

**Untersuchungen zum Einfluss der Diffusion von Makromolekülen
auf die Grenzschichtbildung zwischen Klebschichten und
Fügeteilen in Kunststoffklebverbindungen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von
Marko Maciej
aus
Paderborn

Paderborn 2003

Referent: Prof. Dr. H.U. Moritz
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. H.J. Warnecke

Eingereicht am: 30.10.2002
Mündliche Prüfung: 06.01.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1996 bis Oktober 2002 im Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität Paderborn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.U. Moritz angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.U. Moritz danke ich für die interessante Themenstellung und die stete Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.J. Warnecke danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und seine stetige Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Hahn danke ich dafür, mir die Möglichkeit gegeben zu haben, als Mitarbeiter an seinem Institut Einblicke in die ingenieurwissenschaftliche Klebforschung zu gewinnen und für seine über diese Arbeit hinaus gehende Unterstützung.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Jörg-Thomas Franz für die Unterstützung bei der Ultramikrotomie von Polymeren, Herrn Dr. Ralf Schweins für die Durchführung der Laserstreu Lichtuntersuchungen sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre kollegiale Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Stand des Wissens	4
2.1	Makromolekulare Aggregatzustände	4
2.1.1	Der Glaszustand	4
2.1.2	Der kautschukelastische Zustand	5
2.1.3	Der Glasübergang.....	5
2.2	Grundlagen des Klebens.....	6
2.2.1	Einteilung der Klebstoffe	6
2.2.2	Acrylatklebstoffe	9
2.2.3	Kleben der Kunststoffe.....	12
2.3	Bindungskräfte in Klebverbindungen	14
2.3.1	Benetzung der Fügeteile.....	14
2.3.2	Mechanische Verzahnung	16
2.3.3	Elektronische Wechselwirkungen	17
2.3.4	Adsorption.....	17
2.3.5	Diffusion.....	18
2.4	Diffusion von Polymeren	19
2.4.1	Zeitskala der Diffusion von Polymerketten	20
2.4.2	Diffusionsverhalten von Polymeren.....	21
2.4.3	Mathematische Beschreibung der Fickschen Diffusion.....	21
2.4.4	Mathematische Beschreibung der „Case II“-Diffusion.....	24
2.4.5	Diffusion in nicht mischbaren Polymerpaaren.....	26
2.4.6	Experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	27
2.5	Mischbarkeit von Polymeren	28
2.5.1	Thermodynamik der Mischungsvorgänge.....	28
2.5.2	Phasenstabilität.....	29
2.5.3	Kriterien zur Bestimmung der Mischbarkeit.....	32
3	Problemstellung.....	34
4	Experimentelle Methoden	35
4.1	NMR-Spektroskopie.....	35

4.2	Laserstreuulichtuntersuchungen.....	36
4.3	DSC-Analysen.....	37
4.4	Optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM)	39
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	40
4.6	Ultramikrotomie	41
4.7	Kontrastierung der TEM-Proben.....	44
4.8	Quantitative Bildauswertung.....	45
4.9	Scherzugversuch.....	46
4.10	Keilversuch.....	47
4.11	Charakterisierung von Versagensbildern	48
5	Ergebnisse und Diskussion.....	50
5.1	Erläuterungen zur Vorgehensweise.....	50
5.2	Auswahl und Charakterisierung der Fügeteile	53
5.2.1	Acrylnitril-Gehalt der SAN-Copolymere	53
5.2.2	Bestimmung der Molmassen	55
5.2.3	Oberflächentopographie der Fügeteile	56
5.3	Auswahl und Charakterisierung des Klebstoffs	58
5.3.1	Formulierung des Klebstoffs	58
5.3.2	Bestimmung der Molmasse	62
5.3.3	Benetzung der Fügeteile	64
5.4	Mischbarkeit der Klebstoff- und Fügeteilpolymeren	66
5.4.1	Bestimmung der Wechselwirkungsparameter.....	66
5.4.2	Einfluss des Acrylnitrilgehalts auf das Mischbarkeitsverhalten	68
5.5	Diffusion von Ethylmethacrylat in Poly(St-co-AN)	71
5.6	Analyse des Grenzschichtbereichs	72
5.6.1	Aufbau der Grenzschicht.....	73
5.6.2	Einfluss der Mischbarkeit auf die Ausdehnung der Grenzschicht	77
5.6.3	Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung der Grenzschicht.....	80
5.6.4	Beschreibung der Konzentrationsprofile durch Ficksche Diffusion	82
5.6.5	Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration.....	85
5.6.6	Beschreibung der Konzentrationsprofile durch Case II-Diffusion	88
5.6.7	Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur	90
5.6.8	Bewertung der Messmethode	92
5.7	Mechanische Prüfung der Klebverbindungen	94

5.7.1	Scherzugversuche.....	94
5.7.2	Keilversuche.....	97
5.8	Zusammenfassende Bemerkungen und Ausblick	99
6	Anhang	101
6.1	Chemikalienverzeichnis	101
6.2	Literaturverzeichnis.....	102

1 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Beitrags der Diffusion von Polymeren an den Haftungsmechanismen in Kunststoffklebverbindungen am Beispiel eines reaktiven Modellklebstoffs auf Basis von Polyethylmethacrylat und Poly(St-co-AN)-Fügeteilen. Hierzu wurden die Voraussetzungen für das Auftreten von Diffusionsvorgängen in derartigen Klebungen erarbeitet und auf dieser Grundlage Verbindungen unter Variation der entscheidenden Kenngrößen hergestellt sowie unter Anwendung mikroskopischer Methoden hinsichtlich der sich ausbildenden Grenzschichtstruktur untersucht. Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurde eine mathematische Analyse von Modellen zur Beschreibung der Diffusion von Makromolekülen vorgenommen. Abschließend erfolgte die mechanische Prüfung der verschiedenen Kunststoffklebverbindungen vor dem Hintergrund einer Analyse des Einflusses der Grenzschichtstruktur auf das makroskopische Eigenschaftsbild.

Bisherige Betrachtungen der Adhäsion in Kunststoffklebverbindungen gehen, unterschiedend in chemisch und physikalisch abbindende Systeme, prinzipiell von zwei verschiedenen Haftungsmechanismen aus. Zum einen wird in physikalisch abbindenden Klebstoffen ein Beitrag der Polymerdiffusion an der Haftung zwischen Fügeteilen und Klebstoff gesehen. In solchen Klebstoffen liegt die polymere Matrix bereits während der Applikation im Endzustand vor und erfordert daher eine Mobilisierung der Makromoleküle, beispielsweise durch den Einsatz von Lösemitteln. Es wird davon ausgegangen, dass sich durch den Einfluss von Solventien, welche nicht nur die Klebstoffbestandteile, sondern auch die Fügeteile zu lösen vermögen, Bereiche mit hoher Mobilität der Polymerketten ausbilden und zur Bildung von Mischphasen durch gegenseitige Diffusion führen. Im Gegensatz dazu beschreibt die Fachliteratur das Kleben mit Reaktionsklebstoffen, in denen die polymere Matrix während des Abbindens durch chemische Reaktion entsteht, als „Adhäsionsklebung“ unter ausschließlicher Beteiligung von Nebenvalenzbindungen zwischen grenzflächennahen Molekülen. Ein Beitrag der Diffusion wird hier nicht beschrieben, obwohl Untersuchungen aus dem Bereich des Kunststoffschweißens das Auftreten derartiger Phänomene in Kunststoffverbindungen immer dann vermuten lassen, wenn sich mindestens eine Phase im entropieelastischen Bereich befindet. Derartige Verhältnisse sind in Kunststoffklebungen häufig anzutreffen, so dass hier Forschungsbedarf zu sehen ist.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen gliedern sich in drei Teilschritte. Im ersten Teil erfolgt, basierend auf Erkenntnissen über die Randbedingungen der Polymerdiffusion, die Auswahl der Fügeteilwerkstoffe und des Modellklebstoffs. Diese

Auswahl muss verschiedenen Anforderungen genügen. Zum einen muss sie eine ausreichende Berücksichtigung der Parameter Mischbarkeit und Temperatur, welche einen entscheidenden Einfluss auf das Ausmaß der Diffusionsvorgänge haben, gewährleisten. Zum anderen ist zu berücksichtigen, dass die sich ausbildende Grenzschicht eine Größenordnung von nur einigen hundert Nanometern besitzt und somit eine Analysenmethode gefunden werden muss, welche ein derartiges Auflösungsvermögen bei einer hinreichenden Unterscheidung der beteiligten Phasen erlaubt. Vor diesem Hintergrund wurden Klebverbindungen aus einem Modellklebstoff auf Basis von Polyethylmethacrylat und Fügeteilen aus Poly(St-co-AN) hergestellt und mittels quantitativer Bildanalytik an elektronenmikroskopischen Aufnahmen analysiert.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit erfolgt die Analyse der sich durch die Diffusion von Polymeren ausbildenden Grenzschichten zwischen Fügeteilen und Klebschicht in Abhängigkeit von den Parametern Mischbarkeit und Temperatur. Hierzu wurden zwei verschiedene Poly(St-co-AN)-Typen ausgewählt, welche sich im Acrylnitrilgehalt unterschieden und davon abhängig mischbare bzw. nicht mischbare Polymerkombinationen mit dem Klebstoff bildeten. Weiterhin wurden die Diffusionsexperimente bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um den Einfluss der Polymermobilität auf die Ausdehnung der Mischphase zu untersuchen. Im Anschluss wurde eine Anpassung der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile an verschiedene mathematische Modelle zur Beschreibung der Diffusion von Polymeren vorgenommen. Hierbei handelte es sich um zwei Modelle der Fickschen Diffusion, die sich in der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten unterschieden. Die dritte Anpassung erfolgte an ein erweitertes CASE II-Modell nach Thomas und Windle, welches zur Beschreibung der Diffusion von niedermolekularen Substanzen bzw. Polymeren im entropieelastischen Zustand in glasige Polymere Verwendung findet.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der mechanischen Prüfung der hinsichtlich des Diffusionsverhaltens untersuchten Kunststoffklebverbindungen. Hieraus sollten Rückschlüsse über den Einfluss des Grenzschichtaufbaus auf das makroskopische Eigenschaftsbild der Klebungen gewonnen werden. Die mechanische Prüfung erfolgte zum einen unter quasistatischer Scherzugbelastung, zum anderen durch einen Keiltest. Erstere bewirkt eine flächige Beanspruchung der Fügezone und entspricht der in der Regel konstruktiv angestrebten Belastung. Demgegenüber ist mit dem Keiltest eine linienförmige Beanspruchung verbunden, welche hinsichtlich einer Prüfung der Adhäsion zwischen Klebschicht und Fügeteilen als aussagekräftiger einzustufen ist.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf dem Gebiet des Kunststoffklebens nicht nur in Lösemittel-Klebungen, sondern auch beim Einsatz reaktiver Klebstoffsysteme Diffusionsprozesse auftreten. Diese führen, abhängig von der Temperatur, in Polymerkombinationen aus mischbaren Fügeteilen und Klebstoffen zu Grenzschichten, deren Ausdehnungen bis zu 300 Nanometern betragen können. Demgegenüber wies die hier untersuchte nicht mischbare Verbindung eine Grenzschichtausdehnung von nur ca. 40 Nanometern auf. Die mathematische Modellierung der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile erwies sich als nicht unproblematisch, da in den hier untersuchten Polymerpaaren anomale Diffusion vorlag und somit weder rein Fickschen Charakter aufwies, noch mittels der CASE II-Diffusion adäquat zu beschreiben war.

Die gewählten Werkstoffe genügten den geforderten Ansprüchen hinsichtlich ihrer Analysierbarkeit und der Untersuchung der Randbedingungen der Diffusion von Polymeren. Demgegenüber erwies sich die Sprödigkeit der Poly(St-co-AN)-Fügeteile jedoch als so groß, dass eine mechanische Prüfung der Klebschicht wegen vorzeitigen Fügeteilversagens nicht möglich war.

2 Stand des Wissens

2.1 Makromolekulare Aggregatzustände

Polymere können, abhängig von der Temperatur, in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen. Dabei kommen dem Glaszustand und dem kautschukelastischen Zustand bei Klebstoffpolymeren große Bedeutung zu, da sie den Einsatzbereich des Klebstoffs bestimmen. Dies gilt in besonderem Maße für den Glasübergang, welcher nicht bei einer scharf definierten Temperatur, sondern in einem Temperaturintervall eintritt. Neben diesen Aggregatzuständen ist der kristalline Zustand bei physikalisch abbindenden Klebstoffen häufig von großem Interesse. Dies gilt insbesondere für Kontaktklebstoffe, bei denen die Kristallisation neben der Diffusion von Polymerketten eine entscheidende Rolle bei der Aushärtung spielt /Hab97/. Im Gegensatz dazu weisen die üblicherweise eingesetzten reaktiven Klebstoffe selten kristalline Anteile auf.

2.1.1 Der Glaszustand

Wenn ein im kautschukelastischen Bereich vorliegendes Polymer abgekühlt wird, frieren nach und nach die Bewegungen der Ketten bzw. der Kettensegmente ein, ohne dass die Struktur während dieses Vorgangs verändert wird. Der Glaszustand ist gerade durch eine fehlende Fernordnung der einzelnen Moleküle gekennzeichnet und stellt den am häufigsten auftretenden festen Zustand polymerer Substanzen dar. Auch die zur Kristallisation befähigten Polymere nehmen – zumindest zeitweilig – diesen Zustand an, wenn sie so schnell abgekühlt werden, dass die einzelnen Makromoleküle nicht mehr in die zur Kristallbildung notwendigen Positionen übergehen können.

Durch die fehlende Ordnung können die Polymerketten bzw. ihre Segmente im Glas nicht die jeweilig niedrigste Lage an potentieller Energie einnehmen. Dieses bewirkt das Fehlen einer sprunghaften Änderung der inneren Energie und einer scharf begrenzten Übergangstemperatur. Ebenso resultiert daraus der üblicherweise recht große Unterschied zwischen der Glas- und der Schmelztemperatur von Polymeren, die bei gleicher Konstitution sowohl im glasigen, als auch im kristallinen Zustand vorliegen können. So zeigt ataktisches Polystyrol eine Glasübergangstemperatur von ca. 100°C, wohingegen das isotaktische Konfigurationsisomer einen Schmelzpunkt von 232°C aufweist /Lec96/.

2.1.2 Der kautschukelastische Zustand

Der Beginn des kautschukelastischen Zustands beim Erwärmen eines Polymers ist dadurch gekennzeichnet, dass Teilstücke der Ketten zu Translations- und Rotationsbewegungen befähigt werden. Bei weiterem Ansteigen der Temperatur kommt es zu einer erhöhten Beweglichkeit der Makromoleküle, wobei aber, zusätzlich zu den mechanischen Verschlaufungen, immer noch intra- und intermolekulare Nebenvalenzbindungen vorhanden sind. Hieraus resultiert eine relativ große Dehnung von Polymeren schon bei geringer Krafteinwirkung. Diese ist, falls die Einwirkung schnell erfolgt und nicht über längere Zeit anhält, reversibel. Wird dagegen eine große Dehnung über längere Zeiträume beibehalten, versucht das Polymersystem den herrschenden Spannungszustand durch Relaxationsvorgänge abzubauen. Mit steigender Temperatur nehmen die zwischen den Ketten herrschenden Bindungskräfte immer stärker ab, so dass auch die Elastizität in hohem Maße temperaturabhängig ist /Lec96/.

Das Phänomen der Relaxation tritt nur bei Thermoplasten auf, da die Bindungskräfte in Elastomeren kovalenter Natur sind. Duromere weisen wegen des hohen Vernetzungsgrades eine nur geringe Temperaturabhängigkeit ihrer mechanischen Kenngrößen auf /Hab97/.

2.1.3 Der Glasübergang

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Phasen einer Substanz vollziehen sich unter Änderung der freien Enthalpie G und deren abgeleiteten Größen Enthalpie H , Entropie S , Volumen V , Wärmekapazität C_p , thermischer Ausdehnungskoeffizient α sowie der isothermen Kompressibilität κ . H , S und V enthalten jeweils erste Ableitungen der freien Enthalpie, die anderen Größen sind zweite Ableitungen nach G . Die charakteristische Änderung dieser Größen mit der Temperatur gibt Aufschluss über die Art des Phasenübergangs. Besitzt die zweite Ableitung der freien Enthalpie eine Unendlichkeitsstelle, so wird von einem Übergang erster Art gesprochen. Phasenübergänge zweiter Art sind durch einen Sprung der zweiten Ableitung von G charakterisiert.

Der Glasübergang eines Polymeren ist dem Verhalten der Wärmekapazität, des Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität nach als Übergang zweiter Art einzuordnen. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten handelt es sich hier allerdings nicht um eine echte Umwandlung, da die Glasübergangstemperatur vom Temperaturgradienten und somit von einer kinetischen Größe abhängt /Lec96/.

Einflussfaktoren für die Lage der Glasübergangstemperatur T_g sind unter anderem der chemische Aufbau sowie die räumliche Struktur des Polymers. Handelt es sich um

Makromoleküle, deren Strukturelemente aus Einfachbindungen aufgebaut sind, so resultiert aus der Möglichkeit freier Rotationen eine niedrige Glasübergangstemperatur. Der Einbau polarer Seitengruppen führt zu einem Ansteigen von T_g durch Nebervalenzwechselwirkungen.

Auch die Molmasse beeinflusst die Glasübergangstemperatur; es gilt /Lec96/:

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M} \quad (2.1)$$

$T_{g,\infty}$ ist hier die Glasübergangstemperatur bei unendlich hoher Molmasse, K ist eine Konstante mit einem Wert größer Null. Diese Gleichung, die theoretisch ableitbar ist, gilt nur für lineare Polymere.

2.2 Grundlagen des Klebens

Das Kleben ist im Vergleich zu anderen Fügetechniken wie dem Löten oder Schweißen eine sehr junge Technologie. Dieses ist insbesondere auf die erst in den letzten Jahrzehnten entwickelte Polymerchemie zurückzuführen, mit der das heutige Kleben untrennbar verbunden ist. Zwar sind die Klebstoffe auf natürlicher Basis schon sehr lange bekannt, jedoch ist mit ihrer Herkunft gleichzeitig die Möglichkeit des biologischen Abbaus gegeben, was sie für die Beanspruchungen, denen Klebverbindungen normalerweise unterworfen sind, untauglich macht. Ein weiteres Problem stellt ihr Abbindemechanismus dar, da zur Aushärtung das Verdunsten des Lösemittels, in der Regel Wasser, notwendig ist. Dieses ist zwingend mit einer porösen Struktur der zu verklebenden Oberfläche verbunden. Auch das Festigkeitsverhalten steht in klarem Widerspruch zu dem geforderten Eigenschaftsprofil, welche gerade in kritischen Bereichen, wie beispielsweise dem Flugzeugbau, einzuhalten ist. Derartige Aufgaben können nur mit Hilfe künstlich hergestellter Klebstoffe gelöst werden und erfordern eine umfassende Kenntnis der Polymerchemie sowie der Adhäsions- und Kohäsionsmechanismen /Ske90, Hab97/.

2.2.1 Einteilung der Klebstoffe

2.2.1.1 Einteilung nach der chemischen Basis

Ein übliches Einteilungsprinzip basiert auf der chemischen Basis, die den Klebstoffen zu Grunde liegt, Abbildung 2-1 /Hab97/. In einem ersten Schritt wird zwischen den anorganischen und organischen Verbindungen unterschieden, wobei letztere einen erheblich größeren Anteil an Produktionsmenge und Anwendungsbereichen besitzen. Die organischen Verbindungen lassen sich weiter in künstliche und natürliche Produkte einteilen. Es ist

festzustellen, dass die Klebstoffe auf künstlicher Basis weitaus am häufigsten eingesetzt werden, da sie gegenüber den natürlichen Verbindungen den Vorteil der größeren Alterungsbeständigkeit und der höheren Festigkeit aufweisen. Ein wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen den anorganischen und organischen Klebstoffen ergibt sich aus der höheren Verarbeitungs- und Verwendungstemperatur der anorganischen Verbindungen.

Auf Grundlage dieses Einteilungsprinzips lassen sich die Silicone, die ein Kettengerüst aus Silizium- und Sauerstoffatomen mit typischen organischen Seitengruppen besitzen, nicht direkt einordnen. Stattdessen muss ihnen eine separate Kategorie eingeräumt werden, die zwischen den beiden erstgenannten Typen liegt.

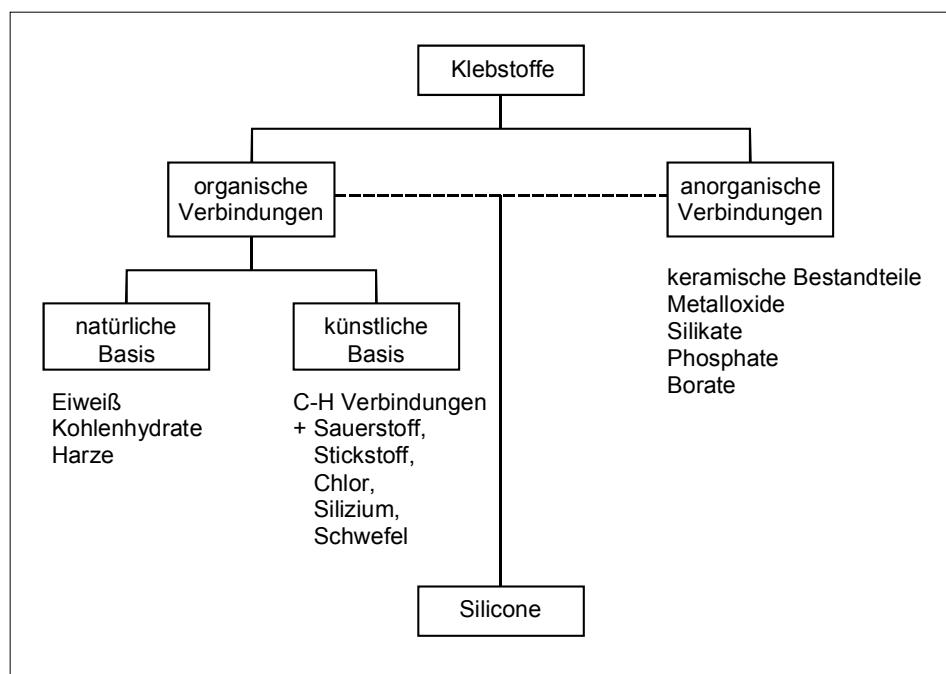


Abbildung 2-1: Einteilung der Klebstoffe nach der chemischen Basis /Hab97/

2.2.1.2 Einteilung nach dem Abbindemechanismus

Wird die Einteilung nach dem Abbindemechanismus durchgeführt, Abbildung 2-2, so beruht diese letztendlich auf dem Molekülezustand zu Beginn des Klebvorgangs /Hab97/. Während bei den chemisch reagierenden Systemen einerseits Monomere oder Prepolymere vorliegen, welche erst nach Einsetzen der chemischen Reaktion die Klebfuge bilden – beispielsweise durch Temperaturanwendung oder elektromagnetische Strahlung – liegen die Klebstoffbestandteile physikalisch abbindender Systeme bereits im polymeren Zustand vor. Hier erfolgt die Aushärtung durch Entfernung von Lösemitteln oder durch Temperaturerniedrigung. In der Klebfuge findet somit keine chemische Reaktion statt.

Weiterhin kann nach der Anzahl der am Aushärtevorgang des Klebstoffs beteiligten Komponenten unterschieden werden. In diesem Zusammenhang sind als Komponenten nur die Substanzen zu verstehen, welche das Polymergerüst des Klebstoffs bilden. Physikalisch abbindende Systeme bestehen in der Regel aus nur einer Komponente, dem ausgehärteten Polymer. Zusätzlich können weitere Substanzen, wie Stabilisatoren oder Füllstoffe zugefügt werden. Dies trifft auch für die chemisch reagierenden Klebstoffe zu, die meist aus zwei verschiedenen Komponenten, dem Harz und Härter, bestehen.

Von der genannten Definition des Ein- bzw. Zweikomponentenklebstoffs sind die Begriffe Einkomponenten- und Zweikomponenten-Reaktionsklebstoff zu unterscheiden. Der Name spiegelt hier letztlich die Erscheinungsform beim Anwender wider, da im ersten Fall der Klebstoff direkt auf die Fügeteile aufgetragen werden kann, während bei letzteren Systemen eine vorhergehende Mischung zweier Bestandteile notwendig wird. In beiden Fällen liegen mindestens zwei reaktionsfähige Spezies vor, wobei in Einkomponenten-Reaktionsklebstoffen das Einsetzen der Aushärtung thermisch eingeleitet werden muss.

In Abhängigkeit von der Funktionalität der Grundstoffe chemisch reagierender Klebstoffe können die thermischen und chemischen Eigenschaften der Klebfuge stark variieren. Je nach Vernetzungsgrad liegen Reaktionsklebstoffe als Thermoplasten, Elastomere oder Duromere vor, wobei die vernetzenden Systeme den weitaus größten Anteil annehmen.

