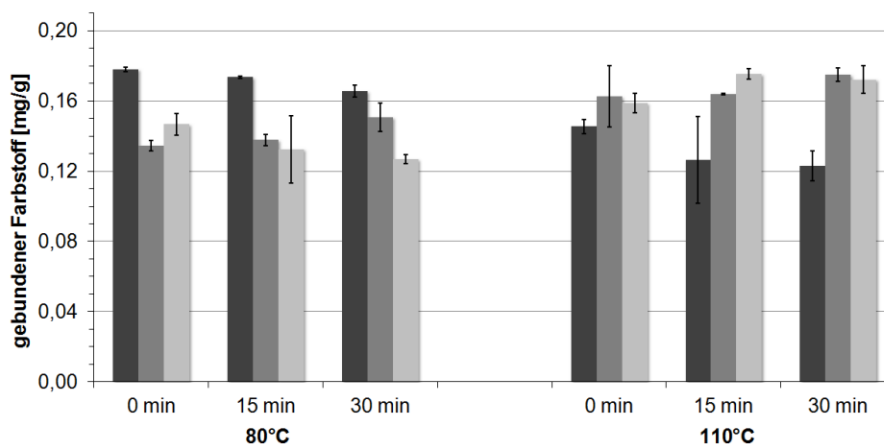


Abb. 5-25 Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Behandlungsdauer bei 80 bzw. 110 °C; MS-Konzentration 0,13 mmol/g; 1. (■), 2. (■) bzw. 3. Färbezyklus (■)

Im Vergleich mit den Ergebnissen von n-Dodecylamin lassen sich die dort beobachteten Zusammenhänge auch für die Carbonsäure reproduzieren: Die Zahl der funktionellen Gruppen, die verankert werden können, hängen primär von der Konzentration des Additivs in der Behandlungsflotte ab. Zudem haben die steigende Konzentration sowie Behandlungstemperatur einen positiven Einfluss auf die Beständigkeit der Oberflächenfunktionalisierung.

Allerdings konnten auch ungünstige Eigenschaften des Verfahrens festgestellt werden: So spielen die chemischen Eigenschaften, d. h. vor allem die Löslichkeit des Additivs in Wasser sowie die in diesem Zusammenhang stehende Affinität zum Substrat eine relevante Rolle. Zudem ist beim Einsatz ionischer Additive die Abhängigkeit dieser Eigenschaften vom pH-Wert der Behandlungsflotte ein Einflussfaktor auf die Effektivität der HT-Behandlung. Dies konnte ebenfalls bereits mittels n-Dodecylamin nachgewiesen werden und wird hier erneut am Beispiel zweier analoger Additive dargestellt, die ohne zusätzliche Beeinflussung des pH-Wertes in der wässrigen Flotte eingesetzt wurden (Abb. 5-26).

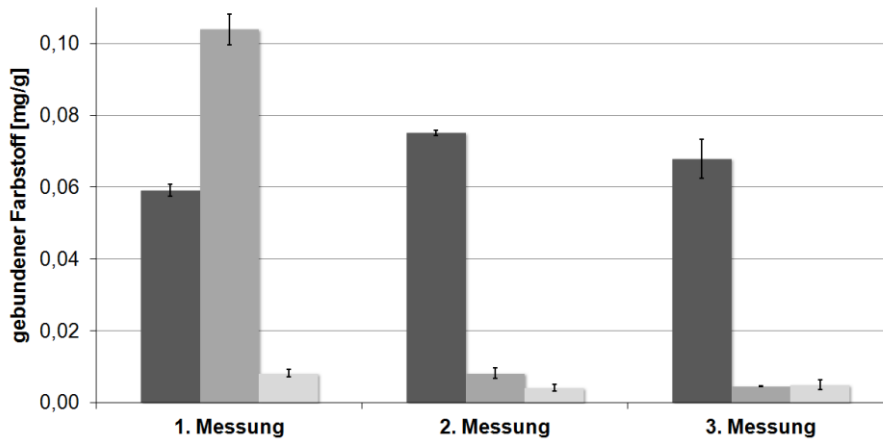


Abb. 5-26 Beständigkeit verschiedener Additive nach der HT-Behandlung von UHMWPE-Garn über mehrere Färbezyklen; ■ Myristinsäure (0,051 mmol/g), ■ Dodecylphosphonsäure (0,059 mmol/g), □ Natriumdodecylsulfat (0,045 mmol/g)

Es ist ersichtlich, dass Natriumdodecylsulfat mit einer vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit ( $\log K_{OW} 1,6$  [173]) praktisch keine Anbindung an das unpolare UHMWPE erfährt, während Myristinsäure ( $\log K_{OW} 6,11$  [173]) wie zuvor einer hohen Beständigkeit erreicht. Die Dodecylphosphonsäure ( $\log K_{OW}$  unbekannt, jedoch visuell unlöslich bei Eingabe in die Flotte) erreicht zunächst ebenfalls eine hohe Affinität, wird aber bereits bei der ersten Entfärbung praktisch vollständig entfernt.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass für eine reproduzierbare Anwendung eine Reihe von Parametern, vorrangig pH-Wert, Löslichkeit respektive Affinität zum Substrat und Konzentration, beachtet werden müssen, deren optimale Vorgaben anhand der jeweiligen Anwendung und den zu erzielenden Eigenschaften des ausgerüsteten Textils zu evaluieren sind, um industriell umgesetzt zu werden. Dieses komplexe Zusammenspiel, wie es hier nur beispielhaft für drei Additive und UHMWPE-Garn als Substrat dargelegt wurde, stellt für die kommerzielle Umsetzung ein zusätzliches Hindernis dar.

### 5.2.2. Oxifluorierung

Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert wurde, handelt es sich bei der Oxifluorierung um ein Gasphasenverfahren, das sich die hohe Reaktivität elementaren Fluors zu Nutze macht, um Radikale an organischen Oberflächen zu erzeugen und daran funktionelle Gruppen auf Basis von Sauerstoff zu generieren.

Für die durchgeführten Arbeiten wurden aus dem UHMWPE-Garn Dyneema® SK65 zunächst Gestricke hergestellt, die anschließend mittels verschiedener Parametersätze oxifluoriert wurden. Die Parameter sind in folgender Tabelle nochmals aufgeführt:

Tab. 5-13 Übersicht der oxifluorierten Proben (s. Tab. 4-5)

Bezeichnung	Aufmachung	F <sub>2</sub> -Konzentration [vol%]	Gesamtdruck [hPa]	Behandlungsdauer [s]
Oxi V1	Gestrick	5	400	600
Oxi V2	Gestrick	2	400	120
Oxi V3	Gestrick	3	400	300
Oxi V4	Garn	2	400	120
Oxi V5	Garn	3	400	300

Wie in Abb. 5-27 zu sehen ist, zeigt die Oxifluorierung bereits bei kurzen Behandlungsdauern signifikante Einflüsse auf die Funktionalisierung des UHMWPE. Dabei fällt zunächst die zunehmende Vergilbung mit der Intensität der Oxifluorierung auf, die ein Anzeichen für die Ausbildung von chromophoren Strukturen ist. Zudem nimmt die Tiefe der Verfärbung noch über einige Wochen nach der Behandlung zu. Dies war weniger ausgeprägt ebenfalls bei der Plasmabehandlung zu beobachten (Abb. 5-20). Die längere Zeit, über die dieser Vorgang anhält, lässt sich durch die deutlich höhere Eindringtiefe der Oxifluorierung erklären: In Folge ist ein längerer Zeitraum von Nöten, bevor alle gebildeten Reaktionszentren vollständig abgereagert sind, da die Diffusion von Sauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit in das Substrat mehr Zeit benötigt.

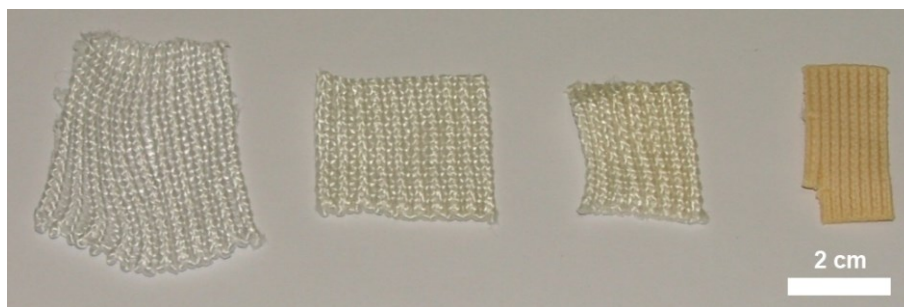


Abb. 5-27 Visuelle Veränderung oxifluorierter UHMWPE-Gestricke; unbehandelt, Oxi V2, Oxi V3, Oxi V1 (von links)

Neben der Verfärbung tritt ebenfalls eine deutliche mechanische Veränderung, vor allem der Probe Oxi V1, auf. Infolge der intensiven Oxifluorierung ist diese Probe sehr biegesteif und merklich kompaktiert. Sie weist damit kaum noch typische Eigenschaften textiler Flächen, wie Biegeschlaffheit und Durchströmbarkeit, auf. Diese Veränderung lässt sich auf eine hohe Zahl an Radikalen zurückführen, die während der Oxifluorierung an der Oberfläche und in der Tiefe des UHMWPE-Gestrickes entstehen. Durch die hohe Konzentration der reaktiven Zentren kommt es zunehmend zu einer inter- und intramolekularen Vernetzung, statt zu einer Ausbildung funktioneller Gruppen mit Sauerstoff.

Die Bestimmung der Anfärbbarkeit mit Methylenblau 1aD beweist die hohe Effektivität der Oxifluorierung, wie in Ansätzen bereits in [147] dargelegt wurde, aber für die Einordnung der hier diskutierten Ergebnisse nochmals in Abb. 5-28 gezeigt ist. Wie bereits dort erklärt, steigt die Farbstoffaufnahme signifikant nach der Oxifluorierung, was visuell anhand der deutlich tieferen Färbung an der Oberfläche zu sehen ist. Allerdings fällt durch die starke Verdichtung des ursprünglich offenen Gestrickes und der erläuterten Quervernetzung bei Probe Oxi V1 die

aufgenommene Farbstoffmenge über die gesamte Masse geringer aus, da die Diffusion in die textile Struktur stark behindert wird und möglicherweise auch ein größerer Teil der gebildeten Radikale in den inneren Regionen des Substrats durch die höhere Dichte und damit geringeren Abstände bevorzugt durch Quervernetzung abreagieren statt polare, funktionelle Gruppen zu bilden.

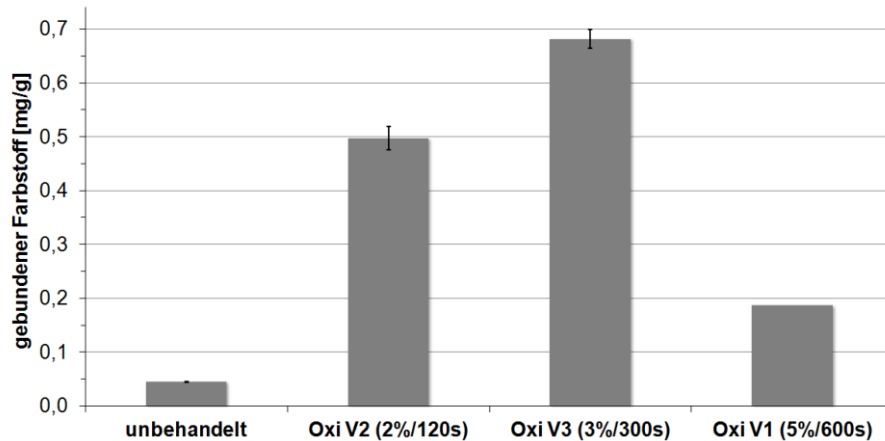


Abb. 5-28 Anfärbung unterschiedlich oxifluorierter Gesticke mit Methylenblau 1aD; aus [147]

Wie in den innerhalb der vorliegenden Arbeit fortgeführten Untersuchungen festgestellt wurde, steigt die Farbstoffaufnahme gegenüber der ersten Anfärbung mit der Zahl der Waschzyklen weiter leicht an (Abb. 5-29). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass durch die höhere Behandlungstiefe der Oxifluorierung eine längere Zeit benötigt wird, ehe alle Reaktionszentren zu funktionellen Gruppen abreagiert sind. Dieser Vorgang wird während der Waschzyklen durch die erzwungene Durchströmung des Textils durch die Waschflotte beschleunigt.

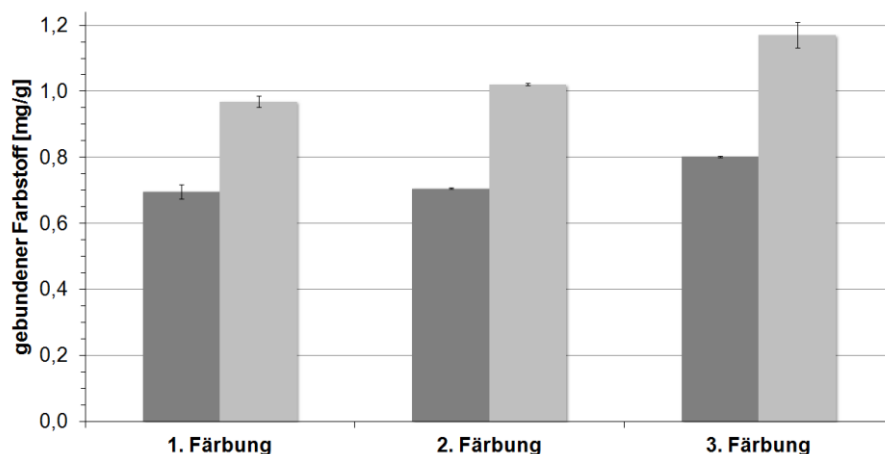


Abb. 5-29 Beständigkeit der Anfärbung unterschiedlich oxifluorierter UHMWPE-Gesticke über mehrere Waschzyklen (■Oxi V2; □Oxi V3)

Die Bestimmung der Kontaktwinkel und Oberflächenenergien der oxifluorierten Garne zeigen erwartungsgemäß eine Steigerung der Hydrophilie, wobei die intensivere Behandlung eine Verstärkung der Benetzbarkeit zur Folge hat. Eine weitere Messreihe nach etwa neun Monaten ergibt praktisch unveränderte Benetzungseigenschaften und bestätigt damit die in der Literatur geäußerte längerfristige Beständigkeit dieser Oberflächenbehandlung [78].



Tab. 5-14 Benetzungsverhalten der oxifluorierten UHMWPE-Garne bei Lagerung an Luft

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	83,6 ± 3,1	57,0 ± 3,6	34,5 ± 1,7	4,3 ± 0,5	30,3 ± 1,2
nach 1 Woche					
Oxi V4	58,7 ± 3,1	49,7 ± 3,1	49,7 ± 1,9	15,2 ± 0,8	34,4 ± 1,2
Oxi V5	51,6 ± 5,3	45,2 ± 3,3	55,2 ± 3,5	18,3 ± 1,3	36,9 ± 2,2
nach 9 Monaten					
Oxi V4	58,9 ± 1,9	47,1 ± 3,3	50,4 ± 1,3	14,6 ± 0,5	35,8 ± 0,8
Oxi V5	51,3 ± 3,5	39,0 ± 4,0	57,2 ± 2,4	17,1 ± 0,9	40,0 ± 1,5

Der Vergleich mit der Luftplasmabehandlung zeigt leichte Unterschiede auf: Die Kontaktwinkel gegen Wasser sind mit 52 bzw. 59° etwas höher (< 48° nach Plasmabehandlung) und die resultierenden Oberflächenenergien mit 18 bzw. 15 mN/m entsprechend geringer (> 20 mN/m nach Plasmabehandlung) (s. Tab. 5-2). Demzufolge kann bereits mit einer Einwirkzeit der Plasmabehandlung unter einer Minute eine ähnliche Hydrophilie erreicht werden, wie mit einer fünfminütigen Oxifluorierung.

Das FTIR-Spektrum weist im Bereich von 900-1800 cm<sup>-1</sup> praktisch nur für die Probe Oxi V1 eine signifikant andere Struktur als die unbehandelte Referenz auf. Bei Oxi V1 sind die nach der Plasmabehandlung identifizierten Peaks bei 1735 und 1644 cm<sup>-1</sup> (s. Abb. 5-8) deutlich ausgeprägt, während die anderen oxifluorierten Substrate diese Peaks nur mit sehr geringen Intensitäten aufzeigen. Eine IR-Absorption durch Schwingungen von CHF oder CF<sub>2</sub>-Gruppen konnte im Spektrum nicht nachgewiesen werden.

