

Hydroxamsäuren als Ankergruppen auf Metalloberflächen

(Übersicht)

Matthias Schlörholz

aus:

Matthias Schlörholz, "Hydroxamsäuren als Ankergruppen für niedermolekulare und polymere Materialien auf Metalloberflächen", Heidelberg, Univ., Diss., 2002, dissertation.de-Verlag, Berlin ISBN 3-89825-451-8

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Selbstorganisierende Monolagen	7
2.1.1	Monolagen auf Metalloberflächen	9
2.1.2	Monolagen auf Metalloxid-Oberflächen	10
2.2	Hydroxamsäuren als Komplexbildner	12
2.3	Hydroxamsäuren als Ankergruppe auf metallischen Oberflächen	14
2.3.1	Unterschiedliche Metall/Metalloxid-Oberflächen im Vergleich	14
2.3.2	Hydroxamsäuren im Vergleich zu anderen Ankergruppen	15
2.4	Anwendungen	16
2.4.1	Haftvermittelnde Eigenschaften organischer Moleküle	16
2.4.2	Strukturieren von Monolagen	17
3	Experimentelles	21
3.1	Analysemethoden	23
3.1.1	XP-Spektroskopie	23
3.1.2	Kontaktwinkel	28
3.1.3	AF-Mikroskopie	30
3.1.4	Kernresonanz-Spektroskopie	31
3.1.5	Massenspektrometrie	31
3.1.6	GPC-Messungen	31
3.1.7	Schmelzpunktbestimmung	32
3.2	Oberflächenchemie	33
3.2.1	Präparation der Eisen/Eisenoxid-Oberflächen	33
3.2.2	Herstellung der Hydroxamsäure-Monoschichten auf Eisen/Eisenoxid-Oberflächen	36
3.2.3	Strukturieren der Monolagen aus Eisen/Eisenoxid	36
3.3	Haftversuche	37
3.3.1	Präparation der Probenträger	38
3.3.2	Testverfahren zur Bestimmung des Haftvermögens	38

3.3.3	Bewertungskriterien: kohäsives und adhäsives Bruchbild	39
3.4	Synthese der Adsorbatmoleküle	41
3.4.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Hydroxamsäuren	42
3.4.2	Alkanhydroxamsäuren	44
3.4.3	Hydroxy-terminierte Hydroxamsäure	47
3.4.4	Amino-terminierte Hydroxamsäuren	48
3.4.5	Biphenylhydroxamsäure	52
3.4.6	Ethylenglykol-hydroxamsäuren	55
3.4.7	Hydroxamsäure-haltige Polymethacrylate	61
3.5	Chemikalienliste	64
4	Ergebnisse	67
4.1	Charakterisierung von Hydroxamsäure-Monolagen auf Eisen/Eisenoxid	69
4.1.1	Schichtdicken aliphatischer SAMs	69
4.1.2	Ethylenglykol-haltige Monolagen	75
4.1.3	Betrachtung des Stickstoffsignals im XP-Spektrum	78
4.2	Strukturierung von Oberflächen	82
4.2.1	Biphenyle auf Eisen/Eisenoxid	82
4.2.2	Strukturen auf Eisen/Eisenoxid	83
4.3	Haftvermittlung	86
4.3.1	Haftvermittelnde Monolagen	86
4.3.2	Haftvermittelnde Polymere	90
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
6	Literaturliste	103
7	Anhang	107
7.1	Abkürzungen und Symbole	109
7.2	Testreihen zur Haftvermittlung	110
7.3	Berechnung der Säurekonstante von Metalloxid-Oberflächen	114
8	Index	115
9	Danksagung	119

