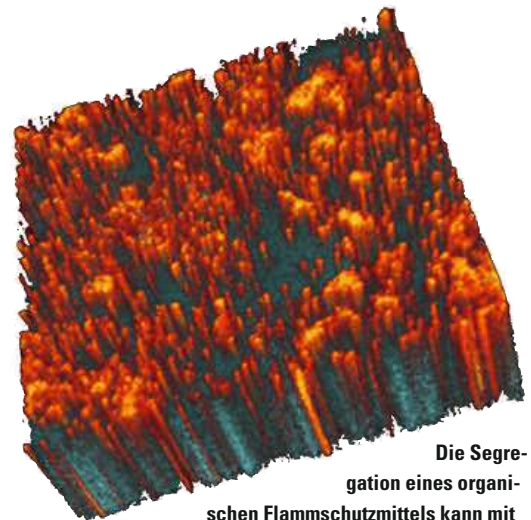


Kunststoffe unter der chemischen Lupe

Oberflächenanalytik. Um einen detaillierten Blick auf und in die chemische Zusammensetzung von Kunststoffen zu bekommen, gilt es, das geeignetste Analyseverfahren auszuwählen. Mit der Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) können Eigenschaften gezielt identifiziert, lokalisiert und quantifiziert werden.



Die Segregation eines organischen Flammschutzmittels kann mit einer Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) als dreidimensionale Verteilung dargestellt werden (Bildfeld: $30 \times 30 \times 1 \mu\text{m}^3$) (Bilder: Tascon)

BIRGIT HAGENHOFF

Viele wichtige Materialeigenschaften, wie z. B. Haftung, Reibung, Oxidation und optisches Verhalten werden von der chemischen Zusammensetzung in den oberflächennahen Bereichen eines Werkstoffs bestimmt. Der Einsatz maßgeschneiderter analytischer Techniken kann dabei helfen, Materialeigenschaften passend zu optimieren und die Ursache von Produktfehlern zu finden. Dabei stehen folgende Fragen im Mittelpunkt der Analytik: Was (Identifizierung) befindet sich wo (Lokalisierung) und wieviel ist es (Quantifizierung)?

Die Eigenschaften einer Materialoberfläche haben ihren Ursprung in unterschiedlichen Tiefen. So wird die Benetzbarkeit nur von den äußersten Nanometern ($1/1000$ Mikrometer) der Oberfläche bestimmt und beeinflusst die Verklebbarkeit und Haftungseigenschaften. Hingegen entscheidet die Zusammensetzung im Bereich von 2 bis 20 nm über Oxidationsvorgänge und der Bereich ab 100 nm über das Aussehen und die Farbe (Bild 1). Analytische Verfahren, die bei der Optimierung dieser Eigenschaften helfen, sollten daher zielgenau diese Tiefenbereiche erfassen, das bedeutet, die analytische Information muss aus dem Bereich stammen, der für die jeweilige Eigenschaft

relevant ist. Diese Wahl der geeigneten Informationstiefe bzw. der dazu passenden Analysetechnik ist vergleichbar mit der Auswahl der Schärfentiefe bei einem Foto.

Der analytische Werkzeugkasten

Für eine am Problem orientierte Analytik ist aber nicht nur die Informationstiefe von Bedeutung, sondern auch die er-

reichbare Lateralauflösung. Sie bezeichnet den kleinsten Abstand, den zwei Detailbereiche haben müssen, damit sie noch getrennt analysierbar sind. Dies ist vergleichbar mit der kleinsten Pixelgröße eines Bildes, welches man mit dem Sensor einer Digitalkamera erfassen kann. Die Lateralauflösung bestimmt, wie „scharf“ man (chemische) Landkarten einer Oberfläche darstellen kann.