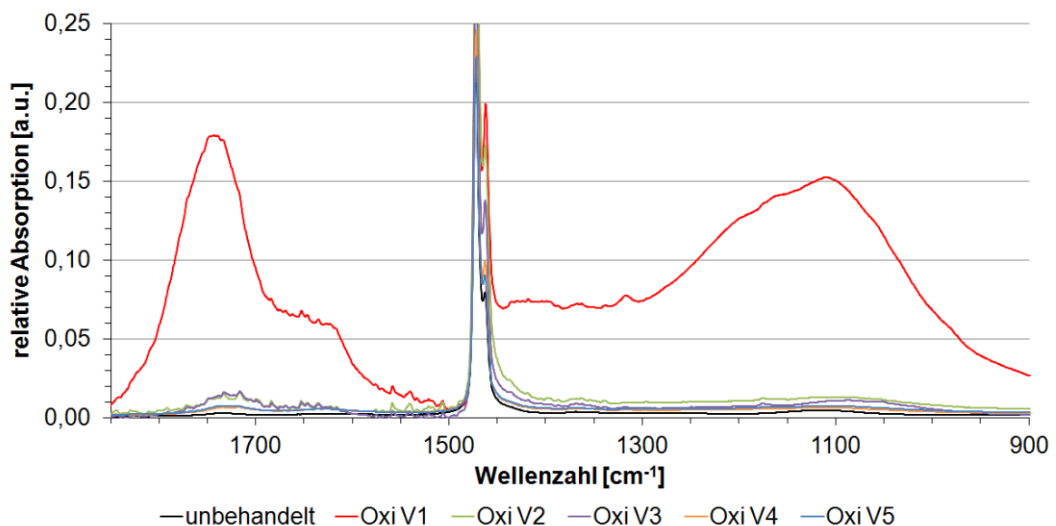


Abb. 5-30 Relative IR-Absorption oxifluorierte UHMWPE-Proben, Ausschnitt von 900 bis 1800 cm<sup>-1</sup>; ATR-korrigiert und normiert auf  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  (2917 cm<sup>-1</sup>)

Die XPS-Analysen zeigen den Erwartungen entsprechend einen Einbau von Fluor in die UHMWPE-Struktur (Tab. 5-15), nachgewiesen an der Probe Oxi V3. Daneben ist aber auch eine signifikante Zunahme des Sauerstoffgehalts in den obersten Schichten des Polyethylens festzustellen. Der Stickstoffgehalt bleibt praktisch unverändert, da der elementare Stickstoff nicht in der Lage ist, mit den gebildeten Radikalen zu reagieren und im Gegensatz zum Plasma selbst auch nicht chemisch oder physikalisch aktiviert wird.

Tab. 5-15 Ergebnisse der XPS-Analyse oxifluorierter UHMWPE-Proben

	Kohlenstoff [at%]	Stickstoff [at%]	Sauerstoff [at%]	Fluor [at%]	N:C	O:C	F:C
entschlachtet	96,8	0,3	2,6	n. n.	0,003	0,026	-
Oxi V3	74,3	0,3	13,1	11,7	0,004	0,176	0,157

n. n. ... nicht nachweisbar

Die Zug-/Dehnungsversuche an den beiden oxifluorierten Garnen Oxi V4 und V5 (Abb. 5-31) zeigen einen messbaren Verlust an Zugfestigkeit (Tab. 5-16), wobei dieser bei beiden Proben in einer Größenordnung von etwa 12 % liegt, obwohl die Behandlungsparameter bei Oxi V5 intensiver gewählt waren. Gleiches gilt für die Maximaldehnung bei Bruch (ca. 19 %). Im direkten Vergleich zur Plasmabehandlung mit Luft entsprechen die Verringerungen der Zugfestigkeit etwa einer Behandlungsdauer von vier bis fünf Minuten, wobei nach der Plasmabehandlung mit 2,8 % eine etwas höhere Maximaldehnung erreicht werden konnte (s. Tab. 5-5).

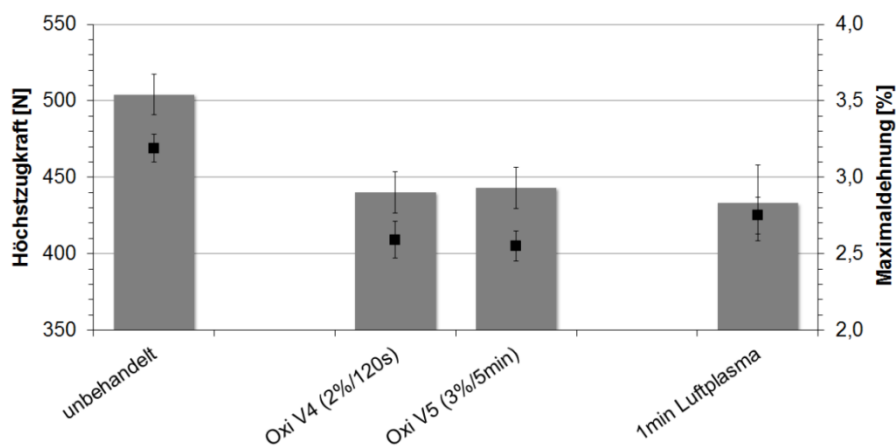


Abb. 5-31 Ergebnisse der Zug-/Dehnungsversuche von oxifluorierten UHMWPE-Garnen im Vergleich zum unbehandelten Ausgangsmaterial und dem Garn nach Luftplasmabehandlung von 1 min; Höchstzugkraft (■), Maximaldehnung (■)

Dies bestätigt die Erklärung, dass es infolge von Kettenbrüchen und Quervernetzungen, initiiert durch radikalische Reaktionen am UHMWPE, sowie infolge der Interaktionen der entstehenden funktionellen Gruppen zur Störung der hochgradigen Ordnung der Polymerketten kommt. Dies resultiert, wie auch bei der Plasmabehandlung, in abnehmenden Zugfestigkeiten. Ebenso nimmt die Dehnbarkeit durch die Quervernetzungen ab, was im Extremfall makroskopisch an der Probe Oxi V1 zu beobachten war (s. Abb. 5-27).

Tab. 5-16 Textilphysikalische Kennwerte der oxifluorierten Garne

	E-Modul [GPa]	Höchstzugkraft [N]	Zugspannung [GPa]	Maximaldehnung [%]
unbehandelt	82,4 ± 1,6	504 ± 13	2,33 ± 0,06	3,19 ± 0,09
Oxi V4	80,0 ± 5,0	440 ± 33	2,03 ± 0,15	2,59 ± 0,13
Oxi V5	84,2 ± 2,7	443 ± 18	2,05 ± 0,08	2,55 ± 0,06

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5-32) zeigen sich bei der intensiv behandelten Oxi V1 deutliche Oberflächenveränderungen, die zum einen einer Art Verschmelzung ähneln, wie sie auch bei intensiver Plasmabehandlung stattfindet. Hierbei bilden die zu Beginn klar abgegrenzten Fibrillen eine zunehmend durchgehende und geschlossene Oberfläche aus. Zum anderen bewirkt die Reaktion mit Fluor einen Materialabtrag in Form von gasförmigen Fluorverbindungen, vor allem Fluorwasserstoff, und damit einhergehend eine Aufrauung der Oberfläche, erkennbar an der auffälligen Strukturierung quer zur Faserrichtung.

Während bei der bereits makroskopisch veränderten Oxi V1 bei vergleichsweise niedrigen Vergrößerungen deutliche strukturelle Veränderungen in den REM-Aufnahmen zu sehen sind, zeigen die weniger intensiv behandelten Proben Oxi V4 und V5 erst bei Vergrößerungen ab 10.000fach geringfügige und lokal begrenzte Aufrauungen quer zur Faserrichtung, die auf eine Degradation der Faseroberfläche hinweisen. Auch die Ausbildung einer geschlossenen Schicht ist nur in geringem Maße zu bemerken.

Zusätzliche EDX-Messungen zeigten neben Sauerstoff eine signifikante Integration von Fluor in das Polyethylen, wobei die Quantifizierung tendenziell einen im Vergleich zum Sauerstoff zunehmenden Anteil Fluor bei höheren Intensitäten ergab. Dies spricht dafür, dass die Konzentration und Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs nicht ausreichen, um die zunehmende Zahl an Radikalen pro Zeit mit Sauerstoff zur Reaktion zu bringen und es deshalb vermehrt zur Ausbildung von Quervernetzungen und Substitutionsreaktionen durch Fluorierung kommt.

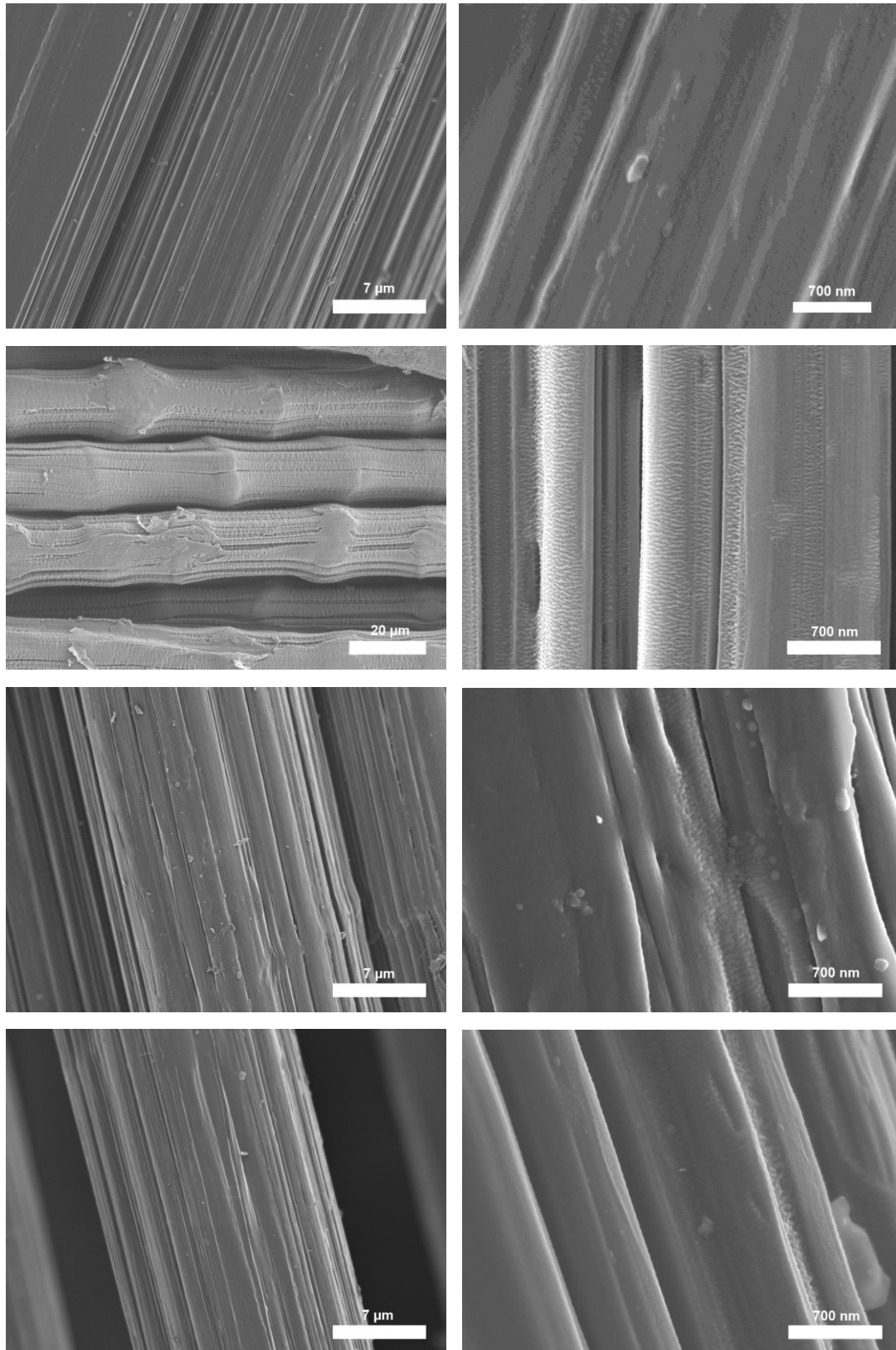


Abb. 5-32 REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern vor und nach der Oxidfluorierung; von oben nach unten: unbehandelt, Oxi V1, Oxi V4, Oxi V5

### 5.2.3. Vergleichende Bewertung der Verfahren

Für einen Vergleich der Verfahren sollen nicht nur die hier diskutierten Erkenntnisse Beachtung finden, sondern auch Überlegungen zur industriellen Anwendbarkeit und Wirtschaftlichkeit einfließen. Einige Eigenarten der Methoden sind offensichtlich und ihre Auswirkungen vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht sollen hier kurz erwähnt werden: Das nasschemische HT-Verfahren erfordert prinzipiell die Verwendung von wässrigen Flotten und somit die entsprechenden Trocknungsschritte im Anschluss ebenso wie die Entsorgung respektive Aufbereitung anfallender Abwässer. Positiv kann angemerkt werden, dass die hier eingesetzte Myristinsäure beispielsweise nicht unter die Klasse der Gefahrstoffe fällt und damit nur wenige Probleme hinsichtlich einer etwaigen gesonderten Entsorgung bereitet. Dies ist jedoch abhängig von der zu erzielenden Ausrüstung nicht immer möglich, sodass die ökologischen Auswirkungen des jeweiligen Additivs zu beachten sind.

Die beiden Gasphasen-Verfahren Plasmabehandlung und Oxifluorierung sind trockene Prozesse, die zudem bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Es entfallen folglich Trocknungsschritte und Anforderungen an Heizeinrichtungen. Die Plasmabehandlung erfordert hingegen Energie für die Erzeugung des Plasmas, wobei die Leistungsaufnahme jedoch signifikant unter dem Gesamtenergieverbrauch des HT-Verfahrens bleibt. Die Oxifluorierung benötigt gar keine zusätzlich Energie für die Durchführung der Behandlung. Beide erfordern lediglich eine Absaugung und einen Feststoffkatalysator, um die Freisetzung von Ozon respektive Fluorverbindungen zu unterbinden.

Die charakteristischen Eigenschaften der DBD-Plasmabehandlung wurden bereits in Abschnitt 5.1.7 zusammengefasst. Wie in den Untersuchungen zur Oxifluorierung gezeigt wurde, kann auch mit dieser anderen Gasphasen-Methode ein signifikanter Anstieg der Hydrophilie der UHMWPE-Oberfläche erreicht werden. Dabei deuten die Ergebnisse bezüglich der Anfärbbarkeit und des Alterungsverhaltens daraufhin, dass die Eindringtiefe der Oxifluorierung deutlich größer ist. Infolge tritt keine zeitabhängige Abnahme der Oberflächenmodifizierung auf, sondern es ist eine nachträgliche Ausbildung funktioneller Gruppen aus, während der Oxifluorierung gebildeten, reaktiven Zentren zu beobachten. Dies ist aber offenbar auf textiles, das heißt hochkristallines UHMWPE beschränkt, denn KHARITONOV et al. konnten bei der Oxifluorierung von UHMWPE-Folien eine messbare Alterung feststellen [84]. Dabei waren die von KHARITONOV et al. erreichten polaren Oberflächenenergien ähnlich denen, die in der vorliegenden Arbeit erzeugt werden konnten.

Wie gezeigt wurde, muss aufgrund der radikalischen Mechanismen von einer Schädigung des Substrates bei der Oxifluorierung ebenso wie bei der Plasmabehandlung ausgegangen werden. Die entstehenden Oberflächendefekte, ebenso wie die Vernetzung der Polymerketten führen zu einer Abnahme der Festigkeit und Dehnung der UHMWPE-Faser. Durch Wahl geeigneter, möglichst kurzer Behandlungsdauer respektive geringer Intensitäten können diese Auswirkungen jedoch begrenzt und zeitgleich eine signifikante Oberflächenaktivierung erreicht werden.

In Hinblick auf die Effektivität, vergleichsweise dargestellt als Anfärbbarkeit mit Methylenblau 1aD, konnten sowohl mit der Plasmabehandlung als auch der Oxifluorierung deutlich bessere Anfärbbarkeiten als mittels des HT-Verfahrens erreicht werden. Zugleich ist die

Beständigkeit bei der HT-Behandlung prinzipiell begrenzt: Da es sich um eine physikalische Verankerung handelt, kann diese durch entsprechende Lösungsmittel oder Temperatureinwirkung wieder gelöst werden.

In Anbetracht des auch zeitlich deutlich größeren Aufwands bei der nasschemischen Variante, spricht hauptsächlich die Spezifität der erzielbaren funktionellen Gruppen für das HT-Verfahren. Die Gasphasen-Verfahren sind in der hier eingesetzten Form auf Gruppen auf Basis von Sauerstoff beschränkt. Sowohl Oxifluorierung als auch Atmosphärendruckplasma-behandlung lassen sich diskontinuierlich ebenso wie kontinuierlich durchführen und sind technisch leicht in der Fläche als auch der Behandlungsdauer skalierbar. Obwohl die HT-Behandlung ein Batch-Verfahren ist, kann jedoch durch Rückgriff auf Anlagen aus der HT-Färbung von einer Skalierbarkeit in einen industriellen Maßstab ausgegangen werden.

### 5.3. Einsatz des DBD-Plasmas mit zusätzlichen Reaktivgasen

Wie mittels der bisherigen Ergebnisse gezeigt werden konnte, bilden sich bei der Plasma-behandlung mit Luft verschiedene funktionelle Gruppen, die jedoch fast ausschließlich auf Sauerstoff basieren und damit vorwiegend anionisch reagieren.

Im Folgenden wird untersucht, in wie weit durch die Zugabe von Reaktivgasen Einfluss auf die gebildeten Funktionen in Anzahl und relativer Häufigkeit genommen werden kann. Es ist bekannt, dass durch den Einsatz von Edel- und Reaktivgasen gezielt funktionelle Gruppen gebildet werden können. Doch erfordert dies eine hohe Kontrolle der Gaszusammensetzung, sodass rein synthetische Gasatmosphären eingesetzt werden müssen. Dies ist industriell bei Niederdruckplasmasystemen noch ökonomisch realisierbar, unter Normaldruckbedingungen aufgrund des wesentlich höheren Gasverbrauchs jedoch nur in seltenen Fällen [174].