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: schematischer Aufbau eines Adsorbatmoleküls mit Ankergruppe, Volumengruppe und Endgruppe	7
Abb. 2.2: Einfluß der Abstände zwischen den Oberflächen-Bindungsplätzen auf die Orientierung der Adsorbatmoleküle in einer Monolage	8
Abb. 2.3: Vernetzung einer Biphenylmonolage durch Elektronenbestrahlung am Beispiel des Biphenylthiols auf Gold.	17
Abb. 2.4: prinzipielle Vorgehensweise beim Strukturieren von biphenylischen Monolagen ..	18
Abb. 2.5: Das Konzept der <i>chemischen Lithographie</i>	19
Abb. 3.1: Bildung des Kontaktwinkels an der Grenzfläche zwischen einer Oberfläche und eines Flüssigkeitstropfens	29
Abb. 3.2: XP-Spektrum eines mit Eisen bedampften und mit Argon-Ionen gesputterten Siliciumwafers	33
Abb. 3.3: Eisen-Fe2p-Bereiche von XP-Spektren eines mit Eisen bedampften und mit Argon-Ionen gesputterten Siliciumwafers	34
Abb. 3.4: schematischer Querschnitt einer Oberfläche nach Auftragen des Haftvermittlers und Klebstoffs	40
Abb. 3.5: Aufnahme von Beispielen unterschiedlicher Bruchbilder samt ihrer Bewertung	40
Abb. 3.6: vereinfachte Darstellung der Hydroxylaminolyse von Carbonsäurealkylestern über O-Acyl-hydroxylamine zu Hydroxamsäuren.	41
Abb. 4.1: Stickstoff- und Kohlenstoffbereich des XP-Spektrums der Stearinhydroxamsäure	69
Abb. 4.2: Relative Schichtdicke d von Monolagen unterschiedlich langer Alkanhydroxamsäuren bezogen auf Caprinhydroxamsäure	71
Abb. 4.3: Fortschreitende, zurückweichende und ruhende Kontaktwinkel von Monolagen von aliphatischen Hydroxamsäuren unterschiedlicher Kettenlänge	73
Abb. 4.4: mögliche Loopbildung von Adsorbatmolekülen in einer Monolage aus hydroxy-terminierten Alkanhydroxamsäuren auf einer Eisen/Eisenoxid-Oberfläche	74
Abb. 4.5: Kohlenstoffbereich einer in eine 1 mM ethanolische Tetraethylglykol-Lösung eingelegten Probe im Vergleich zu einer unbeschichteten Probe	76

Abb. 4.6: Stickstoffbereich des XP-Spektrums der Stearinhydroxamsäure	79
Abb. 4.7: Stickstoffbereich der XP-Spektren einer Biphenylmonolage vor und nach der Bestrahlung mit Elektronen	83
Abb. 4.8: AFM-Aufnahmen einer partiell bestrahlten und anschließend geätzten Biphenylmonolage	84
Abb. 4.9: über die Fläche gemittelt Höhenprofil der Messung aus Abb. 4.8.	85
Abb. 4.10: Schematische Darstellung des Haftprinzips einer quasi-Monolage von amino- terminierten Hydroxamsäuren	88
Abb. 4.11: Schematischer Aufbau des Haftsystems mit einem hydroxamsäure-haltigen Polymer als Haftvermittler	91
Abb. 4.12: XP-Spektren einer Stahloberfläche: unbeschichtet, beschichtet mit HA-haltigem Polymer und nach Abriß mit adhäsivem Versagen	96

1 Einleitung

It is to be expected that future extensive studies will establish the donor properties of hydroxamic acids to a greater extent.

B. Chatterjee

Die hier vorliegende Arbeit steht zu großen Teilen im Zeichen einer Zusammenarbeit des Lehrstuhls für Angewandte Physikalische Chemie der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg mit der Sika AG, Zürich. Kern dieser Arbeit war die Frage, ob die aus der Oberflächenchemie stammenden Forschungsergebnisse im Bereich der selbstorganisierenden Monolagen aus den letzten zehn bis zwanzig Jahren industriell Verwendung finden können. Dazu sollte die Technologie der seit langem bekannten und gut charakterisierten Monolagen etwa von Thiolen auf Gold- und Silberoberflächen auf oxidische Metalloberflächen übertragen werden.