Keine Technik kann alle Bereiche einer Oberfläche erfassen. Man muss daher, je →

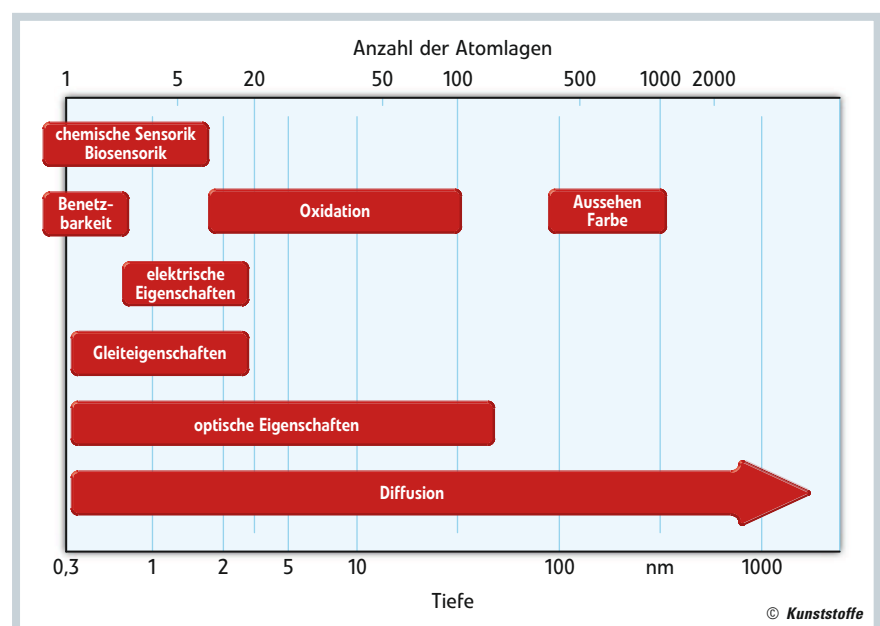


Bild 1. Für die Materialeigenschaften sind unterschiedliche Oberflächenbereiche eines Materials verantwortlich (dargestellt nach [1])

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU111635

nach Fragestellung, eine geeignete Auswahl treffen. Bei Kunststoffen ist dabei zusätzlich zu beachten, dass nicht nur die Zusammensetzung auf Basis der chemischen Elemente relevant ist (z. B. Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff), sondern auch die molekulare Zusammensetzung, wie etwa die Art des Polymers oder der Additive.

Bild 2 stellt die gängigsten Analysemethoden dar. Eine hohe laterale Auflösung (rot dargestellte Techniken) wird nur für Techniken erreicht, die praktisch keine Informationen über die chemische Zusammensetzung liefern. Für die Kunststoffanalytik ist man daher auf die hellbraun dargestellten Techniken angewiesen, deren Lateralauflösung für praktische Anwendungen auf etwa 100 nm begrenzt ist. Aufgrund ihrer Informationstiefe haben sich darunter die Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) zu den besonders geeigneten Methoden der Kunststoffanalytik entwickelt. Diese Techniken sollen im Folgenden mit ihren Einsatzbereichen näher vorgestellt werden.

Photoelektronenspektroskopie

In der Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, kurz: XPS) benutzt man Röntgenstrahlung, um Elektronen aus den Hüllen der Atome einer Probe herauszuschlagen. Die kinetische Energie, mit der das Elektron bei die-