Aus diesem Grund wurde der Ansatz gewählt, der normalen Luftplasmabehandlung die verschiedenen Reaktivgase über die Verneblungsdüsen der Plasmaanlage (Abb. 4-9) beizumischen. Die genaue Durchführung wurde bereits im Abschnitt 4.3.2 dargelegt. Um die Schlichte als Einflussfaktor auszuschließen, wurde in diesem Teil ausschließlich mit entschlichteten UHMWPE-Proben gearbeitet.

Tab. 5-17 Benetzungsverhalten nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Reaktivgasen und je zwei verschiedenen Behandlungsdauern

	KW Wasser [°]	KW Diiodmethan [°]	gesamte OE [mN/m]	polare OE [mN/m]	disperse OE [mN/m]
unbehandelt	84,9 ± 1,8	58,2 ± 2,9	33,6 ± 1,2	4,0 ± 0,3	29,6 ± 0,9
Luft 40 s	63,5 ± 1,8	42,0 ± 4,6	49,5 ± 1,5	11,0 ± 0,5	38,5 ± 1,0
Luft 400 s	51,6 ± 6,8	51,7 ± 4,9	53,3 ± 4,1	20,1 ± 1,7	33,2 ± 2,4
Argon 40 s	70,6 ± 4,4	42,0 ± 4,3	46,0 ± 2,8	7,4 ± 0,8	38,5 ± 2,0
Argon 400 s	48,6 ± 3,7	53,2 ± 6,1	54,9 ± 2,4	22,5 ± 1,1	32,4 ± 1,3
CO <sub>2</sub> 40 s	68,8 ± 4,8	46,2 ± 7,3	45,2 ± 3,5	9,0 ± 1,7	36,2 ± 2,5
CO <sub>2</sub> 400 s	55,1 ± 6,0	40,5 ± 5,1	54,5 ± 4,0	15,3 ± 1,5	39,2 ± 2,5
N <sub>2</sub> O 40 s	69,5 ± 2,8	38,0 ± 1,7	48,0 ± 1,9	7,4 ± 0,5	40,6 ± 1,4
N <sub>2</sub> O 400 s	54,6 ± 8,5	43,3 ± 4,1	53,8 ± 5,1	16,0 ± 1,9	37,8 ± 3,2

Die Plasmabehandlung führt entsprechend der bisherigen Erkenntnisse zu einer Abnahme der Kontaktwinkel gegen Wasser als auch gegen Diiodmethan und folglich zu einem signifikanten Anstieg der Oberflächenenergie von 34 mN/m auf über 45 mN/m beziehungsweise fast 55 mN/m nach 40 respektive 400 s Behandlungsdauer. Dabei sind zunächst keine wesentlichen Unterschiede zwischen den eingesetzten Gasen festzustellen. Jedoch zeigt sich, dass die polaren Oberflächenenergieanteile bei den mit CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O behandelten Proben etwa 5 mN/m niedriger sind als bei Luft und Argon, während im Gegenzug die unpolaren Anteile entsprechend größer sind. Dies ist hauptsächlich auf Unterschiede bei den Kontaktwinkeln gegen Diiodmethan zurückzuführen und resultiert damit vorrangig aus der durch das Plasmaätzen vergrößerten Oberfläche.

Die chemische Oberflächenanalyse anhand der IR-Spektren (Abb. 5-33) zeigt keine relevanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Reaktivgasen. In allen Fällen erscheinen Banden geringer Intensität um  $1733\text{ cm}^{-1}$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$ , wie sie in stärkerer Intensität auch bereits bei länger andauernder Luftplasmabehandlung auftraten und C=O-Gruppen zugeordnet wurden (Tab. 5-4). Ein differenziertes Erscheinen anderer funktioneller Gruppen beispielsweise auf Basis von Stickstoff oder eine Veränderung der relativen Peakintensitäten konnte nicht festgestellt werden. Es ist demnach davon auszugehen, dass nach wie vor Sauerstoff die Hauptreaktionskomponente an der Polymeroberfläche darstellt.

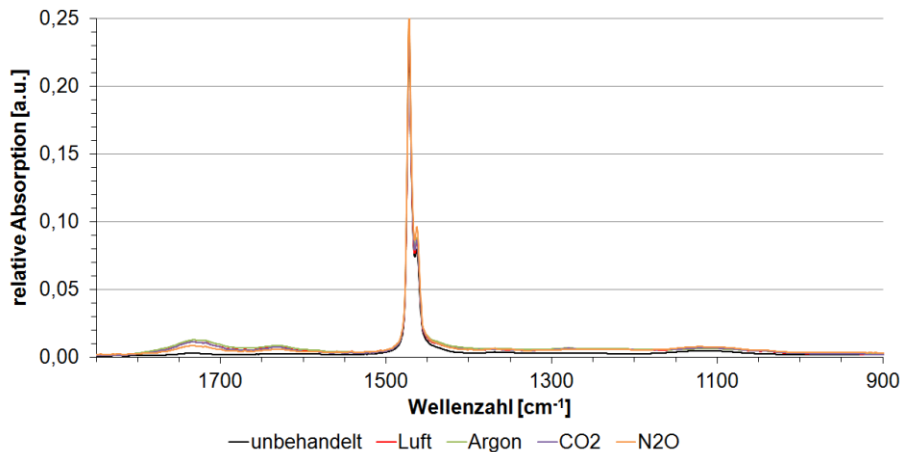


Abb. 5-33 Relative IR-Absorption plasmabehandelter UHMWPE-Garne (4 kW, 1,3 mm, 400 s), Ausschnitt von 900 bis  $1800\text{ cm}^{-1}$ ; ATR-korrigiert und normiert auf  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  ( $2917\text{ cm}^{-1}$ )

Die Ergebnisse der Zug-/Dehnungsprüfungen (Abb. 5-34) zeigen erwartungsgemäß nur geringe Veränderungen der Zugfestigkeit bei einer Behandlungsdauer von 40s und eine geringfügige Abnahme der Maximaldehnung, wie es bereits bei der reinen Luftplasmabehandlung festzustellen war (Abb. 5-11).

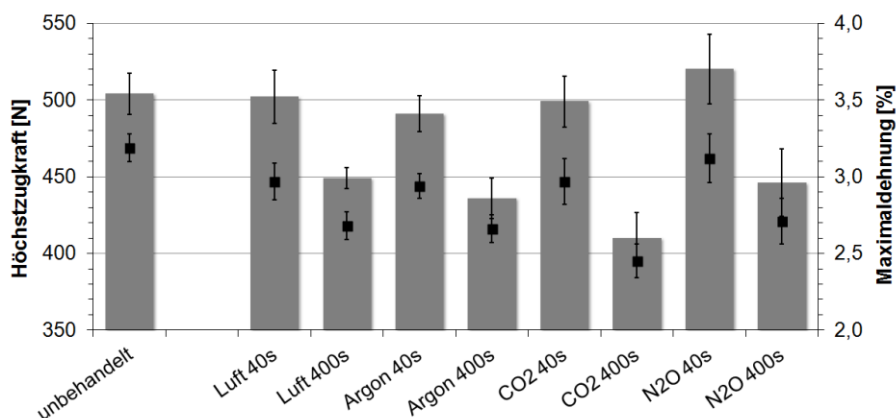


Abb. 5-34 Ergebnisse der Zug-/Dehnungsversuche nach Plasmabehandlung von UHMWPE-Garnen mit unterschiedlichen Reaktivgasen und je zwei verschiedenen Behandlungsdauern; Höchszugkraft (■), Maximaldehnung (■)



Lediglich die Behandlung mit N<sub>2</sub>O als zugesetztem Reaktivgas führt entgegen dem Trend zu einer tendenziellen Steigerung der Zugfestigkeit und einer unveränderten Maximaldehnung. Dies lässt den Schluss zu, dass es unter diesen Bedingungen zu keiner signifikanten Vernetzung des Polyethylens kommt und gleichzeitig durch eine Steigerung der polaren Wechselwirkungen an der Faseroberfläche sowie einer beginnenden Aufrauung eine gesteigerte Haftung und Kraftübertragung zwischen den Filamenten erreicht wird.

Die erhöhten Behandlungsdauern von 400 s führen zu messbaren Verlusten an maximaler Zugkraft und Dehnung, wobei sich deutliche Einflüsse der verschiedenen Reaktivgase herauskristallisieren: Der Zusatz von N<sub>2</sub>O zeigt im direkten Vergleich mit Luft nur unwesentliche Unterschiede, wobei mit beiden Plasmagasen die höchsten verbleibenden Festigkeiten von etwa 2 GPa erzielt werden. Auch die Maximaldehnung liegt auf demselben Niveau von circa 2,7%. Danach folgt die Plasmabehandlung unter Zusatz von Argon, mit identischer Maximaldehnung, aber tendenziell niedrigerer Festigkeit und zuletzt CO<sub>2</sub> mit nochmals geringerer Dehnung und vor allem im Vergleich mit Luft signifikant geringerer Maximalfestigkeit.

Tab. 5-18 Textilphysikalische Kennwerte des UHMWPE-Garns nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Reaktivgasen

	E-Modul [GPa]	Höchstzugkraft [N]	Zugspannung [GPa]	Maximaldehnung [%]
unbehandelt	82,4 ± 1,6	504 ± 13,2	2,33 ± 0,06	3,19 ± 0,09
Luft 40 s	76,8 ± 4,0	502 ± 17,2	2,32 ± 0,08	2,97 ± 0,12
Luft 400 s	78,3 ± 2,0	449 ± 6,9	2,07 ± 0,03	2,68 ± 0,09
Argon 40 s	74,8 ± 5,0	491 ± 11,8	2,27 ± 0,05	2,94 ± 0,08
Argon 400 s	77,1 ± 3,5	436 ± 13,1	2,01 ± 0,06	2,66 ± 0,09
CO <sub>2</sub> 40 s	75,2 ± 5,2	499 ± 16,7	2,30 ± 0,08	2,97 ± 0,15
CO <sub>2</sub> 400 s	78,8 ± 2,1	410 ± 16,8	1,89 ± 0,08	2,45 ± 0,11
N <sub>2</sub> O 40 s	74,0 ± 3,6	520 ± 22,7	2,40 ± 0,10	3,12 ± 0,16
N <sub>2</sub> O 400 s	73,5 ± 5,0	446 ± 22,0	2,06 ± 0,10	2,71 ± 0,15

In den rasterelektronischen Aufnahmen der behandelten Fasern nach 400 s (Abb. 5-35) zeigen sich nur geringe Unterschiede zwischen den eingesetzten Plasmaatmosphären: Erste Verschmelzungserscheinungen sind bei größerer Vergrößerung zu erkennen, besonders deutlich sind sie bei Argon- und N<sub>2</sub>O-Behandlung zu sehen. Insbesondere bei letzterer sind nach 400 s bereits klare Strukturierungen der Oberfläche zu beobachten, wie sie von GROSSMAN et al. für kompaktierte UHMWPE-Fasern nach einer NDP-Behandlung mittels Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen werden konnten [175].

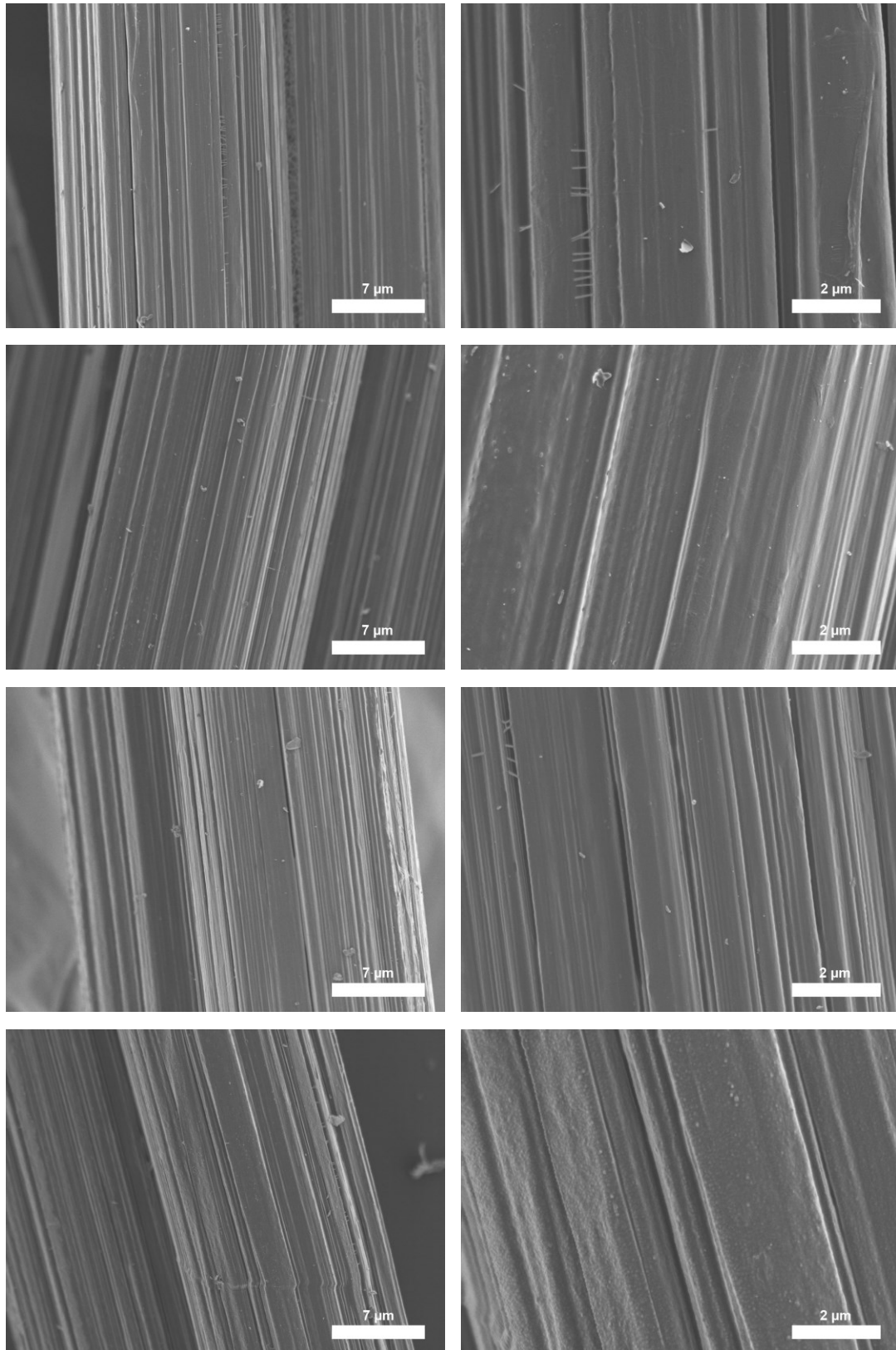


Abb. 5-35 REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern nach Behandlung mit verschiedenen Reaktivgasen; von oben nach unten: Luft, Argon, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O (4kW, 1,3 mm, 400 s)

Offenbar lassen sich jedoch aus den Oberflächenveränderungen keine Rückschlüsse auf die textilphysikalischen Eigenschaften ziehen, denn die dort messbar stärker geschwächte CO<sub>2</sub>-Probe zeigt in den REM-Aufnahmen keine größeren Schädigungen.

Die XPS-Analysen weisen keine signifikanten Unterschiede zwischen den zugesetzten Reaktivgasen auf. In allen Fällen werden etwa 20-25 at% Sauerstoff und nur geringe Mengen bis maximal 2 at% Stickstoff detektiert.

Tab. 5-19 Ergebnisse der XPS-Analyse un behandelter und plasmabehandelter UHMWPE-Garne

	Kohlenstoff [at%]	Stickstoff [at%]	Sauerstoff [at%]	N:C	O:C
unbehandelt	81,4	1,1	13,4	0,013	0,165
entschlichtet	96,8	0,3	2,6	0,003	0,026
plasmabehandelt					
Luft	75,0	1,5	23,5	0,020	0,313
Argon	72,0	2,0	25,1	0,028	0,349
CO <sub>2</sub>	75,2	1,3	23,5	0,017	0,313
N <sub>2</sub> O	77,7	0,8	20,9	0,010	0,269

Demnach ist für den zusätzlichen Einsatz von Reaktivgasen festzuhalten, dass nur geringfügige Unterschiede bei den Resultaten der Plasmabehandlung beobachtet werden konnten. Dies betrifft sowohl die Benetzungseigenschaften als auch die mechanischen Eigenschaften. Die chemischen Analysen konnten keine relevanten Differenzen gegenüber der Behandlung mit Umgebungsluft aufzeigen, weshalb davon auszugehen ist, dass der Sauerstoff nach wie vor die Reaktionen im Plasma dominiert und der Zusatz reaktiver Gase als Prekursoren zur Bildung gezielter funktioneller Gruppen in dieser Form als ungeeignet anzusehen ist.

## 5.4. Beispielhafte Applikationen

### 5.4.1. Einbettung in Harzsysteme zur Erzeugung textilverstärkter Verbunde

Zunächst wurden die unbehandelten UHMWPE-Gewebe und die Gewebe nach einer Minute Luftplasmabehandlung einlagig in ein duroplastisches Epoxidharz eingebettet (s. Abschnitt 4.5.1), um die Wirkung als Verstärkungstextil und den Einfluss der Oberflächenaktivierung bewerten zu können.