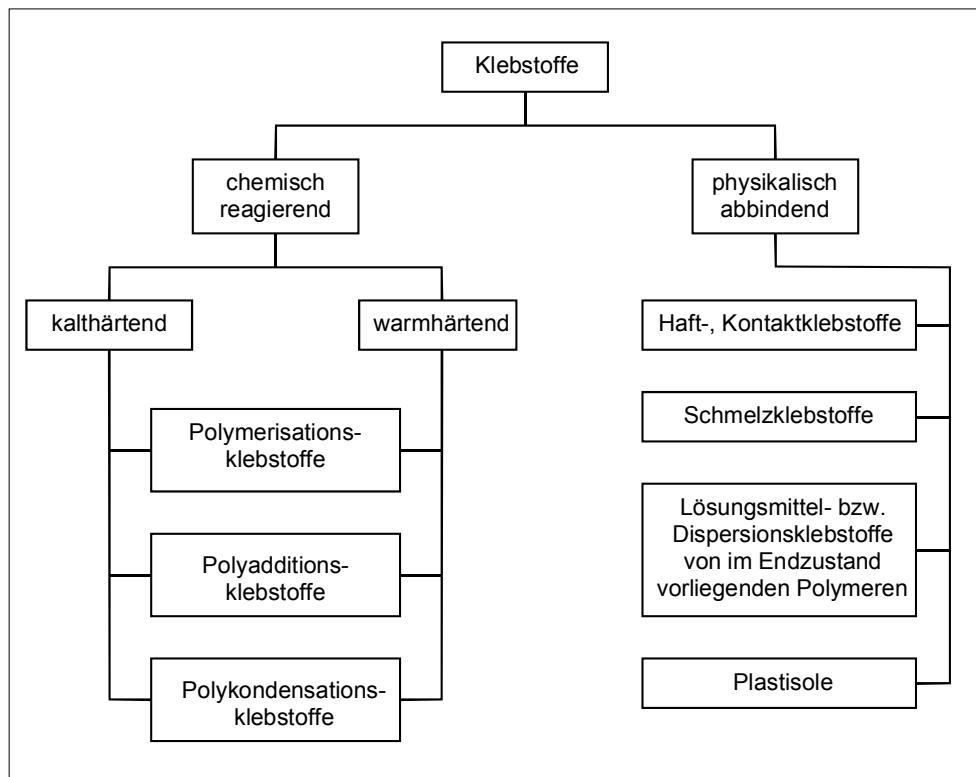
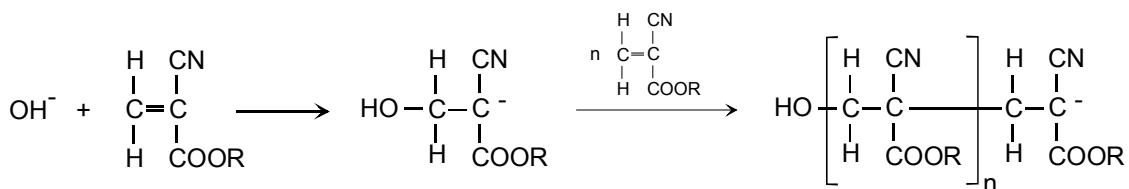


Abbildung 2-2: Einteilung der Klebstoffe nach dem Abbindemechanismus

2.2.2 Acrylatklebstoffe

2.2.2.1 Allgemeines

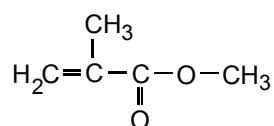
Unter den Polymerisationsklebstoffen nehmen die Acrylate und ihre Derivate hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeiten eine herausragende Stellung ein /Hab97/. In Form der Cyanacrylate sind sie beispielsweise derart reaktiv, dass die Hydroxidionen der Luftfeuchtigkeit die Reaktion einleiten können; diese Systeme besitzen als sogenannte Sekundenklebstoffe ein breites Anwendungsspektrum. Ihren Grund hat die hohe Reaktivität in der stark positiven Partialladung des Kohlenstoffatoms, das sich in direkter Nachbarschaft zu einer Cyanogruppe und einer Estergruppe befindet:



Alle anderen Arten von Acrylatklebstoffen beruhen im Gegensatz hierzu auf radikalischen Polymerisationen, wobei nur die Art des Initiatorzerfalls über den Einsatzzweck entscheidet. So existieren beispielsweise anaerobe Klebstoffe, welche über den durch Metallionen induzierten Zerfall des Initiators unter gleichzeitigem Sauerstoffschluss reagieren und im Bereich der Schraubensicherungen große Bedeutung gefunden haben. Auch die durch UV-Strahlung eingeleitete Polymerisationsreaktion wird technisch genutzt, da somit der gleichzeitige Reaktionsstart über eine große Fügeteilfläche gewährleistet werden kann. Diese Klebstoffe spielen beispielsweise bei der Herstellung von Haftklebbeschichtungen und allgemein überall dort eine große Rolle, wo bahnförmig beschichtete Substrate bei hohen Produktionsgeschwindigkeiten ausgehärtet werden sollen.

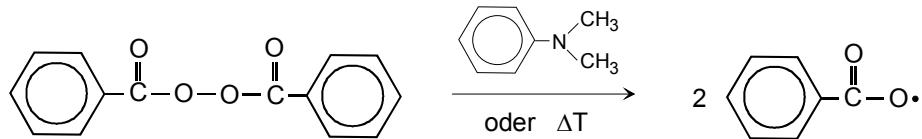
2.2.2.2 Zweikomponenten-Polymerisationsklebstoffe

Die Methacrylatklebstoffe gehören zu den Zweikomponenten-Systemen, welche neben dem Monomeren, dem sogenannten Harz, noch einen Initiator, den Härter, enthalten. Das weitaus am häufigsten eingesetzte Monomer in diesem Bereich ist das Methylmethacrylat:

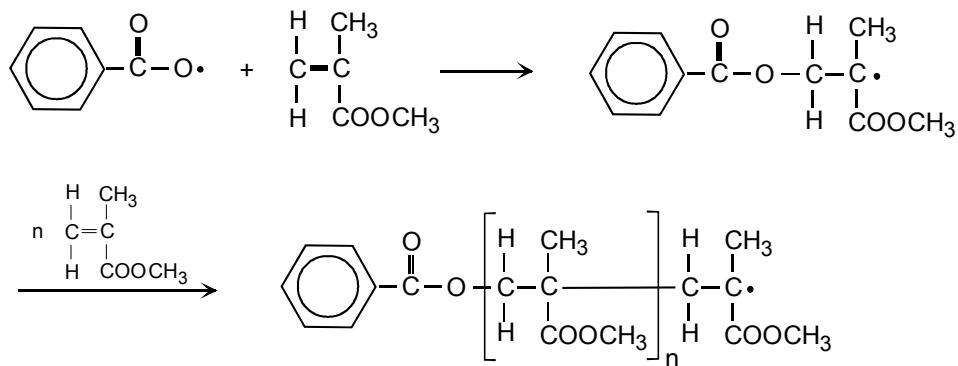


Bei der Aushärtungsreaktion des Methylmethacrylates handelt es sich um eine radikalische Polymerisation, welche durch den Zerfall eines Initiators eingeleitet wird. Dieser erste Schritt

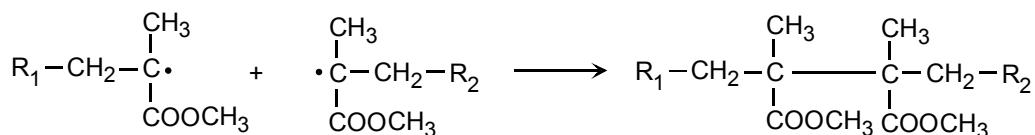
kann sowohl thermisch als auch durch Zusatz von organischen Promotoren, z.B. tertiären aromatischen Aminen wie N,N-Dimethylanilin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin induziert werden /Hab97/:



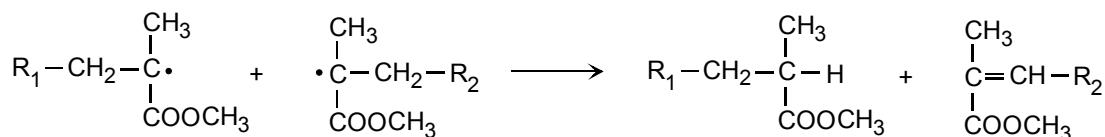
Anschließend kommt es zur eigentlichen Startreaktion, dem Angriff eines Initiatorradikals auf das Methylmethacrylat, und zur Wachstumsreaktion, die aus der weiteren Anlagerung von Monomeren besteht:



Die Abbruchreaktionen radikalischer Polymerisationen beruhen auf dem Bestreben der Makromoleküle, ihren energiereichen radikalischen Charakter zu verlieren. Der Abbruch erfolgt hauptsächlich zwischen zwei Makromolekülen unter Kombination:



oder durch Disproportionierung /Eli99/:



Letztere erfolgt wahllos zwischen verschiedenen Makromolekülen, so dass hinsichtlich der Molmassenverteilung ein Wert von $M_w/M_n = 2$ resultiert. Bei ausschließlichem Kettenabbruch durch Kombination ergibt sich demgegenüber $M_w/M_n = 1,5$. Nach Elias /Eli99/ beträgt der Anteil des Kombinationsabbruchs beim Methylmethacrylat nur 34 %.

In Abbildung 2-3 ist die Abhängigkeit der Härtungszeit und der Klebfestigkeit vom Härteranteil dargestellt. Es zeigt sich, dass ab einem Gehalt von ca. 3 % keine Auswirkungen mehr auf die Abbindezeit bestehen. Dementsprechend weisen gängige Klebstoff-Typen einen Härteranteil von nur wenigen Prozent auf.

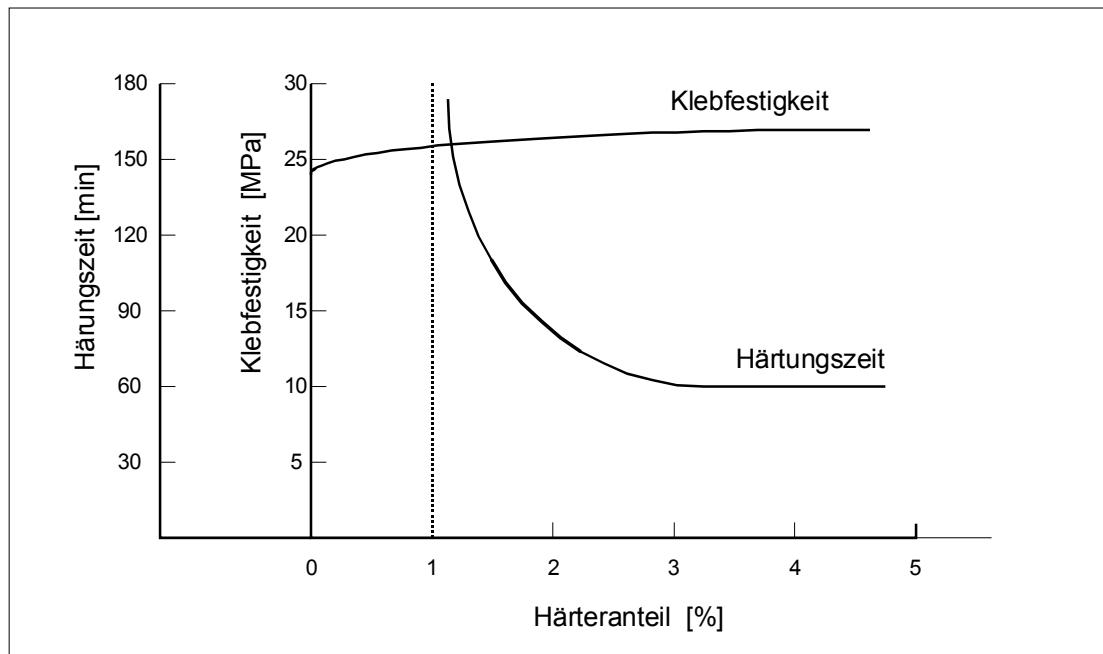


Abbildung 2-3: Abhängigkeit der Klebfestigkeit und der Härtungszeit vom Initiatoranteil /Hab97/

Da die Polymerisation nach dem Mischen der Komponenten Monomer, Initiator und Promotor sehr schnell einsetzt, sind verschiedene Verfahrensvarianten entwickelt worden, um eine praxisnahe Verarbeitung zu realisieren /Hab97, Dos99, Poc02/:

- A-B-Verfahren: Es existieren zwei Komponenten, die beide in gleicher Menge das Monomere enthalten. Zusätzlich ist der einen die Menge an Initiator zudosiert, welche für die Aushärtung des gesamten Monomeren notwendig ist, während die andere Komponente mit dem Promotor versetzt wird. Dies ermöglicht dem Anwender das Mischen im Verhältnis 1:1 bzw. das direkte Auftragen gleicher Volumina jeweils einer Komponente auf je eine Fügeteilseite, so dass nach Vereinigen der Fügeteile die Aushärtung einsetzt.
- Härterlack-Verfahren: Auch hier besteht die eine Komponente aus dem Monomeren und dem Promotor, während die andere den Initiator, gelöst in einem leichtflüchtigen Lösemittel, enthält. Dieser sogenannte Härterlack wird auf eines der beiden Fügeteile aufgetragen, während die zweite Komponente auf den anderen Werkstoff aufgetragen wird. Nach Verdunsten des Lösemittels werden die Fügeteile vereinigt.
- Direkter Härterzusatz: Wiederum enthält eine Komponente sowohl das Monomere als auch den Promotor. Der Initiator wird diesen in Form einer Paste oder eines Pulvers zudosiert.

2.2.3 Kleben der Kunststoffe

Obwohl die Technologie der Kunststoffverarbeitung die Herstellung einer Vielzahl von Bauteilgeometrien erlaubt, verbleibt dennoch eine gewisse Anzahl an Fügeoperationen. Die Gründe hierfür liegen zum einen in der Komplexität vieler Konstruktionen, zum anderen aber auch in der Tatsache, dass das gewünschte Eigenschaftsprofil häufig erst durch die Kombination von Polymeren mit anderen Werkstoffen erzielt werden kann. Als Fügetechniken stehen prinzipiell zwei Verfahren zur Verfügung: das Kleben und das Schweißen. Letztere Methode ist bezüglich des Spektrums ihrer Anwendbarkeit allerdings stark eingeschränkt, da sie nur zur Verbindung thermoplastischer Polymerer eingesetzt werden kann. Einschränkend gilt weiterhin, dass die zu verbindenden polymeren Werkstoffe mischbar sein sollten, weswegen das Kunststoffschweißen in der Regel nur bei Fügeteilen des gleichen Kunststoffs eingesetzt wird.

2.2.3.1 Benetzungsverhalten

Im Gegensatz zum Kleben metallischer Werkstoffe erfordert das Fügen der Kunststoffe eine kritische Betrachtung der aus dem Aufbau der Polymeren resultierenden Randbedingungen. Eine Voraussetzung zur Erzielung hochwertiger Klebungen ist eine ausreichende Benetzung der Fügeteile mit dem Klebstoff /Poc02, Hab97/. Dies erfordert eine im Vergleich zum Fügeteil möglichst kleine Oberflächenenergie des Klebstoffs. Diese Forderung wird beim Kleben von Metallen immer eingehalten, da die Oberflächenenergien der Metalle die der Polymeren ca. um den Faktor 100 übersteigen. Dies ist bei Kunststoffklebungen nicht der Fall, da es sich sowohl bei den Kunststoffen als auch den Klebstoffen um polymere Werkstoffe mit sehr ähnlichen Oberflächenenergien handelt /Hab97/.

2.2.3.2 Ausbildung von Haftungskräften

Neben dem Benetzungsvermögen muss in dem System Fügeteil/Klebstoff ergänzend die grundsätzliche Möglichkeit der Ausbildung zwischenmolekularer Kräfte gegeben sein. Diese lassen sich in echte chemische Bindungen sowie in die schwächeren physikalischen Wechselwirkungen unterteilen. Erstere können nur in Ausnahmefällen, in denen das Fügeteil polymerisierbare Gruppen enthält, auftreten und sind in Klebverbindungen üblicherweise nicht zu beobachten. Letztere können, nach abnehmender Bindungsstärke geordnet, in Wasserstoffbrückenbindungen, Wechselwirkungen zwischen Dipolen bzw. induzierten Dipolen sowie Dispersionskräfte unterschieden werden.

Aus Kenntnis dieser Zusammenhänge ist verständlich, dass die gänzlich unpolaren Polyolefine nur schwächste Wechselwirkungen ausbilden können und daher zum

erfolgreichen Kleben dieser Werkstoffe eine geeignete Oberflächenvorbehandlung zu erfolgen hat.

2.2.3.3 Oberflächenvorbehandlung von polymeren Fügeteilen

Die Oberflächenvorbehandlung polymerer Fügeteile verfolgt mehrere Ziele. Zum einen ist es für die Ausbildung starker Adhäsionskräfte zwingend erforderlich, die auf der Oberfläche anhaftenden Fremdkörper wie Staub, Trennmittel aus dem Spritzgussprozess sowie Fettschichten zu entfernen /Hab97/. Dies erfolgt in der Regel durch den Einsatz organischer Lösemittel sowie vorteilhaft mittels wässriger Reinigungsmittel. Durch den Einsatz letztgenannter Reiniger wird ein etwaiges Anlösen bzw. Anquellen der polymeren Fügeteile vermieden.

Das mechanische Aufrauen der Oberfläche bewirkt neben dem der Entfernung der adhäsionshemmenden Grenzschichten gleichzeitig eine Oberflächenvergrößerung. Hierdurch steht eine höhere Anzahl aktiver Zentren zur Ausbildung von chemischen bzw. physikalischen Wechselwirkungen zur Verfügung, so dass ein Aufrauen in der Regel mit einem Anstieg der Klebfestigkeit einhergeht /Hab97/.

Die beiden genannten Verfahren vermögen nicht, in der Oberfläche unpolarer Kunststoffe die für die Ausbildung der Nebenvalenzkräfte erforderlichen polaren Gruppen zu erzeugen. Dies kann nur mit Hilfe chemischer oder physikalischer Verfahren erreicht werden, wobei letztere den Vorteil der weitaus höheren Umweltverträglichkeit bieten. Das Ziel all dieser Vorbehandlungen ist der Einbau von Sauerstoff- und Stickstoffatomen, welche eine hohe Polarität aufweisen und unter Umständen auch chemische Bindungen einzugehen vermögen, beispielsweise in Aminogruppen, die als Reaktionspartner für Epoxidharze dienen können. Praktische Bedeutung besitzen vor allem die Plasma-, Corona- und Beflammungsverfahren.

2.2.3.4 Kleben von Kunststoffen

Zur Klebung von Kunststoffen können sowohl Lösemittel- als auch Reaktionsklebstoffe eingesetzt werden /Hab97, Poc02/. Bei Einsatz lösemittelhaltiger Systeme kommt es zu einem Anquellen der oberflächennahen Schichten und dadurch zu einer Mobilisierung von Polymerketten bzw. deren Segmenten. Dies führt durch Diffusionsvorgänge zu einem Verschlauen der Makromoleküle von Klebstoff und Fügeteil und schließlich, nach Verdampfen des Lösemittels, zur Ausbildung einer mehr oder weniger ausgedehnten Grenzschicht. Insbesondere wird in dieser sogenannten Diffusionsklebung die Beteiligung von Hauptvalenzkräften an der Klebfestigkeit erreicht.

Die Literatur unterscheidet hiervon das Kleben mit Reaktionsklebstoffen, welches auch Adhäsionsklebung genannt wird /Hab97/. Die Bezeichnung röhrt daher, dass es bei Fehlen anlösend wirkender Monomerer nicht zu den oben beschriebenen Diffusionsvorgängen kommen kann. Die Festigkeit der auf diese Weise gefertigten Klebungen beruht damit nur auf den zwischen den Oberflächen von Fügeteil und Klebstoff wirkenden Nebenvalenzkräften. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass unter bestimmten Bedingungen Makromoleküle auch unter Ausschluss von Lösemitteln ineinander zu migrieren vermögen.

2.3 Bindungskräfte in Klebverbindungen

Bei Klebverbindungen handelt es sich um Verbundsysteme, deren Aufbau schematisch in Abbildung 2-4 wiedergegeben ist. Da in Kunststoffklebungen die Festigkeiten der Klebschicht und der Fügeteile als ähnlich einzustufen sind, kommen der Ausbildung und vor allem der Art der sich einstellenden adhäsiven Wechselwirkungen größte Bedeutung zu.

Hinsichtlich dieser Wechselwirkungen existieren in der Literatur eine Vielzahl verschiedener Theorien, die unterschiedliche Phänomene für die Ausbildung der Adhäsion verantwortlich machen. In der Regel vermögen diese Theorien für sich alleine nur in Spezialfällen hinreichende Erklärungen zu geben. Es ist demgegenüber vielmehr davon auszugehen, dass es sich bei der Mehrzahl der Klebungen um die Überlagerung verschiedener Effekte handelt. Im folgenden sollen die wichtigsten Adhäsionstheorien kurz vorgestellt werden.

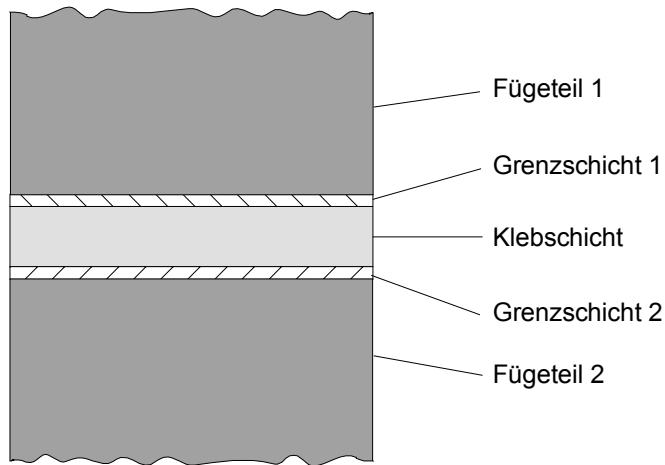


Abbildung 2-4: Schematischer Aufbau einer Kunststoffklebverbindung

2.3.1 Benetzung der Fügeteile

Grundvoraussetzung zur Ausbildung adhäsiver Wechselwirkungen ist ein enger Kontakt zwischen den noch flüssigen Klebstoffbestandteilen und dem Fügeteil, da die Reichweite der intermolekularen Bindungs Kräfte im Bereich von wenigen Ångström liegt.

Wird auf eine feste Oberfläche ein Tropfen eines Klebstoffs gebracht, so kann dieser verschiedene Formen annehmen. Charakteristisch für das Verhalten des Tropfens ist der Winkel θ zwischen der Fügeteiloberfläche und der Tangente an der Klebstoffoberfläche an dem Punkt D , an dem die drei Phasen Luft (G), Klebstoff (K) und Fügeteil (F) vorliegen, Abbildung 2-5 /Hab97/.

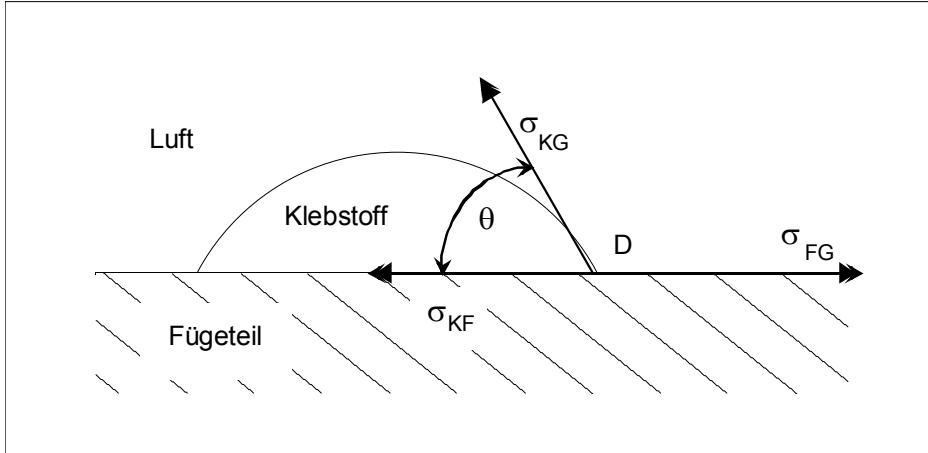


Abbildung 2-5: Oberflächen- und Grenzflächenspannungen bei Benetzungsvorgängen /Hab97/

Beeinflusst wird der Winkel θ , der sogenannte Benetzungs- oder Randwinkel, durch die am Berührungsrand von Tangente und Festkörperoberfläche im Gleichgewicht vorliegende Grenzflächenspannung σ . Es gilt die sogenannte Young-Gleichung:

$$\sigma_{FG} = \sigma_{KF} + \sigma_{KG} \cos(\theta) \quad (2.2)$$

Durch Umformung nach :

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{FG} - \sigma_{KF}}{\sigma_{KG}} \quad (2.3)$$

ist der Einfluss der Oberflächenenergien von Fügeteil und Klebstoff auf den Benetzungswinkel leicht ersichtlich. Ist die Oberflächenenergie der Fügeteiloberfläche an der Phasengrenze zur Atmosphäre σ_{FG} größer als die Grenzflächenenergie des Klebstofftropfens zur Fügeteiloberfläche σ_{KF} , so wird $\cos(\theta) > 0$ und gleichbedeutend $\alpha < 90^\circ$.