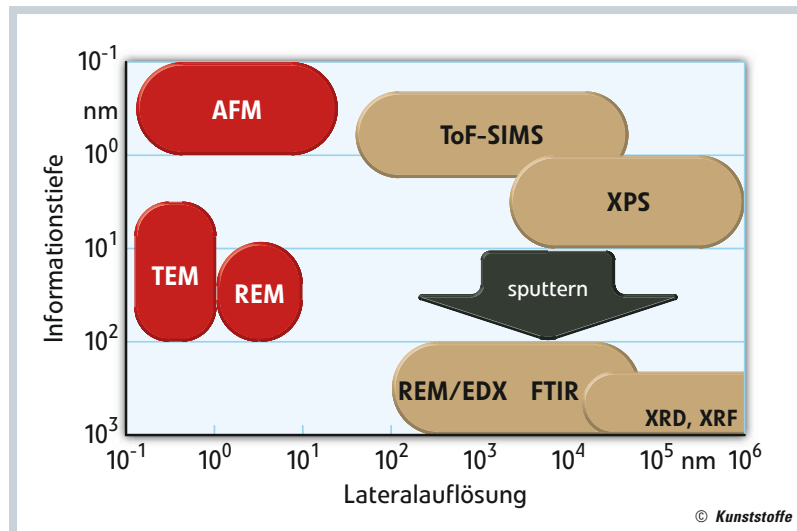


Bild 2. Analytische Techniken lassen sich bezüglich der erreichbaren Lateralauflösung und ihrer Informationstiefe gliedern. Die roten Techniken liefern keine chemische Information, die hellbraunen Techniken hingegen schon. Durch Ionenzerstäubung (Sputtern) kann Probenmaterial abgetragen werden (AFM: Rasterkraftmikroskopie; TEM: Transmissionselektronenmikroskopie; REM: Rasterelektronenmikroskopie; ToF-SIMS: Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie; XPS: Photoelektronenspektroskopie; EDX: energiedispersive Detektion von Röntgenstrahlung; FTIR: Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie; XRD: Röntgenbeugung; XRF: Röntgenfluoreszenzanalyse)

sem photoelektrischen Effekt die Probe verlässt, ist typisch für das chemische Element, aus dem es freigesetzt wurde. Darüber hinaus kann aus der genauen Bestimmung der Elektronenenergie auch der Bindungszustand des jeweiligen Atoms erfasst werden. So unterscheiden sich beispielsweise die Energien von Elektronen aus einem Kohlenstoffatom in C-C-Bindung signifikant von Elektronen

aus einem Kohlenstoffatom in C=O-Bindung. Neben der atomaren Zusammensetzung können somit auch molekulare Baugruppen quantitativ erfasst werden. In Bild 3 ist dies am Beispiel von Polyethylenterephthalat (PET) dargestellt.

Diese Analysemethode ist für den Nachweis aller Elemente außer Wasserstoff geeignet. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,1 (Atom)-Prozent. Der Nachweis erfolgt quantitativ, d.h. Konzentrationen können mit bis zu 5 % Genauigkeit erfasst werden. Die maximale Informationstiefe beträgt ca. 10 nm. Als Lateralauflösung werden routinemäßig ca. 3 µm erreicht. Nimmt man längere Messzeiten in Kauf, können auch Werte unterhalb von 1 µm erreicht werden. Die XPS-Technik erfordert ein Vakuum, weshalb nur vakuum-beständige Materialien untersucht werden können. Kunststoffe sind dafür meistens geeignet.

Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Für eine Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, kurz: ToF-SIMS) beschießt man eine Oberfläche mit Ionen. Die dadurch in die Probe eingebrachte Energie wird durch Stöße der Probenatome und -moleküle untereinander zurück an die Oberfläche transportiert und führt dort zur Emission von Teilchen, die typisch für die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche

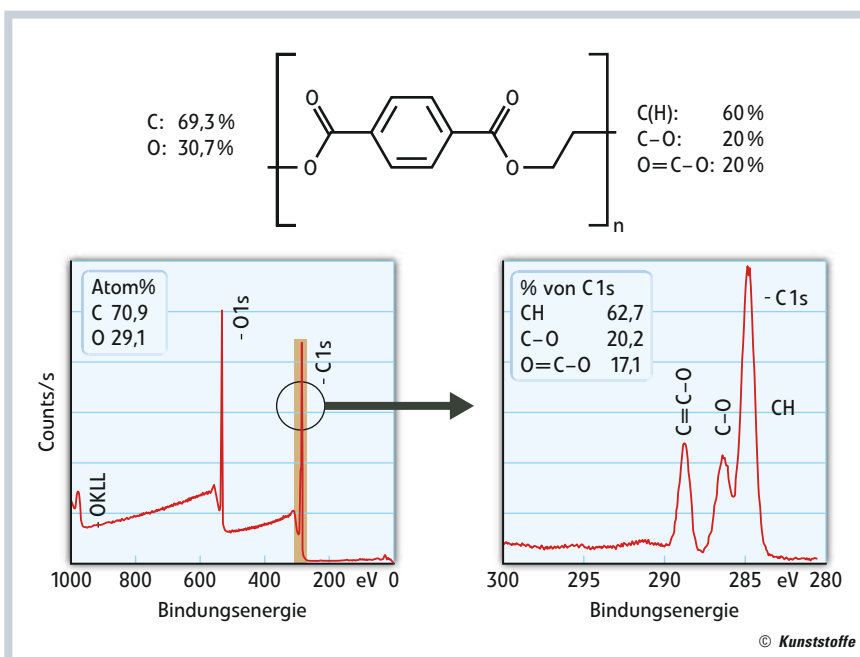


Bild 3. Die Strukturformel eines Polyethylenterephthalats (PET, oben) wird durch die XPS quantitativ abgebildet. Das Übersichtsspektrum links liefert die atomare Zusammensetzung, das Detailspektrum rechts zeigt die Bindungszustände des Kohlenstoffs im PET

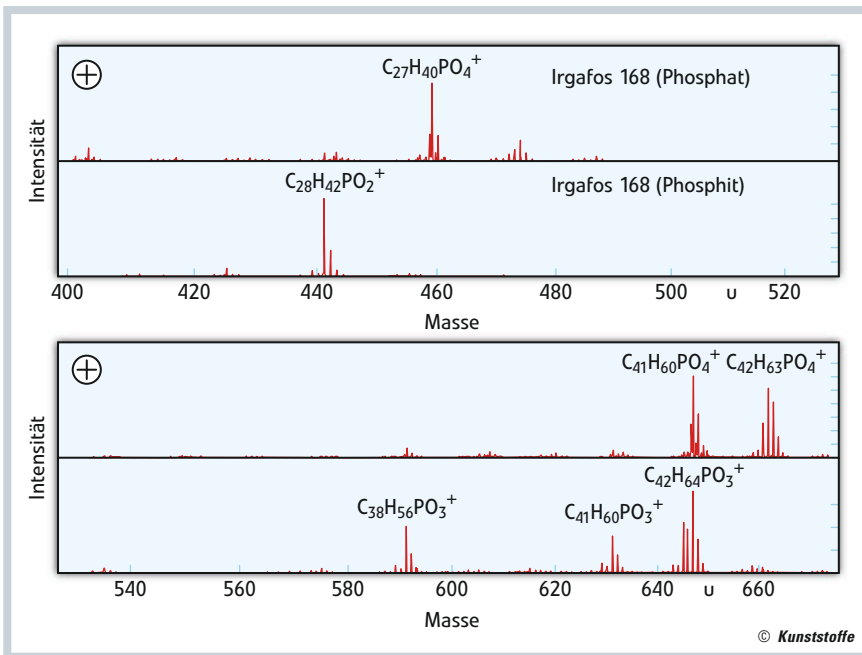


Bild 4. Die ToF-SIMS Spektren des Antioxidationsmittels Irgafos 168 in Polyethylen (PE-LD) unterscheiden sich abhängig davon, ob ein Sauerstoffatom gefangen wurde (Oxidation, oben) oder ob nicht (unten)

sind. Die Masse dieser Teilchen, anhand derer sie genau identifiziert werden können, wird anschließend bestimmt. Mit

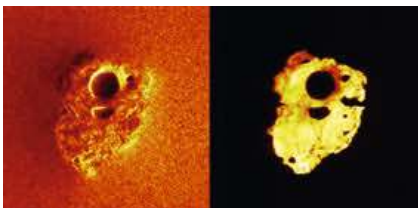


Bild 6. Die Bestandteile des Lacks (links). Der perfluorierte Polyether, der den Krater verursachte, wird ausschließlich im Zentrum der Benetzungsstörung nachgewiesen (rechts). (Beide Bilder: ToF-SIMS Images, Bildfeld 500 x 500 µm²; hell: hohe Intensitäten; dunkel; geringe Intensitäten)

dieser Methode können sowohl Elemente als auch Moleküle erfasst werden. Moleküle mit Atommassen bis zu etwa 10 000 u, wie beispielsweise die meisten Polymer-Additive, oder auch Oligomere, können dabei intakt nachgewiesen werden. Größere Moleküle wie Polymere fragmentieren unter dem Ionenbeschuss, sind aber anhand ihrer charakteristischen Bruchstücke identifizierbar.