Tab. 5-20 Textilphysikalische Kennwerte von FVKs aus Epoxidharz und UHMWPE-Verstärkung

	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Maximaldehnung [%]
Harz unverstärkt	$5,25 \pm 0,68$	$66 \pm 9$	$2,0 \pm 0,3$
unbehandelt			
Schuss	$4,61 \pm 0,17$	$300 \pm 16$	$5,8 \pm 0,2$
Kett	$4,70 \pm 0,18$	$309 \pm 16$	$5,5 \pm 0,2$
plasmabehandelt			
Schuss	$5,50 \pm 0,16$	$231 \pm 25$	$4,4 \pm 0,3$
Kett	$5,19 \pm 0,25$	$221 \pm 10$	$4,5 \pm 0,2$

Wie anhand der Werte in Tab. 5-20 gezeigt wird, steigert die textile Verstärkung des spröden Harzes die Zugfestigkeit und die Maximaldehnung im eindimensionalen Zugversuch signifikant. Dabei überträgt sich die bereits beim Garn beobachtete Abnahme der Zugfestigkeit von etwa 20% infolge der Plasmabehandlung direkt auch auf die Ergebnisse im Verbund. Da dadurch eine mögliche Veränderung infolge der Adhäsion zwischen Faser und Matrix nur schwer erfasst werden kann, wurden weitere Versuche zur Untersuchung der Faser-Matrix-Haftung durchgeführt.

Zunächst wurde versucht, die scheinbare interlaminare Scherung (ILSS) in Anlehnung an die DIN EN 2563 [143] durchzuführen. Entsprechende Prüfkörper mit eingebetteten Geweben wurden hergestellt und geprüft (Abb. 5-36). Allerdings wurde sowohl bei den unbehandelten als auch den plasmabehandelten Geweben die Matrix geschert, womit die Prüfungen laut Norm nicht zu einer Auswertung herangezogen werden können. Die Messergebnisse lassen darüber hinaus auch keine relevanten Unterschiede im Kraftverlauf der Proben erkennen.

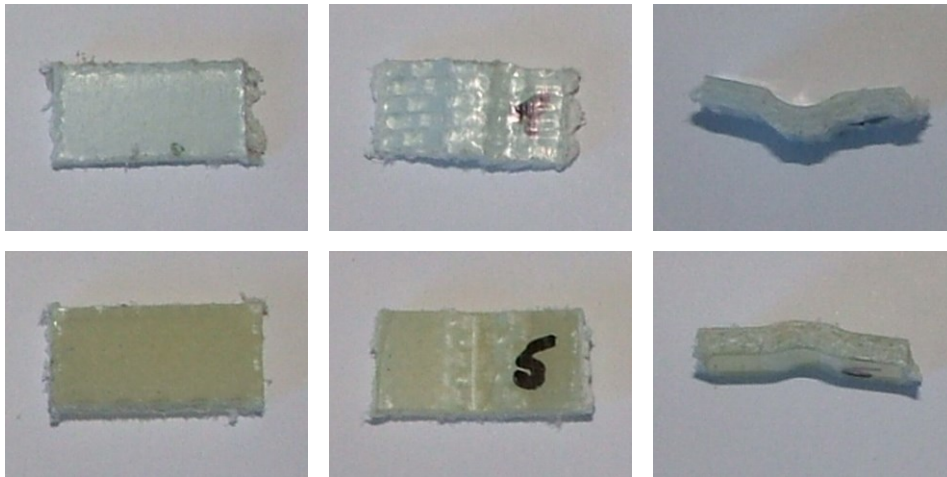


Abb. 5-36 Visuelle Beurteilung der Prüfkörper nach der ILSS; unbehandelte (Reihe oben) bzw. plasmabehandelte (Reihe unten) Verstärkung; die Länge der ungeprüften Prüfkörper (links) beträgt 2 cm

Entgegen den Erwartungen konnte keine verbesserte Faser-Matrix-Anbindung nachgewiesen werden. NARDIN und WARD führen die Gesamthaftung auf die Summe dreier Komponenten zurück [176]: mechanische Verzahnung („mechanical keying“), physiko-chemische Wechselwirkung („physicochemical interactions“) sowie kovalente Bindung („chemical bonding“). In diesem Zusammenhang äußern TISSINGTON et al. [177] die Ansicht, dass die durch die Plasmabehandlung geschaffenen Oberflächenrauigkeiten im UHMWPE zu mikroskopisch sind, um eine effektive Verzahnung mit einer Epoxid-Matrix zu ermöglichen. Dies kann als Erklärung dienen, warum trotz nachweislich gesteigener Oberflächenaktivität keine verbesserte Haftung zu verzeichnen ist. Obwohl kein Unterschied in der Benetzbarkeit der unbehandelten und der plasmabehandelten UHMWPE-Garne beobachtet werden konnte, ist es zudem möglich, dass sich die funktionellen Gruppen an der plasmabehandelten Faseroberfläche negativ auf die Eigenschaften des Harzes während der Härtung auswirken, indem sie Einfluss auf den Vernetzungsprozess nehmen.

### 5.4.2. Integration funktionalisierter Nanopartikel

Für die nachfolgenden Untersuchungen zur Ausrüstung des UHMWPE mit magnetisierbaren Submikropartikeln wurden drei Dispersionen aus der Zusammenarbeit mit dem IPF ausgewählt und auf UHMWPE-Gewebe aufgebracht. Es handelte sich dabei Magnetit-Partikel, die Frau Mimi Hetti im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert und für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt hat [152]. Im Detail sind es reine Magnetitpartikel in wässriger Dispersion ohne weitere Zusätze, im Folgenden „unmodifiziert“ genannt, Magnetitpartikel, die durch Zugabe von Ölsäure stabilisiert und per Phasenseparation in Toluol überführt wurden, nachfolgend als „stabilisiert“ bezeichnet und Partikel, die durch „Grafting-From“-Polymerisation von Polyglycidylmethacrylat stabilisiert und funktionalisiert wurden. Das Dispergiermittel ist in diesem Fall Trichlormethan  $\text{CHCl}_3$  und diese Partikel werden als „modifiziert“ bezeichnet. Die Kenndaten der Partikeldispersionen, die ebenfalls durch Frau Mimi Hetti bestimmt wurden, sind bereits im experimentellen Teil (Tab. 4-6) zusammengefasst.

Die Partikel wurden durch Eintauchen des textilen Trägers aufgebracht und das jeweilige Lösungsmittel durch Trocknung entfernt. So ausgerüstete textile Träger sind in Abb. 5-37 zu sehen. Die Partikel machen sich durch die bräunliche Färbung visuell bemerkbar.

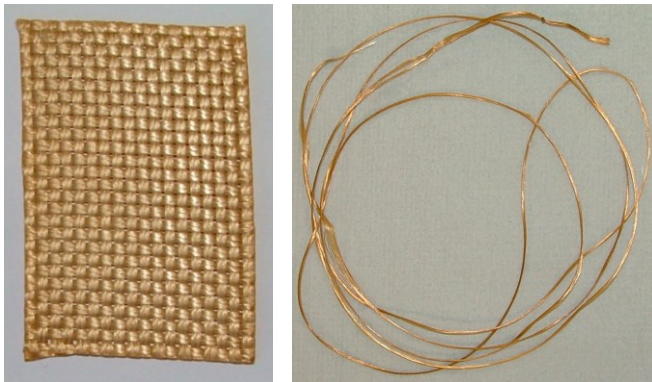


Abb. 5-37 Mit stabilisierten Magnetitpartikeln ausgerüstetes UHMWPE-Gewebe und -Garn

Die Betrachtung der ausgerüsteten UHMWPE-Garne im REM lässt mehrere Aussagen zu (Abb. 5-38): Zum einen ist im Vergleich der Aufnahmen A) und C) ersichtlich, dass die Zahl der Partikel, die adhäsiv an die Faseroberfläche gebunden sind, nach der Plasmabehandlung sichtbar zunimmt. Während auf dem unbehandelten Textil nur vereinzelte Agglomerate zu sehen sind, bilden sich nach der Plasmabehandlung größere Ansammlungen, die zum Teil ganze Schichten ausbilden. Durch die größere Konzentration an funktionellen Partikeln ist anzunehmen, dass die Detektierbarkeit sowohl mittels magnetischer als auch röntgenographischer Methoden zunimmt.

Zudem ist zu beobachten, dass die Modifikation der Partikel einen positiven Einfluss auf die Menge und Verteilung des Magnetits hat. Durch die aufgepfropfte Polymerhülle (D) sind die Partikel außerdem in der Lage in größeren Agglomeraten an der Oberfläche anzuhafte, was wahrscheinlich durch die stärkeren Wechselwirkungen zwischen den polaren, funktionellen Gruppen ermöglicht wird.

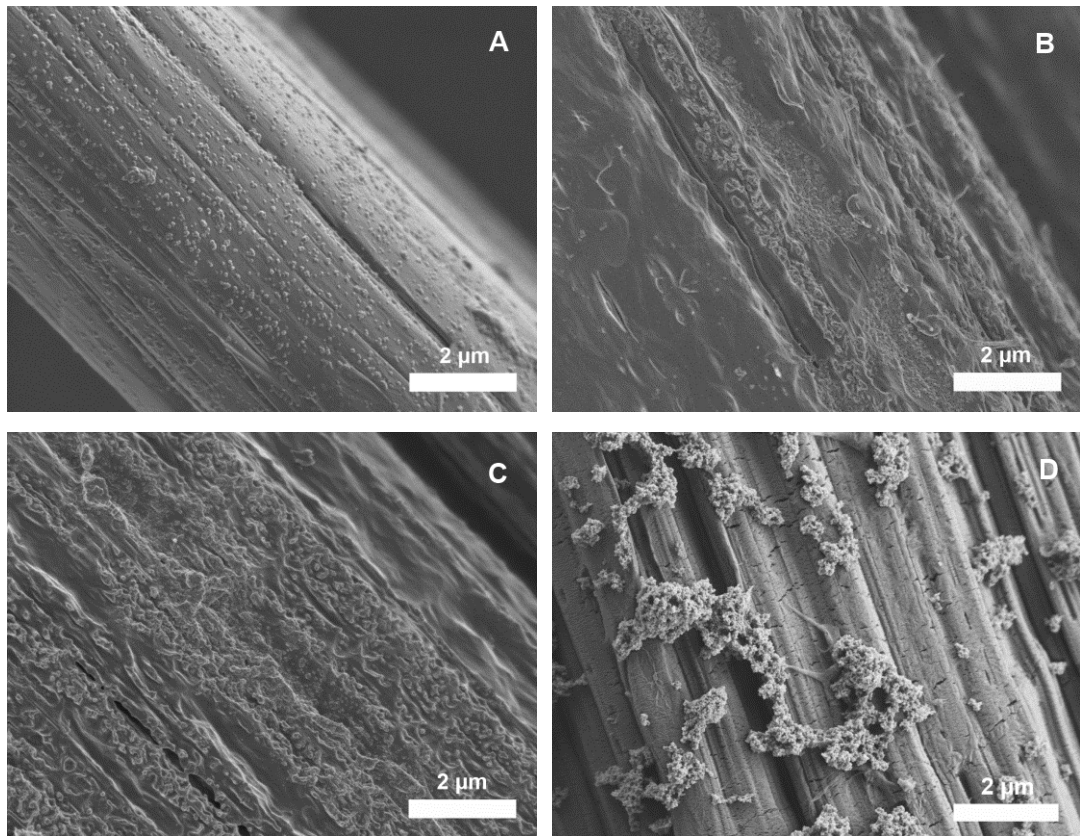


Abb. 5-38 REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern mit Partikelaustrüstung; unbehandeltes PE mit stabilisierten NP (A), luftplasmabehandeltes PE mit unmodifizierten NP (B), stabilisierten NP (C) und modifizierten NP (D) [151]

Die für die angestrebte Anwendung in der zerstörungsfreien Prüfung wichtige Bestimmung der Magnetisierbarkeit (s. Abschnitt 2.4.3) erfolgte mittels VSM (Abb. 5-39).

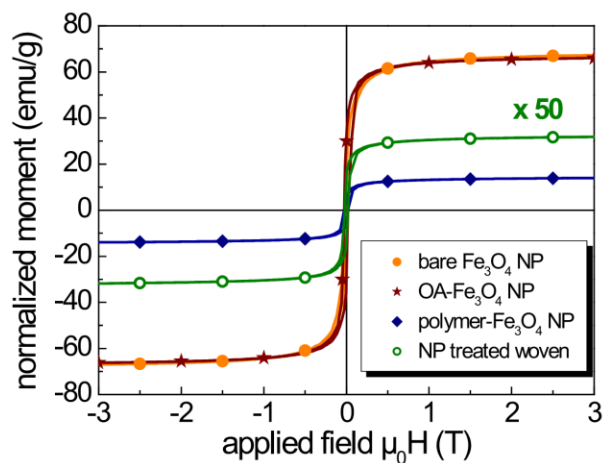


Abb. 5-39 Magnetisierbarkeit der drei genutzten Magnetitpartikel sowie eines mit stabilisierten Partikeln ausgerüsteten UHMWPE-Gewebes [151]

Dabei kann zunächst gezeigt werden, dass die Stabilisierung mit Ölsäure praktisch keine Veränderung der magnetischen Eigenschaften zur Folge hat. Allerdings führt die Umhüllung mit PGMA sowie das Aufbringen der Partikel auf den textilen Träger zu einer deutlichen Abnahme der messbaren Magnetisierung, da das magnetisierbare Volumen relativ zum Ge-

samtvolumen der Probe kleiner wird. Folglich ist davon auszugehen, dass für eine Detektierbarkeit im Verbund eine ausreichende Menge Magnetit eingesetzt werden muss oder eine entsprechende Empfindlichkeit des Messverfahrens gegeben sein muss.

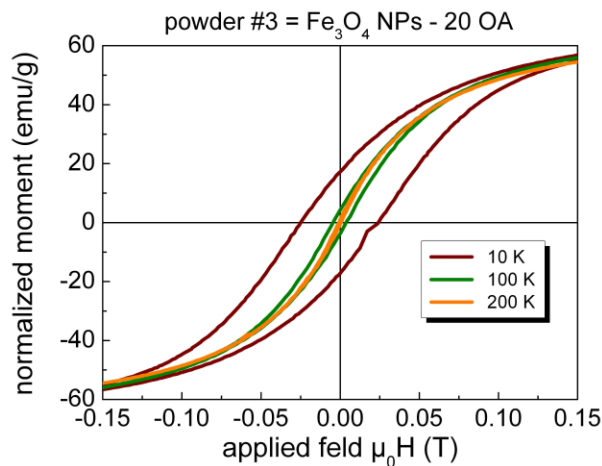


Abb. 5-40 Magnetisierbarkeit der unmodifizierten Magnetitpartikel bei unterschiedlichen Temperaturen

Außerdem konnte anhand der Messungen festgestellt werden, dass es sich bei den synthetisierten Partikeln höchstwahrscheinlich zu großen Teilen um Nanopartikel mit superparamagnetischen Eigenschaften handelt (Abb. 5-40). Entsprechend ist die Hysterese der Magnetisierungskurve selbst bei niedrigen Temperaturen von 10 K klein. Diese Abwesenheit einer Remanenz ist charakteristisch für magnetisierbare Partikel, die nur eine einzige magnetische Domäne aufweisen [178].

Die Zugversuche an Verbunden aus ausgerüsteten Geweben und Epoxidharz zeigen geringfügige Änderungen der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem nicht ausgerüsteten Gewebe (Tab. 5-21).

Tab. 5-21 Textilphysikalische Kennwerte von FVKs aus Epoxidharz und verschiedenen, NP-ausgerüsteten UHMWPE-Geweben im Zugversuch

	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Maximaldehnung [%]
plasmabehandelt			
Schuss	5,50 ± 0,16	231 ± 25	4,4 ± 0,3
Kett	5,19 ± 0,25	221 ± 10	4,5 ± 0,2
unmodifiziert			
Schuss	5,12 ± 0,45	261 ± 11	5,1 ± 0,2
Kett	4,86 ± 0,25	237 ± 10	4,8 ± 0,1
stabilisiert			
Schuss	4,86 ± 0,15	241 ± 13	4,8 ± 0,2
Kett	4,96 ± 0,44	231 ± 16	4,4 ± 0,2
modifiziert			
Schuss	4,53 ± 0,45	205 ± 16	4,6 ± 0,2
Kett	4,82 ± 0,49	254 ± 12	4,8 ± 0,1



Das Gewebe mit den stabilisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln weist gegenüber dem plasmabehandeltem Referenzgewebe eine leicht gesteigerte Zugfestigkeit und in Schussrichtung auch eine erhöhte Dehnung auf. Das zweite plasmabehandelte UHMWPE-Gewebe mit den aufgetragenen PGMA-umhüllten Partikeln weist in beiden Geweberichtungen eine verbesserte Dehnbarkeit auf, zeigt jedoch nur in Kettrichtung eine erhöhte Zugfestigkeit.

Damit lässt sich aussagen, dass die Partikelaustrüstung keine negativen Auswirkungen auf die geprüften textilphysikalischen Eigenschaften des Verbundkörpers hat. Es kann sogar vermutet werden, dass die hier in geringem Maße aufgefundenen Steigerungen durch Optimierung der Partikelmodifikation, wie sie im Rahmen der Dissertation von Frau Mimi Hetti untersucht werden, gezielt gesteigert werden können.

Folglich ist eine Ausrüstung des textilen UHMWPE mit magnetisierbaren Nanopartikeln auf Basis von Magnetit prinzipiell möglich. Diese neuartigen funktionellen Hochleistungsgarne können als textile Verstärkung oder textile Sensorgarne eingesetzt werden und ermöglichen damit die Schadensdetektion und -verfolgung mittels Methoden zerstörungsfreier Prüfung.

