

De interfase in hybride materialen: bindingen tussen organische lagen en metalen

i Auteur: Tom Hauffman
Onderzoeksgroep "Electrochemical and Surface Engineering" (SURF)

INLEIDING

Organische structuren worden zeer veel gebruikt in combinatie met metaaloppervlakken. Zo dienen ze als beschermde laag tegen atmosferische invloeden om corrosie van het oppervlak te voorkomen en worden ze steeds vaker ingezet als lijm tussen twee metaaloppervlakken als alternatief voor traditionele lasnaden. Echter, de efficiëntie en duurzaamheid van zulke hybride structuren is zeer sterk afhankelijk van wat er zich afspeelt aan de grens tussen het metaaloppervlak en de organische laag (de interfase). Bij SURF onderzoeken we deze invloeden, zowel inherent aan de hybride structuur als van buitenaf, om te komen tot een geoptimaliseerde hechting.

CHEMISCHE INVLOEDEN VAN HET TE COATEN SUBSTRAAT OP DE ORGANISCHE – ANORGANISCHE BINDINGSVORMING

In de SURF onderzoeksgroep is de interfase in hybride structuren sinds lange tijd een belangrijk onderzoeksdomein. Diverse invloeden op de bindingen, zowel vanuit topografisch als chemisch oogpunt, konden worden teruggevonden. In dit artikel zal gefocust worden op de chemische invloeden.

Het allerbuitenste oppervlak van het metaal oxy-hydroxide is zeer belangrijk. Vele organische structuren binden zich met het metaal door een zuur-base eliminatie reactie. Een rechtstreeks verband tussen de

hoeveelheid hydroxylgroepen aan het oppervlak – verkregen door diverse voorbehandelingen – en de hoeveelheid geadsorbeerde organische moleculen kon worden aangetoond [1-4]. Ook de incorporatie van anionen in de oxide structuur speelt een bepalende factor in de adhesie kwaliteit. Fosfaat anionen die bijvoorbeeld geïncorporeerd worden in het oxide maken deze zuurder. Dit zal de binding met andere fenolen negatief beïnvloeden [5].

Een andere belangrijke parameter die in rekening moet gebracht worden is het solvent waarin de organische fase initieel is opgelost. Organische oplosmiddelen, zoals ethanol en methanol, binden ook met het oxide en bezetten alzo hydroxide bindingsplaatsen. Net als water uit de omgeving kunnen deze chemicaliën een veroudering van het substraat veroorzaken en zo zijn activiteit naar binding doen

OPLEIDING: VERLIJMEN EN OPPERVLAKTEBEHANDELING START 8 MAART 2018



Inhoud:

Verlijmen wint aan belang omwille van gewichtsbesparing, vnl. in automobiel en luchtvaart. Echter ook in de bouw en metaalverwerkende nijverheid heeft men de voordelen van het verlijmen ontdekt. Om er over te waken dat de lijmverbinding correct functioneert en op lange termijn stabiel is, is een geschikt oppervlak nodig. De keuze van de geschikte lijm die de coating niet aantast is een must. De link met oppervlaktebehandeling is dus snel gemaakt.

Doelgroep:

Iedereen die in zijn job geconfronteerd wordt met het verlijmen van diverse al dan niet gecoate materialen is van harte welkom om zijn kennis aan te scherpen.

Programma:

- Sessie 1: Indeling van de lijmen (donderdag 8 maart 2018)
- Sessie 2: Keuze van de lijm i.f.v. substraat & coating (donderdag 15 maart 2018)
- Sessie 3: Applicatie en praktijkvoorbeelden (donderdag 22 maart 2018)

Telkens van 14u00 tot 18u00 in de kantoren van VOM vzw, Kapeldreef 60 te Leuven.

afnemen [6,7]. Bindingen worden typisch geanalyseerd met traditionele "X-ray Photo-electron Spectroscopy". Echter, door de beperkte informatiediepte (max. 10 nm.) kunnen geen interfaces onder dikkere coatings onderzocht worden. Om de invloed van dikkere polymeren structuren te onderzoeken maken we gebruik van "Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry" in een unieke combinatie met Atomaire Krachten Microscopie (AFM). Hierdoor kunnen we door het weg sputteren van de organische laag en het analyseren van de vrijgekomen geïoniseerde fragmenten, samen met het opvolgen van de topografie van het weg-gesputterde oppervlak door middel van AFM een 3D chemisch model verkrijgen van de hybride structuur. Om een optimale laterale resolutie te combineren met chemische informatie kan SURF sinds kort gebruik maken van een Nano-infrarood spectroscopie, waarbij AFM gebruikt wordt om infrarood thermische expansies van materialen te meten op de nanometerschaal.