ToF-SIMS Spektren reagieren sehr empfindlich auf Änderungen der molekularen Struktur. Als Beispiel zeigt **Bild 4** die Spektren des oxidationshemmenden Additivs Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit (Typ: Irgafos 168, Hersteller: Ciba AG, Basel/Schweiz) in Ausgangsform und nach Anlagerung eines Sauerstoffa-

toms. Hier kann zwischen beiden Formen des Additivs analytisch unterschieden werden.

Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei einigen ppb für Elemente bzw. fmol für Moleküle. Die Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie zählt mit einer Informationstiefe von 1-3 nm zu den oberflächenempfindlichsten analytischen Verfahren. Mittlerweile werden Lateralaufösungen kleiner als 100 nm erreicht, wobei routinemäßig je nach Anwendung von 300 nm bis 3 µm auszugehen ist. Die ToF-SIMS ist nur vergleichend quantitativ, d. h. Konzentrationsunterschiede bei Proben ähnlicher Zusammensetzung können mit einer Genauigkeit von bis zu 5 % erfasst werden, nicht jedoch die absolute Menge. Auch die ToF-SIMS erfordert Vakuum-Bedingungen. **Tabelle 1** zeigt die wichtigsten Leistungsdaten beider Analyseverfahren.

Beschichtungsstörungen identifizieren und vermeiden

Bild 5 zeigt ein optisches Bild einer Beschichtungsstörung in Form eines Kraters →

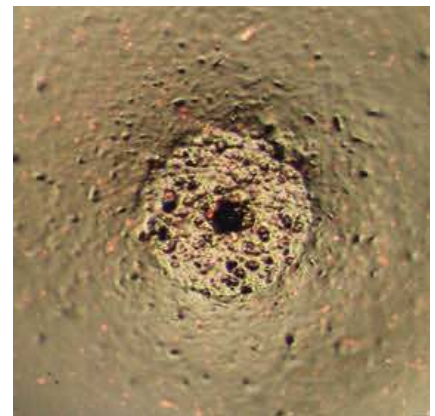


Bild 5. Benetzungsstörungen in Lackierungen können sichtbare Krater verursachen

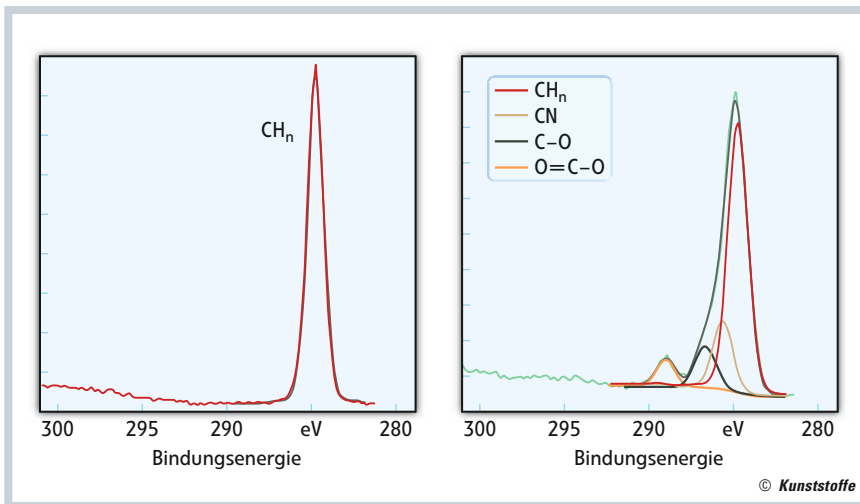


Bild 7. Die Plasmabehandlung von Polyethylen (XPS-Detailspektrum des Kohlenstoffs, links) führt zur Ausbildung von O=C-O-, C-O- und C-N-Bindungen (rechts)