## 6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertationsschrift war die Untersuchung der Plasmabehandlung von ultrahochmolekularem Polyethylen in textiler Aufmachung zur Steigerung des Wechselwirkungspotentials seiner Grenz- und Oberfläche vor allem mittels polarer Interaktionen, die im unbehandelten UHMWPE praktisch nicht existent sind. Die vorliegende Arbeit wurde dabei insbesondere in Hinblick auf eine industrielle Umsetzbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse durchgeführt. Aus diesem Grund wurde eine kommerzielle Atmosphärendruckplasmaanlage auf Basis der dielektrischen Barriereentladung eingesetzt. Zentraler Punkt der Forschungsarbeiten waren zunächst die Einflüsse verschiedener, technischer Parameter auf die Wirksamkeit des Atmosphärendruckplasmas zur Oberflächenaktivierung der UHMWPE-Fasern und Flächengebilde. Von detaillierterem Interesse waren zudem die Eigenschaften der textilen Erscheinungsform des Polyethylens, wie die Porosität und die resultierende enorme Oberfläche, und deren Einfluss auf den Plasmaprozess und dessen Wirksamkeit. Außerdem wurde die Veränderung der textilphysikalischen Eigenschaften nach der Plasmabehandlung evaluiert, da diese ein entscheidendes Merkmal des eingesetzten Hochleistungsfasermaterials darstellen.

Für die dahingehend durchgeführten umfangreichen Untersuchungen mit Luft als Plasmagas kann zunächst zusammengefasst werden, dass die DBD-Plasmabehandlung zu sehr guten Ergebnissen hinsichtlich der Steigerung der Hydrophilie der ursprünglich inerten Polyethylenoberfläche führt. Unter Berücksichtigung der Zugfestigkeit sind Behandlungsdauern bis zu maximal einer Minute sinnvoll. Damit wird die Gesamtoberflächenenergie bereits von circa 35 mN/m auf etwa 60 mN/m angehoben, wobei vor allem der polare Anteil von etwa 4 auf über 20 mN/m gesteigert wird. Wie mittels der XPS-Messungen nachgewiesen werden konnte, kommt es zum chemischen Einbau von signifikanten Mengen an Sauerstoff in die äußersten Schichten des Substrates, die dort polare funktionelle Gruppen ausbilden. Dabei sind vor allem Carboxyl- und Carbonylstrukturen nachzuweisen, die zur erheblichen Oberflächenaktivierung führen. Die Beständigkeit der Behandlungsergebnisse unter Lagerung an Luft ist über mehrere Wochen analysiert worden. Dabei wurde kein signifikanter Verlust beobachtet, was auf die hohe Nahordnung der polymeren Grundstruktur in den kristallinen Bereichen zurückzuführen ist. Wie aus dem physikalischen Zusammenhang und der Literatur zu erwarten war, zeigt die Steigerung der Behandlungsintensität, d. h. längere Behandlungen und/oder höhere Leistungen, eine Zunahme der Oberflächenaktivierung, die auf die größere Zahl aktiver Spezies im Plasma beziehungsweise die insgesamt längere Einwirkung auf das Substrat zurückzuführen ist.

Außerdem konnte für die Anwendung des Plasmas beobachtet werden, dass das textile Substrat vollständig durchdrungen wird, wobei jedoch leichte Unterschiede zwischen der dem Plasma zugewandten und der abgewandten Seite auftraten. Tiefergehende Untersuchungen offenbarten, dass die Durchdringung durch Mikroentladungen entsteht, die sich in sämtlichen gasgefüllten Poren des Materials ausbilden. Dies hat zur Folge, dass selbst gasundurchlässige Substrate auf der Plasma-abgewandten Seite behandelt werden konnten, solange ein ausreichendes Gasvolumen zwischen Transportwalze und Substrat vorhanden war.

Allerdings zeigte sich, dass neben der Funktionalisierung auch ein Abbau der Polymeroberfläche stattfindet, was zum einen zur Bildung adhäsiv gebundener, niedermolekularer Abbau-

produkte führt, die durch Einwirkung von Lösungsmitteln entfernt werden können und auf diese Weise die Zahl der funktionellen Gruppen im Anschluss an die Plasmabehandlung reduzieren kann. Zum anderen resultiert daraus eine Abnahme der Zugfestigkeit der Faser, die bei der Plasmabehandlung zu beobachten ist und sich proportional mit zunehmender Behandlungsdauer intensiviert. Detailliertere thermoanalytische Charakterisierungen weisen zudem auf eine Umwandlung der kristallinen Strukturen im UHMWPE in Folge intensiverer Behandlungen hin. Dies macht für die industrielle Umsetzung eine Abwägung von Aktivierung und strukturmechanischer Degradation erforderlich.

Ein weiterer Fokus der Arbeit lag beim Vergleich der Plasmabehandlung mit zwei weiteren industrietauglichen Verfahren zur Einordnung der zuvor gewonnenen Ergebnisse. Die diskontinuierliche Behandlung mit Fluor/Luft-Gemischen erwies sich dabei hinsichtlich der Benetzungseigenschaften als ähnlich effektiv wie die Plasmabehandlung. Zudem hat die Oxifluorierung den Vorteil der größeren Eindringtiefe und der geringeren Bildung von niedermolekularen Abbauprodukten. Beides resultiert in einer höheren Beständigkeit sowohl zeitlich als auch gegenüber Waschprozessen. Nachteilig erwies sich jedoch die stärkere Neigung zu Vernetzungsreaktionen bei höheren Intensitäten und der damit einhergehenden Veränderung der textilphysikalischen Kennwerte bis hin zum Verlust der typisch textilen Eigenschaften. Zudem kann der Einbau von Fluor in die chemische Struktur des Materials als problematisch für die Entsorgung am Ende des Lebenszyklus angesehen werden.

Das Hochtemperatur-Verfahren, das heißt die Behandlung des Polymers unter Bedingungen nahe dem Schmelzbereich und in wässriger Flotte, erwies sich dagegen als vergleichsweise wenig effektiv. Im Gegensatz zum textilen Polypropylen konnte bei dem hier untersuchten UHMWPE nur eine vergleichsweise geringe Anfärbbarkeit nach Behandlung mit Myristinsäure als Additiv nachgewiesen werden, die zudem eine geringe Beständigkeit aufweist. Als Grund ist hier der geringe Anteil amorpher Regionen im hochkristallinen Polyethylen zu sehen, die zum einen die Zahl der möglichen Verankerungsstellen begrenzt. Außerdem behindern die dicht gepackten, wenig beweglichen kristallinen Segmente die Diffusion der Additivmoleküle ins Innere. Des Weiteren konnte anhand weiterer Additive festgestellt werden, dass eine Vielzahl äußerer Faktoren (u. a. pH-Wert, Temperatur der Flotte, Löslichkeit, chemischer Aufbau des Additivs) die Resultate stark beeinflusst, was bei einer industriellen Umsetzung einen zusätzlichen Aufwand für die möglichen Parameterkombinationen zur Folge hat. Der deutlich höhere Energieaufwand durch die nasschemische Verfahrensweise sowie die notwendige Aufbereitung der anfallenden Abwässer sind ebenfalls ökonomisch wie ökologisch nachteilig.

Eine tabellarische Gegenüberstellung der verglichenen Prozesse anhand verschiedener z.T. nur theoretisch betrachteter Aspekte ist nachfolgend aufgeführt:

Tab. 6-1 Gegenüberstellung der Plasmabehandlung, der Oxifluorierung und des HT-Verfahrens zur Oberflächenmodifikation von textilem UHMWPE

	Plasmabe- handlung	Oxifluorierung	HT-Verfahren
Energiebedarf	+	+	--
Zeitaufwand	++	+	-
Spezifität der funk- tionellen Gruppen	o	o	++
Degradation	o	o	+
Beständigkeit ggü. Lösungsmitteln	o	++	-
Beständigkeit Zeit	+	++	++
ökologische Aspekte	+	o	-

++ sehr gut + gut o mittel -- unbefriedigend -- sehr unbefriedigend

Weitere, vertiefende Untersuchungen innerhalb dieser Dissertationsschrift beschäftigten sich mit dem Zusatz von verschiedenen Reaktivgasen zum Luftplasma. Die zugrundeliegende Überlegung ging davon aus, dass die Gase zur Beeinflussung der chemischen Reaktionen im Plasma und auf diesem Wege zu anderen Eigenschaften und Funktionalitäten der Substratoberflächen führen. Eingesetzt wurden neben Luft, als direktem Referenz- und Vergleichswert, Argon, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid, jeweils mit verschiedenen Behandlungsdauern. Argon ist als Edelgas nicht direkt an chemischen Reaktionen an der Oberfläche beteiligt, kann aber im Plasma angeregt werden und somit Energie transferieren, was in Folge in einer vermehrten Radikalbildung an Polymeroberfläche resultiert. Mittels Kohlenstoffdioxid sollten verstärkt Carbonyl- und Carboxylgruppen begünstigt werden, während das im Vergleich zu molekularem Stickstoff wesentlich reaktivere Distickstoffmonoxid zur Integration von Stickstoff und entsprechenden funktionellen Gruppen führen sollte.

Bei der Charakterisierung der behandelten Proben konnte jedoch weder im ATR-FTIR noch im XPS ein relevanter Unterschied in der Oberflächenchemie gegenüber der Behandlung mit Luft beobachtet werden. In allen Fällen waren zwischen 20 und 25 at% Sauerstoff in der Oberfläche messbar, während die IR-Spektroskopie keine Unterschiede in den Peak-Positionen gegenüber der Luftplasmabehandlung zeigte, die auf die Entstehung anderer funktioneller Gruppen hindeuten würden. Als Konsequenz daraus sind auch die Benetzungseigenschaften ähnlich: Es konnte eine erhebliche Erhöhung der Hydrophilie festgestellt werden, wobei die Behandlung mit CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O einen etwas niedrigeren polaren Oberflächenenergieanteil zur Folge hatte als bei der gleichartigen Behandlung mit Luft beziehungsweise Argon, wobei dies hauptsächlich auf die Kontaktwinkel gegen Diiodmethan bei den Messungen zurückzuführen ist.

In Hinblick auf die textilphysikalischen Eigenschaften zeigte sich eine Abnahme der Zugfestigkeit und der Maximaldehnung ähnlich wie bei der Luftplasmabehandlung, wobei die

Zugabe von CO<sub>2</sub> einen messbar größeren Verlust zur Folge hatte, der bei 400 s Behandlungsdauer in etwa 9 % geringerer Zugkraft und Dehnung resultierte.

Folglich muss konstatiert werden, dass die Beimischung von Fremdgasen in der durchgeführten Form nicht den gewünschten Erfolg realisieren konnte und somit der Einsatz von Umgebungsluft sowohl in Hinblick auf die Ergebnisse der Oberflächenaktivierung als auch der ökonomischen Vorteile zu bevorzugen ist.

An diesen Schwerpunkt schloss sich ein letzter, weiterführender Teil an, der sich mit der praktischen Anwendbarkeit der modifizierten textilen UHMWPE-Materialien beschäftigte. Dazu wurde die Anbindung magnetisierbarer Submikropartikel zur Generierung magnetisierbarer Garne untersucht, um somit neue Möglichkeiten der zerstörungsfreien Prüfung textilverstärkter Kunststoff-Kunststoff-Verbunde auf Basis magnetischer Sensorprinzipien zu evaluieren. In Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. konnten Magnetitpartikel synthetisiert, mittels „Grafting-From“-Methoden funktionalisiert und an UHMWPE angebunden werden. In nachfolgenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Partikel die Haftung von Matrix und Verstärkungstextil nicht beeinträchtigen und somit unveränderte textilphysikalische Eigenschaften im Verbund gegeben sind. Zudem war die Magnetisierbarkeit des mit Magnetit ausgerüsteten Textils gegeben, sodass ein solches Garn prinzipiell als Sensorgarn Einsatz finden könnte.

## 7. Ausblick

In der vorliegenden Dissertationsschrift konnte die Nutzbarkeit der Luftplasmabehandlung zur Oberflächenaktivierung von UHMW-Polyethylen in textiler Aufmachungsform mit Blick auf eine industrielle Umsetzung dargelegt werden. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Ober- und Grenzflächenaktivierung des UHMWPE gelegt. Darüber hinaus sollen an dieser Stelle Ansätze für zukünftige Forschungsarbeiten aufgezeigt werden, die sich während der Bearbeitung ergeben haben. Bereits in wissenschaftlicher Bearbeitung befinden sich magnetisierbare Kern-Schale-Partikel, deren Funktionalisierung von Frau Mimi Hetti in einer Dissertation am Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V. weiter verfolgt wird. So können durch gezieltes Design beispielsweise neue Eigenschaften des ausgerüsteten Textils und seiner Oberfläche ebenso, wie verbesserte Faser-Matrix-Wechselwirkungen, realisiert werden.

In Bezug auf den Einsatz von Magnetitpartikel zur Umsetzung zerstörungsfreier Prüfmethoden müssen ebenfalls weitere, offene Fragestellungen intensiv untersucht werden. So konnte beobachtet werden, dass die Magnetisierbarkeit, aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Masse an Magnetit pro Volumen, auf dem Textil abnimmt. Hier gilt es zu klären, welche Bedingungen für eine hinreichende Signalstärke gegeben sein müssen. Dazu könnte die Größe der Agglomerate, deren Verteilung und die Gesamtmenge an Magnetit zählen. Gleichermaßen können alternative, magnetisierbare Verbindungen mit höherer Magnetisierbarkeit als Kern der Hybridpartikel eingesetzt werden.

Außerdem sind die Haftungseigenschaften zwischen Faser und Matrix bei Einsatz weiterentwickelter Polymerhüllen von besonderem Interesse. Schließlich könnte auf diesem Weg zusätzlich zur Plasmabehandlung, die wie gezeigt eine Degradation der mechanischen Eigenschaften des Polyethylens zur Folge hat, eine weitere Steigerung des Wechselwirkungsvermögens erreicht werden. Dabei können die Oberflächeneigenschaften zudem gezielt für die Matrix maßgeschneidert werden, indem entsprechende funktionelle Gruppen in die Polymerhülle eingebaut werden, um größtmögliche Interaktionen zu ermöglichen.

Über die spezifische Thematik der vorliegenden Dissertationsschrift hinaus konnten im Zuge der durchgeführten Forschungsarbeiten am Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik neben UHMWPE auch eine Vielzahl weiterer technischer Textilien einer DBD-Plasmabehandlung unterzogen werden (u. a. Polyetheretherketon [179], Polyaramid [180], [181] und Polyphenylensulfid [182]), wobei sich gezeigt hat, dass die meisten polymeren Textilmaterialien mit einer Erhöhung der Oberflächenenergie auf die Behandlung reagieren. Entsprechend muss hier eine Erweiterung der vorhandenen Kenntnisse angestrebt werden, wobei in den vielfältigen Veröffentlichungen zur Plasmabehandlung die Besonderheiten der textilen Aufmachungsformen und der reale Zustand kommerzieller Garne noch zu wenig Beachtung finden. Als relevante Einflussfaktoren konnten beispielsweise bereits Schlichten und die Verdichtung durch Drehung der Garne ausgemacht werden.

Von ebenso großem Interesse sollte die Oxifluorierung zur Oberflächenaktivierung textiler Materialien sein. Ihre Anwendung wurde in der vorliegenden Arbeit nur begrenzt dargelegt, weshalb eine intensivere Forschung sowohl für UHMWPE als auch andere Hochleistungstextilien als sinnvoll erachtet werden muss. Wie bereits im Vergleich der Methoden dargelegt, kann die Oxifluorierung als Gasphasenverfahren ähnliche Vorteile vorweisen wie die ADP-

Behandlung, jedoch ist eine industrielle Anwendung für eine effiziente, vorzugsweise kontinuierliche Oberflächenaktivierung von Garnen aktuell nicht verfügbar.

Da die Oberflächeneigenschaften textiler Werkstoffe eine bedeutende Rolle bei praktisch jeder Anwendung dieser hoch interessanten Klasse von Materialien spielen, ist es notwendig, dass entsprechende wissenschaftliche Forschungsarbeiten ihren Beitrag zur Erschließung neuer Anwendungen und Produkte leisten.





## Liste der Veröffentlichungen

### Rezensierte Journal-Beiträge:

Bartusch, M.; Hetti, M.; Pospiech, D.; Riedel, M.; Meyer, J.; Toher, C.; Neu, V.; Gazuz, I.; Shagolsem, L. S.; Sommer, J.-U.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.; Moresco, F.; Cuniberti, G.; Voit, B.: Innovative Molecular Design for a Volume Oriented Component Diagnostic: Modified Magnetic Nanoparticles on High Performance Yarns for Smart Textiles. *Advanced Engineering Materials*, 16(2014)10, pp. 1276–1283.

Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Hund, H.; Cherif, Ch.: Surface Functionalisation of UHMW Polyethylene Textile with Atmospheric Pressure Plasma. *Fibers and Polymers*, 15(2014)4, pp. 736–743.

Hetti, M.; Wei, Q.; Pohl, R.; Casperson, R.; Bartusch, M.; Neu, V.; Voit, B.; Pospiech, D.: Highly Magnetic Poly(glycidyl methacrylate)-Modified Magnetic Nanoparticles and Their Application in Non-destructive Testing of Structural Epoxy Parts. *Advanced Materials*, (eingereicht)

### Patente:

G. Toskas, Chokri Cherif, C. Hannig, R.-D. Hund, T. Cheng, S. Grychtol, M. Bartusch, "Wurzelkanalstift sowie Verfahren zu dessen Herstellung", DE 102014105793, 2015.