Weiterhin geht aus diesen Zusammenhängen hervor, dass ein möglichst geringer Benetzungswinkel θ dann resultiert, wenn $\cos(\theta)$ möglichst groß wird, d.h. die Oberflächenenergie des Fügeteils σ_{FG} viel größer ist als die des Klebstoffs σ_{KG} .

Eine weitere charakteristische Größe bei Benetzungsvorgängen ist die Adhäsionsarbeit W_A . Sie ist definiert als die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um zwei Phasen voneinander zu trennen. Hierbei entstehen zwei Oberflächen, die beide mit der umgebenden Atmosphäre in

Kontakt sind. D.h. es wird eine Arbeit $\sigma_{KG} + \sigma_{FG}$ gewonnen, wohingegen eine Arbeit σ_{KF} aufgewendet werden muss. Aus diesen Betrachtungen folgt für die Adhäsionsarbeit die sogenannte Dupré-Gleichung /Vak91/:

$$W_A = \sigma_{KG} + \sigma_{FG} - \sigma_{KF} \quad (2.4)$$

Oder nach Einsetzen der Young-Gleichung:

$$W_A = \sigma_{KG} (1 + \cos(\theta)) \quad (2.5)$$

Aus dieser Beziehung heraus ließe sich folgern, dass aus der Kenntnis des Benetzungswinkels und der Oberflächenenergie des Klebstoffs heraus eine Berechnung der Klebfestigkeiten möglich wäre. Dieses ist aus verschiedenen Gründen jedoch nicht möglich. Beispielsweise vermag die Güte der Benetzung keine Anhaltspunkte für die Stärke der sich ausbildenden Bindungskräfte zu geben. Weiterhin handelt es sich bei der Aushärtung des Klebstoffs um einen irreversiblen Vorgang, wodurch ein Korrelation des Benetzungswinkels des flüssigen Klebstoffs mit der Verbindungsfestigkeit des ausgehärteten Klebstoffs nicht zulässig ist. Weiterhin gälte es in diesem Zusammenhang zu beachten, dass alle Bestandteile einer Klebstoffrezeptur einen Beitrag zur Benetzung, nicht aber zur Festigkeit leisten.

2.3.2 Mechanische Verzahnung

Diese Theorie begründet die Festigkeit von Klebverbindungen mit dem Vorhandensein von Vertiefungen auf einer Fügeteiloberfläche, in die der noch flüssige Klebstoff eindringen und aushärten kann. Vor allem durch Hinterschneidungen und gebogene Kapillaren wird dann ein Abgleiten der gefügten Bauteile verhindert. Der mechanische Formschluss ist sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene möglich, beispielsweise in Strukturen, wie sie in Oxidschichten von Metalloberflächen existieren. Von Arrowsmith /Arr70/ wurde gefunden, dass auf einer Kupferoberfläche Dendriten mit einer Größe von nur einigen hundert Nanometern zu einem Anstieg der Schälfestigkeit führten. Der Einbau pyramidaler Strukturen mit Kantenlängen von 2-3 Mikrometern erbrachte nochmals eine sprunghafte Erhöhung der Schälwiderstände.

Die Existenz der mechanischen Adhäsion ist bei Fügeteilen mit poröser Oberfläche unbestritten. Allerdings kann sie auch hier nur einen kleinen Beitrag zu der tatsächlichen Klebfestigkeit leisten, wie an mikroskopisch glatten Fügeteilen, welche Klebungen hoher Festigkeiten bilden können, zu sehen ist.

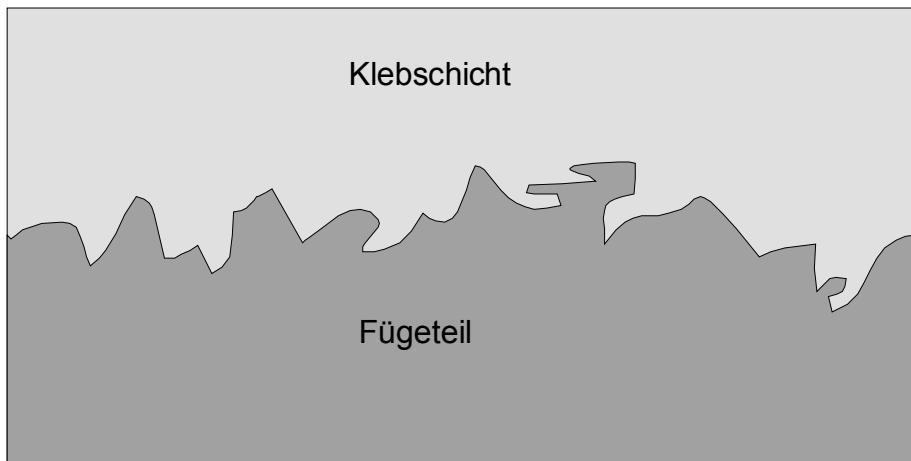


Abbildung 2-6: Mechanische Adhäsion von Fügeteil und Klebstoff

2.3.3 Elektronische Wechselwirkungen

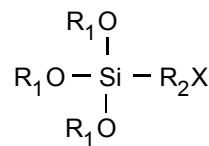
Dieser von Derjaguin /Der69/ entwickelten Theorie liegt die These zu Grunde, dass es sich bei einer Klebverbindung um einen Verbund aus einer elektropositiven und einer elektronegativen Lage handelt. Das Trennen dieser Schichten ist mit einer Ladungstrennung und damit einer Arbeit verbunden, welche sich aus den Gesetzen der Elektrotechnik berechnen lässt. Von Derjaguin wurde diese Arbeit mit der Klebfestigkeit korreliert, allerdings unter Vernachlässigung des Einflusses plastischer Verformungen. Vor diesem Hintergrund ist die Theorie der elektronischen Wechselwirkungen nur in Sonderfällen anwendbar, wobei allerdings neuere Arbeiten /Bis83/ einen Einfluss solcher Doppelschichten bestätigen.

2.3.4 Adsorption

Die Adsorptionstheorie ist die am häufigsten anwendbare und meist untersuchte Theorie zur Erklärung der Adhäsion. Ihre Kernaussage ist, dass – unter Voraussetzung eines engen Kontaktes von Fügeteil und Klebstoff – die Adhäsion aus den intermolekularen Wechselwirkungen der beteiligten Phasen resultiert. Je nach Art der eingesetzten Komponenten sind sowohl echte chemische Bindungen (Chemisorption) als auch zwischenmolekulare Bindungen (Physisorption) möglich, wobei letztere in der Mehrheit der Klebverbindungen vorliegen. Ohne detailliert auf die Natur der chemischen Bindungen einzugehen kann festgestellt werden, dass die Bindungsenergien der Hauptvalenzbindungen bis zu einigen hundert Kilojoule pro Mol betragen können, wohingegen die der Nebervalenzbindungen bis zu maximal 50 kJ/mol betragen.

In einer großen Zahl von Arbeiten /Bas78, Fur82, Kim79, Owe79, Yan83/ wurden Hinweise darauf erhalten, dass die Nebenvalenzkräfte den größten Anteil der Klebfestigkeit ausmachen. Kusaka und Suetaka /Kus80/ untersuchten beispielsweise die Grenzschicht zwischen eloxiertem Aluminium und Epoxidharzklebstoffen mittels der ATR-IR-Spektroskopie. Sie fanden Verschiebungen der $C = O$ und $C - O - C$ Gruppen, aus denen auf das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonylgruppen des Klebstoffs und den Hydroxylgruppen der Aluminiumoberfläche geschlossen werden konnte.

Neben der Physisorption wird in der Literatur auch der Beitrag der Chemisorption an der Festigkeit von Klebungen diskutiert /And73, Gen81/. Die Mehrzahl dieser Arbeiten bezieht sich auf die Grenzschicht zwischen der Klebschicht und sogenannten Haftvermittlern. Als solche fungieren in der Regel Silane der allgemeinen Formel



Die Substituenten $R_iO -$ sind hauptsächlich Methoxy- und Ethoxygruppen, die Endgruppen $X -$ werden so auf das Klebstoffsystem abgestimmt, dass eine Einbeziehung in die Aushärtungsreaktion möglich wird. Durch Einsatz dieser Haftvermittler kann die Verbindungsfestigkeit deutlich gesteigert werden.

Von Brockmann /Bro69, Bro70/ ist nachgewiesen worden, dass ein beträchtlicher Anteil der Klebschichtmoleküle chemisch an die Fügeteile gebunden ist. Dabei werden nur bestimmte Segmente der Polymerketten an der Fügeteilloberfläche chemisorbiert, während die anderen Teile der Ketten in Form von Schlaufen in den noch flüssigen Klebstoff hineinragen. Während der Aushärtungsreaktion bilden diese Segmente die feste Klebschicht, welche durch die Sorptionskräfte an der Oberfläche gebunden ist.

2.3.5 Diffusion

Die von /Voy63/ aufgestellte Diffusionstheorie begründet sich auf dem Vermögen der Makromoleküle, bei Vorliegen geeigneter Randbedingungen ineinander migrieren zu können. Notwendig sind hierzu eine ausreichende Beweglichkeit und die Verträglichkeit der beteiligten Polymere. Die aus der gegenseitigen Diffusion resultierenden Verschlaufungen bilden die Grundlage der Adhäsion zwischen Polymeren. Diese Theorie ist auf Grund ihres Mechanismus auf polymere Fügeteile beschränkt und wird zur Zeit nur in Lösungsmittelklebungen als bedeutend angesehen.

In derartigen Klebungen wird durch den Einfluss des Lösemittels in den oberflächennahen Schichten des Fügeteils eine erhöhte Beweglichkeit der Makromoleküle bewirkt. Nach Vereinigen der beiden Fügeteile wandern einzelne Ketten bzw. Kettensegmente über die ursprüngliche Phasengrenze hinweg und bilden eine gemeinsame, homogene Grenzschicht, Abbildung 2-7. Nach Verdunsten des Lösemittels ist im Fall gleichartiger Fügeteilwerkstoffe keine Fügezone mehr zu erkennen und die Festigkeiten solcher Verbindungen liegen im Bereich der reinen Werkstoffe. Die Diffusion führt hier letztlich zu einer Beteiligung von Hauptvalenzbindungen an der Adhäsion.

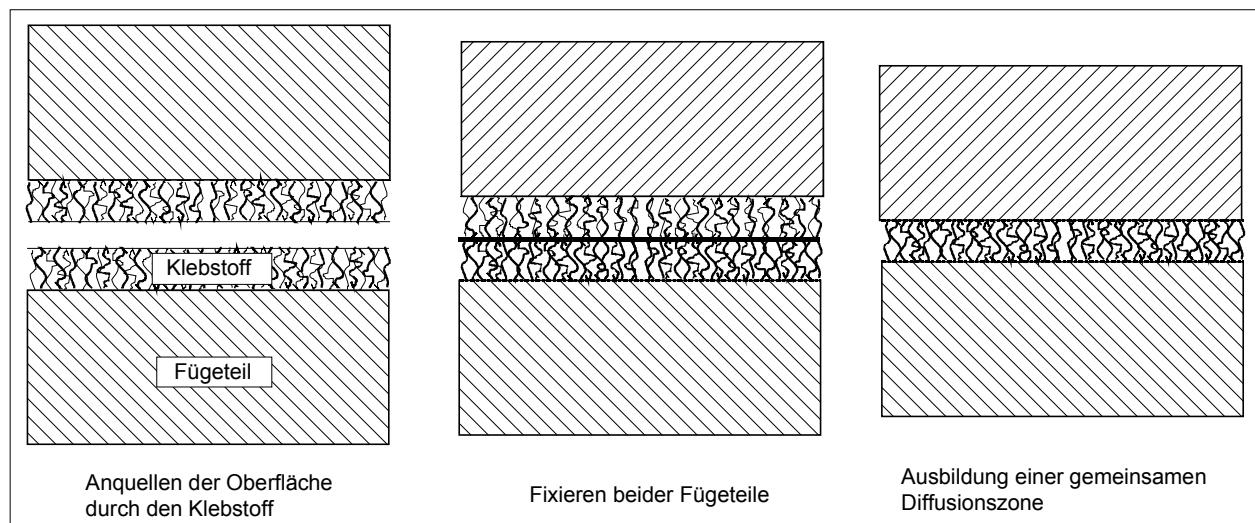


Abbildung 2-7: Diffusionsklebung von Kunststoffen

Neuere Arbeiten /Woo95, Jab95/ lassen vermuten, dass auch in bereits ausgehärteten Klebschichten die Diffusion einen Beitrag zur Klebfestigkeit liefern kann. So wurde beispielsweise die Diffusion von Poly(St-co-AN) in Polycarbonat bei einer Temperatur von 120°C , also ca. 20K unterhalb der Glasübergangstemperatur des PC bzw. 20K oberhalb der des Copolymeren, nachgewiesen. Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, dieses Phänomen für den Bereich der Klebverbindungen detaillierter zu untersuchen, da viele der im Kunststoffkleben eingesetzten Klebstoffe im entropieelastischen Bereich, die meisten polymeren Fügeteile aber im Glaszustand vorliegen. Damit weisen diese Verbindungen ähnliche Randbedingungen auf, wie das in /Woo95/ untersuchte System.

2.4 Diffusion von Polymeren

In der Kunststoffverarbeitung spielen Diffusionsvorgänge an der Grenze zwischen Polymeren eine große Rolle. Grenzflächen entstehen beispielsweise beim Spritzgießen oder Extrudieren von Formteilen, sobald die Fronten flüssigen Materials koaleszieren. Ebenso treten sie beim

Sintern von polymeren Werkstoffen und beim Abbinden von Lacken auf. Auch das Kunststoffschweißen und das Kleben mit lösemittelhaltigen Klebstoffen sind Beispiele für die Bedeutung der Diffusion von Polymeren.

2.4.1 Zeitskala der Diffusion von Polymerketten

Wenn zwei amorphe Polymere oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur in engen Kontakt zueinander gebracht werden, kommt es zur Brownschen Bewegung der Ketten bzw. ihrer Segmente in Richtung der Bulk-Phasen. Diesbezüglich sind folgende Zeitskalen zu unterscheiden /Woo95/:

1. Im Bereich von Zeiten t mit $t < \tau_0$ finden nur Bewegungen einzelner statistischer Segmente statt. Die Relaxationszeit dieser Bewegungen dieser Bewegungen beträgt τ_0 . Da die seitlichen Verschiebungen relativ gering sind, werden sie weder durch ihre Verbindung zu den anderen Kettensegmenten noch durch das Vorhandensein weiterer Makromoleküle beeinflusst. Daher kann die Bewegung der Polymerketten in diesem Zeitabschnitt als freie Diffusion der Massenschwerpunkte einzelner statistischer Segmente aufgefasst werden.
2. Im Abschnitt $\tau_0 < t < \tau_e$, wobei τ_e die Rouse'sche Relaxationszeit der Kettensegmente zwischen den Verschlaufungspunkten darstellt, werden die seitlichen Verschiebungen größer. Eine äußere Beeinflussung bewirkt hier die Fortpflanzung über alle Elemente des Segments und es kommt daher zur Relaxation des gesamten Kettenabschnitts /Doi86, deG79/. Die Größe der durch die Diffusion bewirkten Bewegung liegt im Bereich des Trägheitsradius der Kettensegmente zwischen den Verschlaufungen.
3. Im Bereich von Zeiten $\tau_e < t < \tau_{RO}$ können laterale Bewegungen größer werden als der Trägheitsradius, so dass sie nicht nur durch die Verbindung zu den anderen Elementen der gleichen Kette, sondern auch durch Makromoleküle der direkten Umgebung beeinflusst werden. Die Kette ist durch diese Wechselwirkungen gewissermaßen in einer Art Röhre eingeschlossen, die sie nicht verlassen kann.
4. Die Periode $\tau_{RO} < t < t_{rep}$ ist durch das schrittweise Verlassen der Röhre charakterisiert und kann über die sogenannte „Reptation“-Theorie /deG79, Zha89/ beschrieben werden. t_{rep} ist die Zeit, zu der die Polymerkette die ursprüngliche Röhre zu 70% verlassen hat.

5. Nach Zeiten $t > t_{rep}$ verliert das Makromolekül seine konformative Geschichte. Die Bewegung des Moleküls kann auf dieser Zeitskala durch Ficksche Diffusion beschrieben werden.

2.4.2 Diffusionsverhalten von Polymeren

Das Diffusionsverhalten von Substanzen in im Glaszustand vorliegende Polymere kann durch die Fickschen Gesetze, vor allem unter Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten, nicht adäquat beschrieben werden. Dies gilt immer dann, wenn die diffundierende Komponente zu einem starken Quellen des Polymers führt, da die hieraus resultierenden Relaxationsvorgänge zeitabhängig sind. Im Gegensatz hierzu reagieren Makromoleküle im kautschukelastischen Bereich sehr schnell auf äußere Einflüsse, so dass hier die Fickschen Gesetze Geltung besitzen.

Das Verhältnis von Diffusionsrate zu Relaxationsgeschwindigkeit führt zur Unterscheidung der verschiedenen Diffusionsarten /Tho77/:

- Ficksche Diffusion: die Diffusionsrate ist wesentlich kleiner als die Zeitkonstante der Relaxation
- „Case II“-Diffusion: die Diffusion verläuft im Vergleich zur Relaxation sehr schnell
- Anomale Diffusion: die Zeitkonstanten der Diffusion und der Relaxation sind von ähnlicher Größenordnung

2.4.3 Mathematische Beschreibung der Fickschen Diffusion

Die grundlegende Gleichung für die Untersuchung der isothermen Diffusion ist das zweite Ficksche Gesetz /Cra75/:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.6)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D , der eine Konstante oder eine Funktion der Konzentration sein kann. Unter Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit ergibt sich mit M als der gesamten Menge an diffundierender Substanz für eine ebene Diffusionsquelle /Cra75/:

$$c = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D t}\right) \quad (2.7)$$

Beim Kleben von Polymeren kann jedoch nicht von einer ebenen Quelle ausgegangen werden. Stattdessen liegen die zur Diffusion befähigten Spezies in einer Schicht endlicher Ausdehnung vor. Für diesen Fall gelten zur Zeit $t = 0$ die folgenden Randbedingungen:

$$\begin{aligned} x < 0 \quad , \quad c &= c_0 \\ x > 0 \quad , \quad c &= 0 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Eine endliche Quelle kann als Summe unendlich vieler planarer Quellen aufgefasst werden.

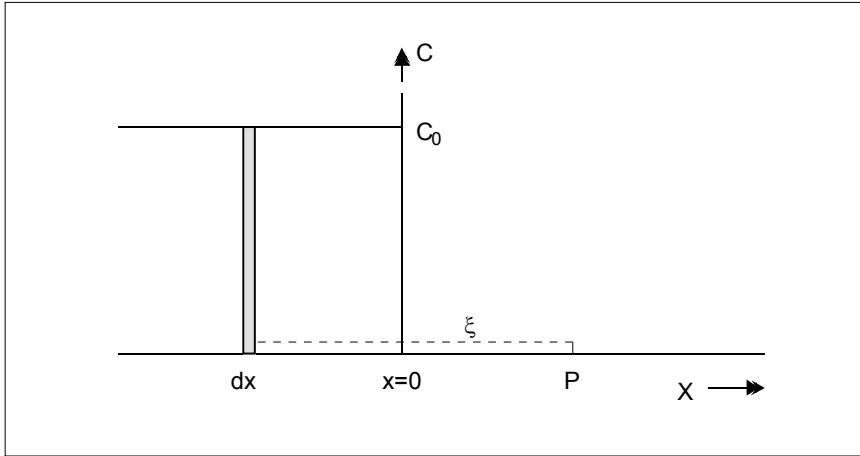


Abbildung 2-8: Randbedingungen zur Lösung des 2. Fickschen Gesetzes bei Diffusionsquelle mit endlicher Ausdehnung

Mit der Distanz ξ , Abbildung 2-8, und nach Substitution von M durch $c_0 \partial \xi$ ergibt sich durch Integration:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^\infty \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) d\xi \tag{2.9}$$

Mit einer weiteren Substitution $\eta = \frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}$ und $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ erhält man:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-\eta^2) d\eta \tag{2.10}$$

Dieser Ausdruck lässt sich mit Hilfe der komplementären Fehlerfunktion erfc weiter vereinfachen /Cra75/:

$$c(x,t) = \frac{1}{2} c_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{2.11}$$

Für einen von der Konzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten ergibt sich ein bezüglich der Stelle $x=0$ symmetrisches Konzentrationsprofil mit $c_{x=0} = \frac{1}{2} c_0$. Umgekehrt kann aus einem experimentell ermittelten Profil der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist als Grube-Methode bekannt /Ree94/.

Schwieriger gestaltet sich die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes, wenn der Diffusionskoeffizient nicht als unabhängig von der Konzentration angesehen werden kann.

Die Lösung lässt sich dann nur noch numerisch oder graphisch durchführen. Für den Diffusionskoeffizienten bei der Konzentration $c = c_1$ gilt /Cra75, San97, Neu01/:

$$D_{c=c_1} = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c} \int_0^{c_1} xdc \quad (2.12)$$

Als weitere Bedingung gilt:

$$\int_0^{c_0} xdc = 0 \quad (2.13)$$

Auf Grund dieser Zusammenhänge erfolgt die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus experimentellen Konzentrationsprofilen in zwei Schritten. Zuerst wird über die zweite Bedingung die Lage der sogenannten Matano-Grenzschicht ermittelt. Dazu wird die Stelle $x = 0$ so definiert, dass die beiden schattierten Flächen der Abbildung 2-9 gleich groß sind.

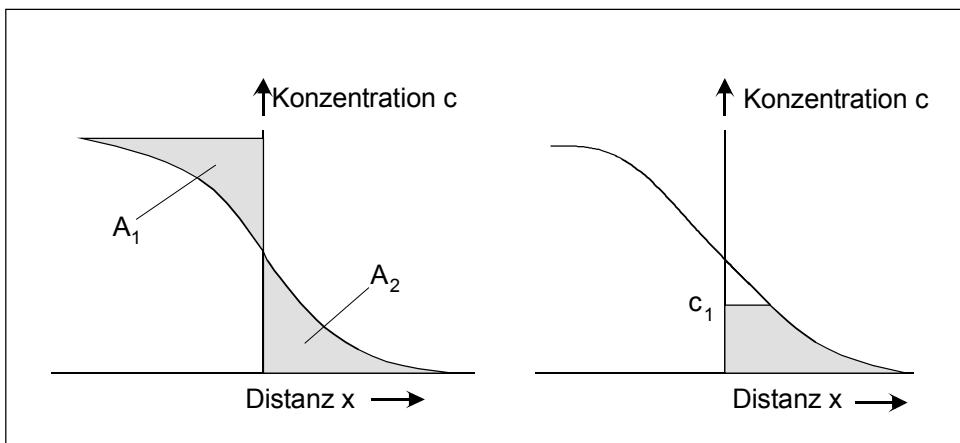


Abbildung 2-9: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach der Matano-Methode; links:

Definition der Grenzschicht; rechts: Ermittlung der Fläche $\int_0^{c_1} xdc$

Anschließend erfolgt die Berechnung der Diffusionskoeffizienten über die Bestimmung der reziproken Steigung am Punkt (x_1, c_1) und die Auswertung der Fläche $\int_0^{c_1} xdc$.

Die Auswertung sollte nicht in der Nähe der Grenzkonzentrationen $c = 0$ und $c = c_0$ durchgeführt werden, da dort die Flächen sehr klein werden und somit die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit großen Ungenauigkeiten behaftet ist. Aus der anschließenden Auftragung von $D(c)$ vs. c lässt sich das Ausmaß der Konzentrationsabhängigkeit feststellen.

2.4.4 Mathematische Beschreibung der „Case II“-Diffusion

Diese Art der Diffusion tritt immer dann auf, wenn Lösemittelmoleküle oder Makromoleküle, welche sich weit oberhalb ihrer Glastemperatur befinden und somit Makrobrownsche Bewegungen durchführen können, in ein im Glaszustand befindliches Polymer eindringen und dieses anquellen. Die „Case II“-Diffusion ist durch folgende Phänomene charakterisiert /Hui87, Tho78/:

1. Lineare Massenzunahme des Polymers mit der Zeit durch Sorption der diffundierenden Moleküle.
2. Die Diffusionsfront bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit in das im Glaszustand vorliegende Polymere.
3. Die Diffusionsfront lässt sich bei hohen Geschwindigkeiten als scharf begrenzte Stufenfunktion beschreiben, während ihr bei geringen Geschwindigkeiten eine durch Ficksche Diffusion beschreibbare Zone voranläuft.