ters auf einer Kunststofflackierung. Neben organischen Fremdkontaminationen sind häufig inhomogene Mischungen der verschiedenen Lackbestandteile Ursache der Kraterbildung. Da die Haftung in den obersten Monolagen eines Materials vermittelt wird (vgl. Bild 1), ist eine Analysetechnik erforderlich, die detaillierte molekulare Informationen aus diesem Tiefenbereich liefert. ToF-SIMS ist hier die Methode der Wahl, wenn durch vorhergehende optische Analysen andere Ursachen ausgeschlossen werden konnten. In Bild 6 ist das Ergebnis dieser Analyse dargestellt (andere, aber vergleichbare Stelle zu Bild 5; hell: hohe Intensitäten; dunkel: geringe Intensitäten). Während Polysiloxane, die dem Lack als Glättungsmittel zugesetzt werden, vergleichsweise homogen innerhalb und außerhalb der Fehlstelle verteilt sind (Bild 6, links), findet sich im Kraterzentrum ein perfluorierter Polyether, der außerhalb der Fehlstelle nicht nachgewiesen werden kann (Bild 6, rechts). Solche temperaturbeständigen perfluorierten Polyether werden etwa als Schmiermittel in Produktionsrobotern oder Förderanlagen eingesetzt. Durch eine Produktionsbegehung mit Probenahme und ToF-SIMS Analyse konnte die Substanz, die den Krater verursachte, identifiziert und aus der Produktion eliminiert werden.

Oberflächenmodifikationen gezielt nachvollziehen

Beflammungen und Plasmabehandlungen werden häufig eingesetzt, um die Oberflächeneigenschaften eines Kunststoffes maßgeschneidert zu modifizieren. So können beispielsweise durch Einbau

von Sauerstoff oder Stickstoff in die oberflächennahen Bereiche die Benetzbarkeit, aber auch die elektrischen Eigenschaften

i
Kontakt

Tascon GmbH
D-48149 Münster
TEL +49 251-625622-100
→ www.tascon.eu

beeinflusst werden. Um die damit einhergehenden molekularen Veränderungen quantitativ zu erfassen, ist insbesondere die XPS geeignet. Bild 7 zeigt auf der linken Seite das XPS-Detailspektrum des Kohlenstoffsignals für eine unbehandelte Polyethylen-Oberfläche. Das Signal besteht aus einem einzelnen Peak, der für die C-C-Bindungen des Polyethylens charakteristisch ist. Nach Plasmabehandlung sind innerhalb der Informationstiefe der XPS (15 nm) O=C-O-, C=O-, C-O- sowie CN-Bindungen entstanden (Bild 7, rechts). In einem nachfolgenden Schritt war es möglich, die Anteile der modifizierten Kohlenstoffatome mit den makroskopischen Eigenschaften der Oberfläche (z.B. Haftfestigkeit) zu korrelieren.

Segregation von Additiven

Die Segregation von Additiven in Polymeren kann sowohl erwünscht, als auch unerwünscht sein. Im ersten Fall wird die Ober- bzw. Grenzfläche gezielt modifiziert (z. B. durch Verlaufshilfsmittel), im zweiten Fall kommt es beispielsweise zu unerwünschten optischen Ausblühungen, unerwünschten elektrischen Eigenschaften oder Beschichtungsproblemen. Das Titelbild zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Verteilung eines organischen Flammenschutzmittels in einem Po-