### Nicht rezensierte Journal-Beiträge:

Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.: Fehlereinflüsse auf die Kontaktwinkelmessung durch Einzelfasertensiometrie bei geringen Faserdurchmessern / Potential errors in the measurement of contact angles by means of single fiber tensiometry of fibers. *Technische Textilien / Technical Textiles*, 57(2014)4, S. 154–156 / pp. E154-E159

Bartusch, M.; Hickmann, R.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.: Fasern, Schichten, Plasmawirkung / Fibers, sizings, effects on plasma treatment. *Technische Textilien / Technical Textiles* 58(2015)4, S. 218-219 / pp. E185-E186.

Hickmann, R.; Bartusch, M.; Diestel, O.; Cherif, Ch.; Götze, T.; Heinrich, G.; Fleischhauer, R.; Kaliske, M. (2014). Haftungsverbesserung bei Aramid-Elastomer-Verbunden durch Plasmabehandlung. *Gummi, Fasern, Kunststoffe*, 67(2014)10, S. 627–631.

### Vorträge:

Bartusch, M.; Hickmann, R.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.: Einfluss von Faserverarbeitungshilfsmitteln auf die Eigenschaften Atmosphärendruckplasma-behandelter Hochleistungsfilamentgarne. In: Tagungsband. 22. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium / 11. IPF-Kolloquium / 3. Workshop des Gemeinschaftsausschusses „Kombinierte Oberflächentechnik“, Dresden, 12.-13. November 2014 – ISBN 978-3-9816007-2-8

## Liste der Veröffentlichungen

- Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Käppler, I.; Liess, S.: Fasern, Schichten, Plasmawirkung. 19. ak-adp Workshop, Augsburg, 2.-3. April 2014
- Bartusch, M.; Cuniberti, G.; Voit, B.; Cherif, Ch.: Grenzschichten für den Leichtbau in Funktion gebracht. In: Proceedings. 2nd International ECEMP Colloquium, Dresden, 27.-28. Oktober 2011 – ISBN 978-3-942267-43-4
- Bartusch, M.; Cherif, Ch.; Hund, R.-D.: Oberflächenfunktionalisierung von UHMW-Polyethylen. In: CD-Rom. 50. Chemiefasertagung, Dornbirn (Österreich), 14.-16. September 2011

### Posterbeiträge:

- Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.; Hetti, M.; Pospiech, D.; Voit, B.; Shagolsem, L. S.; Sommer, J.-U.; Meyer, J.; Moresco, F.; Cuniberti, G.: TP A2: MolDiagnostik - Innovative molecular design for a volume based structural testing. Internationales Kolloquium des Spitzentechnologieclusters ECEMP, 23.-24. Oktober 2014, Dresden
- Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.; Hetti, M.; Pospiech, D.; Voit, B.; Shagolsem, L. S.; Sommer, J.-U.; Meyer, J.; Moresco, F.; Cuniberti, G.: TP A2: MolDiagnostik - Innovative molecular design for a volume based structural testing. In: Proceedings. Internationales Kolloquium des Spitzentechnologieclusters ECEMP, 24.-25. Oktober 2013, Dresden – ISBN 978-3-95735-006-0
- Bartusch, M.; Hetti, M.; Hund, R.-D.; Cherif, C.; Pospiech, D.; Voit, B.: Magnetisch ausgerüstete Hochleistungsfasern für die zerstörungsfreie Bauteildiagnostik. In: Tagungsband. 9. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 9. Thüringer Biomaterial-Kolloquium, 3.-5. September 2013, Zeulenroda - ISBN 978-3-00-042609-4
- Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.: Funktionalisierung von UHMW-Polyethylen. 51. Chemiefaserkonferenz, Dornbirn (Österreich), 19.-21. September 2012
- Kruppke, I.; Bartusch, M.; Hund, R.-D.; Cherif, Ch.: Evaluation of coating material for carbon concrete composites. In: CD-Rom und Kurzreferateband. 9. Aachen-Dresden International Textile Conference, Aachen, 26.-27. November 2015
- Hetti, M.; Bartusch, M.; Neu, V.; Voit, B.; Cherif, Ch.; Pospiech, D.; Hund, R.-D.: Synthesis and Characterization of Polymer Functionalized Magnetic Nanoparticles for sensing application. In: Tagungsband. Aachen-Dresden International Textile Conference 2014, Dresden, 27-28. November 2014
- Hetti, M.; Bartusch, M.; Neu, V.; Pospiech, D.; Voit, B.: Synthesis and Characterization of Polymer Functionalized Magnetic Nanoparticles for sensing application. 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Dresden, 16.-19. September 2014

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank zum Ausdruck bringen, all jenen gegenüber, die mich bei den praktischen Arbeiten und dem Schreiben dieser Dissertation, aber auch den täglichen Aufgaben am ITM und außerhalb davon unterstützt haben.

Zunächst gilt mein Dank daher den beiden Professoren Voit und Cherif, die mir erlaubt haben, dieses interessante Thema zu bearbeiten. Des Weiteren danke ich den direkt oder indirekt beteiligten Betreuern, Herr und Frau Dr. Hund sowie Frau Dr. Pospiech.

Außerdem möchte ich mich herzlich bei meinen Kollegen und den Mitarbeitern des ITM bedanken, besonders, aber ohne Garantie der Vollständigkeit, sind das Kristin, Iris, Toty, Martin, Robert, Elias, Tina, Frau Elgner, Frau Dziewiencki, Micha, Stephan und Rico, die mich jederzeit bei Fragen und Problemen unterstützt haben oder für ein freundschaftliches Gespräch da waren. Gleichermäßen geht mein Dank auch an Markus Franke für einige der XPS-Messungen, Dr. Neu für die Magnetisierungsmessungen sowie natürlich an Mimi für die gute Zusammenarbeit im ECEMP-Projekt.

Zudem danke ich Dr. Callhoff, Frau Neumann und Frau Müller von der Mehler Texnologies GmbH für die fruchtbare Zusammenarbeit, deren Ergebnisse ich auszugsweise in dieser Arbeit verwenden durfte, der Fluor Technik System GmbH, namentlich Herr Emig und Herr Möller für die Möglichkeit der Oxifluorierung einiger Proben und der EU und der SAB, die die Arbeiten im Rahmen des zweiteiligen ECEMP-Projekts A2 „MolFunc“ und „MolDiagnostik“ finanziell ermöglicht haben.

Und nicht zuletzt danke ich natürlich meiner Familie, die mich erst auf diesen Weg geführt und immer unterstützt hat.

## Quellenverzeichnis

- [1] E. Sagel, "Polyethylene Global Overview," Mexico City, 2012.
- [2] Deutsches Institut für Normung e.V., "Chemiefasern Gattungsnamen und Kurzzeichen." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2001.
- [3] H. v. Pechmann, "Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 31, no. 3, pp. 2640–2646, 1898.
- [4] E. Bamberger and F. Tschirner, "Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 33, no. 1, pp. 955–959, Jan. 1900.
- [5] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, and M. W. Perrin, "Polymerization of olefins," 2153553, 1939.
- [6] W. J. Reader, *Imperial Chemical Industries: A History: The first quarter century, 1926-1952*. Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [7] H. R. Sailors and J. P. Hogan, "History of Polyolefins," *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, vol. 15, no. 7, pp. 1377–1402, 1981.
- [8] R. Mülhaupt, "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 204, no. 2, pp. 289–327, 2003.
- [9] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, and H. Martin, "Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren," *Angew. Chemie*, vol. 67, no. 19–20, pp. 541–547, 1955.
- [10] G. Capaccio and I. M. Ward, "Ultra-High-Modulus Linear Polyethylene through Controlled Molecular-Weight and Drawing," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 219–224, 1975.
- [11] P. Smith, P. J. Lemstra, B. Kalb, and A. J. Pennings, "Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning and hot drawing," *Polym. Bull.*, vol. 1, no. 11, pp. 733–736, 1979.
- [12] The Freedonia Group, "World Polyethylene," Cleveland, 2014.
- [13] H. Domininghaus, *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, 7th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg New York, 2012.
- [14] E. S. Wilks, *Industrial Polymers Handbook; Volume 2 - Synthetic Polymers (continued)*, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [15] M. Chanda and S. K. Roy, *Industrial polymers, specialty polymers, and their applications*. CRC Press, 2009.
- [16] J. C. Sworen, "Modeling linear-low density polyethylene: copolymers containing precise structures," University of Florida, Gainesville, FL, 2004.
- [17] T. P. Engel, "Verfahren und Vorrichtung zum Strangpressen von vernetzbarem thermoplastischen Kunststoff," 1679826, 1967.
- [18] H. G. Scott, "Cross-linking of a polyolefin with a silane," US3646155, 1969.
- [19] P. Swarbrick, W. J. Green, and C. Maillefer, "Manufacture of extruded products," US4117195, 1975.

- [20] J. Morshedian and P. Hoseinpour, "Polyethylene crosslinking by two-step silane method: A review," *Iran. Polym. J.*, vol. 18, no. 2, pp. 103–128, 2009.
- [21] H. Beerbaum, "Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen an Polyethylen-Werkstoffen," Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1999.
- [22] Y. K. Kwon, A. Boller, M. Pyda, and B. Wunderlich, "Melting and heat capacity of gel-spun, ultra-high molar mass polyethylene fibers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 16, pp. 6237–6249, 2000.
- [23] E. Wintermantel and S.-W. Ha, *Medizintechnik - Life Science Engineering*, 5th ed. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [24] S. M. Kurtz, *UHMWPE Biomaterials Handbook - Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices*, 2nd ed. Burlington: Elsevier Inc., 2009.
- [25] Celanese Corporation, "GUR® UHMW-PE - Ultra High Performance Polyethylene Powder." Celanese Corporation, Sulzbach, 2014.
- [26] A. J. Pennings, R. J. Hoof, A. R. Postema, W. Hoogsteen, and G. Brinke, "High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene," *Polym. Bull.*, vol. 16, no. 2–3, pp. 167–174, 1986.
- [27] A. J. Pennings, M. Roukema, and A. Van der Veen, "Further studies on the high-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene," *Polym. Bull.*, vol. 23, no. 3, pp. 353–359, 1990.
- [28] A. J. Pennings and M. Roukema, "Process for the fabrication of polyethylene fibres by the high speed spinning of ultra-high molecular weight polyethylene," EP90112905, 1990.
- [29] I. Chodák, "High modulus polyethylene fibres: preparation, properties and modification by crosslinking," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 1409–1442, 1998.
- [30] P. J. Barham and A. Keller, "High-strength polyethylene fibres from solution and gel spinning," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 7, pp. 2281–2302, 1985.
- [31] J. Mammitzsch, "Untersuchungen zum Einsatz von ultrahochmolekularen Polyethylenfasern in Seilen für die Fördertechnik," Technische Universität Chemnitz, 2015.
- [32] DSM LLC, "Fact sheet - Dyneema® high-strength, high-modulus polyethylene fiber." DSM Dyneema LLC, 2008.
- [33] Honeywell, "Honeywell Spectra® Fiber - Fiber Capability Guide." Honeywell Advanced Fibers and Composites, Colonial Heights, 2013.
- [34] V. C. Li, H.-C. Wu, and Y.-W. Chan, "Effect of Plasma Treatment of Polyethylene Fibers on Interface and Cementitious Composite Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 3, pp. 700–704, 2005.
- [35] C. Kolbeck, M. Rosentritt, M. Behr, R. Lang, and G. Handel, "In vitro study of fracture strength and marginal adaptation of polyethylene-fibre-reinforced-composite versus glass-fibre-reinforced-composite fixed partial dentures," *J. Oral Rehabil.*, vol. 29, no. 7, pp. 668–674, 2002.
- [36] Y. Kondo, K. Miyazaki, Y. Yamaguchi, T. Sasaki, S. Irie, and K. Sakurai, "Mechanical properties of fiber reinforced styrene-butadiene rubbers using surface-modified UHMWPE fibers under EB irradiation," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 5, pp. 1008–1014, 2006.

- [37] A. N. Netravali and Q. Song, “Excimer laser surface modification of ultra-high-strength polyethylene fibers for enhanced adhesion with epoxy resins. Part 1. Effect of laser operating parameters,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 9, pp. 957–982, 1998.
- [38] C. Della Volpe, L. Fambri, R. Fenner, C. Migliaresi, and A. Pegoretti, “Air-plasma treated polyethylene fibres: effect of time and temperature ageing on fibre surface properties and on fibre-matrix adhesion,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 15, pp. 3919–3925, 1994.
- [39] AFS, “Corona-Behandlung von PP Cast-Folien in der Praxis.” pp. 1–10, 2005.
- [40] M. Lehocký, H. Drnovská, B. Lapčíková, A. M. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, and L. Lapčík, “Plasma surface modification of polyethylene,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 222, no. 1–3, pp. 125–131, 2003.
- [41] J. Y. Kim and D. Y. Lim, “Plasma-Modified Polyethylene Separator Membrane for Lithium-ion Polymer Battery,” in *Lithium-ion Batteries*, 1st ed., C. R. Park, Ed. Shanghai: InTech China, 2010, pp. 57–75.
- [42] J. Maity, C. Jacob, C. K. Das, S. Alam, and R. P. Singh, “Direct fluorination of UHMWPE fiber and preparation of fluorinated and non-fluorinated fiber composites with LDPE matrix,” *Polym. Test.*, vol. 27, no. 5, pp. 581–590, 2008.
- [43] I. Langmuir, “Oscillations in Ionized Gases,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 14, no. 8, pp. 627–637, 1928.
- [44] M. I. Boulos, P. L. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, vol. 1. New York: Plenum Press, 1994.
- [45] G. Janzen, *Plasmatechnik - Grundlagen Anwendungen Diagnostik*, 1st ed. Heidelberg: Hüthig Buch Verlag GmbH Heidelberg, 1992.
- [46] A. von Keudell, “Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen.” Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2011.
- [47] H. Conrads and M. Schmidt, “Plasma generation and plasma sources,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 441–454, 2000.
- [48] C. F. Gallo, “Corona-A Brief Status Report,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. IA-13, no. 6, pp. 550–557, 1977.
- [49] A. Fridman, A. Gutsol, and Y. I. Cho, “Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma,” in *Transport Phenomena in Plasma*, 1st ed., vol. 40, G. A. G. A. Fridman Y.I. Cho and A. Bar-Cohen, Eds. Elsevier, 2007, pp. 1–142.
- [50] G. J. Pietsch, “Peculiarities of Dielectric Barrier Discharges,” *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 41, no. 6, pp. 620–628, 2001.
- [51] U. Kogelschatz, “Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 1400–1408, 2002.
- [52] M. Černák, J. Ráhel’, D. Kováčik, M. Šimor, A. Brablec, and P. Slavíček, “Generation of Thin Surface Plasma Layers for Atmospheric-Pressure Surface Treatments,” *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 44, no. 56, pp. 492–495, 2004.
- [53] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, “Atmospheric pressure plasmas: A review,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 1, pp. 2–30, 2006.
- [54] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, “Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for

- adhesion,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 24, no. 2, pp. 171–177, 2004.
- [55] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, “The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources,” *Plasma Sci. IEEE Trans.*, vol. 26, no. 6, pp. 1685–1694, 1998.
- [56] M. M. Hossain, *Plasma Technology for Deposition and Surface Modification*, 1. Auflage. Bremen: Logos Verlag Berlin, 2008.
- [57] S. H. Wheale, C. P. Barker, and J. P. S. Badyal, “Chemical Reaction Pathways at the Plasma–Polymer Interface,” *Langmuir*, vol. 14, no. 23, pp. 6699–6704, 1998.
- [58] W. W. Balwanz, “Plasma Cleaning of Surfaces,” in *Surface Contamination - Genesis, Detection, and Control*, K. L. Mittal, Ed. Springer US, 1979, pp. 255–269.
- [59] W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid, K. Lendenmann, and H. . Keller, “Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 176–181, 1997.
- [60] M. Thomas and K. L. Mittal, *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion*. Beverly: Scrivener Publishing, 2013.
- [61] M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, and J.-P. Borra, “Deposition of Organic Coatings at Atmospheric Pressure from Liquid Precursors,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 4, pp. 360–369, 2007.
- [62] G.-H. Hsiue and C.-C. Wang, “Functionalization of polyethylene surface using plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 13, pp. 3327–3337, 1993.
- [63] P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, “Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 195, no. 1, pp. 103–114, 2002.
- [64] L. Černáková, D. Kováčik, A. Zahoranová, M. Černák, and M. Mazúr, “Surface Modification of Polypropylene Non-Woven Fabrics by Atmospheric-Pressure Plasma Activation Followed by Acrylic Acid Grafting,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 25, no. 4, pp. 427–437, 2005.
- [65] S.-J. Park and J.-S. Jin, “Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 236, no. 1, pp. 155–160, 2001.
- [66] K. Kugele, B. Joos-Müller, W. P. Öchsner, and C. D. Eisenbach, “Drucksachen auf Kunststoff,” *Farbe und Lack*, vol. 49, no. 511, pp. 1–10, 2008.
- [67] C. Diener, “Eigenschaften von Oberflächen verändern,” *Kunststoffe*, no. 1, pp. 20–21, 2013.
- [68] K. Rieß, “Plasmodifizierung von Polyethylen,” Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2001.
- [69] S.-G. Lee, T.-J. Kang, and T.-H. Yoon, “Enhanced interfacial adhesion of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers by oxygen plasma treatment,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 7, pp. 731–748, 1998.
- [70] C. L. Jensen, “The Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatments on Interfacial Bonding Strength of Ultrahigh Modulus Polyethylene Fibers to Epoxy Resin,” North Carolina State University, 2002.