Treibende Kraft für die Sorption und das Anquellen des im Glaszustand vorliegenden Polymers ist der osmotische Druck P /Hui87, Arg99, Qui00/:

$$P = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{\Phi_e}{\Phi} \quad (2.14)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T , dem partiellen molaren Volumen Ω , den Volumenanteil Φ und dem Gleichgewichtsvolumenanteil Φ_e . Die Quellungsgeschwindigkeit $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$ ist mit dem osmotischen Druck über die Viskosität η des Polymeren verbunden:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{P}{\eta} \quad (2.15)$$

Nach Thomas und Windle nimmt die Viskosität exponentiell mit steigender Konzentration der sorbierten Spezies ab /Tho80, Tho82/:

$$\eta = \eta_0 \exp(-m\Phi) \quad (2.16)$$

Hier sind m eine Materialkonstante und Φ die Viskosität des nicht gequollenen Polymers. Durch Einsetzen der Gleichungen für die Viskosität und den osmotischen Druck ergibt sich für die Quellungsgeschwindigkeit:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{k_B T}{\eta_0 \Omega} \exp(m\Phi) \ln \left(\frac{\Phi_e}{\Phi} \right) \quad (2.17)$$

Für den Fluss J der diffundierenden Spezies gilt das erste Ficksche Gesetz /Cra75/:

$$J = -D \frac{\Phi}{\Phi_e} \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} \quad (2.18)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D , welcher nur von der Konzentration abhängig ist. Wegen der Massenerhaltung gilt weiterhin:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0 \quad (2.19)$$

Die Kombination der letzten beiden Gleichungen ergibt für die Quellungsgeschwindigkeit /Hui87/:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\Phi}{\Phi_e} \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} \right) \quad (2.20)$$

Durch Einsetzen des osmotischen Drucks kann diese Gleichung weiter umgeformt werden:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[D \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\Omega \Phi}{k_B T} \frac{\partial P}{\partial x} \right) \right] \quad (2.21)$$

Der Vergleich mit dem zweiten Fickschen Gesetz zeigt, dass sich diese beiden Gleichungen nur um den letzten Term unterscheiden. Dieser repräsentiert den Einfluss des osmotischen Drucks auf die Diffusion und kann, wenn der Druckgradient im Vergleich zum Konzentrationsgradienten sehr klein ist, vernachlässigt werden.

Unter Annahme eines stationären Zustands und Erreichen des Gleichgewichtszustands wird aus der letzten Gleichung mit

$$V \frac{\partial}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.22)$$

für den Volumenanteil der diffundierenden Spezies erhalten /Hui87/:

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi_0, & x \leq 0 \\ \Phi_0 \exp\left(-\frac{VX}{D_g}\right), & x > 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

V repräsentiert die Geschwindigkeit der fortschreitenden Diffusionsfront und D_g den Diffusionskoeffizienten im glasigen Polymer. Die Lösung für $x > 0$ ist gleich der Lösung des Fickschen Gesetzes für eine bewegliche Diffusionsquelle und beschreibt die der Front voranlaufende Zone /Ros95, Sau91, Zho01/. Insbesondere ist festzustellen, dass die Ausdehnung dieser Zone umgekehrt proportional der Frontgeschwindigkeit ist.

2.4.5 Diffusion in nicht mischbaren Polymerpaaren

Das Vorliegen inkompatibler Polymerkombinationen bewirkt eine positive freie Mischungsenthalpie ΔG_m , die somit nicht als Triebkraft der Diffusion fungieren kann. Dennoch weisen solche Verbindungen Grenzschichten mit einer Ausdehnung von bis zu 50nm auf /Stamm/. Diese Eindringtiefen resultieren aus dem Wechselspiel zweier Kräfte, der Mischungsenthalpie ΔH und einer Entropie ΔS . Der Entropiebeitrag ist im Gegensatz zur Mischungsthermodynamik nicht kombinatorischen Ursprungs, sondern resultiert aus der Geometrie der oberflächennahen Makromoleküle /Woo95/.

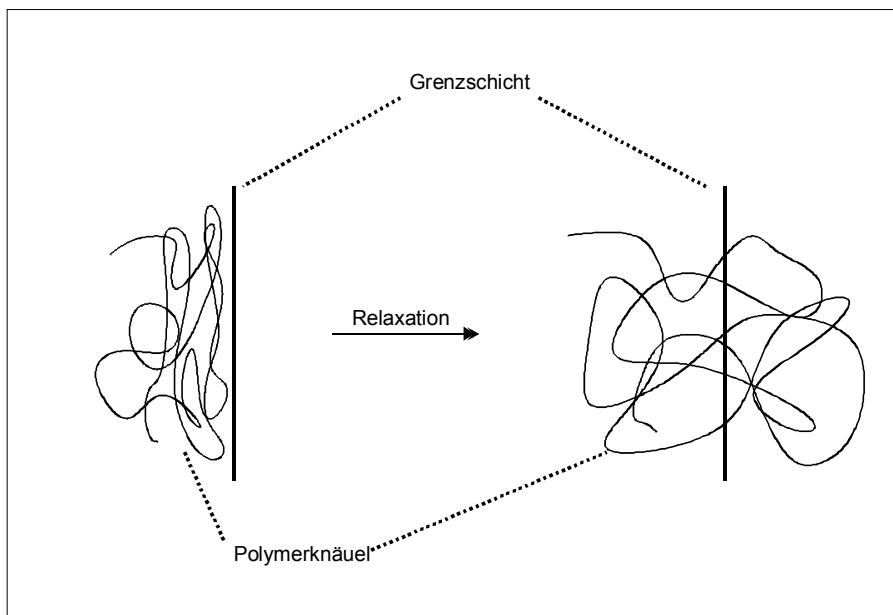


Abbildung 2-10: Entropiezunahme einer Polymerkette durch Diffusion über Grenzschicht

Wie Abbildung 2-10 zeigt, sind die Ketten an der Oberfläche komprimiert. Es besteht das Bestreben, diesen Zustand erhöhter Ordnung durch Diffusion über die Grenzschicht hinweg abzubauen. Es handelt sich daher um eine konformative Entropie. Die Entropieänderung eines Polymerknäuels aus n Grundbausteinen beträgt:

$$\Delta S = k \ln n \quad (2.24)$$

Für die ihr entgegengesetzte Enthalpieänderung gilt:

$$\Delta H \propto n\chi \quad (2.25)$$

Durch Minimieren der freien Enthalpie $\Delta A = \Delta H - T\Delta S$ bezüglich der Anzahl der Grundbausteine n kann nach Helfand /Hel75, Hel92/ die maximale Eindringtiefe d_∞ als Funktion des Wechselwirkungsparameters χ und der statistischen Segmentlänge b berechnet werden:

$$d_{\infty} = \frac{2b}{\sqrt{6\chi}} \quad (2.26)$$

2.4.6 Experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Die Grenzschichtdicken zwischen zwei Polymeren können in weiten Bereichen variieren. Verbindungen aus inkompatiblen Komponenten weisen Werte von nur einigen Nanometern auf /Sta95, Yuk92/, wohingegen für mischbare Systeme Diffusionszonen von über 1 µm gefunden worden sind /Jab95, Rei95/. Eine zur Untersuchung von Polymer-Polymer Grenzschichten geeignete Analysetechnik muss daher über ein hohes Auflösungsvermögen verfügen. In Tabelle 2-1 sind verschiedene Methoden und ihr jeweiliges Auflösungspotenzial dargestellt /Sta95/.

Analysenmethode	Auflösung [nm]
Röntgen-Reflektometrie (XR)	0,2
Neutronen-Reflektometrie (NR)	0,2
Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	1
Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	1
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	3
Ellipsometrie (ELLI)	0,1
Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	10

Tabelle 2-1: Analysemethoden zur Untersuchung von Grenzschichten

Als problematisch erweist sich in vielen Analysemethoden häufig ein nicht vorhandener bzw. nur schwach ausgeprägter Kontrastunterschied zwischen den einzelnen Phasen. Dieser resultiert aus dem chemischen Aufbau der Makromoleküle, welche in den meisten Fällen aus den gleichen Elementen – Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff – aufgebaut sind. Die Kontrastbildung der dargestellten Methoden basiert auf verschiedenen physikalischen Gesetzmäßigkeiten und verlangt eine genau abgestimmte Vorgehensweise. Für die SIMS und die mit Neutronenstrahlung arbeitenden Verfahren lässt sich die beste Kontrastierung durch die Deuterierung einer Komponente und die anschließende Untersuchung des H/D-Verhältnisses erzielen, wohingegen die Elektronenmikroskopie schwere Atome zur Elektronenstreuung benötigt. Diese werden in der Regel durch Bedampfen mit leichtflüchtigen Schwermetalloxiden auf die Präparate gebracht.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Methoden besteht in der Auswertung der Analyseergebnisse. Die Elektronenmikroskopie und die Massenspektrometrie

liefern direkt das Konzentrationsprofil über die Grenzschicht, wohingegen die Daten der anderen Methoden erst einer mathematischen Aufarbeitung unterzogen werden müssen.

2.5 Mischbarkeit von Polymeren

Neben dem Aggregatzustand und damit gleichbedeutend mit der Lage der Glasübergangstemperaturen ist die Mischbarkeit die zweite Voraussetzung für die gegenseitige Diffusion von Polymeren /Woo95/. Daher soll im folgenden auf theoretische und experimentelle Methoden zur Bestimmung des Mischungsverhaltens von Polymeren eingegangen werden.

2.5.1 Thermodynamik der Mischungsvorgänge

Im Gegensatz zu den niedermolekularen Verbindungen ist bei den Polymeren das Phänomen der Mischbarkeit nur wenig ausgeprägt. Dies wird aus der Definition der freien Mischungsenthalpie ΔG_m deutlich. Sie setzt sich aus einem Entropie- und einem Enthalpieterm zusammen und muss einen negativen Wert annehmen, damit ein Mischungsvorgang spontan ablaufen kann /Kam86, Pau84, Pau78/:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.27)$$

Da der Vorgang des Mischens zweier oder mehrerer Komponenten durch die Verringerung des Ordnungszustands immer mit einer Entropiezunahme verbunden ist, gilt $\Delta S > 0$. Allerdings ist der Betrag der Mischungsentropie von der Anzahl der an der Mischung beteiligten Moleküle abhängig. Da es sich hier um Polymere handelt, ist davon auszugehen, dass der Beitrag der Entropie an der freien Mischungsenthalpie gering ist, und zwar umso geringer, je höher die Molmasse liegt und je geringer daher die Anzahl der Moleküle in einem gegebenen Volumenelement ist. Auf der anderen Seite ist die Mischungsenthalpie ΔH_m zumindest bei unpolaren bzw. wenig polaren Polymeren positiv, so dass der geringe Betrag der Mischungsentropie nicht ausreicht, um die Mischbarkeit des Systems, d.h. einen negativen Wert für ΔG_m zu bewirken.

Von Flory und Huggins /Pau78/ ist das Mischbarkeitsverhalten von Polymeren auf Basis der oben genannten Gleichung untersucht worden. Sie erhielten folgende Gleichung /Col91, Ola79, Pau78/:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{P_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{P_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi \quad (2.28)$$

Die ersten beiden Terme der rechten Seite resultieren aus der kombinatorischen Entropie und sind jeweils umgekehrt proportional zum Polymerisationsgrad P_A bzw. P_B der Polymere A und B mit den Volumenanteilen Φ_A und Φ_B in der Polymermischung. Der dritte Term repräsentiert die Mischungswärme.

Der Wechselwirkungsparameter χ weist eine Temperaturabhängigkeit der Form $\chi(T) = a + \frac{b}{T}$ auf, wobei die Parameter a und b experimentell zu bestimmen sind /Woo95/.

Für weitgehend unpolare Makromoleküle kann χ durch die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter δ_i ausgedrückt werden /Col91/:

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (2.29)$$

Diese Löslichkeitsparameter sind definiert als die Wurzel der Quotienten aus der potentiellen Energie und dem molaren Volumen V_i eines Polymeren. Für niedermolekulare Substanzen können sie aus der Verdampfungsenthalpie ΔE_i^V berechnet werden:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i^V}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

Da von Polymeren keine Verdampfungsenthalpie bestimmt werden kann, ist man bei der Bestimmung der Parameter δ auf andere Methoden angewiesen. Am weitesten verbreitet ist die Berechnung durch Gruppenbeitragsmethoden /Van72, Col91, Hoy70, Kra72/. Andere Methoden wie Quellungsexperimente an leicht vernetzten Polymeren weisen demgegenüber größere Fehlergrenzen auf und finden selten Anwendung.

2.5.2 Phasenstabilität

Die notwendige Bedingung zur Bildung mischbarer Systeme ist über die freie Mischungsenthalpie ΔG_m gegeben /Col91/:

$$\Delta G_m < 0 \quad (2.31)$$

Weist sie für eine Mischung den in Abbildung 2-11 dargestellten Verlauf auf, so ist die Mischung in allen Zusammensetzungen stabil. Es ist deutlich zu erkennen, dass jeder Punkt Q der Kurve eine niedrigere freie Enthalpie aufweist als jede Mischung zweier Phasen P_1 und P_2 mit der gleichen Zusammensetzung. Für diese Mischungen resultiert ein Wert Q^* , der immer größer als Q ist.

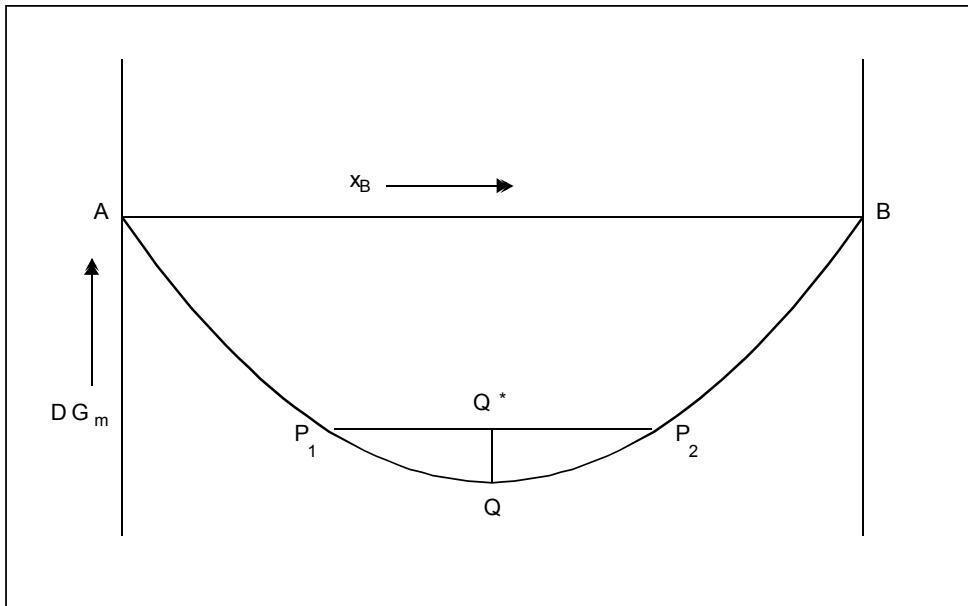


Abbildung 2-11: Verlauf der freien Mischungsenthalpie eines vollständig mischbaren Systems

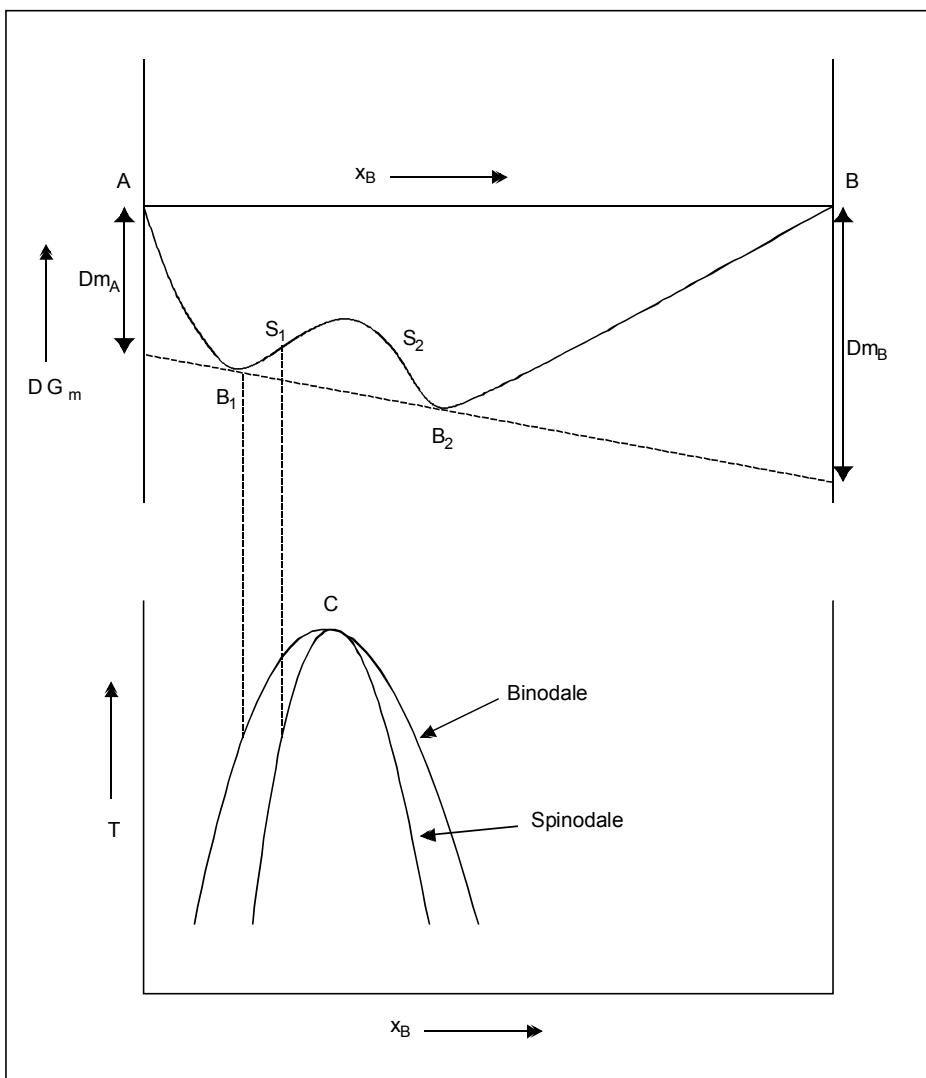


Abbildung 2-12: Verlauf der freien Mischungsenthalpie eines teilweise mischbaren Systems

Allerdings ist die Bedingung der oben genannten Gleichung kein hinreichendes Kriterium für das Vorliegen eines mischbaren Systems, wie aus Abbildung 2-12 hervorgeht. Liegt eine Mischung mit einer Zusammensetzung zwischen B_1 und B_2 vor, so kann sie durch den Zerfall in zwei Phasen mit eben diesen Zusammensetzungen B_1 und B_2 eine niedrigere freie Enthalpie annehmen.

Da die chemischen Potentiale durch die erste Ableitung der freien Enthalpie bezüglich der Zusammensetzung gebildet werden, können sie aus solchen Diagrammen durch Verlängerung der Tangente an B_1 und B_2 auf die reinen Phasen entnommen werden. Für die koexistierenden Phasen gilt dann:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_A^1 &= \Delta\mu_A^2 \\ \Delta\mu_B^1 &= \Delta\mu_B^2\end{aligned}\quad (2.32)$$

Die Bereiche zwischen B_1 und S_1 sowie zwischen B_2 und S_2 sind metastabil. Zusammensetzungen zwischen S_1 und S_2 sind hingegen durch Instabilität charakterisiert. Für die Lage der Wendepunkte S_1 und S_2 gilt:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x^2} = 0 \quad (2.33)$$

Der Verlauf dieser Wendepunkte als Funktion der Temperatur wird als Spinodale bezeichnet und begrenzt das Gebiet der Instabilität. Zwischen der Spinodalen und der Binodalen, welche durch die Lage der Minima der freien Enthalpie ΔG_m definiert ist, liegt der metastabile Bereich. Alle anderen Zusammensetzungen außerhalb der Binodalen sind stabil. Am sogenannte kritischen Punkt C berühren sich Binodale und Spinodale. Für das dargestellte Diagramm ergibt sich somit eine kritische Temperatur T_c , oberhalb derer jede Zusammensetzung stabil ist. Das für diesen Punkt geltende Kriterium ist:

$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x^3} = 0 \quad (2.34)$$

Durch Anwenden der Gleichungen auf die Flory-Huggins-Beziehung kann eine kritische Bedingung für den Parameter χ angegeben werden /Col91/:

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{P_A}} + \frac{1}{\sqrt{P_B}} \right)^2 \quad (2.35)$$

Betragen beispielsweise die Polymerisationsgrade $P_A = P_B = 1000$, so muss der Wechselwirkungsparameter einen Wert $\chi < 0,002$ annehmen, um die Mischbarkeit der beiden Polymeren zu gewährleisten. Aus diesem Wert lässt sich die maximal tolerierbare

Differenz zwischen den Löslichkeitsparametern berechnen. Unter der Annahme eines Wertes von $V = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für das molare Volumen ergibt sich $\Delta\delta \leq 0,1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Da die berechneten Löslichkeitsparameter natürlich mit einer Ungenauigkeit behaftet sind, ist leicht einzusehen, dass die ermittelten Wechselwirkungsparameter nicht als absolut zu sehen sind. Allerdings vermögen sie in vielen Fällen eine recht gute Abschätzung der zu erwartenden Effekte.

Diese Einschränkungen gelten insbesondere für weitgehend unpolare Polymere. Polare Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen können mit einer modifizierten Flory-Huggins-Gleichung erfasst werden /Col91/:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{P_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{P_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad (2.36)$$

Der Wechselwirkungsparameter wird ausschließlich durch unpolare Kräfte beeinflusst. ΔG_H repräsentiert dagegen stark polare Wechselwirkungen, beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Segmenten verschiedener Polymerer, und kann häufig über IR-spektroskopische Analysen bestimmt werden /Coleman/. Als qualitatives Ergebnis dieser Beziehung lässt sich festhalten, dass mit zunehmender Stärke der Wechselwirkungen sowohl der Wert des Parameters χ als auch die kritische Differenz zwischen den Löslichkeitsparametern $\Delta\delta$ zunehmen. Dies führt insbesondere zu einer höheren Sicherheit in der Vorhersage mischbarer Polymerverbindungen.

2.5.3 Kriterien zur Bestimmung der Mischbarkeit

Im folgenden soll eine Übersicht über die verschiedenen experimentellen Methoden zur Bestimmung des Mischbarkeitsverhaltens gegeben werden. Die am häufigsten angewandten Analyseverfahren untersuchen das optische bzw. mechanische Verhalten sowie die Lage der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung /Pau78, Ola79/. Weiterhin finden auch mikroskopische Verfahren, vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie, Einsatz, wobei aber die komplexe Probenpräparation sowie die schwierigen Kontrastverhältnisse eine allgemeine Anwendung verhindern. Der Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass sie die direkte Untersuchung auf mikroskopischer Ebene erlaubt, während die erstgenannte Verfahren als Ergebnis makroskopische Größen liefern.

Das optische Verhalten einer Polymermischung ist ein häufig genutztes Kriterium /Pau78, Fow87, Sue87/. Filme aus mischbaren Polymerkombinationen sind optisch klar, wohingegen

aus dem Auftreten von Trübungen oder sogar großflächig verschiedenen Phasen auf Inkompatibilität geschlossen werden muss. Diese Methode ist sehr empfindlich gegenüber kleinsten Veränderungen der Zusammensetzung, wie am Beispiel des Polymethylmethacrylats gezeigt werden konnte /Yue74/. Bereits die Anwesenheit von 0,01 Massenprozent Polystyrol bezogen auf das PMMA reichte aus, um zur Bildung von Trübungen zu führen. Obwohl mischbare Systeme immer optisch klare Probekörper ergeben, ist der Umkehrschluss nicht gültig, da die Opazität nicht mischbarer Polymerpaare verdeckt werden kann, wenn die Domänen Abmessungen kleiner den Wellenlängen des sichtbaren Lichts aufweisen oder die Brechungsindices der beteiligten Komponenten sehr ähnlich sind. Das gebräuchlichste Verfahren zur Bestimmung des Mischbarkeitsverhaltens ist die Analyse der Glasübergangstemperatur. Tritt nur ein Übergang bei einer Temperatur auf, die zwischen den T_g -Werten der reinen Polymere liegt, so ist eindeutig von Mischbarkeit auszugehen. Weist eine Polymermischung dagegen zwei Glasübergänge bei den gleichen Temperaturen wie die reinen Komponenten auf, liegt vollständige Unmischbarkeit vor. Alle anderen Fälle, in denen zwar zwei Übergänge auftreten, diese aber gegenüber den reinen Polymeren aufeinander zu verschoben sind, zeigen eine partielle Mischbarkeit an. Als Einschränkung ist anzumerken, dass die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Komponenten eine genügend große Differenz aufweisen müssen, da ansonsten eine Auflösung der Signale schwierig oder sogar unmöglich werden kann. In der Regel wird eine Temperaturdifferenz von $\Delta T_g \approx 20K$ als ausreichend angesehen /Pau78/.

3 Problemstellung

Vor dem Hintergrund des sich verstört durchsetzenden Trends zur Herstellung von Mischbauweisen ist von einem steigenden Anteil der Kunststoffe in der industriellen Fertigung auszugehen. Als Verbindungstechnik für Kunststoffe ist das Kleben in besonderer Weise geeignet, da es sich hierbei um ein wrmearmes Fügeverfahren handelt, welches im Vergleich zum Beispiel mit dem Kunststoffschweißen auch ein Verbinden mit metallischen Werkstoffen zulst und somit eine Vielzahl an konstruktiven Gestaltungsmöglichkeiten erlaubt. Dennoch wird dem Kleben noch immer ein großes Misstrauen entgegengebracht, welches nicht etwa auf unzureichende Verbindungseigenschaften, sondern vielmehr auf die nicht umfassend vorliegenden Kenntnisse der die Adhäsion zwischen Klebstoff und Fügeteil bewirkenden Mechanismen zurckzufren ist. Weitergehende Erkenntnisse auf diesem Gebiet würden es dem Konstrukteur erlauben, mit vergleichsweise geringem Aufwand eine Abschätzung der für Klebverbindungen relevanten Kenngrößen und deren Alterungsverhaltens vorzunehmen. Zusammenfassend ist daher festzustellen, dass auf dem Gebiet der Aufklärung von Haftungsmechanismen großer Forschungsbedarf existiert.