Arbeiten von Monolagen auf Metall/Metalloxid-Oberflächen wurden von Whitesides und Folders bereits 1995 veröffentlicht [1]. Dabei kamen erstmals auch Hydroxamsäuren als Ankergruppen zum Einsatz - 17 Jahre nach dem vorangestellten Zitat von B. Chatterjee, seinem Schlußwort in einem Übersichtsartikel [2] über die komplexierenden Eigenschaften der Hydroxamsäuren. Es ist allerdings zu bezweifeln, daß er mit seiner Voraussage eine „Wiedergeburt“ der Hydroxamsäuren in der Oberflächenchemie erahnte.

Jedenfalls wurden in dieser Arbeit die Ergebnisse von Whitesides et al. als Grundlage aufgenommen und für weitere Entwicklung von Monolagen auf

Eisen/Eisenoxid genutzt. Dabei konnten Monolagen, die mittlerweile von sehr unterschiedlichen Molekülen, wie Ethylenglykolen, Biphenylen oder einfachen und terminal funktionalisierten Aliphaten gebildet werden können, auch auf der hier untersuchten Oberfläche realisiert werden.

Eine solcher Wechsel von einem bestehenden System idealer oder nahezu idealer Edelmetall-Oberflächen auf oxidische Oberflächen stellt dabei eine große Herausforderung dar. Denn neben der nötigen chemischen Modifikation der eingesetzten Adsorbatmoleküle hat eine oxidische gegenüber einer idealen Oberfläche in bestimmten Punkten völlig geänderte Eigenschaften. So sind selbst aufgedampfte Oberflächen gewöhnlicher Metalle im Vergleich zu den entsprechenden Edelmetall-Oberflächen deutlich rauher und empfindlicher gegenüber Verunreinigungen mit Fremdkörpern. Zudem sind diese oxidierten und oftmals amorphen Oberflächen weniger gut charakterisiert und so schlechter zu reproduzieren. Ein System wie *selbstaggregierende Monoschichten*, dessen Stabilität auf einer hohen inneren Ordnung beruht, auf eine ungeordnete Oberfläche zu übertragen, beschreibt daher in gewisser Hinsicht einen Widerspruch, den es im Laufe dieser Arbeit aufzulösen galt. Dabei waren die Entwicklungen nicht allein auf aufgedampfte Eisenoberflächen beschränkt, sondern konnten mit Einschränkungen auch auf reale Metalloberflächen übertragen werden.

Neben der Charakterisierung von Monolagen von speziellen Adsorbatmolekülen auf Metall/Metalloxid-Oberflächen galt es auch, diese Adsorbatsysteme auf ihre makroskopischen Eigenschaften zu testen und ihre Anwendbarkeit hinsichtlich mechanischer Belastbarkeit und chemischer Stabilität zu optimieren. Dabei zeigte sich, daß sich für industrielle Anwendungen polymere Systeme aus mehreren Gründen besonders eignen. Zum einen sind Polymere gegenüber mechanischer und thermischer Belastung deutlich stabiler als Monolagen, zum anderen können Adsorbatmoleküle im polymeren Verbund Defekte und Verunreinigungen in der Oberfläche besser ausgleichen. Während die Stabilität von Monolagen durch die eng gepackten und geordneten Moleküle erzeugt wird, ist in einem Polymer mit einem Vielfachen an funktionellen Gruppen gegenüber den Monomeren die Stabilität der Adsorbatschicht durch das Polymerrückgrat gegeben. Entscheidend ist jedoch für eine Anwendbarkeit eines adsorptiven Systems im Grenzflächenbereich die

Adhäsion der einzelnen Moleküle zur Oberfläche. Diese ist in einem polymeren System auch dann noch gegeben, wenn nicht alle funktionellen Gruppen gleichzeitig eine Bindung zur Oberfläche ausbilden.