- [71] G. Schreiner and W. Kemter, "Diffusionstheorie und Polyesterfärberei -Erfahrungen aus einem Jahrzehnt Forschung zwischen Theorie und Praxis," *Textiltechnik*, vol. 40, no. 6, pp. 315–318, 1988.
- [72] G. Schreiner, "Zur Theorie des Färbens von Polyestersubstraten in Gegenwart von Carriern," *Textiltechnik*, vol. 24, no. 5, pp. 300–302, 1974.
- [73] W. Berger, H. Faulstich, P. Fischer, A. Heger, H.-J. Jacobasch, A. Mally, and I. Mikut, *Textile Faserstoffe - Beschaffenheit und Eigenschaften*. Berlin ; Heidelberg [u.a.]: Springer, 1993.
- [74] K. Prinz, "Gezielte Eigenschaftsmodifizierung hoch-inerter textiler Polypropylen-Fasern mittels Verankerung chemisch reaktiver Gruppen und Applikation funktionalisierbarer Partikel," Technische Universität Dresden, Dresden, 2007.
- [75] A. J. Rudge, "Improvements in or relating to Production of Fluorinated Hydrocarbons," GB710523, 1954.
- [76] S. P. Joffre, "Impermeable Polyethylene film and containers and process of making same," US2811468, 1957.
- [77] A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova, and G.-H. Koops, "Direct fluorination - Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles," *J. Fluor. Chem.*, vol. 126, no. 2, pp. 251–263, 2005.
- [78] F. Achereiner, "Verbesserung von Adhäsionseigenschaften verschiedener Polymerwerkstoffe durch Gasphasenfluorierung," Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [79] A. P. Kharitonov, "Direct fluorination of polymers-From fundamental research to industrial applications," *Prog. Org. Coatings*, vol. 61, no. 2–4, pp. 192–204, 2008.
- [80] R. D. Sanderson, F. J. du Toit, P. A. B. Carstens, and J. B. Wagener, "Fluorination rates of polyolefins as a function of structure and gas atmosphere," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 41, no. 2–3, pp. 563–581, 1994.
- [81] H. Hund and R. Hund, "Textile Ausrüstung und Ausrüstungstechniken," in *Technische Textilien für den Leichtbau*, 1st ed., C. Cherif, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, pp. 453–507.
- [82] B. Doležel, *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. München, Wien: Hanser, 1978.
- [83] S.-J. Park, S.-Y. Song, J.-S. Shin, and J.-M. Rhee, "Effect of surface oxyfluorination on the dyeability of polyethylene film," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 283, no. 1, pp. 190–195, 2005.
- [84] A. P. Kharitonov, G. V. Simbirtseva, V. M. Bouznic, M. G. Chepezubov, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, H. Kharbache, and F. Masin, "Modification of ultra-high-molecular weight polyethylene by various fluorinating routes," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 49, no. 16, pp. 3559–3573, 2011.
- [85] I. Käppler, P. Matthäi, and C. Cherif, "Adhesion Problematic for Novel Non-Crimp Fabric and Surface Modification of Carbon-Fibres Using Oxy-Fluorination," *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, vol. 8, no. 12, pp. 1447–1452, 2014.
- [86] J. Maity, C. Jacob, and R. Singh, "Effect of Surface Fluorination of Poly (p-Phenylene Terephthalamide) Fiber," *Def. Sci. J.*, vol. 64, no. 3, pp. 230–235, 2014.



- [87] J. Maity, C. Jacob, C. K. Das, A. P. Kharitonov, R. P. Singh, and S. Alam, "Fluorinated aramid fiber reinforced polypropylene composites and their characterization," *Polym. Compos.*, vol. 28, no. 4, pp. 462–469, 2007.
- [88] W. Fung and M. Hardcastle, *Textiles in Automotive Engineering*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001.
- [89] AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, *Handbuch Faserverbundkunststoffe*, 3. Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010.
- [90] S. Scheerer and D. Proske, *Stahlbeton for Beginners - Grundlagen für die Bemessung und Konstruktion*, 2nd ed. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [91] C. E. Bakis, L. C. Bank, V. L. Brown, E. Cosenza, J. F. Davalos, J. J. Lesko, A. Machida, S. H. Rizkalla, and T. C. Triantafillou, "Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construction—State-of-the-Art Review," *J. Compos. Constr.*, vol. 6, no. 2, pp. 73–87, 2002.
- [92] R. Lässig, M. Eisenhut, A. Mathias, R. T. Schulte, F. Peters, T. Kühmann, T. Waldmann, and W. Begemann, "Serienproduktion von hochfesten Faserverbundbauteilen - Perspektiven für den deutschen Maschinen- und Anlagenbau," 2012.
- [93] Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik, "InEco®-Projekt: Innovativer Materialmix ermöglicht ultraleichtes Elektrofahrzeug mit nur 900 kg Gesamtmasse," Dresden, 2014.
- [94] B. Klein, *Leichtbau-Konstruktion - Berechnungsgrundlagen und Gestaltung*, 10th ed. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2013.
- [95] Deutsches Institut für Normung e.V., "Textilien - Grundbegriffe." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1969.
- [96] H. Rudolph, E. Schmalz, W.-P. Frenzel, and R. Heidenreich, "Beständigkeiten von Hochleistungsfaserstoffen in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen," *Tech. Textilien*, no. 5, pp. 187–190, 2012.
- [97] C. Cherif, O. Diestel, T. Engler, E. Hufnagl, and S. Weiland, "Weiterverarbeitungsaspekte und Anwendungsbeispiele," in *Technische Textilien für den Leichtbau*, 1st ed., C. Cherif, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, pp. 637–701.
- [98] H. Blumenauer, D. Dengel, I. Garz, H. Hoffmann, G. Kirschling, C. Knedlik, N. Meyendorf, G. Pusch, E. Schick, H. Spies, and U. Wendt, *Werkstoffprüfung*, 6th ed. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994.
- [99] P. J. Shull, *Nondestructive evaluation: theory, techniques, and applications*, 1st ed. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [100] H.-U. Richter, *Chronik der Zerstörungsfreien Materialprüfung*, 1st ed. Berlin: Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., 1999.
- [101] S. Steeb, G. Basler, V. Deutsch, G. Guass, G. Griese, T. Güttinger, K. Kolb, F. Schur, W. Staib, W. Stein, M. Vogt, and H. Wezel, *Zerstörungsfreie Werkstück- und Werkstoffprüfung*, 3rd ed. Renningen: expert verlag, 2005.
- [102] M. Schulze, S. Goldbach, H. Heuer, and N. Meyendorf, "Ein Methodenvergleich - ZfP an Kohlefaserverbundwerkstoffen mittels wirbelstrom- und ultraschallbasierender Prüfverfahren." Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., Bremen, 2011.

- [103] A. Roch, R. N. Muller, and P. Gillis, "Theory of proton relaxation induced by superparamagnetic particles," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 11, pp. 5403–5411, 1999.
- [104] E. Toth, L. Helm, and A. Merbach, *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, 2nd ed., vol. 221. John Wiley & Sons, Ltd., 2002.
- [105] S. Biederer, T. Knopp, T. F. Sattel, K. Lüdtkke-Buzug, B. Gleich, J. Weizenecker, J. Borgert, and T. M. Buzug, "Magnetization response spectroscopy of superparamagnetic nanoparticles for magnetic particle imaging," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 20, p. 205007, 2009.
- [106] T. F. Sattel, T. Knopp, S. Biederer, B. Gleich, J. Weizenecker, J. Borgert, and T. M. Buzug, "Single-sided device for magnetic particle imaging," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, p. 022001, 2008.
- [107] M. Schulze, M. Küttner, H. Heuer, and N. Meyendorf, "Mehrfrequenz-Wirbelstromprüfverfahren zur Qualitätskontrolle bei der Produktion von Kohlefaser-Multiaxialgelegen," in *DGZfP-Jahrestagung 2009*, 2009.
- [108] G. Bardl, A. Nocke, C. Cherif, R. Kupke, M. Klein, and H. Heuer, "Zerstörungsfreie Fehlerdetektion in Carbonfaser-Gelegen und CFK mit hochfrequenter Wirbelstrom-Messtechnik," *Tech. Textilien*, vol. 5, pp. 198–199, 2014.
- [109] P. J. Shull, "Eddy Current," in *Nondestructive Evaluation - Theory, Techniques, and Applications*, 1st ed., P. J. Shull, Ed. New York: Marcel Dekker, 2002, pp. 261–368.
- [110] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, "Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung," *Angew. Chemie*, vol. 119, no. 8, pp. 1242–1266, 2007.
- [111] A. S. Teja and P.-Y. Koh, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 22–45, 2009.
- [112] R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, no. 2, pp. 1247–1248, 1981.
- [113] A. Bee, R. Massart, and S. Neveu, "Synthesis of very fine maghemite particles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 149, no. 1–2, pp. 6–9, 1995.
- [114] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, and W. Tan, "Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants," *Langmuir*, vol. 17, no. 10, pp. 2900–2906, 2001.
- [115] A. Horechyy, N. E. Zafeiropoulos, B. Nandan, P. Formanek, F. Simon, A. Kiriy, and M. Stamm, "Highly ordered arrays of magnetic nanoparticles prepared via block copolymer assembly," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 36, p. 7734, 2010.
- [116] S. Sun and H. Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 28, pp. 8204–8205, 2002.
- [117] L. Xiao, J. Li, D. F. Brougham, E. K. Fox, N. Feliu, A. Bushmelev, A. Schmidt, N. Mertens, F. Kiessling, M. Valldor, B. Fadeel, and S. Mathur, "Water-soluble superparamagnetic magnetite nanoparticles with biocompatible coating for enhanced magnetic resonance imaging," *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 6315–6324, 2011.
- [118] W. Wu, Q. He, and C. Jiang, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. 397–415, 2008.

- [119] M. Bartusch, "Fasern, Schichten, Plasmawirkung." Arbeitskreis Atmosphärendruckplasma, Augsburg, 2014.
- [120] M. Bartusch, R. Hickmann, R.-D. Hund, and C. Cherif, "Einfluss von Faserverarbeitungshilfsmitteln auf die Eigenschaften Atmosphärendruckplasma-behandelter Hochleistungsfilamentgarne," in *22. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium / 11. IPF-Kolloquium / 3. Workshop des Gemeinschaftsausschusses „Kombinierte Oberflächentechnik“*, 2014.
- [121] A. Hartwig and A. Kerstin, "Qualitätssicherung der Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen in der Fertigung durch selektive Farbreaktionen," Bremen, 1999.
- [122] A. Holländer, "Labelling techniques for the chemical analysis of polymer surfaces," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 8, pp. 1023–1026, 2004.
- [123] Y. Xing, N. Dementev, and E. Borguet, "Chemical labeling for quantitative characterization of surface chemistry," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 2007, pp. 86–91, 2007.
- [124] Analytik Jena AG, "Grundlagen Instrumentation und Techniken der UV VIS Spektroskopie." Analytik Jena AG, Jena.
- [125] D. A. Skoog and J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 1st ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [126] Werner Mathis AG, "Labomat Typ «BFA»." Werner Mathis AG, 2007.
- [127] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, no. January, pp. 65–87, 1805.
- [128] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969.
- [129] Deutsches Institut für Normung e.V., "Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2011.
- [130] L. Wilhelmy, "Über die Abhängigkeit der Kapillaritäts-Konstanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 195, no. 6, pp. 177–217, 1863.
- [131] M. Bartusch, R.-D. Hund, and C. Cherif, "Fehlereinflüsse auf die Kontaktwinkelmessung durch Einzelfasertensiometrie bei geringen Faserdurchmessern," *Tech. Textilien*, no. 4, pp. 154–156, 2014.
- [132] G. Ström, M. Fredriksson, and P. Stenius, "Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 119, no. 2, pp. 352–361, 1987.
- [133] J. Fahrenfort, "Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds," *Spectrochim. Acta*, vol. 17, no. 1951, pp. 698–709, 1961.
- [134] S. Lüttjohann, "Infrarotspektroskopie mit ATR-Sonden-Messtechnik," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 85, no. 7, pp. 1012–1015, 2013.
- [135] S. Nunn and K. Nishikida, "Advanced ATR Correction Algorithm." Thermo Fisher Scientific, pp. 1–4, 2008.
- [136] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, and J. R. Micheal, *Scanning Electron Microscopy and Microanalysis*, 3rd ed. New

York: Springer Science+Business Media, LLC, 2003.

- [137] K. Levsen, "Physikalische Methoden in der Chemie: ESCA," *Chemie unserer Zeit*, vol. 10, no. 2, pp. 48–53, 1976.
- [138] D. Briggs, *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [139] Deutsches Institut für Normung e.V., "Para-Aramid-Filamentgarne - Prüfverfahren." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1999.
- [140] T. Pusch, "Textilphysikalische Prüfungen," in *Technische Textilien für den Leichtbau*, 1st ed., C. Cherif, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, pp. 509–572.
- [141] Deutsches Institut für Normung e.V., "Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 4: Prüfbedingungen für isotrop und anisotrop faserverstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1997.
- [142] Deutsches Institut für Normung e.V., "Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2003.
- [143] Deutsches Institut für Normung e.V., "Bestimmung der scheinbaren interlaminaeren Scherfestigkeit nach dem Dreipunktverfahren mit kurzem Balken." DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1998.
- [144] A. Frick and C. Stern, "Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)," in *DSC-Prüfung in der Anwendung*, 2. Auflage., A. Frick and C. Stern, Eds. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013, pp. 21–68.
- [145] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [146] R. Mix, J. F. Friedrich, and A. Rau, "Polymer Surface Modification by Aerosol Based DBD Treatment of Foils," *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. 9, pp. 566–574, 2009.
- [147] M. Bartusch, "Gezieltes Oberflächendesign textiler Polymerwerkstoffe zur Erzielung nutzbarer physikalisch/chemisch/biologisch aktiver Grenzschichten," Technische Universität Dresden, 2010.
- [148] Fluor Technik System GmbH, "Fluorierungsverfahren," 2015. [Online]. Available: <http://www.fts-de.com/fluorierungsverfahren.html>.
- [149] HEXION Specialty Chemicals, "Infusionsharz MGS® RIMR 135." Hexion Speciality Chemicals B.V., Stuttgart, pp. 1–9, 2006.
- [150] HEXION Specialty Chemicals, "EPIKURE Curing Agent MGS RIMH 137." Hexion Speciality Chemicals B.V., pp. 1–6, 2008.
- [151] M. Bartusch, M. Hetti, D. Pospiech, M. Riedel, J. Meyer, C. Toher, V. Neu, I. Gazuz, L. S. Shagolsem, J.-U. Sommer, R.-D. Hund, C. Cherif, F. Moresco, G. Cuniberti, and B. Voit, "Innovative Molecular Design for a Volume Oriented Component Diagnostic: Modified Magnetic Nanoparticles on High Performance Yarns for Smart Textiles," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 10, pp. 1276–1283, 2014.
- [152] M. Hetti, M. Bartusch, V. Neu, D. Pospiech, and B. Voit, "Synthesis and Characterization of Polymer Functionalized Magnetic Nanoparticles for sensing application." Dresden, 2014.

- [153] D. Smith, "Magnetization of a Magnetite Single Crystal Near the Curie Point," *Phys. Rev.*, vol. 102, no. 4, pp. 959–963, 1956.
- [154] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, and L. Akcelrud, "Polyethylene characterization by FTIR," *Polym. Test.*, vol. 21, no. 5, pp. 557–563, 2002.
- [155] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies: tables and charts*, 2. ed. Chichester [u.a.]: Wiley, 1994.
- [156] W. Hoogsteen, A. J. Pennings, and G. ten Brinke, "DSC experiments on gel-spun polyethylene fibers," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 268, no. 11, pp. 245–255, 1990.
- [157] S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. H. Höhne, B. Mezari, and P. C. M. M. Magusin, "The role of the amorphous phase in melting of linear UHMW-PE; implications for chain dynamics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 20, p. 205122, 2007.
- [158] J. Pak and B. Wunderlich, "Reversible melting of gel-spun fibers of polyethylene," *Thermochim. Acta*, vol. 421, no. 1–2, pp. 203–209, 2004.
- [159] M. Bartusch, R.-D. Hund, H. Hund, and C. Cherif, "Surface Functionalisation of UHMW Polyethylene Textile with Atmospheric Pressure Plasma," *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 4, pp. 736–743, 2014.
- [160] H. U. Poll, U. Schladitz, and S. Schreiter, "Penetration of plasma effects into textile structures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 489–493, 2001.
- [161] N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, "Penetration of a dielectric barrier discharge plasma into textile structures at medium pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 78–84, 2006.
- [162] J. Verschuren and P. Kiekens, "Gas flow around and through textile structures during plasma treatment," *World Text. Conf. AUTEX ...*, vol. 5, no. September, pp. 154–161, 2004.
- [163] C. X. Wang, H. L. Xu, Y. Liu, and Y. P. Qiu, "Influence of twist and filament location in a yarn on effectiveness of atmospheric pressure plasma jet treatment of filament yarns," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2775–2782, 2008.
- [164] M. Tsuchida and Z. Osawa, "Effect of ageing atmospheres on the changes in surface free energies of oxygen plasma-treated polyethylene films," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 272, no. 7, pp. 770–776, 1994.
- [165] T. Murakami, S. Kuroda, and Z. Osawa, "Dynamics of Polymeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 202, no. 1, pp. 37–44, 1998.
- [166] M. Morra, E. Occhiello, L. Gila, and F. Garbassi, "Surface Dynamics vs. Adhesion in Oxygen Plasma Treated Polyolefins," *J. Adhes.*, vol. 33, no. 1–2, pp. 77–88, 1990.
- [167] M. Štefečka, J. Ráhel', M. Černák, I. Hudec, M. Mikula, and M. Mazúr, "Atmospheric-pressure plasma treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, no. 24, pp. 2007–2008, 2008.
- [168] D. N. Hild and P. Schwartz, "Plasma-treated ultra-high strength polyethylene fibers. Part I. Characterization by electron spectroscopy for chemical analysis," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 879–896, 1992.
- [169] T. Wang, C. Wang, and Y. Qiu, "Surface modification of ultra high modulus polyethylene fibers by an atmospheric pressure plasma jet," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 1, pp. 25–33, 2008.