Bisher beschreibt die Literatur das Kleben von Kunststoffen mit reaktiven Klebsystemen als Adhsionsklebungen, in denen die Haftung ausschließlich auf physikalischen Wechselwirkungen beruht. Ein Beitrag der Diffusion von Makromolekülen an der Adhäsion wird dagegen bei Losemittelklebungen gesehen, in denen die Wechselwirkung mit dem Lösemittel zu einer deutlich steigenden Mobilisierung der Ketten und damit zur gegenseitigen Verschlaufung frt. Andererseits existieren Untersuchungen, welche die Festigkeitserhöhung von Polymerverbindungen auf Grund von Diffusionsvorgängen ohne den Einfluss von Lösemitteln belegen. Vor diesem Hintergrund sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob es zwischen polymeren Substanzen und der ausgehärteten Klebschicht zur Diffusion von Makromolekülen kommt, von welchen Größen diese beeinflusst wird und welche Art von Diffusion in derartigen Systemen vorliegt.

4 Experimentelle Methoden

4.1 NMR-Spektroskopie

In starken Magnetfeldern tritt bei Anregung im Frequenzbereich von 20 bis 750 MHz der Effekt der kernmagnetischen Resonanz ein /Ibb93, Hes87/. Grundsätzlich können nur Atomkern mit einem magnetischen Moment $\mu \neq 0$ angeregt werden, d.h. Elemente mit einer geraden Massen- und Ordnungszahl sind über die NMR-Spektroskopie nicht zugänglich. Am günstigsten sind Kerne mit einer Spinquantenzahl von $I=1/2$, da bei höheren Werten zusätzlich ein Quadrupolmoment vorhanden ist, welches sich durch Signalverbreiterungen bemerkbar macht. Oft können von einem zu untersuchenden Element nur Isotope geringerer natürlicher Häufigkeit NMR-spektroskopisch erfasst werden. Dieses Verhalten führt zu geringen Signalintensitäten und kann beispielsweise am Kohlenstoff beobachtet werden, dessen ^{13}C -Isotop nur in einer Häufigkeit von 1,1% vorkommt.

In einem homogenen magnetischen Gleichfeld stellen sich die Kernmagnete eines Kerns mit $I=1/2$ parallel oder antiparallel zur Feldrichtung ein. Die sich hieraus ergebenden Energieniveaus liegen energetisch sehr nah beieinander, so dass der energieärmere Zustand nur wenig stärker besetzt ist. Wird nun Energie eingestrahlt, die dem Betrag nach der Differenz der beiden Zustände entspricht, so kommt es zu Resonanz und Spininversion. Die genaue Frequenz, bei der die Resonanz auftritt, hängt auch von der chemischen Umgebung ab, von der ein dem äußeren Feld entgegengesetztes magnetisches Feld induziert wird. Je größer diese Abschirmung ist, desto niedriger wird die Frequenz, bei der Resonanz eintritt.

Von großer Wichtigkeit sind die Intensitäten der Resonanzsignale, die in ^1H -Spektren aus den Flächen unter den Absorptionskurven ermittelt werden können. Diese sind direkt proportional zu der Anzahl der bei den jeweiligen Frequenzen absorbierenden Protonen.

Voraussetzung für den Erhalt scharf begrenzter Signale ist das Vorliegen einer hohen Segmentbeweglichkeit. Dies erfordert die Untersuchung verdünnter Lösungen. Im Gegensatz hierzu resultieren aus polymeren Festkörpern breite Resonanzbereiche, da die Protonen der in ihrer Bewegung stark eingeschränkten Moleküle ein zusätzliches magnetisches Feld aufbauen /Käm96/. Während dieser Effekt einerseits die NMR-Spektroskopie von nicht löslichen Polymeren erschwert, ermöglicht er andererseits jedoch die Analyse von Segmentbeweglichkeiten, der Glastemperatur und der Kristallinität.

4.2 Laserstreuulichtuntersuchungen

Das elektrische Feld einer Lichtquelle ist in der Lage, die Elektronenhülle eines Moleküls in Schwingungen zu versetzen /NN1, Lec96/. Hierdurch wird ein Dipolmoment induziert und es kommt zur Aussendung von Streustrahlung derselben Wellenlänge, wie sie die Primärwelle aufweist. Sind die Teilchen kleiner als $1/20$ der Wellenlänge, so ist die Intensität des Streulichts nach allen Richtungen gleich groß. Voraussetzung hierfür ist die Verwendung von senkrecht zur Beobachtungsebene polarisiertem Primärlicht. Für die Streuintensität gilt folgende Zusammenhang:

$$i_\theta = \frac{V_\theta I_0 16\pi^4}{r^2 \lambda_0^4} \langle \langle \alpha \rangle^2 \rangle N \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (3.1)$$

i_θ und I_0 sind die Intensitäten von Streu- und Primärlicht, V_θ das Streuvolumen, r der Abstand des Detektors vom Streuzentrum, λ_0 die Wellenlänge des Primärlichts, $\langle \alpha \rangle$ das mittlere Schwankungsquadrat der Polarisierbarkeit, N die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit und θ der Streuwinkel zwischen Primärstrahl und Detektor.

Im allgemeinen besitzen Makromoleküle mit Molmassen größer 10^5 g/mol in guten Lösungsmitteln Durchmesser von ca. 20 bis 300 nm /Vol88/, d.h. sie sind oftmals größer als $\lambda/20$. Das Polardiagramm solcher Teilchen ist nicht mehr kugelsymmetrisch, da je nach Beobachtungswinkel verschiedenen große Schwächungen der Streuintensität durch Interferenz auftreten. Es ergibt sich daher eine für die Form der Moleküle charakteristische Winkelabhängigkeit der Intensität. Ursache für das Auftreten von Interferenzerscheinungen ist, dass die verschiedenen Streuzentren innerhalb eines Teilchens einen relativ großen Abstand voneinander haben. Hieraus resultieren Gangunterschiede von 0 bis $\lambda/2$. Die Anregung der Streuzentren geschieht durch denselben Wellenzug des Primärlichts, so dass die Streustrahlung kohärent ist und Interferenz erlaubt. Beim Vorliegen einer Teilchenverteilung und Beschränkung auf den für die Reihenentwicklung gültigen linearen Bereich ergibt sich folgende Streulichtgleichung:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 - \dots \right) + 2 A_2 c + \dots \quad (3.2)$$

K ist eine Konstante, welche die Wellenlänge des Primärlichts und das Brechungsindexinkrement der untersuchten Substanz in Lösung enthält, ΔR_θ das Rayleigh-Verhältnis, c die Konzentration, q der Streuvektor, R_g^2 der quadratische Trägheitsradius und A der zweite Virialkoeffizient. Häufig sind die Makromoleküle im Vergleich zur Wellenlänge

des eingestrahlten Lichts so klein, dass mittels dieser Gleichung die Streuintensität unabhängig von der Molekülgestalt bestimmt werden kann.

Die Messung der Streuintensität erfolgt so, dass Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration unter verschiedenen Winkeln beobachtet werden. Hierzu dient ein motorgetriebenes Goniometer, auf dessen Arm sich ein mit dem Detektor Photomultiplier befindet. Als Lichtquelle fungiert ein Laser, dessen Licht vertikal polarisiert ist. Hiermit wird eine Richtungsabhängigkeit der Streuintensität verhindert.

Zur Auswertung werden für alle Konzentrationen und Streuwinkel die Quotienten $\frac{Kc}{\Delta R_\theta}$

berechnet und im sogenannten Zimm-Diagramm dargestellt. Anschließend erfolgt die Extrapolation auf den Winkel $\theta = 0$ bzw. $q^2 = 0$ sowie auf die Konzentration $c = 0$ /NN1, Lec96/. Die aus dieser Extrapolation resultierenden Werte liegen jeweils auf einer Geraden:

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{\theta \rightarrow \infty} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \right)_{c \rightarrow \infty} = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{3M_w} R_g^2 q^2 \quad (3.4)$$

Der reziproke Achsenabschnitt liefert das Gewichtsmittel M_w des Polymeren, während aus den Steigungen der zweite Virialkoeffizient A bzw. das Trägheitsradiusquadrat R_g^2 berechnet werden kann. Die beiden Extrapolationsgeraden müssen die Ordinate im gleichen Punkt schneiden, so dass hiermit ein Kriterium für die Güte der Messung vorliegt.

In vielen Fällen ist $\frac{Kc}{\Delta R_\theta}$ keine lineare Funktion des Streuvektorquadrats q^2 bzw. der Konzentration c . Die Auswertung erfolgt dann nicht über das Zimm-Diagramm, sondern über die Auftragung nach Berry, welche die Quadratwurzel von $\frac{Kc}{\Delta R_\theta}$ als Funktion von

$k_1 \frac{q^2}{3} + k_2 c$ darstellt.

4.3 DSC-Analysen

Die Dynamische Differenzkalorimetrie oder Differential Scanning Calorimetry (DSC) gehört zu den thermoanalytischen Verfahren und ist in zwei Bauprinzipien gebräuchlich /Wid90, Uts94/. Geräte, die nach dem Prinzip der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie arbeiten, ermitteln über Messfühler die Differenz der Temperaturen von Proben- und Referenzkammer. Diese befinden sich in einem Metallblock, der gleichzeitig als gemeinsame

Heizvorrichtung dient. Mit Hilfe der Wärmewiderstände auf beiden Seiten ergibt sich als Messkurve die Differenz der spontanen Wärmeflüsse vom Metallblock zu den beiden Kammern. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode die hohe Temperaturabhängigkeit der kalorischen Empfindlichkeit aus. Diesem Nachteil ist mit der Entwicklung der Dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie Rechnung getragen worden. Hier werden zwar ebenfalls nebeneinander Probe und Referenzsubstanz aufgeheizt, doch geschieht dies mit getrennten Individualheizern. Im Gegensatz zur Wärmestrom-DSC fungiert hier das Signal ΔT nicht als Messsignal, sondern zur Steuerung der Individualheizer. Durch kontinuierliche Anpassung der Heizleistung wird die Temperatur nahezu auf Null gehalten. Gemessen wird die Differenz der Leistungen, die zur Aufrechterhaltung des gleichen Temperaturprogramms in Proben- und Referenzzelle notwendig sind. In Abbildung 4-1 ist der schematische Aufbau einer Leistungs-DSC wiedergegeben. Findet in der Probe keine Reaktion oder kein Phasenübergang statt, wird den Heizeinheiten genau so viel Leistung zugeführt, wie es das eingestellte Temperaturprogramm erfordert. Damit entspricht die Differenz der zugeführten Leistungen der Differenz der Wärmekapazität von Probekörper und Referenzsubstanz. In der Regel dient als Referenz ein leerer Probetiegel.

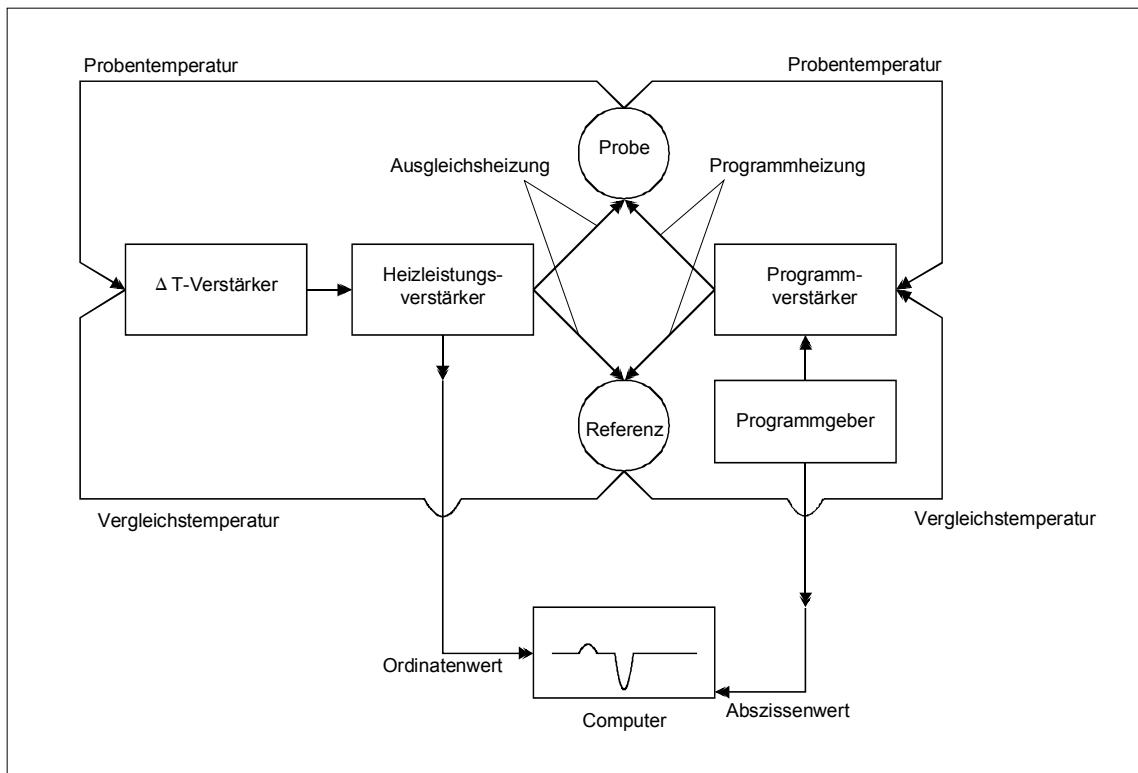


Abbildung 4-1: Aufbau einer Dynamischen Leistungs-Differenzkalorimetrie

Die mittels der DSC erfassbaren Thermogramme – d.h. die Darstellung der gemessenen Leistungsdifferenz als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur – ermöglichen Aussagen über alle mit kalorischen Effekten einhergehenden physikalischen oder chemischen Vorgänge. Es wird zwischen drei verschiedenen Auswertungsmethoden unterschieden: der Bestimmung der Effekttemperatur aus der Abszisse, der Auswertung der Flächen unter den Leistungskurven zur Bestimmung von Wärmetönungen und dem Auswerten von Teilen der Peakflächen. Letzteres Verfahren wird zur Ermittlung der Reaktionskinetik eingesetzt.

Bei der Untersuchung von Klebstoffen kann die DSC zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Analyse der Aushärtungsreaktion eingesetzt werden. Während die Bestimmung der Reaktionsenthalpie relativ einfach über die Ermittlung der Peakfläche möglich ist, können Aussagen über die Reaktionskinetik nur mit einem erhöhten Aufwand getroffen werden. Mit Hilfe der DSC lassen sich leicht die für einen Klebstoff nötigen Aushärtungszeiten bzw. Aushärtungstemperaturen bestimmen, so dass dieses Verfahren im Bereich der Klebstoffanalytik eine weite Verwendung gefunden hat.

4.4 Optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM)

In unmittelbarer Nähe einer Probenoberfläche transportiert das Licht auch Informationen über Objekte, die viel kleiner sind als seine Wellenlänge. Derartige Informationen lassen sich mittels konventioneller Lichtmikroskopie allerdings nicht erfassen, da deren Auflösungsvermögen durch die Beugungsgrenze limitiert ist. Im Gegensatz hierzu erlaubt es die optischen Rasternahfeldmikroskopie (SNOM), eine Kombination der klassischen Mikroskopie mit der Rastersondenmikroskopie, diese Einschränkung zu umgehen, indem die Probe mit einer Lichtquelle abgetastet wird, die kleiner als die Lichtwellenlänge ist und deren Größe die Auflösung des Mikroskops bestimmt /Bir98/. Derartige Lichtquellen lassen sich aus Glasfasern herstellen, die dazu in einem ersten Schritt angeschmolzen und anschließend so mit Aluminium bedampft werden, dass am spitzen Ende der Faser eine Öffnung von weniger als 100 nm im Film verbleibt. Nachdem in diese Faser eine Lichtquelle eingekoppelt worden ist, kann die zu untersuchende Probe abgerastert werden.

Damit das Nahfeld der Lichtquelle genutzt und somit eine hohe Auflösung erzielt werden kann, darf der Abstand der Spitze von der Probenoberfläche nur wenige Nanometer betragen. Zur Regelung dieses Abstands wird die Faserspitze parallel zur Oberfläche zu Eigenschwingungen angeregt. Etwa 10 nm über der Probe sorgt die Wechselwirkung mit den Oberflächenatomen für eine Dämpfung. Die Regelung beruht nun darauf, die Dämpfung durch Annähern oder Zurückziehen der Sonde konstant zu halten. Da diese senkrecht zur

Oberfläche verlaufenden Bewegungen aufgezeichnet werden, bietet die optische Rasternahfeldmikroskopie unter anderem die Möglichkeit, die Topographie einer Probe zu analysieren.

4.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Morphologie von Polymeren kann von kleinsten Details in der Größe von ca. 1 nm bis hin zu Strukturen von über 100 µm reichen. Dieser Bereich kann nur mittels mikroskopischer Verfahren untersucht werden, insbesondere durch die Licht- und die Elektronenmikroskopie. Der Arbeitsbereich des Lichtmikroskops (LM) umfasst Größen von ca. 400 nm aufwärts, während das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Strukturen im Bereich von unter 1 nm bis hin zu ca. 50 µm aufzulösen vermag /Käm96, Mic92, Mic93/.

Das Prinzip eines Transmissionselektronenmikroskops besteht darin, dass ein Elektronenstrahl mit Energien zwischen üblicherweise 60 und 200 kV ein durchstrahlbares Objekt mit hoher Auflösung abbildet. Die Reihenfolge der Baugruppen eines TEM ist analog der eines Lichtmikroskops. Anstelle der Glühlampe tritt der Elektronenstrahler mit Wehneltzyylinder, die Glaslinsen der Lichtoptik sind durch elektromagnetische Linsen ersetzt. Ebenso findet die Darstellung des Endbildes nicht auf einer Mattscheibe, sondern auf einem Leuchtschirm statt.

Die Abbildung der Objekte beruht im TEM im wesentlichen auf der Streuabsorption von Elektronen. Der Kontrast ist daher eine Funktion der Massendickendifferenzen im Probekörper; als Massendicke wird das Produkt aus Dichte und Dicke bezeichnet. Wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit Materie sind nur geringe Dicken durchstrahlbar für ein 100 kV-Gerät ergibt sich beispielsweise eine maximal mögliche Probendicke von ca. 100 nm. Dieser Grenzwert stellt zugleich die kritischen Anforderungen an die Probenpräparation dar.

In der Mikroskopsäule muss ein Hochvakuum von ca. 10^{-3} Pa herrschen, da die Elektronen ansonsten an den Molekülen der Luft stark gestreut würden. Aus diesem Grund muss auch das Einbringen des Probenhalters über eine Objektschleuse erfolgen.

Die Leistungsfähigkeit von Mikroskopen kann durch das Auflösungsvermögen δ beschrieben werden. Dieses stellt den kleinsten noch trennbaren Abstand zweier Punkte dar und ergibt sich aus der Wechselwirkung der Elektronenstrahlung mit dem Objekt und aus den Gerätparametern des Mikroskops. Nach Abbé gilt:

$$\delta = \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.5)$$

Der Wert $n \sin \alpha$ wird als numerische Apertur bezeichnet und ist eine charakteristische Größe für mikroskopische Systeme. α bezeichnet den Öffnungshalbwinkel der vom Objekt ausgehenden und vom Objektiv aufgenommenen Strahlung. Nach de Broglie ist den Elektronen als Materiewellen eine Wellenlänge λ zuzuordnen:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (3.6)$$

h symbolisiert das Plancksche Wirkungsquantum, m_0 die Ruhemasse der Elektronen, c die Lichtgeschwindigkeit und v die Geschwindigkeit der Elektronen. Letztere kann über die kinetische Energie der Elektronen, die mit einer Spannung U beschleunigt werden, berechnet werden:

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.7)$$

Bei Beschleunigungsspannungen von 100 oder 200 kV ergeben sich Wellenlängen von 3,7 bzw. 2,5 pm. Auf Grund endlicher Linsenfehler der elektromagnetischen Linsen liegt die numerische Apertur jedoch nur bei Werten von 10^{-2} bis 10^{-3} und das Punktauflösungsvermögen bei 0,2 bis 0,4 nm.

Die Untersuchung von Polymeren im Elektronenmikroskop ist mit verschiedenen Problemen verbunden:

- Mittels der TEM lassen sich nur sehr geringe Schichtdicken durchstrahlen. Die Probenpräparation muss daher auf spezielle Techniken zurückgreifen.
- Der Kontrast zwischen den einzelnen Strukturelementen ist häufig sehr schwach, da die zur Streuung der Elektronen nötigen schweren Atome in der Regel nicht vorhanden sind.
- Polymere können durch den Elektronenstrahl abgebaut werden. Dies kann die Beobachtung von Strukturen stark erschweren und muss durch ein genaues Anpassen der Beschleunigungsspannung und der Strahlausdehnung verhindert werden.

4.6 Ultramikrotomie

Die Ultramikrotomie ermöglicht die mechanische Herstellung von äußerst dünnen Schnitten aus dem Inneren einer Polymerprobe mit Schnittdicken zwischen einigen 10 und ca. 100 nm [Rei91]. Mit dem Erreichen dieser Größenordnungen wird die Durchstrahlbarkeit im Elektronenmikroskop gewährleistet. Voraussetzung für das Schneiden ist das Vorliegen von harten und spröden Proben, d.h. polymere Materialien müssen notwendigerweise im

Glaszustand vorliegen. Da während des Schneidevorgangs lokale Temperaturerhöhungen auftreten können, muss außerdem die Glasübergangstemperatur um mindestens 10°C oberhalb der Bearbeitungstemperatur liegen. Im kautschukelastischen Bereich vorliegende Polymere müssen dementsprechend vor dem Schneiden gehärtet werden /Rei91, NN2/. Hierfür bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten:

1. Die Härtung kann auf physikalischem Wege erfolgen, indem die Proben vor Beginn des Schneidens unter ihre Glasübergangstemperatur abgekühlt werden. Dies geschieht in sogenannten Kryoultramikrotomen mit Hilfe flüssigen Stickstoffs. Für Polymere, die unter Einfluss energiereicher elektromagnetischer Strahlung stärker vernetzen als abgebaut werden, besteht außerdem die Möglichkeit, durch γ - oder Elektronenbestrahlung gehärtet zu werden.
2. Neben der physikalischen ist auch die chemische Härtung möglich. Die Probekörper werden hierzu mit Substanzen behandelt, die durch Anlagerungsreaktionen zu einer Versprödung führen. Häufig reagieren die Agenzien selektiv mit bestimmten funktionellen Gruppen der Polymere, so dass sich als Nebeneffekt eine Kontrastierung ergeben kann.

In Abbildung 4-2 ist das Funktionsprinzip eines Ultramikrotoms wiedergegeben /Rei91/. Bevor das zu schneidende Material in den Probenarm eingespannt werden kann, muss zunächst eine bestimmte Geometrie geschaffen werden. Dieses sogenannte Trimmen erfolgt durch ein pyramidales Anschneiden der Probe und anschließendes Abtrennen und Glätten der Pyramidenoberfläche. Für materialwissenschaftliche Anwendungen wird meist eine quadratische Oberflächenform mit einer Kantenlänge von 0,1 bis 0,5 mm bevorzugt /Workshop Merseburg/, wobei schlecht schneidbare Werkstoffe die kleineren Oberflächen erfordern. Nach beendetem Trimmvorgang kann die Probe in den Probenarm des Ultramikrotoms eingebaut werden. Bei der nun folgenden Feineinstellung ist zu beachten, dass die Probenoberfläche parallel zur Schnittebene justiert wird. Andernfalls werden schlechte Schnittqualitäten produziert und es ist mit schweren Schädigungen der Messer zu rechnen.