Wie schon angedeutet, ist aus industrieller Sicht die Ausbildung einer stabilen, chemischen Bindung der Adsorbatmoleküle zu einer Metalloberfläche von besonderer Bedeutung. Eine solche chemische Bindung stellt wohl die effektivste und stabilste Möglichkeit dar, ein organisches Molekül an einer Oberfläche zu immobilisieren und findet oft dort eine Anwendung, wo organische Substanzen im direkten Kontakt auf eine metallische Oberfläche aufgebracht werden sollen. Als Beispiele sind hierbei Lacke, Farben und Klebstoffe, aber auch Anwendungen wie der Korrosionsschutz oder Isolatoren, etwa in der Mikroelektronik, zu nennen. Die Haftwirkungen dieser Anwendungen beruhen bislang in den meisten Fällen allein auf Adsorptionskräften und werden durch eine chemische Bindung deutlich erhöht.

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob und wie man bei Klebstoffen, die hauptsächlich in der Autoindustrie Verwendung finden, durch gezielten Einsatz von Hydroxamsäuren als Ankergruppen eine Verbesserung der Haftung auf Stahl und Aluminium erreichen kann. Dazu wurden spezielle Monomere und Polymere hergestellt, die mit entsprechenden funktionellen Gruppen „ausgestattet“ sind, um zwischen dem eingesetzten Klebstoff und dem zu verklebenden Metall die Haftung zu vermitteln.

Langfristiges Ziel dieser Untersuchung könnte etwa eine Verbesserung beim Verkleben von Metallblechen sein. Dies hat drei hauptsächliche Vorteile gegenüber dem bislang üblichen Schweißen.

- (1.) Das Verkleben von Metallen würde eine größere Varianz in der Produktion dieser Metallteile erlauben, da durch das Eigenvolumen des Klebstoffs diese Varianz leichter ausgeglichen werden kann.
- (2.) Ein Klebstoff ist aufgrund seiner elastischen und damit dämpfenden Struktur gegenüber mechanischen Belastungen, etwa Vibrationen, flexibler und damit auch stabiler.

(3.) Verklebte Metalle haben zudem gegenüber den üblichen Schweißpunkten eine sehr viel höhere Kontaktfläche und sind alleine aus diesem Grund dem Schweißen deutlich überlegen.

Allein durch diese Aussicht ist eine Entwicklung von organischen Systemen, die eine stabile chemische Bindung zu einer Metalloxid-Oberfläche ausbilden, von sehr großem Interesse. Zusätzlich wäre dabei wünschenswert, solche Systeme für eine breite Zahl oxidischer Metalle oder Metallegierungen anwenden zu können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl Hydroxamsäuren die beste aller bislang bekannten Ankergruppen auf Eisen/Eisenoxid-Oberflächen darstellen, liegt mit der hier vorliegenden Arbeit die erste ausführliche Beschreibung von Monolagen und quasi-Monolagen hydroxamsäure-haltiger Moleküle auf dieser Oberfläche vor. Allein die geringe Anzahl an Untersuchungen spiegelt dabei die Schwierigkeit einer reproduzierbaren Charakterisierung dieses Systems wider. Diese Probleme sind in dieser Arbeit beschrieben. Gleichzeitig wird jedoch gezeigt, daß die Arbeit mit Monolagen auf oxidischen Eisenoberflächen mit gewissen experimentellen Einschränkungen prinzipiell möglich ist.

So ist es gelungen, die Schichtdicken aliphatischer Monolagen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten relativ zueinander zu bestimmen. Die Messung absoluter Schichtdicken war dabei aufgrund der beiden Hauptprobleme, der Rauigkeit und der permanenten, adsorbierten Verunreinigung der aufgedampften Eisenoberflächen, nicht möglich. Als ebenfalls schwierig hat sich die Bestimmung von Tiltwinkeln, Bedeckungsgraden und die Charakterisierung der Monolagen mittels IR-Spektroskopie erwiesen.

Dennoch ist die Arbeit mit Hydroxamsäure-Monolagen auf idealisierten Eisenoberflächen bis hin zu deren Strukturierung prinzipiell möglich. Wichtigster Arbeitsschritt bei deren Präparation ist dabei die Reinigung der Proben, um reproduzierbare und intern vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Dazu wird ein spezielles, oxidatives Verfahren beschrieben, bei der die Oberflächen unter Ausschluß atmosphärischer Verunreinigungen eine vergleichbare Reinheit bekommen.