INVLOED VAN WATER OP DE INTERFASE KWALITEIT

Eén van de belangrijkste parameters die de kwaliteit van de interfase op lange termijn beïnvloedt is de diffusie van water in de organische fase en het arriveren ervan aan de interfase. Het opvolgen van de chemische invloeden van water is zeer uitdagend, vermits de meeste oppervlakte gevoelige technieken onder vacuüm werken. Hiervoor gebruiken we bij SURF, in samenwerking met het Max Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, zogenaamde "Near Ambient Pressure X-ray Photo-electron Spectroscopy" (NAP XPS, figuur 1a). Met deze techniek kan men drukken in de meetkamer opleggen tot 25mbar, hetgeen onder andere toelaat be-

paalde relatieve vochtigheden te creëren. Zo kon de invloed van water op de interfase van een ultradunne polyacrylzuur laag op aluminium oxide in functie van de tijd opgemeten worden. Er werd vastgesteld dat water in de eerste uren geen negatief effect heeft op de interfase kwaliteit, maar integendeel zorgt voor een betere adsorptie [8]. Water katalyseert de reactie voor de aanmaak van carboxylaatanionen, die op hun beurt een binding kunnen aangaan met het oxide. Het is slechts bij langere blootstellingen aan deze vochtige atmosfeer dat de reactie wordt omgekeerd en de coating delamineert. Ook voor esters werd deze trend vastgesteld, weliswaar op langere tijdschalen. Esters hebben immers dubbel zoveel watermoleculen nodig om een carboxylaatanion te vormen, en zijn bijgevolg ook langer resistent tegen de negatieve invloed van een vochtige omgeving [9].

NAP XPS blijft als beperking hebben dat de diepte-informatie gelimiteerd is tot enkele nanometers. Om hieraan tegemoet te komen wordt gebruik gemaakt van infrarood spectroscopie in een Kretschmann geometrie als complementaire techniek. Zoals wordt weergegeven in figuur 1b, wordt op een infrarood transparant kristal (zoals Ge of ZnSe) een zeer dunne (rond 50 nm.) metaallaag afgezet. Dit kristal wordt dan gecoat met de organische film en geplaatst in een cel met het gewenste elektrolyt. Een infrarood bundel wordt langs achter, doorheen het kristal, op de metallische film geschoten. Het gereflecteerde licht bevat enkel informatie over de interfase tussen de metaallaag en de organische depositie. Op deze manier kan de verborgen interfase in hybride structuren opgevolgd worden in functie van een elektrolyt blootstelling. Tevens kan deze techniek gecombineerd worden met impedantie spectroscopie, om de absorptie van water in de film zelf te monitoren [10].

CONCLUSIES EN TOEKOMSTPERSPECTIEF

Het gedrag van de interfase tussen een organische film en een metaaloxide is van cruciaal belang voor de efficiëntie en duurzaamheid van hybride materialen. Met geavanceerde technieken is het mogelijk om niet-destructief deze zone te analyseren,

zelfs in niet-vacuüm omstandigheden. Dit laat toe om de synthese van deze materialen te optimaliseren, in functie van organische functionele groepen, substraat voorbereidingen en het milieu waarin deze materialen worden blootgesteld.

REFERENTIES

1. Wielant J., Hauffman T., Blajiev O., Hausbrand R., Terryn H., J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 35, pp. 13177 – 13184, 2007.
2. Taheri P., Hauffman T., Mol J.M.C., Flores J.R., Hannour F., De Wit J.H.W., Terryn H., J. Phys. Chem. C, no. 115, pp. 17054 – 17067, 2011.
3. Van den Brand J., Blajiev O., Beentjes P.C.J., Terryn H., de Wit J.H.W., Langmuir, vol. 20, no. 15, pp. 6308 – 6317, 2004.
4. Van den Brand J., Blajiev O., Beentjes P.C.J., Terryn H., de Wit J.H.W., Langmuir, vol. 20, no. 15, pp. 6318 – 6326, 2004.
5. Abrahams S.T., Hauffman T., de Kok J.M.M., Terryn H., Mol J.M.C., Surf. Interface Anal., vol. 48, no. 8, pp. 712 – 720, 2015.
6. Hauffman T., Breugelmanns T., van Ingelgem Y., Tourwé E., Terryn H., Hubin A., Electrochem. Commun., vol. 22, pp. 124 – 127, 2012.
7. Van den Brand J., Van Gils S., Beentjes P.C.J., Terryn H., de Wit J.H.W., Appl. Surf. Sci., vol. 235, no. 4, pp. 465 – 474, 2004.
8. Pletincx S., Trotochaud L., Fockaert LL., Mol J.M.C., Head A.R., Karslioglu O., Bluhm H., Terryn H., Hauffman T., Sci. Rep., vol. 7, no. 45123, 2017.
9. Pletincx S., Marcoen S., Trotochaud L., Fockaert LL., Mol J.M.C., Head A.R., Karslioglu O., Bluhm H., Terryn H., Hauffman T., Sci. Rep., vol. 7, no. 13341, 2017.
10. Taheri P., de Wit J.H.W., Terryn H., Mol J.M.C., J. Phys. Chem. C, vol. 117, no. 40, pp. 20826 – 20832, 2013.



Figuur 1: (a) Near Ambient Pressure XPS set-up; (b) ATR-FTIR Kretschmann set-up