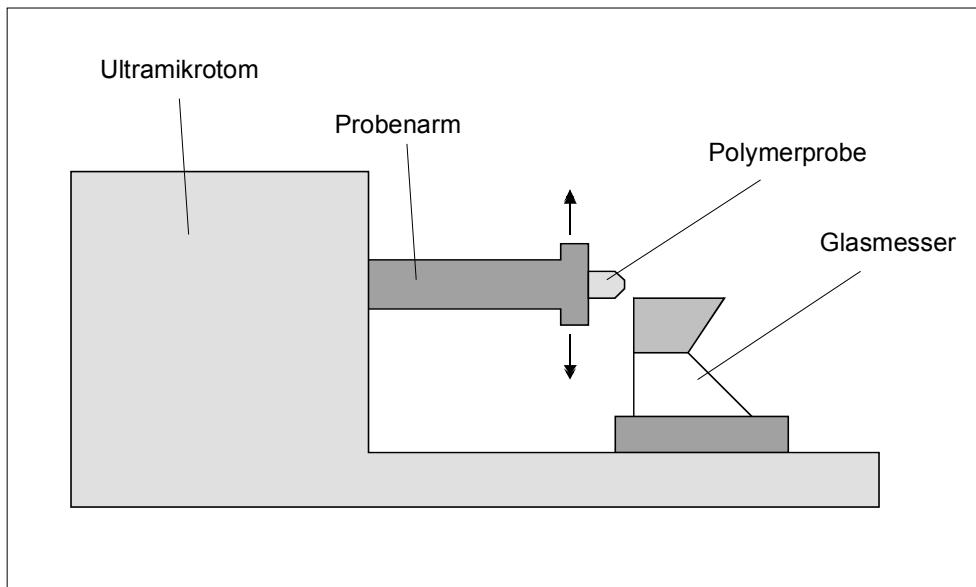


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau eines Ultramikrotoms

Nach Einstellung aller Schneideparameter wird das Anfertigen der Dünnschnitte automatisch durch das Ultramikrotom gesteuert. Der Schneidevorgang besteht aus einer Abwärtsbewegung des Probenarmes, wobei die Probe über die Messerkante geführt wird, und einer sich anschließenden Aufwärtsbewegung. Bei dieser wird entweder das Messer oder der Probenhalter zurückgezogen, um eine erneute Berührungen von Messer und Probe zu verhindern. Nach Ende einer solchen Zyklus erfährt der Probenarm eine thermisch oder mechanisch induzierte Vorwärtsbewegung um den Betrag der gewünschten Schnittdicke, und das Schneiden wird mit dem nächsten Zyklus fortgesetzt.

Generell eignen sich sowohl Diamant- als auch Glasmesser zum Schneiden von Polymeren. Diamantmesser besitzen den Nachteil hoher Anschaffungskosten, der aber, sachgemäße Behandlung vorausgesetzt, durch die hohe Lebensdauer ausgeglichen wird. Die Schnittwinkel betragen meist 35° oder 45° , wobei Glasmesser im allgemeinen letzteren Wert aufweisen. Für den Einsatz bei Raumtemperatur geeignete Messer besitzen auf der dem Mikrotom entgegengesetzten Seite der Schnittkante einen Trog, welcher zur Aufnahme einer Abschwemmlüssigkeit, in der Regel handelt es sich hierbei um destilliertes Wasser, dient. Zeigt den Aufbau eines Glasmessers. Während der Schneidephase werden die produzierten Ultradünnschnitte auf die Trogflüssigkeit geschwemmt. Falls die Probe exakt getrimmt werden ist, werden keine einzelnen Schnitte, sondern zusammenhängende Schnittbänder erhalten. Nach Beendigung des Schneidens werden die Schnitte bzw. Schnittbänder schließlich mit Hilfe der Probennetzchen für das TEM aufgenommen.

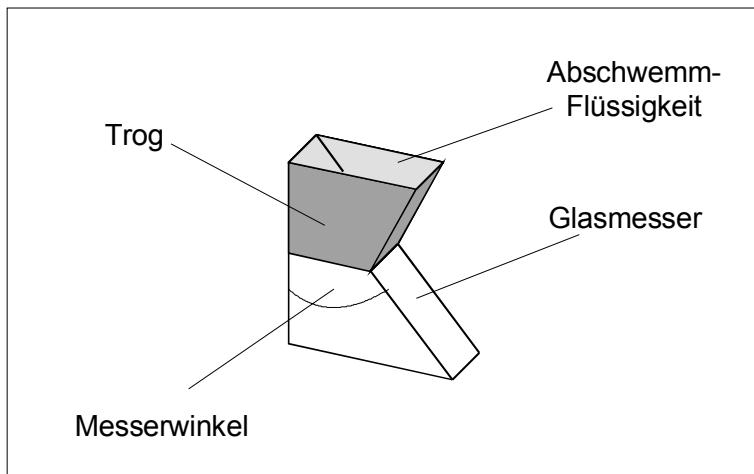


Abbildung 4-3: Aufbau eines Glasmessers für die Ultramikrotomie

4.7 Kontrastierung der TEM-Proben

Eine der Hauptschwierigkeiten der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Polymeren liegt in dem fehlenden Kontrast zwischen den einzelnen Strukturbereichen. Dies resultiert aus dem chemischen Aufbau der Polymeren, an dem hauptsächlich nur leichte Atome wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beteiligt sind. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Kontrasts bietet sich der Einbau von Schwermetallen in das Polymer an, da die Elektronenstreuung unter anderem von der Dichte des Probenmaterials abhängt.

Die für Polymere bekanntesten Kontrastierungsreagenzien sind das Osmiumtetroxid /Kat67, Tre83/ sowie das Rutheniumtetroxid /Trent/. Nachteilig wirkt sich aus, dass die Wirkung des OsO₄ zwingend an das Vorhandensein von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen gebunden ist. Im Gegensatz hierzu weist das RuO₄ ein erheblich größeres Anwendungsspektrum auf. Von Trent /64/ ist gezeigt worden, dass die meisten Polymere mit Rutheniumtetroxid reagieren. Ausnahmen hiervon sind beispielsweise die halogenierten Vinylpolymere sowie das Polymethylmethacrylat. Der durch das Reagenz hervorgerufene Kontrastierungsgrad ist eine Funktion der Zeit und so können, trotz der hohen Reaktivität, viele Polymerkombinationen durch Wahl geeigneter Einwirkungszeiten so kontrastiert werden, dass die einzelnen Strukturen unterscheidbar bleiben.

Allerdings sind mit dem Einsatz des RuO₄ einige Probleme verbunden. Zum einen besitzt die Verbindung eine nur sehr geringe Stabilität und zerersetzt sich schon nach kurzer Zeit. Zum anderen ist das Rutheniumtetroxid eine stark giftige Substanz mit einem hohen Dampfdruck, wodurch hohe Ansprüche an den Arbeitsschutz gestellt werden. Um diesen Problem gerecht zu werden, ist von Montezinos /Mon85/ eine einfache Methode zur Darstellung aus stabilen Verbindungen vorgeschlagen worden. Hierzu werden 0,2 g RuCl₃ · 3H₂O in 10 ml wässriger

NaOCl-Lösung aufgelöst. Die frische Lösung weist eine rote Farbe auf und ist nur wenige Stunden verwendbar.

Generell kann die Kontrastierung der Proben sowohl in der Lösung, als auch in ihrem Dampf vorgenommen werden. Letztere Methode wird für die Behandlung von Ultradünnsschnitten bevorzugt. Der für die Kontrastierung typische Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

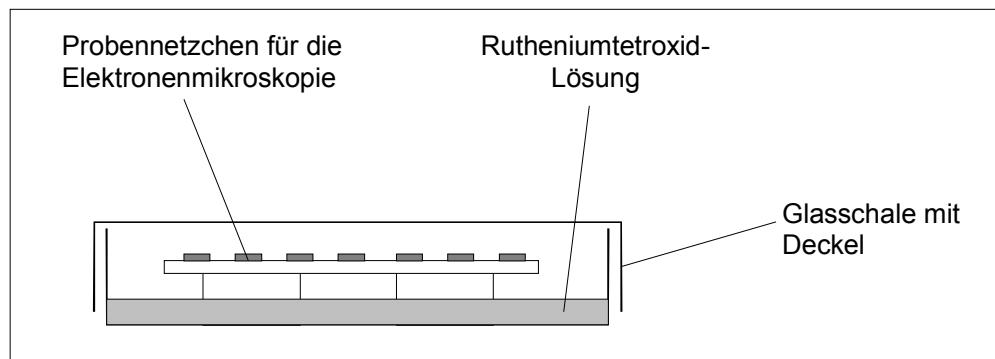


Abbildung 4-4: Versuchsaufbau zur Kontrastierung von Ultradünnsschnitten

4.8 Quantitative Bildauswertung

Die quantitative Bildauswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen besitzt für die Charakterisierung von Polymeren eine große Bedeutung. Ihre hauptsächlichen Einsatzgebiete sind die Bestimmung der Verteilung in dispersen Strukturen, die Untersuchung des Aspekt-Verhältnisses anisotroper Stoffe sowie die Ermittlung der Orientierung anisotroper disperser Stoffe. Weiterhin kann sie zur Analyse von Konzentrationsprofilen in heterogenen Verbindungen herangezogen werden /Kre93, Ann84, Spo88/.

Dazu wird die TEM-Aufnahme einer Verbindung aus zwei Polymeren digitalisiert und anschließend eine Graustufenanalyse durchgeführt. Voraussetzung für die quantitative Bildanalytik ist das Vorliegen unterschiedlich heller Bereiche, so dass in der Regel eine geeignete Kontrastierung notwendig ist.

Für die Absorption von Elektronen in einer gilt nach /Gru79/:

$$\varphi_f(x, y, z) = \varphi_0 \exp(-P_z(x, y)z) \quad (3.8)$$

φ_f und φ_0 sind die Intensitäten des Elektronenstrahls nach bzw. vor Durchstrahlen der Probe an der Stelle (x, y) des Bildes, $P_z(x, y)$ ist der zu dieser Stelle gehörende lineare Absorptionskoeffizient und z die Eindringtiefe. Da bei der Erstellung einer TEM-Aufnahme die Probe durchstrahlt werden muss, ist hier die Eindringtiefe z gleichzusetzen mit der Dicke d des Dünnsschnitts. Bei einer Serienuntersuchung eines gegebenen Polymerpräparats unter

Beibehaltung gleicher Schneideparameter kann die Größe z in den Absorptionskoeffizienten aufgenommen werden. φ_f ist damit nur noch eine Funktion der Koordinaten x und y .

Die Schwärzung der für die TEM-Aufnahmen benutzten Filme kann als lineare Funktion der Elektronendosis angesehen werden. Damit lässt sich die optische Dichte $\rho^o(x,y)$ der einzelnen Bildpunkte in der (x, y) -Ebene folgendermaßen definieren:

$$\rho^o(x,y) = \frac{\varphi_f(x,y)}{\varphi_0} \quad (3.9)$$

Durch Kombinieren dieser beiden Gleichungen ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem linearen Absorptionskoeffizienten und der optischen Dichte:

$$P_z(x,y) = -\ln(\rho^o(x,y)) \quad (3.10)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung besteht die Möglichkeit, aus der Erfassung von Grauwerten einer elektronenmikroskopischen Aufnahme die jeweiligen Absorptionskoeffizienten zu bestimmen.

In Bildern von zweikomponentigen Polymerverbunden charakterisieren die Stellen der größten bzw. geringsten Grauwerte P_z^{\max} und P_z^{\min} die reinen Polymere A und B . Durch Normalisieren aller Werte P_z auf diese Extremwerte kann die Verteilung der Massenbrüche berechnet werden. Für das Polymer A gilt dann:

$$w_A(x,y) = \frac{P_z(x,y) - P_z^{\min}(x,y)}{P_z^{\max}(x,y) - P_z^{\min}(x,y)} \quad (3.11)$$

Die Verteilung der Volumenanteile ergibt sich aus den Größen w_A und w_B unter Berücksichtigung der Dichten ρ_A und ρ_B der reinen Polymere:

$$\Phi_A(x,y) = \frac{\frac{w_A(x,y)}{\rho_A}}{\frac{w_A(x,y)}{\rho_A} + \frac{w_B(x,y)}{\rho_B}} \quad (3.12)$$

Das Ergebnis der Bildanalyse ist eine dreidimensionale Kurvenschar, welche die Verteilung der beiden Polymere über die Grenzschicht abbildet. Jede einzelne dieser Kurven kann zu Berechnung von Diffusionskoeffizienten dienen.

4.9 Scherzugversuch

Bei dieser Prüfung erfolgt die Beanspruchung der Fügeteile durch Zugscherkräfte in Richtung der Klebfläche. Als Ergebnis ergibt sich die Klebfestigkeit als Quotient aus der Höchstkraft und der Klebfläche A einer Klebverbindung:

$$\tau_B = \frac{F_{\max}}{A} \quad (3.13)$$

Die Prüfung dient vorwiegend der Beurteilung der Güte von Klebstoffen bei der Klebstoffentwicklung, der Klebstoffverarbeitung, zur Qualitätssicherung und zur vergleichenden Beurteilung unter chemischen und physikalischen Beanspruchungen /Hab97/. Die hieraus ermittelte Klebfestigkeit ist keine spezifische Größe des Klebstoffs, sondern eine Summenfunktion der Einflüsse aller beteiligten Komponenten, wie z.B. der Fügeteildehnung, welche an den Randbereichen der Überlappungslänge zu Spannungsspitzen führt und für das Verbindungsversagen eine große Rolle spielt.

In Abbildung 2-1 sind schematisch eine Klebverbindung und die Wirkrichtung der Prüfkraft dargestellt.

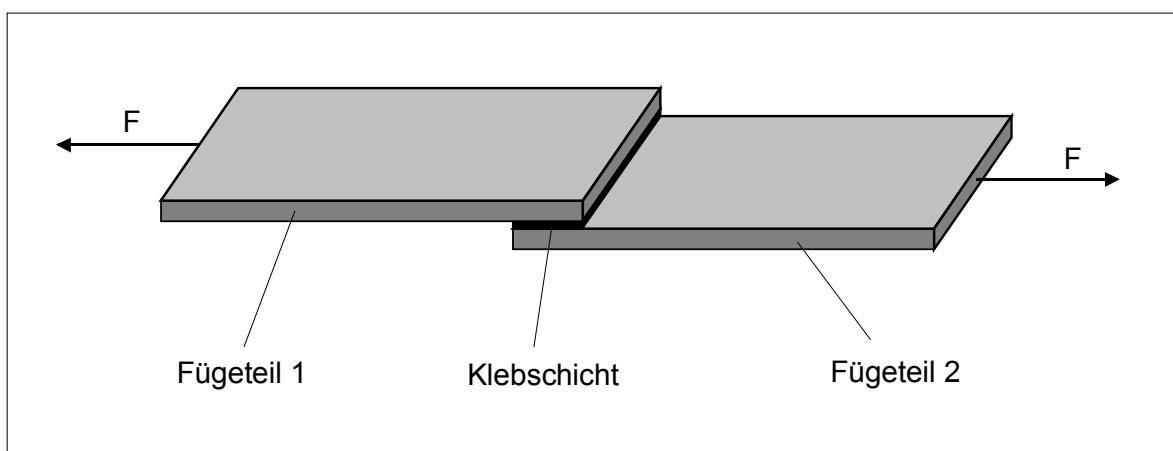


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung einer Scherzugprobe und der wirkenden Prüfkräfte

4.10 Keilversuch

Zur Beurteilung des Bruchverhaltens der geklebten Verbindungen wurden in Anlehnung an die SAE J1882 Recommended Practice zusätzlich Keilversuche entsprechend dem in Abbildung 4-6 dargestellten Verfahren durchgeführt. Als verbindungsbeschreibende Größen liefert das Verfahren sowohl Aussagen über die Höhe der Bruchenergie als auch über die Versagensart (kohäsiv, adhäsiv, Aus- bzw. Anrisse der Fügeteile).

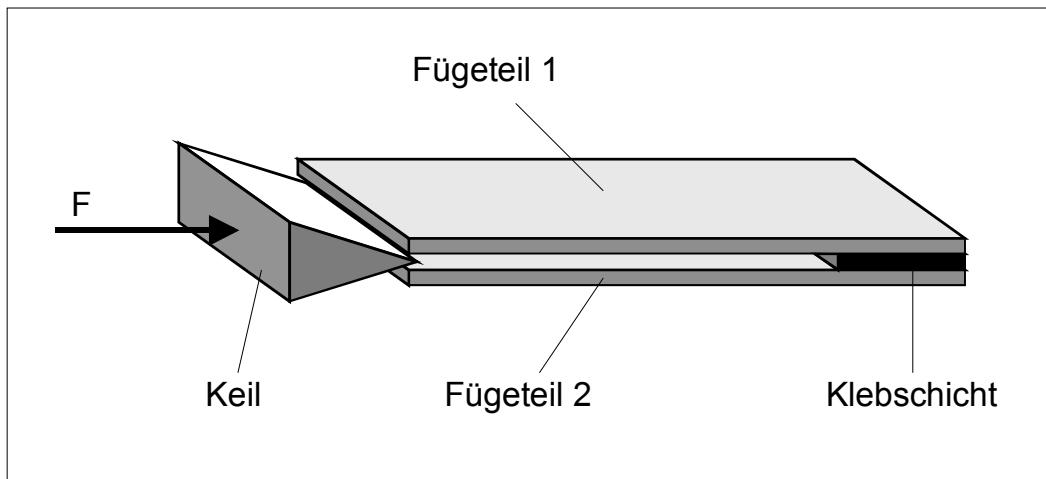


Abbildung 4-6: Keilversuch zur Ermittlung der Bruchenergie und zur Bruchflächenanalyse

Im Keiltest werden Platten der zu untersuchenden Werkstoffe mit einer Dicke von 3,2 mm, einer Länge von 150 mm und einer Breite von 50 mm auf den unteren 50 mm der Plattenlänge geklebt. Die Klebschichtdicke beträgt 0,5 mm. Nach dem Kleben der im Niederdruckplasma vorbehandelten Kunststoffplatten wird ein Metallkeil (Abbildung 4-7) an einer Universal-Zug-Druck-Prüfvorrichtung mit einer konstanten Geschwindigkeit von 100 mm/min von oben zwischen die senkrecht stehenden Kunststoffplatten getrieben, bis ein vollständiger Bruch der Klebverbindung eintritt. Aus dem aufgenommenen Kraft-Weg-Diagramm lässt sich die Bruchenergie E als Integral des Kraftverlaufs $F(s)$ über den Weg s berechnen:

$$E = \int_0^s F(s) ds \quad (3.14)$$

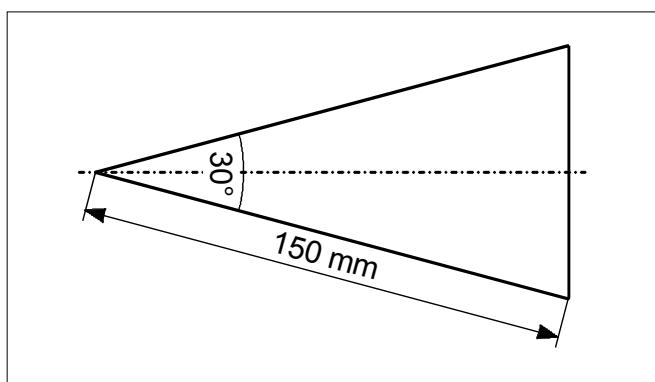


Abbildung 4-7: Maße des für den Keiltest verwendeten Metallkeil

4.11 Charakterisierung von Versagensbildern

Die aus der mechanischen Prüfung geklebter Verbindungen resultierenden Bruchflächen können auf Grund ihres charakteristischen Versagensbildes Aufschluss über die Ursache des

Bruchs geben. Typische Brucharten, wie sie durch DIN EN ISO 10365 /DIN 10365/ definiert werden, sind in Abbildung 4-8 dargestellt. Kritisch im Hinblick auf die Bewertung eines Klebstoffs ist der Adhäsionsbruch zu sehen, welcher durch ungenügende Haftung zwischen Klebstoff und Substrat entsteht. Da die Schwachstelle nicht im Klebstoff bzw. in den Fügeteilen liegt, kann keine Aussage über die Leistungsfähigkeit dieses Klebstoffs in der gegebenen Fügeproblematik getroffen werden. Hinsichtlich der Untersuchung von Haftungsmechanismen kann der Wechsel von adhäsiven Versagen zum Kohäsionsbruch bzw. Fügeteilbruch jedoch wichtige Aufschlüsse geben.

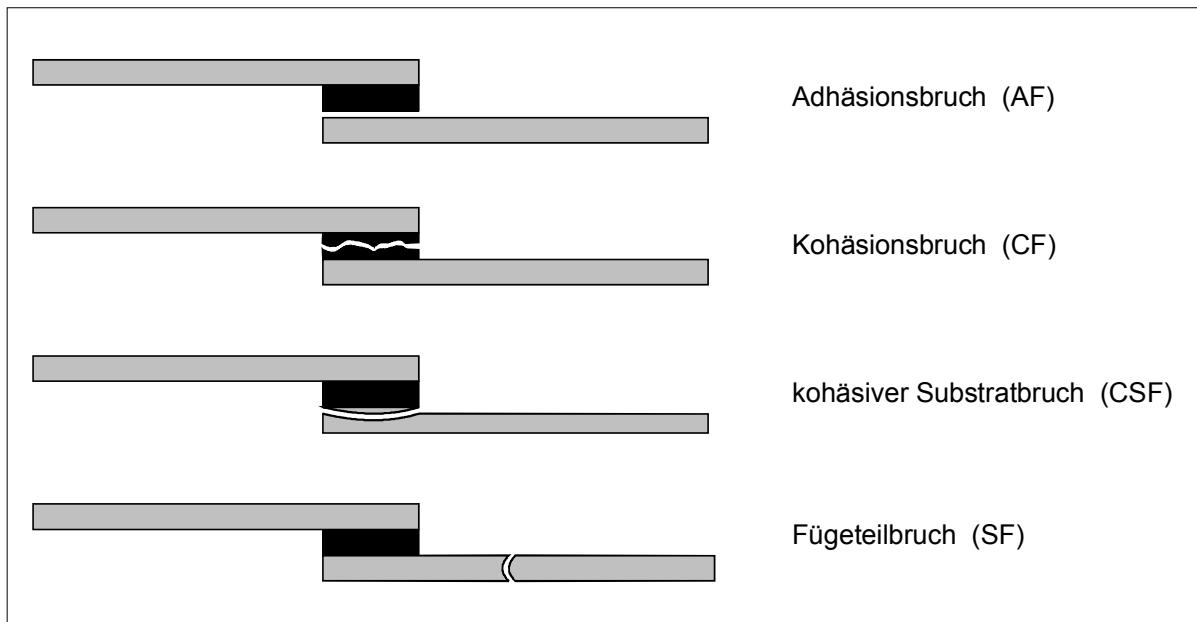


Abbildung 4-8: Brucharten von Klebungen und deren Bezeichnungen nach DIN EN ISO 10365

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Erläuterungen zur Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob es zwischen polymeren Substanzen und der ausgehärteten Klebschicht zur Diffusion kommt und von welchen Größen diese beeinflusst wird. Bisher wird ein Beitrag von Diffusionsvorgängen an der Adhäsion nur bei Lösemittelklebungen gesehen, in denen die Wechselwirkung der Makromoleküle mit dem Lösemittel zu einer deutlich steigenden Mobilisierung der Ketten und damit zur gegenseitigen Verschlaufung führt. Andererseits existieren Untersuchungen, welche die Festigkeitserhöhung von Polymerverbindungen auf Grund von Diffusionsvorgängen ohne den Einfluss von Lösemitteln belegen. Als Voraussetzung für die Migration von Polymeren ist das Vorliegen im entropieelastischen Zustand zu nennen.

Viele ausgehärtete Reaktionsklebstoffe weisen ein Glasübergangstemperatur auf, die deutlich unterhalb der Raumtemperatur liegen. Als Beispiel möge das in Abbildung 5-1 dargestellte thermomechanische Verhalten eines industriellen Klebstoffs auf Polyurethanbasis dienen. Damit ergibt sich für diese Systeme die Möglichkeit der Diffusion, so dass eine Untersuchung der geltenden Zusammenhänge nicht nur akademischen Charakter aufweist, sondern auch von anwendungstechnischer Relevanz ist.

Neben der Glasübergangstemperatur des Klebstoffs ist auch die der polymeren Substrate von Bedeutung. Liegen auch die Fügeteile im kautschukelastischen Bereich vor, sollte hier die hohe Beweglichkeit der polymeren Ketten zu vergleichsweise hohen Diffusionskoeffizienten führen. Andererseits ähneln die hier ablaufenden Vorgänge stark dem Kunststoffschweißen, so dass sie im Rahmen dieser Arbeit keine Berücksichtigung finden. Weitere bedeutende Einflussgrößen auf die Diffusion von Polymeren sind die Mischbarkeit von Substrat und Klebstoff sowie die Temperatur.

Eine Kunststoffklebverbindung, welche der systematischen Untersuchung der Diffusionsvorgänge dienen soll, hat einer ganzen Reihe von Anforderungen gerecht zu werden. Zum einen muss sie eine genügend hohe Differenz zwischen den jeweiligen Glasübergangstemperaturen von Fügeteil und Klebstoff aufweisen. Dies ist notwendig, da erstens dieses Temperaturintervall die Möglichkeit bieten muss, genügend Stützstellen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit auszuwählen und zweitens die Mischbarkeit über die Lage und Form der Übergänge bestimmt werden kann. Experimentell kann dies mit der DSC realisiert werden, hierzu ist aber eine Differenz von mindestens 20 K notwendig.