	XPS	ToF-SIMS
Messprinzip	Anregung der Oberfläche mit Röntgenstrahlung; Energiebestimmung ausgelöster Photoelektronen (photoelektrischer Effekt)	Anregung der Oberfläche mit hochenergetischen Ionen, Massenbestimmung zerstäubter geladener Atome und Moleküle („Sekundärionen“)
Art der Information	atomare Zusammensetzung, Information über die Bindungszustände der nachgewiesenen Elemente	chemische Zusammensetzung der Oberfläche, Nachweis aller Elemente, stabile Isotope, Moleküle
Informationstiefe	oberste 10 nm	oberste Monolage
Betriebsarten	Spektroskopie, Mikroskopie, Tiefenprofilierung	Spektrometrie, Mikroskopie, Tiefenprofilierung
maximales Bildfeld	ca. 500 x 500 µm ²	ca. 9 x 9 cm ²
Lateralauflösung	300 nm, im Routinebetrieb 3 µm	100 nm, im Routinebetrieb 300 nm
maximale Tiefe	10 µm (durch Zerstäubung), 20 nm (zerstörungsfrei, winkelaufgelöstes XPS (ARXPS))	10 µm (durch Zerstäubung), 500 µm (Schnittabbildung)
Tiefenauflösung	einige 10 nm (Zerstäubung), von Modellannahmen abhängig (ARXPS)	einige nm (Zerstäubung), 100 nm (Schnittabbildung)
quantitativ	ja	semi-quantitativ
Nachweisgrenze	1000 ppm	einige 10 ppb (Elemente), fmol (Moleküle)
Identifizierung von Komponenten	mit Einschränkungen möglich	möglich (auch Screening unbekannter Substanzen)
Probenanforderungen	vakuumkompatibel	vakuumkompatibel

Tabelle 1. Kenndaten der vorgestellten analytischen Techniken

lyamid. Für die Analyse wurde die ToF-SIMS gewählt, weil diese verschiedene organische Additive identifizieren und voneinander unterscheiden kann, selbst wenn unterschiedliche Additive gleichzeitig in einem Material vorliegen. Da in diesem Fall bereits bekannt war, dass auch die elektrischen Eigenschaften der Probe beeinflusst wurden, war die Analyse der obersten Monolagen der Probe allein bzw. die Informationstiefe der ToF-SIMS nicht ausreichend (vgl. Bilder 1 und 2). Um auch tieferliegende Schichten zu erfassen, wurde die Probe unter Einsatz von Ar-Clusterionen (Ar_{1000}^+) sukzessive abgetragen (Ionenzerstäubung, Sputtern) und nach jedem Sputterschritt ein ToF-SIMS-Image aufgenommen. So entsteht ein dreidimensionales Abbild der molekularen Struktur der Probe. Die Segregation des Flammenschutzmittels an die Oberfläche ist eindeutig zu erkennen. Als Ursache konnte in diesem Fall ein nicht optimal gestalteter Spritzgussprozess identifiziert werden.

Fazit

Der Einsatz oberflächenanalytischer Methoden, wie der XPS und der ToF-SIMS führt zu einem umfassenden Bild der chemischen Zusammensetzung von Polymeroberflächen. Mit modernen Geräten kann sogar die dreidimensionale Verteilung von Additiven im Polymer bildgebend dargestellt werden. Somit können Entwicklungsprozesse begleitet, Produktionsprozesse optimiert und Fehler aufgedeckt werden. ■

LITERATUR

- 1 Henzler, M.; Göpel, W: Oberflächenphysik des Festkörpers. 2. Aufl. Teubner, Stuttgart 1994

DIE AUTORIN

DR. BIRGIT HAGENHOFF (DIPL.-PHYS.), geb. 1962, ist seit 1997 Geschäftsführerin der Tascon Gesellschaft für Oberflächen- und Materialcharakterisierung mbH.

SUMMARY

POLYMERS UNDER THE CHEMICAL MAGNIFYING GLASS

SURFACE ANALYSIS. To obtain a detailed look at and into the chemical composition of polymers, it is essential to select the most appropriate analytical method. With the aid of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) properties can be selectively identified, localized and quantified.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on

www.kunststoffe-international.com