Die kürzlich auf Gold entdeckte Vernetzung von Monolagen durch Elektronenbestrahlung von Biphenylhydroxamsäuren konnte auf Eisen/Eisenoxid-Oberflächen übertragen werden. Dazu werden Monolagen von Biphenylen mit Elektronen bestrahlt. Die Biphenyle bilden dabei untereinander kovalente Bindungen aus, so daß eine zweidimensional vernetzte Schicht entsteht. Durch den Einsatz von strukturierten Masken ist diese Vernetzung auch orts aufgelöst möglich. Dabei werden Strukturen erhalten, die in dieser Arbeit bis zu einer Auflösung von 1,6µm realisiert worden sind.

Ebenso möglich ist die Strukturierung dieser Oberflächen mit lithographischen Methoden. In einigen Fällen konnte dabei ein Ablösen der erzeugten Schichten beobachtet werden, so daß möglicherweise auf diesem Wege erstmals isolierte, zweidimensionale Kristalle (Nanosheets) erzeugt werden könnten. Die genaue Charakterisierung dieser Schichten steht allerdings noch aus.

Bei oxidischen Metalloberflächen, die nicht unter idealen, reproduzierbaren Bedingungen hergestellt werden können, ist deren Rauigkeit vergleichsweise deutlich erhöht. Für solche realen Metalloberflächen, etwa Stahl, wurde ein polymeres Adsorbatsystem entwickelt, das in der Lage ist, durch im Polymer enthaltene Hydroxamsäure-Gruppen eine äußerst stabile Verbindung mit der Metalloberfläche einzugehen. Die Bindungsfähigkeit ist dabei nicht alleine auf Stahl beschränkt, sondern wurde auch auf einer Aluminiumlegierung erfolgreich getestet.

Neben der Bindungsfähigkeit besitzen diese Polymere weiterhin die Eigenschaft, mit angebotenen Isocyanaten auf der Oberfläche chemisch zu reagieren, so daß die Polymere eine Anwendung als Haftvermittler zwischen einer Metalloberfläche und einer zweiten, reaktiven Komponente finden könnten. Besonders interessant ist dabei für eine solche industrielle Anwendbarkeit die Löslichkeit dieser Polymer in ökologisch unbedenklichen, ungiftigen Lösungsmitteln wie Ethanol-Wasser-Gemischen.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit getesteten Bindungen zu isocyanat-haltigen Klebstoffen wurde allerdings eine Hydrolysierbarkeit festgestellt. Dieses Problem

könnte zukünftig durch Anpassen einer oder beider Komponenten gelöst werden. So könnte durch Copolymerisation von Aminogruppen in den Haftvermittler eine stabile Urethanbindung mit dem Isocyanatgruppen des Klebstoff ausgebildet werden. Allerdings ist die Koexistenz von Amino- und Hydroxamsäuregruppen aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen problematisch. Grundsätzlich sollte allerdings durch Wahl geeigneter Reaktionspartner im Haftvermittler und Klebstoff die Ausbildung einer gegenüber Hydrolyse stabilen Bindung möglich sein.

Abschließend läßt sich sagen, daß mit Hydroxamsäuren eine effektive Ankergruppe für Adsorbatsysteme sowohl auf idealen als auch auf realen oxidischen Metalloberflächen vorliegt. Dabei sind diese Eigenschaften der Hydroxamsäure nicht alleine auf das hier hauptsächlich beschriebene Eisen/Eisenoxid-System beschränkt. Durch sorgfältige Präparation und gezielte Auswahl der Adsorbatmoleküle läßt sich die Affinität der Hydroxamsäuren für Anwendungen sowohl im Bereich der Feinstrukturierung von Oberflächen als auch im Einsatz mit hoher mechanischer Belastung nutzen.