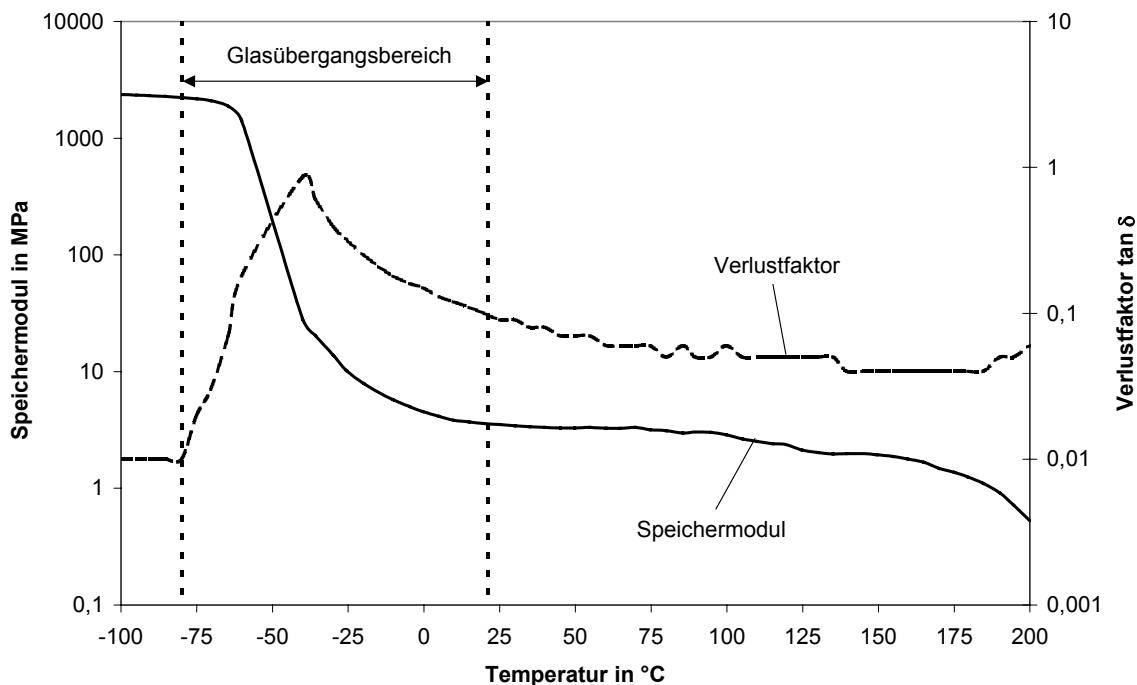


Abbildung 5-1: Thermomechanisches Verhalten eines industriellen PU-Klebstoffs

Die Aushärtung bzw. die Anwendung der meisten Klebstoffe erfolgt bei Raumtemperatur, so dass nur diejenigen Klebstoffe zur Diffusion befähigt sind, welche bei diesen Bedingungen im entropieelastischen Zustand vorliegen. Es wäre daher wünschenswert, solche Systeme im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchen. Vorteilhafter erweisen sich aber Klebverbindungen, in denen sich sowohl der Klebstoff als auch die polymeren Fügeteile bei Raumtemperatur im Glaszustand befinden. Solche Klebungen erlauben die zeitliche Trennung des Diffusionsvorgangs, der nur bei erhöhter Temperatur stattfinden kann, und dessen experimenteller Analyse, da sich derartige Systeme bei Raumtemperatur indifferent verhalten. Auch ist die Übertragbarkeit auf reale Klebverbindungen gegeben, da die so gewonnenen Erkenntnisse für jedes beliebige System gelten, in welchem sich der Klebstoff und die Substrate im gleichen Zustand befinden wie die Komponenten der Modellverbindungen.

Als weiteres Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Systems ist zu beachten, dass der Wechsel von mischbaren zu nicht mischbaren Kombinationen aus Klebstoff und Fügeteil ohne tiefgreifende Veränderungen des gesamten Eigenschaftsbildes einstellbar sein muss. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der mechanischen Verbindungsprüfung von Bedeutung, da nur dann der Vergleich zwischen den verschiedenen Klebungen möglich wird. Hinsichtlich dieser Problematik bietet es sich an, als einen der Bestandteile ein Copolymeres einzusetzen, welches über eine geringe Veränderung der Zusammensetzung das Erreichen bzw. das Verlassen des Mischbarkeitsfensters erlaubt.

Schließlich muss das auszuwählende System analysierbar sein. Diese Forderung bezieht sich insbesondere auf die sich durch die gegenseitige Diffusion ausbildende Grenzschicht. Notwendig ist hierfür ein hohes Auflösungsvermögen, da sich die zu erwartenden Diffusionstiefen im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-7} nm bewegen. Als geeignet erweist sich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), da diese im Gegensatz zu anderen hochauflösenden Verfahren zwar eine komplexe Probenpräparation erfordert, dafür aber über die quantitative Bildauswertung die direkte Bestimmung von Konzentrationsprofilen erlaubt. Problematisch ist, dass Polymere in der Regel nur aus den leichten Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, welche den Elektronenstrahl im Mikroskop nur schwach streuen. Dies verhindert die Kontrastbildung zwischen den einzelnen Phasen der Probe und macht den Einsatz eines Kontrastierungsmittels, welches möglichst selektiv mit nur einer Komponente reagiert, zwingend erforderlich.

Auch die Präparation der notwendigerweise sehr dünnen Proben (ca. 100 nm) mittels der Ultramikrotomie ist nicht unproblematisch. Dies gilt umso mehr, wenn der Einsatz kautschukelastischer Polymere den Einsatz der Kryoultramikrotomie erforderlich macht. Auch aus diesem Grund ist die Wahl eines Modellsystems erstrebenswert, dessen Komponenten bei Raumtemperatur im Glaszustand vorliegen.

Um allen diesen Forderungen gerecht zu werden, ist im Rahmen dieser Arbeit eine Modellverbindung bestehend aus Poly(St-co-AN)-Fügeteilen (SAN) und einem Klebstoff auf Basis von Polyethylmethacrylat (PEMA) gewählt worden. Die Wahl dieser Werkstoffe erfolgte auf Grund folgender Erkenntnisse:

- Poly(St-co-AN) ist durch Bedampfung mit Rutheniumtetroxid leicht kontrastierbar, wohingegen sich polymere Methacrylate inert verhalten /Tre83/.
- Binäre Mischungen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly(St-co-AN) sind bei Acrylnitrilgehalten von ca. 5 bis 35 Gew.-% mischbar /Fow87/. Wegen des dem PMMA ähnlichen Aufbaus des PEMA erschien die Existenz eines Mischbarkeitsfensters für das ausgewählte System plausibel.
- Die Glasübergangstemperaturen der beiden Komponenten unterscheiden sich mit ca. 70°C und 105°C weit genug, um das Mischungsverhalten durch DSC-Analysen untersuchen zu können.
- Die Glasübergangstemperaturen beider Polymere liegen deutlich oberhalb der Raumtemperatur, so dass der Einsatz der Kryotechnik zur Ultramikrotomie umgangen werden kann. Dies gilt auch bei Berücksichtigung eventueller lokaler Erwärmungen während des Schneidens.

Zur Analyse des Grenzschichtbereichs wurden aus Lösungen der SAN-Copolymeren Filme gegossen, auf die anschließend der Klebstoff appliziert wurde. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um Einflüsse der Oberflächentopographie auf die Analysierbarkeit kontrollieren zu können.

5.2 Auswahl und Charakterisierung der Fügeteile

Als Fügeteilwerkstoffe wurden statistischen Copolymeren aus Acrylnitril (AN) und Styrol (St) gewählt, die sich sowohl hinsichtlich ihrer Molmassen als auch ihrer AN-Anteile unterschieden. Von der BASF wurden zu diesem Zweck die Sorten LURAN 358, 368, 378 und 388, im folgenden als SAN 358 etc. bezeichnet, zur Verfügung gestellt. Nähere Angaben bezüglich der Zusammensetzung und der Molmassen wurden nicht gemacht.

5.2.1 Acrylnitril-Gehalt der SAN-Copolymere

Da Polymethylmethacrylat und Poly(St-co-AN) ein vom Acrylnitrilgehalt des Copolymeren abhängiges Mischbarkeitsverhalten aufweisen, ist dieses auch für Blends zu erwarten, bei denen das PMMA durch das homologe PEMA ersetzt wird. Die Analyse der zur Verfügung stehenden Copolymeren hinsichtlich ihres Acrylnitrilanteils ist daher unabdingbar.

Vorteilhaft ist eine solche Analyse über die ^1H -Kernresonanzspektroskopie und der Auswertung der Peakflächen, welche sich proportional zu der Anzahl der Protonen verhalten, möglich. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die verschiedenen Copolymeren in deuteriertem Chloroform gelöst. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

Im Bereich der chemischen Verschiebungen von 6,3 bis 7,4 ppm treten die aromatischen Wasserstoffatome des Styrolanteils in Resonanz, wohingegen die in allen Struktureinheiten auftretenden aliphatischen Protonen im Bereich von 1,2 bis 2,3 ppm zu finden sind. Eine weitergehende Zuordnung der einzelnen Signale war auf Grund der schlechten Auflösung der Multipletts nicht möglich. Dieses Phänomen ist in der Analyse von Makromolekülen weit verbreitet und resultiert aus dem polydispersen Charakter von Polymeren /Käm96/. Als zweiter Grund für die fehlende Feinstruktur ist auch das Vorliegen von Copolymeren zu nennen, da beide Comonomere einen ähnlichen chemischen Aufbau mit einer Methylen- und einer Methyliden-Gruppe besitzen.

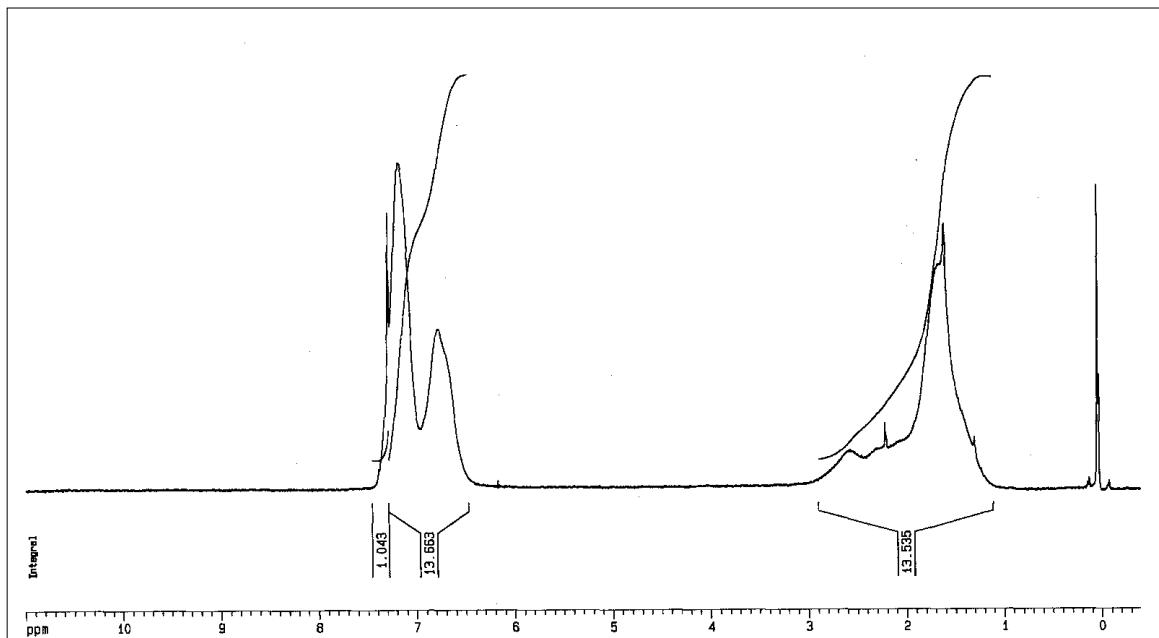


Abbildung 5-2: NMR-Spektrum von SAN 358

Trotz dieser Einschränkungen ist die Methode für die Ermittlung der Zusammensetzung einsetzbar, da die Resonanz im aromatischen Teil des Spektrums eindeutig den Styrolbausteinen zugeordnet werden kann. Da sich weiterhin die Flächen unter den Signalen proportional der Anzahl der Wasserstoffatome verhalten, lässt sich in Kenntnis der Integrale der aromatischen und aliphatischen Protonen die Zusammensetzung des Poly(St-co-AN) berechnen. Dazu kann von der Definition des Molenbruchs eines Comonomeren ausgegangen werden:

$$x_{St} = \frac{n_{St}}{n_{St} + n_{AN}} \quad (4.1)$$

wobei n_{St} und n_{AN} die Anzahl der Styrol- und Acrylnitrileinheiten repräsentieren. Diese Größen können, da beide Monomere die gleiche Anzahl an CH_2 - und CH -Gruppen tragen, durch die Anzahl der aliphatischen Protonen und damit durch die Integrale der entsprechenden Peaks substituiert werden:

$$x_{St} = \frac{H_{ali,St}}{H_{ali,St} + H_{ali,AN}} \quad (4.2)$$

Zwar ist eine Auflösung und Zuordnung der aliphatischen Signale aus den oben genannten Gründen nicht möglich, doch kann dieses Problem umgangen werden, indem das Integral der aromatischen Wasserstoffatome unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Protonenzahlen eingesetzt wird:

$$x_{St} = \frac{\frac{3}{5}H_{aro,St}}{H_{ali,St} + H_{ali,AN}} \quad (4.3)$$

Durch eine dementsprechende Auswertung aller vier NMR-Spektren ergeben sich die in Tabelle 5-1 dargestellten Zusammensetzungen.

Jeweils zwei der Copolymeren besitzen die gleiche Zusammensetzung, so dass eine weitere Unterteilung über die Analyse der Molmassen zu erwarten ist.

Die Massenanteile an Acrylnitril unterscheiden sich deutlich voneinander und liegen in Bereichen, die unter Zugrundelegung der literaturbekannten Mischbarkeitsbereiche für Systeme PMMA/Poly(St-co-AN) /Kre86/ die Mischbarkeit auch mit Polyethylmethacrylat vermuten lassen.

	Molenbruch Styrol x_{St}	Molenbruch Acrylnitril x_{AN}	Massenanteil Acrylnitril w_{AN}
SAN 358	0,64	0,36	0,22
SAN 368	0,64	0,36	0,22
SAN 378	0,54	0,46	0,30
SAN 388	0,54	0,46	0,30

Tabelle 5-1: Zusammensetzungen der untersuchten SAN-Copolymere

5.2.2 Bestimmung der Molmassen

Experimentell wurde die Bestimmung der Molmassen der Poly(St-co-AN)-Fügeteile mittels Laserstreuulichtuntersuchungen realisiert, da diese Methode keine vorhergehende Eichung über Standards erforderte, wie dies beispielsweise in der Gelpermeationschromatographie (GPC) der Fall ist.

In Abbildung 5-3 ist beispielhaft die Berry-Auswertung der Laserstreuulichtuntersuchungen an SAN 358 dargestellt. Für alle vier SAN-Typen wurde auf die Berry-Methode zurückgegriffen,

da sich die Größe $\frac{Kc}{\Delta R_\theta}$ als nicht linear abhängig vom Streuvektorquadrat q^2 bzw. von der

Konzentration c erwies und eine Auswertung nach Zimm nicht möglich war.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5-2 wiedergegeben. Insbesondere ergab die Untersuchung der Molmassen einen ungewöhnlich kleinen Polydispersitätsindex von ca. 1,2, gleichbedeutend mit einer sehr geringen Breite der Molmassenverteilung. Dieses Ergebnis konnte in weiteren Experimenten bestätigt werden.

Bezeichnung	M_w [g mol ⁻¹]	PDI
SAN 358	210.000	1,2
SAN 368	194.000	1,2
SAN 378	141.000	1,2
SAN 388	168.000	1,2

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Laserstreulichtuntersuchungen der verschiedenen SAN-Copolymeren

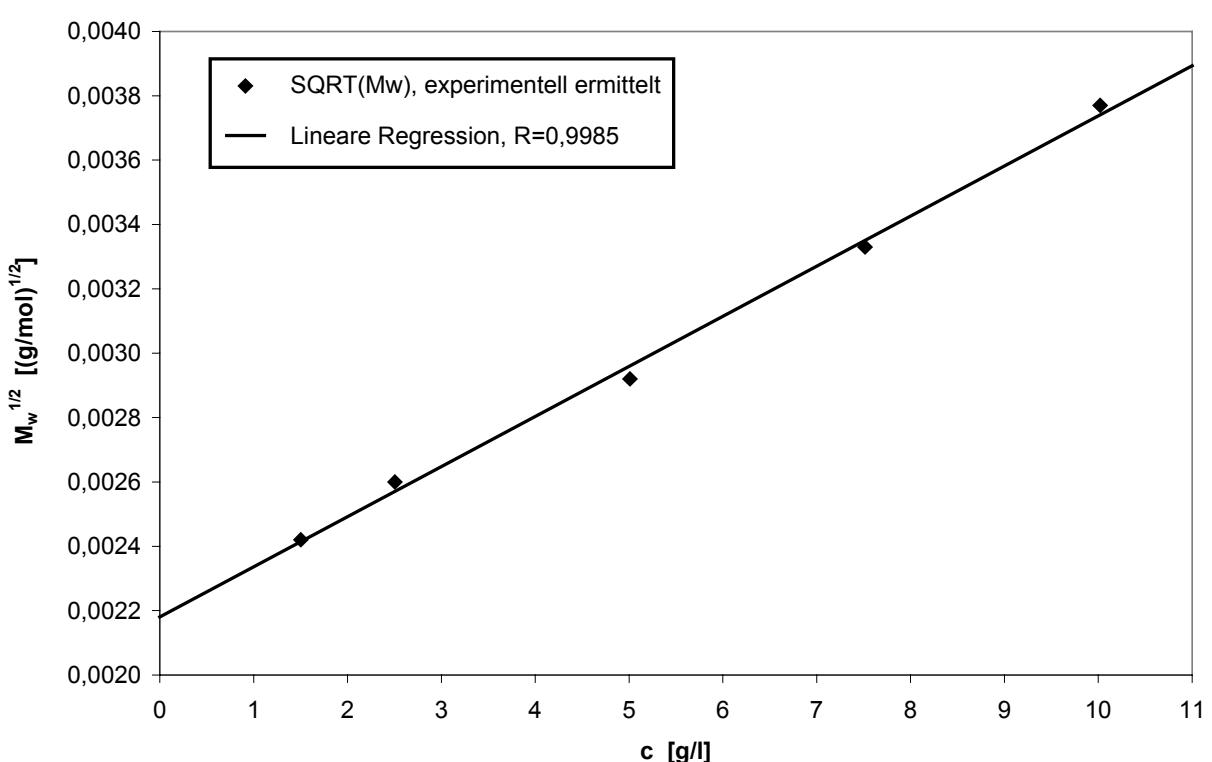


Abbildung 5-3: Berry-Auswertung der Streulichtuntersuchung an SAN 358

5.2.3 Oberflächentopographie der Fügeteile

Die Oberflächentopographie eines Fügeteils ist bezüglich der Ausbildung von Adhäsionskräften von großer Wichtigkeit, wobei gegenläufige Effekte eintreten können und deren Auswirkungen hinsichtlich einer hohen Klebfestigkeit optimiert werden müssen. Zum einen ist eine hohe Substratrauhigkeit erstrebenswert, da hierdurch die Oberfläche und damit die Anzahl der aktiven Zentren erhöht wird. Zum anderen kann dies zu einer erschwerten

Benetzung führen, wenn der Klebstoff, welcher in der Regel im pastösen Zustand vorliegt, so viskos ist, dass nicht alle Poren gefüllt werden können und somit Luftblasen an der Grenzschicht zwischen Klebschicht und Fügeteil verbleiben.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nicht die Optimierung der Klebfestigkeit, sondern die Aufklärung des Haftungsmechanismus. Aus diesem Grund wurde versucht, die Oberflächenrauhigkeit der Substrate möglichst gering zu halten und somit sich überlagernde Effekte bei der Analyse der Grenzschicht zu vermeiden.

Als geeignetes Untersuchungsverfahren erwies sich die optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM), welche die Auflösung von Rauigkeiten im Bereich von wenigen Nanometern erlaubt. Beispielhaft ist in Abbildung 5-4 die mittels dieser Methode erfasste Topographie eines SAN 358 Substrats dargestellt. Die sehr geringe Oberflächenrauhigkeit von maximal ca. 75 nm ist auf das schonende Herstellungsverfahren der Filme zurückzuführen. Die als Granulat vorliegenden Copolymeren wurden dazu in N,N-Dimethylformamid gelöst und in mit perforierter Aluminiumfolie bedeckten Schälchen im Vakuumtrockenschränk bei sukzessiv steigenden Temperaturen getrocknet. Sowohl der geringe Dampfdruck des DMF als auch die Behinderung des Verdunstungsvorgangs durch die Aluminiumfolie begünstigten ein sehr langsames Trocknen, so dass der Einschluss von Bläschen und die Bildung großflächiger Krater vollständig vermieden werden konnte.

Die in Abbildung 5-4 zu erkennenden, parallel zu Abszisse verlaufenden Riefen sind als Fehler in der Computerdarstellung aufzufassen und stellen keine realen Orientierungen des Films dar. Diese Vermutung ist insofern gerechtfertigt, als dass die Filme über einen Zeitraum von drei Tagen bei einer Temperatur von 120°C, also ca. 15K oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur getempert wurden. Die gleiche Schlussfolgerung ergibt sich aus der linearen Geometrie dieser Strukturen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auf Grund der ermittelten Oberflächentopographie und der daraus resultierenden guten Benetzbarkeit durch den Klebstoff keine negative Beeinflussung der Grenzschichtanalytik durch die Transmissionselektronenmikroskopie zu erwarten war.

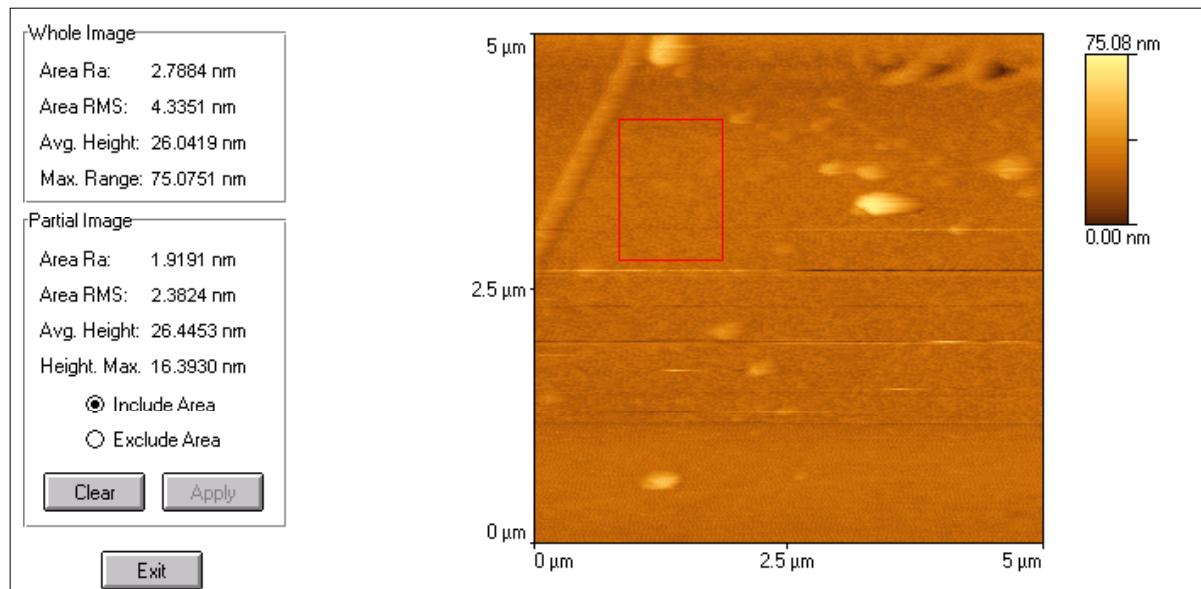


Abbildung 5-4: Oberflächentopographie eines SAN 358 Films durch SNOM-Untersuchung

5.3 Auswahl und Charakterisierung des Klebstoffs

Ein hinsichtlich der Untersuchung von Diffusionsvorgängen geeigneter Klebstoff hat den in Kapitel 5.1 genannten Voraussetzungen zu gehorchen. Aus diesem Grund wurde ein Modellklebstoff auf Basis von Polyethylmethacrylat gewählt.

5.3.1 Formulierung des Klebstoffs

Da als Substratwerkstoff ein SAN-Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 105°C dienen sollte, wurde hiermit gleichzeitig auch das Temperaturintervall festgelegt, in welchem die Glasübergangstemperatur des Klebstoffs zu liegen hatte. Als kleinstmöglicher Wert durfte $T_{g,\min} \approx 35^\circ\text{C}$ nicht unterschritten werden, da ansonsten mit Schwierigkeiten bei der Ultramikrotomie der Klebverbindungen bei Raumtemperatur zu rechnen war. Weiterhin findet der Glasübergang nicht bei einer scharf definierten Temperatur statt, sondern in einem mehr oder weniger breiten Bereich. Bei einem geringeren Wert als $T_{g,\min} \approx 35^\circ\text{C}$ hätte nicht mehr ausgeschlossen werden können, dass die Diffusion von Makromolekülen des Klebstoffs auch bei Raumtemperatur stattfinden konnte und somit die Zeitverzögerung zwischen der Auslagerung bei der Untersuchungstemperatur und der elektronenmikroskopischen Analyse der Grenzschicht zu einer Verfälschung der Ergebnisse hätte führen können. Als zweite Grenze durfte eine maximale Glasübergangstemperatur von $T_{g,\max} \approx 85^\circ\text{C}$ nicht überschritten werden, weil die Untersuchung des Mischungsverhaltens mit Hilfe der DSC vorgenommen

werden sollte und eine Unterscheidung der Signale im Thermogramm eine Temperaturdifferenz von mindestens 20 K erfordert.