- [170] Z. Zheng, X. Tang, M. Shi, and G. Zhou, "A study of the influence of controlled corona treatment on UHMWPE fibres in reinforced vinylester composites," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 12, pp. 1833–1838, 2003.
- [171] Y. Ren, C. Wang, and Y. Qiu, "Aging of surface properties of ultra high modulus polyethylene fibers treated with He/O<sub>2</sub> atmospheric pressure plasma jet," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2670–2676, 2008.
- [172] G. Borcia, C. A. Anderson, and N. M. D. Brown, "Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 335–344, 2003.
- [173] National Library of Medicine, "TOXNET - TOXicology Data NETwork," 2015. [Online]. Available: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.
- [174] D. Hegemann, "Großflächige Plasmabeschichtungen: Niederdruck oder Atmosphärendruck?," *Vak. Forsch. und Prax.*, vol. 23, no. 6, pp. 28–31, 2011.
- [175] R. Intrater, A. Hoffman, G. Lempert, I. Gouzman, Y. Cohen, and E. Grossman, "Visualization of polyethylene fibers surface restructuring induced by oxygen plasma," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 1653–1657, 2006.
- [176] M. Nardin and I. M. Ward, "Influence of surface treatment on adhesion of polyethylene fibres," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 10, pp. 814–826, 1987.
- [177] B. Tissington, G. Pollard, and I. M. Ward, "A study of the influence of fibre/resin adhesion on the mechanical behaviour of ultra-high-modulus polyethylene fibre composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 82–92, 1991.
- [178] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos, and M. Muhammed, "Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification," *Langmuir*, vol. 20, no. 6, pp. 2472–2477, 2004.
- [179] M. M. B. Hasan, C. Cherif, A. B. M. Faisal, T. Onggar, R.-D. Hund, and A. Nocke, "Development of conductive coated Polyether ether ketone (PEEK) filament for structural health monitoring of composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 88, pp. 76–83, 2013.
- [180] M. K. Biswas, M. A. Shayed, R.-D. Hund, and C. Cherif, "Surface modification of Twaron aramid fiber by the atmospheric air plasma technique," *Text. Res. J.*, vol. 83, no. 4, pp. 406–417, 2012.
- [181] R. Hickmann, O. Diestel, C. Cherif, M. Bartusch, T. Götze, G. Heinrich, R. Fleischhauer, and M. Kaliske, "Plasma treatment of aramid fibres for adhesion enhancement," in *14th World Textile Conference AUTEX 2014*, 2014.
- [182] G. Heinrich, R. Hickmann, O. Diestel, C. Cherif, T. Götze, A. Hürkamp, and M. Kaliske, "Adhesion enhancement of PPS-rubber-composites by plasma treatment," *Tech. Text.*, vol. 2, pp. 60–61, 2015.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1	Überblick verschiedener PE-Typen.....	5
Abb. 2-2	Schema der Lamellenstruktur im teilkristallinen Polyethylen.....	6
Abb. 2-3	erzielbare E-Module und Zugfestigkeiten mittels verschiedener UHMWPE-Faserspinn-Methoden .....	8
Abb. 2-4	Einteilung der Plasmen nach Temperatur und Dichte .....	10
Abb. 2-5	Verlauf der Entladungstypen mit Spannung und Stromstärke .....	12
Abb. 2-6	Schematische Darstellung der möglichen Reaktionsmechanismen im Plasma.....	14
Abb. 2-7	Teilschritte des Färbens von PES-Substraten.....	19
Abb. 2-8	Einteilung der Verbundwerkstoffe nach ihrer Geometrie .....	23
Abb. 2-9	Grundlagen und Aufgabenfelder der zerstörungsfreien Prüfung.....	26
Abb. 2-10	Schema eines einseitigen MPI-Scanners (links) mit zwei Erzeugerspulen und einer Empfängerspule; Ergebnis mehrerer zusammengesetzter Einzelbilder einer Probe mit 2 Löchern (rechts).....	28
Abb. 2-11	Schematische Darstellung der zerstörungsfreien Wirbelstromprüfung.....	29
Abb. 4-1	Dyneema <sup>®</sup> SK65 in den bearbeiteten Aufmachungsformen: Garn, Gewebe, Gestrick.....	33
Abb. 4-2	Struktur des verwendeten Farbstoffs Methylenblau 1aD (3,7-Bis(Dimethylamino)phenothiazinium-chlorid, C. I. 52015).....	34
Abb. 4-3	Kalibriergerade zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{664\text{nm}}$ von Methylenblau 1aD.....	36
Abb. 4-4	Farbstoffaufnahme des unbehandelten UHMWPE in verschiedenen Aufmachungsformen.....	37
Abb. 4-5	Schema der wirkenden Kräfte am liegenden Tropfen nach der Young'schen Gleichung.....	37
Abb. 4-6	Einzelfasertensiometer K100SF und Probenhalter mit befestigtem Einzelfilament.....	38
Abb. 4-7	Probenfixierung für die Zugversuche an UHMWPE-Garnproben.....	43
Abb. 4-8	Einlagig verstärkter Prüfkörper in der Prüfvorrichtung für die Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit.....	44
Abb. 4-9	Schematische Darstellung der DBD-Plasmaanlage.....	46
Abb. 4-10	Abbildung der verwendeten DBD-Plasmaanlage, integriert in eine weiterführende Beschichtungsanlage .....	47
Abb. 4-11	Schematische Darstellung der Hochtemperatur-Behandlung im Becherfärbeapparat.....	50
Abb. 4-12	Strukturformeln der im HT-Verfahren eingesetzten Additive.....	50
Abb. 4-13	Batch-Reaktor bei der Fluor Technik System GmbH.....	51
Abb. 4-14	Schematische Darstellung des Oxifluorierungs-Prozesses.....	51

Abb. 4-15	In Epoxidharz eingebettetes Gewebe und zugeschnittene Prüfkörper (mit NP-Ausrüstung) mit Aufleimern für Zugversuche .....	52
Abb. 4-16	Synthetisierte Magnetitpartikel; getrocknet, in wässriger Dispersion (jeweils unter Einfluss eines Permanentmagneten), sowie stabilisiert mittels Ölsäure in Toluol .....	53
Abb. 4-17	Reaktionsschema des Grafting-From-Ansatzes mittels ATRP zur Oberflächenmodifikation der Magnetitpartikel.....	54
Abb. 5-1	Plasmavorhang bei 1,3 mm/4 kW, 1,3 mm/1,2 kW, 2 mm/1,2 kW und 2,5 mm/1,2 kW .....	56
Abb. 5-2	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Schädigungen („Pinholes“) durch Spikes bei Elektrodenabständen größer als 1,7 mm .....	56
Abb. 5-3	Kontaktwinkel von UHMWPE-Garn gegen Wasser bei unterschiedlichen Elektrodenabständen und Leistungen .....	57
Abb. 5-4	Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methyleneblau 1aD nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Elektrodenabständen.....	58
Abb. 5-5	Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methyleneblau 1aD nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Plasmaleistungen .....	59
Abb. 5-6	Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methyleneblau 1aD nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Plasmaleistungen .....	60
Abb. 5-7	Relative IR-Absorption plasmabehandelter UHMWPE-Gewebe in Abhängigkeit der Behandlungsdauer; ATR-korrigiert und normiert.....	61
Abb. 5-8	Ausschnitt der Abb. 5-7 im Bereich 900 bis 1850 cm <sup>-1</sup> .....	62
Abb. 5-9	Zusammenhang zwischen der Farbstoffannahme und der Behandlungsdauer im Luftplasma .....	63
Abb. 5-10	Plasmabehandelte und angefärbte UHMWPE-Gewebe (1. Färbung), Behandlungsdauer: 0 min, 1 min, 4 min, 9 min .....	63
Abb. 5-11	Zusammenhang zwischen der Höchstzugkraft bzw. der Maximaldehnung und der Behandlungsdauer im Luftplasma .....	64
Abb. 5-12	Schmelzverhalten des UHMWPE-Gewebes in der DSC nach verschiedenen Behandlungsdauern im Luftplasma.....	65
Abb. 5-13	UHMWPE-Garn nach der DSC-Analyse; unbehandelt, 0,2 min, 1 min, 4 min, 12 min .....	66
Abb. 5-14	REM-Aufnahmen unbehandelter UHMWPE-Fasern .....	66
Abb. 5-15	REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern nach Behandlung im Luftplasma; 0,4 min, 1 min, 2 min, 4 min.....	67
Abb. 5-16	Anfärbung von UHMWPE-Gewebe mit Methyleneblau 1aD nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten.....	68
Abb. 5-17	Kontaktwinkel von HDPE gegen Wasser nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten .....	69
Abb. 5-18	Plasmabehandeltes UHMWPE Gewebe nach Anfärbung, Vorderseite links und Rückseite rechts .....	70



Abb. 5-19	Schematische Darstellung der Wirkung eines Substrates im DBD-Plasma .....	71
Abb. 5-20	Vergilbung unterschiedlich stark plasmabehandelter UHMWPE-Gewebe an Umgebungsluft; unbehandelt bis 12 min .....	73
Abb. 5-21	Farbstoffaufnahme nach mehreren Färbezyklen in Abhängigkeit der Behandlungsdauer .....	74
Abb. 5-22	Einfluss der Entschlichtung von UHMWPE-Gewebe auf die Farbstoffaufnahme nach 2 min Plasmabehandlung .....	76
Abb. 5-23	C1s-Spektrum des UHMWPE-Garns vor und nach Luftplasmabehandlung .....	77
Abb. 5-24	Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Konzentration an Myristinsäure sowie der Behandlungstemperatur von UHMWPE-Garn .....	80
Abb. 5-25	Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme von der Behandlungsdauer bei 80 bzw. 110 °C .....	81
Abb. 5-26	Beständigkeit verschiedener Additive nach der HT-Behandlung von UHMWPE-Garn über mehrere Färbezyklen .....	82
Abb. 5-27	Visuelle Veränderung oxifluorierter UHMWPE-Gestricke; unbehandelt, Oxi V2, Oxi V3, Oxi V1 .....	83
Abb. 5-28	Anfärbung unterschiedlich oxifluorierter Gestricke mit Methylenblau 1aD .....	84
Abb. 5-29	Beständigkeit der Anfärbung unterschiedlich oxifluorierter UHMWPE-Gestricke über mehrere Waschzyklen .....	84
Abb. 5-30	Relative IR-Absorption oxifluorierter UHMWPE-Proben, Ausschnitt von 900 bis 1800 $\text{cm}^{-1}$ ; ATR-korrigiert und normiert .....	85
Abb. 5-31	Ergebnisse der Zug-/Dehnungsversuche von oxifluorierten UHMWPE-Garnen im Vergleich zum unbehandelten Ausgangsmaterial und dem Garn nach Luftplasmabehandlung von 1 min .....	86
Abb. 5-32	REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern vor und nach der Oxifluorierung; unbehandelt, Oxi V1, Oxi V4, Oxi V5 .....	88
Abb. 5-33	Relative IR-Absorption plasmabehandelter UHMWPE-Garne, Ausschnitt von 900 bis 1800 $\text{cm}^{-1}$ ; ATR-korrigiert und normiert .....	92
Abb. 5-34	Ergebnisse der Zug-/Dehnungsversuche nach Plasmabehandlung von UHMWPE-Garnen mit unterschiedlichen Reaktivgasen und je zwei verschiedenen Behandlungsdauern .....	92
Abb. 5-35	REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern nach Behandlung mit verschiedenen Reaktivgasen; Luft, Argon, $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ .....	94
Abb. 5-36	Visuelle Beurteilung der Prüfkörper nach der ILSS; unbehandelte bzw. plasmabehandelte Verstärkung .....	97
Abb. 5-37	Mit stabilisierten Magnetitpartikeln ausgerüstetes UHMWPE-Gewebe und Garn .....	98
Abb. 5-38	REM-Aufnahmen von UHMWPE-Fasern mit Partikelaustrüstung; unbehandeltes PE mit stabilisierten NP, luftplasmabehandeltes PE mit unmodifizierten NP, stabilisierten NP und modifizierten NP .....	99

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 5-39	Magnetisierbarkeit der drei genutzten Magnetitpartikel sowie eines mit stabilisierten Partikeln ausgerüsteten UHMWPE-Gewebes .....	99
Abb. 5-40	Magnetisierbarkeit der unmodifizierten Magnetitpartikel bei unterschiedlichen Temperaturen.....	100

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1	Allgemeine Kennwerte für verschiedene Polyethylene.....	5
Tab. 2-2	Oberflächenenergien un behandelter Polyethylene .....	9
Tab. 2-3	Reaktionsschritte bei der Fluorierung.....	20
Tab. 2-4	Mögliche Reaktionen bei der Abreaktion von Radikalen mit Sauerstoff.....	21
Tab. 2-5	Auswahl möglicher Fehlerbilder von Textilverbund-Bauteilen.....	27
Tab. 4-1	Kenndaten des eingesetzten UHMWPE Dyneema® SK65 (Garn, 210 tex).....	33
Tab. 4-2	Oberflächenenergien der genutzten Messflüssigkeiten nach STRÖM .....	39
Tab. 4-3	Kontaktwinkel und Oberflächenenergien des untersuchten UHMWPE, ohne und mit Entschlichtung .....	39
Tab. 4-4	Parameter der Plasmabehandlung von UHMWPE-Garn mit Reaktivgasen.....	49
Tab. 4-5	Übersicht der oxifluorierten Proben .....	51
Tab. 4-6	Partikelgrößen und Stabilität der verwendeten Dispersionen.....	54
Tab. 5-1	Benetzungsverhalten von UHMWPE-Fasern nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Leistungen .....	59
Tab. 5-2	Einfluss der Behandlungsdauer auf das Benetzungsverhalten von UHMWPE- Fasern.....	61
Tab. 5-3	Relevante IR-Absorptionsbanden des Polyethylens.....	61
Tab. 5-4	Zusätzliche IR-Absorptionsbanden nach der Luftplasmabehandlung von UHMWPE.....	62
Tab. 5-5	Textilphysikalische Kennwerte des UHMWPE-Garns nach Luftplasmabe- handlung mit variierenden Behandlungsdauern .....	64
Tab. 5-6	Einfluss der Transportgeschwindigkeit anhand des Benetzungsverhaltens .....	69
Tab. 5-7	Plasmadurchdringung anhand des Benetzungsverhaltens mit und ohne Luft- spalt auf der Unterseite .....	71
Tab. 5-8	Anfärbung plasmabehandelter UHMWPE-Gewebe nach Alterung an Luft; je- weils nach dem 3. Färbezyklus der Probenreihe .....	72
Tab. 5-9	Einfluss der Alterung an Luft anhand des Benetzungsverhaltens von UHMWPE-Garn .....	73
Tab. 5-10	Einfluss der Entschlichtung auf das Benetzungsverhalten von UHMWPE- Garn nach 1 min effektiver Plasmabehandlung und anschließendem Waschen mit Aceton .....	75
Tab. 5-11	Ergebnisse der XPS-Analyse un behandelter und plasmabehandelter UHMWPE-Garne .....	76
Tab. 5-12	Auswertung des aufgelösten C1s-Peaks von UHMWPE-Garn nach Luftplas- mabehandlung.....	77
Tab. 5-13	Übersicht der oxifluorierten Proben .....	83
Tab. 5-14	Benetzungsverhalten der oxifluorierten UHMWPE-Garne bei Lagerung an Luft .....	85

## Tabellenverzeichnis

Tab. 5-15	Ergebnisse der XPS-Analyse oxifluorierter UHMWPE-Proben.....	86
Tab. 5-16	Textilphysikalische Kennwerte der oxifluorierten Garne .....	87
Tab. 5-17	Benetzungsverhalten nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Reaktivgasen und je zwei verschiedenen Behandlungsdauern.....	91
Tab. 5-18	Textilphysikalische Kennwerte des UHMWPE-Garns nach Plasmabehandlung mit unterschiedlichen Reaktivgasen.....	93
Tab. 5-19	Ergebnisse der XPS-Analyse unbehandelter und plasmabehandelter UHMWPE-Garne.....	95
Tab. 5-20	Textilphysikalische Kennwerte von FVKs aus Epoxidharz und UHMWPE-Verstärkung.....	96
Tab. 5-21	Textilphysikalische Kennwerte von FVKs aus Epoxidharz und verschiedenen, NP-ausgerüsteten UHMWPE-Geweben im Zugversuch .....	100
Tab. 6-1	Gegenüberstellung der Plasmabehandlung, der Oxifluorierung und des HT-Verfahrens zur Oberflächenmodifikation von textilem UHMWPE.....	104

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

## **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit im Zeitraum November 2010 bis Februar 2016 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 mit den Änderungen durch die Beschlüsse des Fakultätsrates vom 15.06.2011 und 18.06.2014 an.

Dresden, den 15. Februar 2016

Matthias Bartusch