Von Fowler /Fowler/ werden für die Glasübergangstemperaturen von Polyalkylmethacrylaten die in Tabelle 5-3 dargestellten Werte angegeben. Hieraus wird ersichtlich, dass die gestellten Forderungen nur vom PEMA, PnPMA und PiPMA erfüllt. Die letzteren beiden Polymere verfügen mit dem n- bzw. i-Propylrest allerdings über eine längere unpolare Gruppe, so dass hier eventuell bereits mit einem sehr schmalen oder bereits nicht mehr vorhandenen Mischbarkeitsfenster mit dem Poly(St-co-AN) gerechnet werden musste.

Als Ziel der vorliegenden Arbeit war unter anderem die Untersuchung des Diffusionsverhaltens als Funktion des Mischungsverhaltens vorgesehen, und somit ein möglichst großer Mischbarkeitsbereich anzustreben. Daher wurde als Klebstoff ein System auf Basis von Polyethylmethacrylat gewählt.

Polymer	Bezeichnung	Glasübergangstemperatur
Polymethylmethacrylat	PMMA	108°C
Polyethylmethacrylat	PEMA	67°C
Poly-n-propylmethacrylat	PnPMA	46°C
Poly-i-propylmethacrylat	PiPMA	87°C
Poly-n-butylmethacrylat	PnBMA	21°C

Tabelle 5-3: Glasübergangstemperaturen verschiedener Polyalkylmethacrylate /Fowler/

Die in der industriellen Fertigung eingesetzten Klebstoffe haben eine Vielzahl von Eigenschaftsmerkmalen hinsichtlich Rheologie, Aushärtungsverhalten, Bruchfestigkeiten, Schlagzähigkeiten etc. aufzuweisen. Aus diesem Grund handelt es sich bei solchen Klebstoffen nicht um reine Homopolymere, sondern es werden Modifizierungen mit verschiedenen reaktiven und nicht reaktiven Komponenten vorgenommen /Bri75, Mos83/. Ein solch komplexes System ist durch die Vielzahl seiner Bestandteile nicht zur Aufklärung der grundlegenden Haftungsmechanismen geeignet, da mit der Überlagerung verschiedener Effekte zu rechnen ist. Als Modellklebstoff wurde daher eine Formulierung gewählt, wie sie in den Anfängen der Klebtechnik eingesetzt wurde /Ske90/. Tabelle 5-4 zeigt die einzelnen Komponenten sowie deren Massenanteile.

Komponente	Formel	Massenanteil
Ethylmethacrylat	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-C}_2\text{H}_5$	82
Polyethyl-methacrylat	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{C} & -\text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	18
Dibenzoylperoxid		2
N,N-Dimethyl-p-toluidin		2

Tabelle 5-4: Formulierung des Modellklebstoffs

Neben den zwingend notwendigen Bestandteilen Monomer (Ethylmethacrylat) und Initiator (Dibenzoylperoxid) sind dem System zwei weitere Verbindungen beigefügt. Dabei dient das N,N-Dimethyl-p-toluidin als Promotor dazu, den Zerfall des Dibenzoylperoxids bereits bei Raumtemperatur einzuleiten; über die Variation des Polyethylmethacrylatanteils ist hingegen die Viskosität in weiten Bereichen einstellbar. Der Klebstoff der in Tabelle 5-4 angegebenen Zusammensetzung weist eine mittlere Viskosität auf, so dass eine ausreichende Benetzung der Fügeteile gewährleistet ist. Weiterhin ist die Mischung viskos genug, um eine weitgehende Quellung der oberflächennahen Substratschichten zu verhindern, eine entsprechend hohe Aushärtegeschwindigkeit vorausgesetzt. Mit ca. 60 Minuten erwies sich die Topfzeit allerdings als zu lang und konnte auch nicht durch die Vergrößerung des Initiator- bzw. Promotoranteils wesentlich beschleunigt werden. In /Dos99/ wird die Erhöhung der Aushärtegeschwindigkeit mittels Zusatz von bis zu 15 Gew.-% Methacrylsäure beschrieben; die Reaktion eines solchen Klebstoffs ist in ca. 8 Minuten abgeschlossen. Der Einsatz der stark polaren Methacrylsäure als Comonomeres würde allerdings zu einer sehr starken Beeinflussung des Löslichkeitsparameters und damit zu einer Veränderung des Mischungsverhaltens mit dem SAN-Copolymeren führen. Daher schied diese Vorgehensweise im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus.

Alternativ wurde daher untersucht, inwieweit die thermische Spaltung des Dibenzoylperoxids geeignet ist, die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich zu erhöhen. Abbildung 5-5 zeigt anhand eines DSC-Thermogramms den Einfluss der Dibenzoylperoxid-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Ohne Initiatorzusatz konnte die Reaktion im untersuchten

Temperaturintervall nicht gestartet werden. Das endotherme Signal bei 131°C wurde durch das Verdampfen des Ethylmethacrylats verursacht, wobei der Onset des Phasenübergangs, also der Siedepunkt, bei 119°C lag. Bei einer Initiator-Konzentration von 1% setzte die Polymerisation bei einer Temperatur von 85°C ein, so dass diese Rezeptur bereits als Klebstoff hätte eingesetzt werden können. Im Thermogramm konnten zwei Peaks identifiziert werden, die dem Initiatorzerfall und den sich in Richtung höherer Temperaturen anschließenden Wachstumsreaktionen zuzuordnen waren. Um die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu erhöhen, sind Versuche mit höheren Dibenzoylperoxidanteilen von 2% bzw. 3% durchgeführt worden. Mit ansteigender Konzentration zeigte sich eine Verschiebung des zweiten Peaks zu tieferen Temperaturen hin, wobei die Temperatur des Initiatorzerfalls erwartungsgemäß konstant blieb. Die Änderung der Peaktemperaturen, und damit gleichbedeutend der Temperaturen der höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten, fiel bei der Erhöhung von 2% auf 3% Initiator allerdings nur gering aus.

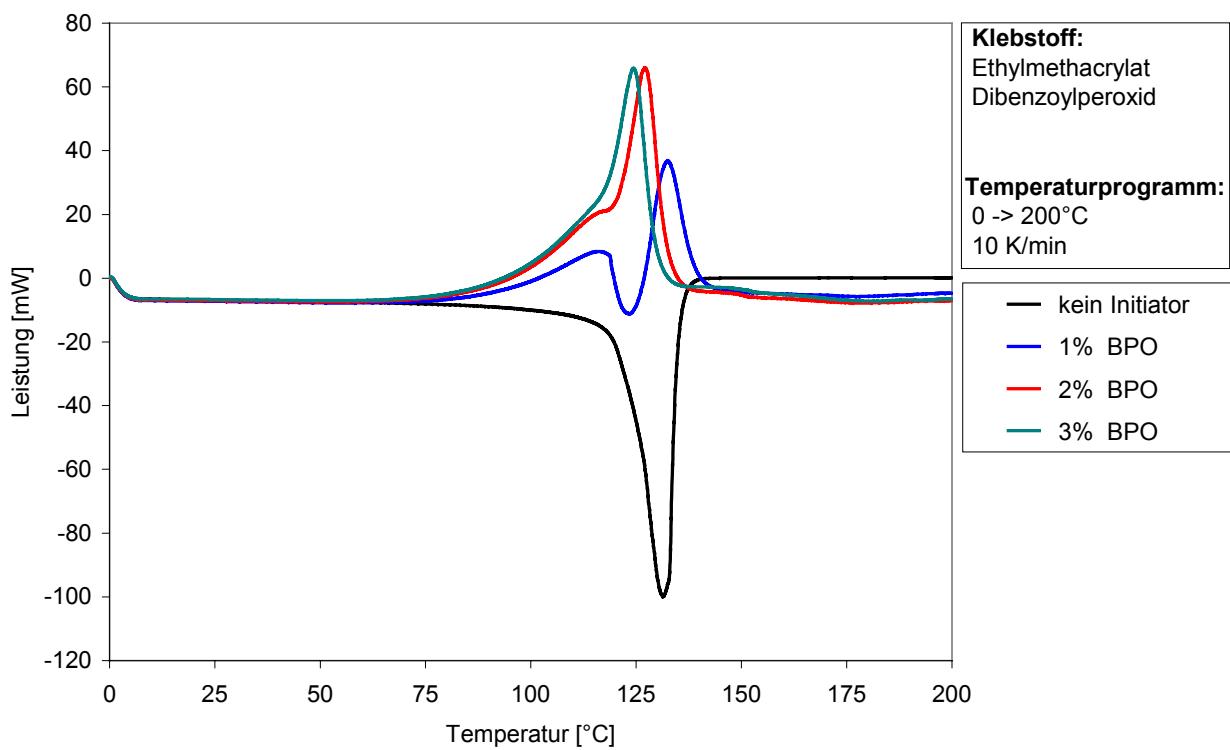


Abbildung 5-5: Abhängigkeit der Polymerisation von Ethylmethacrylat vom Initiatoranteil

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde anschließend untersucht, bei welcher Temperatur eine isotherme Haltephase zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit geeignet ist.

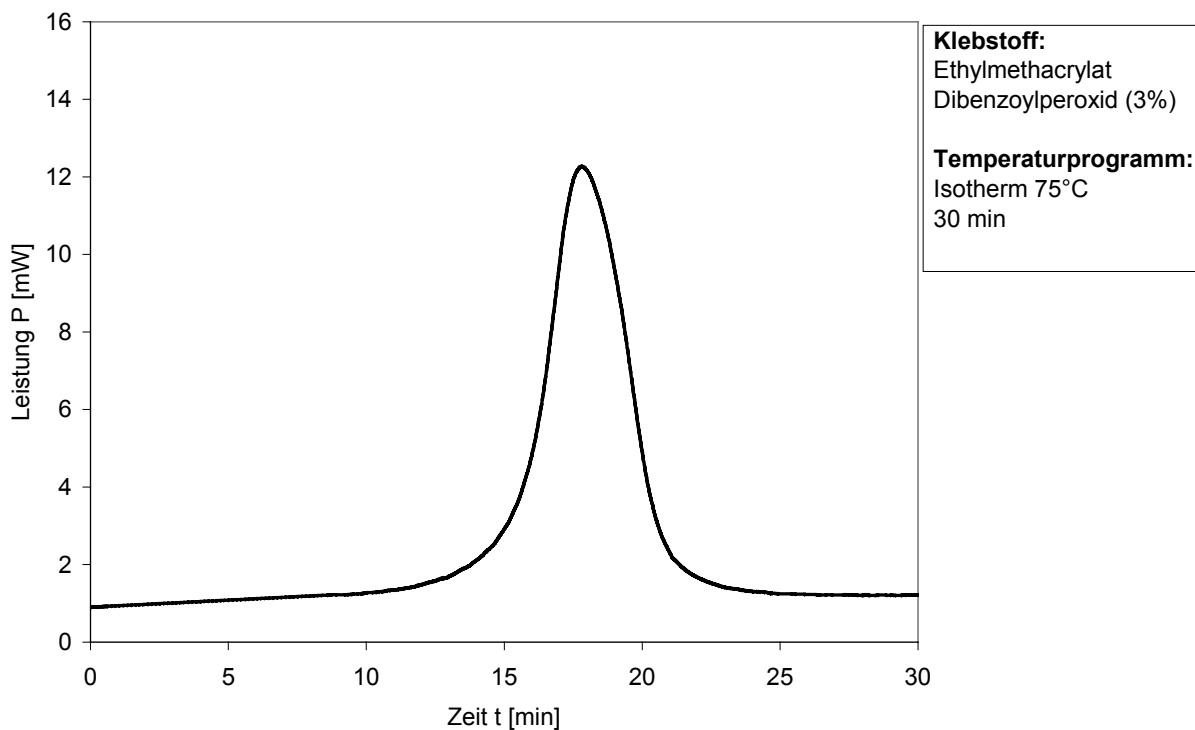


Abbildung 5-6: DSC-Analyse der Polymerisation von Ethylmethacrylat bei 75°C

In Abbildung 5-6 ist der Reaktionsverlauf der Polymerisation von Ethylmethacrylat bei einer Temperatur von 75°C wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass eine merkliche Reaktion nach ca. 12 Minuten einsetzt und die Polymerisation nach ca. 25 Minuten abgeschlossen ist. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde im folgenden der Klebstoff so ausgehärtet, dass zuerst die Reaktionsmischung im Ofen auf 75°C erwärmt wurde, bis eine merkliche Viskositätsverhöhung einsetzte. Anschließend erfolgte die Applikation des Klebstoffs auf die Fügeteile und die anschließende Aushärtung bei wiederum 75°C. Durch diese Vorgehensweise wurde sichergestellt, dass die für die Einwirkung von Monomeren auf das Poly(St-co-AN) zur Verfügung stehende Zeit maximal 10 Minuten betragen konnte, ohne dass eine Modifikation des Klebstoffs mit beschleunigend wirkenden Komponenten notwendig wurde.

5.3.2 Bestimmung der Molmasse

Auch die Molmasse bzw. die Molmassenverteilung des Polyethylmethacrylatklebstoffs wurden mittels Laserstreulichtexperimenten an Lösungen dieses Polymers in MEK ermittelt. Ebenso wie in der Untersuchung der verschiedenen SAN-Typen wurde auf die Berry-

Methode zurückgegriffen, da keine lineare Abhängigkeit der Größe $\frac{Kc}{\Delta R_\theta}$ vom Streuvektorquadrat q^2 bzw. von der Konzentration c vorlag, Abbildung 5-7.

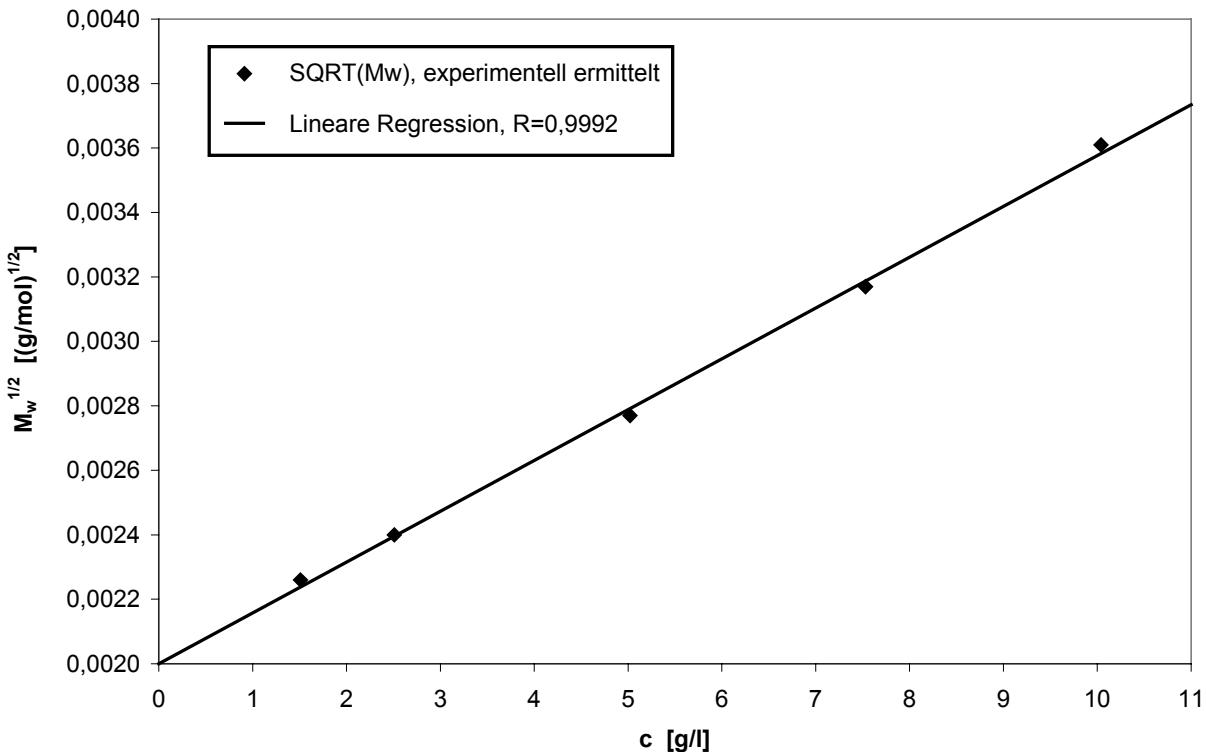


Abbildung 5-7: Berry-Auswertung der Streulichtuntersuchung an Polyethylmethacrylat

Anhand dieser Untersuchungen ergeben sich die in Tabelle 5-5 dargestellten Werte für die Molmasse und die Molmassenverteilung, wobei der Polydispersitätsindex von 1,5 auf einen ausschließlichen Kettenabbruch durch Kombination hinweist. Auf Grund des ähnlichen Aufbaus von Ethylmethacrylat und Methylmethacrylat wurde ein höher Wert des PDI erwartet, da die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat nur einen Anteil von 34% an Kombinationsabbrüchen aufweist, /Eli99/.

	$M_w [\text{g mol}^{-1}]$	PDI
Polyethylmethacrylat	250.000	1,5

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Laserstreulichtuntersuchungen an Polyethylmethacrylat

5.3.3 Benetzung der Fügeteile

Voraussetzung für die Herstellung einer qualitativ hochwertigen Klebung ist eine ausreichende Benetzung der Fügeteile. Diese bewirkt eine gleichmäßige Verteilung des Klebstoffs über das gesamte Fügeteil und verhindert die Bildung von Fehlstellen durch Kontraktion der Klebstoffphase. Weiterhin wird hierdurch ein enger Kontakt zwischen den Molekülen des Klebstoffs und denen der Fügeteile gewährleistet, was für die Ausbildung zwischenmolekularer Kräfte auf Grund deren geringer Reichweiten von nur wenigen Ångström zwingend notwendig ist.

Der als Gütefaktor für das Benetzungsverhalten charakteristische Kontaktwinkel wurde mittels eines manuellen Messgerätes ermittelt. Da Ethylmethacrylat ein für Poly(St-co-AN) gutes Lösemittel ist, konnte der Kontaktwinkel nicht direkt bestimmt werden. Wie in Kapitel 2.3.1 festgestellt wurde, ist Benetzung immer dann möglich, wenn die Oberflächenenergie der Flüssigkeit geringer ist als die der festen Phase. Daher ist es möglich, für die Messung des Kontaktwinkels Wasser einzusetzen. Dessen Oberflächenenergie liegt bei $\sigma = 72,8 \text{ mJm}^{-2}$, und damit deutlich höher als die Oberflächenenergien der Polymere, für die Werte zwischen $\sigma = 18,5 \text{ mJm}^{-2}$ (PTFE) und $\sigma = 49..57 \text{ mJm}^{-2}$ (Polyamid) angegeben werden, /Hab97/. Daher kann aus der Benetzung eines Fügeteils durch Wasser immer auch auf die Benetzbarkeit durch einen polymeren Klebstoff geschlossen werden. In Abbildung 2-1 sind die für unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren ermittelten Kontaktwinkel zwischen Wasser und zwei verschiedenen SAN-Typen dargestellt.

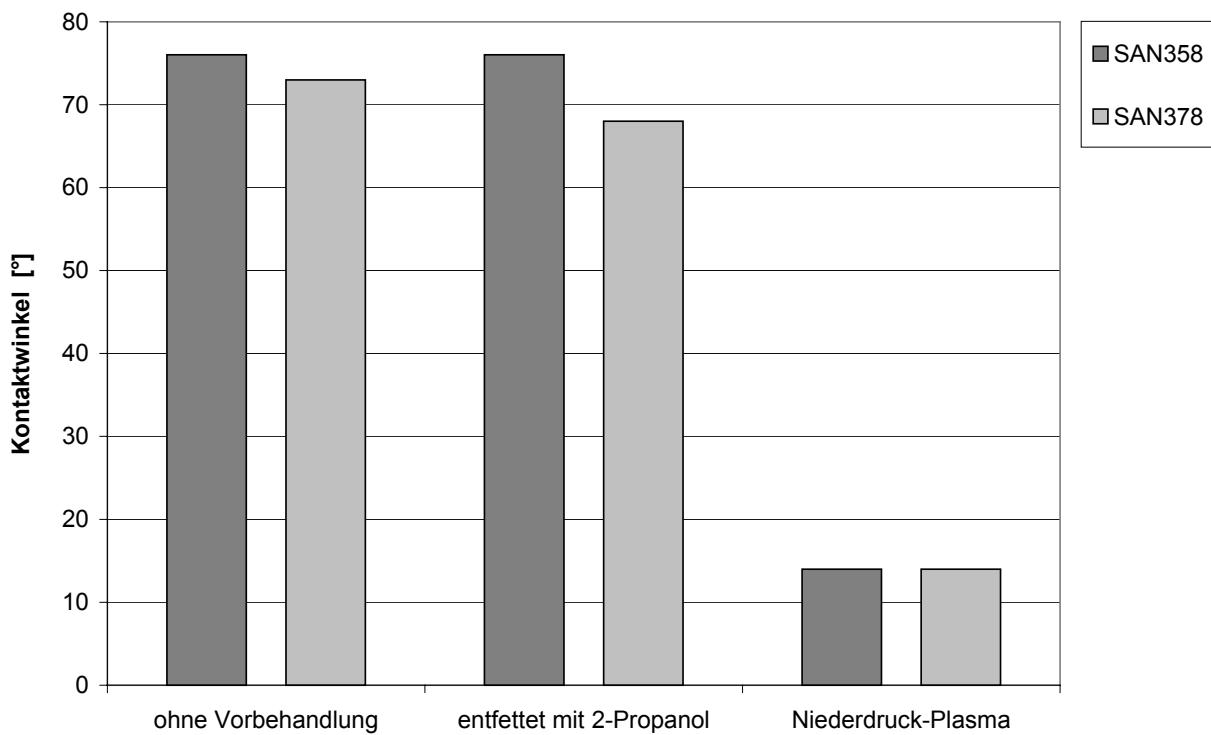


Abbildung 5-8: Kontaktwinkel zwischen Wasser und Poly(St-co-AN) unterschiedlichen Acrylnitrilanteils

Im Ausgangszustand ist die Oberflächenenergie der Poly(St-co-AN) Fügeteile kleiner als die des Wassers, woraus ein Kontaktwinkel von ca. 80° resultiert, welcher im Hinblick auf eine ausreichende Benetzung als ungenügend anzusehen ist. Im weiteren wurde überprüft, ob der gemessene Winkel eventuell auf das Vorhandensein einer Oberflächenverunreinigung, beispielsweise durch Fett oder Trennmittel des Spritzgießprozesses, zurückzuführen sein konnte. Dazu wurden die Substrate durch mit 2-Propanol getränktes Tücher abgewischt. Im Fall des SAN358 konnte keine Änderung des Kontaktwinkels festgestellt werden, beim SAN378 nahm er um 5° ab. Auf Grund der identischen Herstellung der Probekörper musste davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Unterschieden in den gemessenen Kontaktwinkeln um Ungenauigkeiten der Messmethode handelte.

Erst die Behandlung der polymeren Fügeteile im Niederdruck-Plasma konnte eine signifikante Erniedrigung des Kontaktwinkels bewirken. Dies war auf den Einbau von Sauerstoffatomen in die oberflächennahen Makromoleküle und die daraus resultierende Polaritätserhöhung zurückzuführen. Der gemessene Kontaktwinkel von 14° wies auf eine ausreichende Benetzbarkeit hin, so dass im weiteren für alle Klebverbindungen die SAN-Fügeteile auf diese Weise vorbehandelt wurden.

5.4 Mischbarkeit der Klebstoff- und Fügeteilpolymeren

5.4.1 Bestimmung der Wechselwirkungsparameter

Zur Untersuchung des Einflusses der Mischbarkeit auf die Diffusion von Makromolekülen über die Phasengrenze von Fügeteil und Klebstoff hinweg war in einem ersten Schritt das Mischungsverhalten der beteiligten Polymere zu untersuchen. Da anschließend an die Analyse des Diffusionsverhaltens die mechanische Prüfung der Klebverbindungen vorgesehen war, sollten als Fügeteile vorteilhaft Copolymeren eingesetzt werden, welche durch geringe Variation der Zusammensetzung das Erreichen bzw. das Verlassen des Mischbarkeitsfensters mit dem Klebstoff erlaubten.

Die Untersuchung des Mischungsverhaltens hätte prinzipiell dadurch realisiert werden können, dass eine ausreichend hohe Anzahl Copolymeren variierender Zusammensetzung synthetisiert und hinsichtlich der Mischbarkeit mit Polyethylmethacrylat analysiert worden wäre. Um den hierzu erforderlichen hohen experimentellen Aufwand zu umgehen, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Ermittlung des Mischungsverhaltens anhand der Analyse des Wechselwirkungsparameters zwischen den beteiligten Polymeren als Funktion der Copolymerzusammensetzung. Über das Vorzeichen des Wechselwirkungsparameters konnten die Bereiche identifiziert werden, welche mischbare bzw. nicht mischbare Blends ergaben. Bei dieser Vorgehensweise galt es allerdings zu beachten, dass keine theoretisch exakt begründete Methode zur Berechnung von χ existiert, und die literaturbekannten Verfahren nur Näherungswerte liefern können. Dennoch lassen sich über den Wechselwirkungsparameter die Charakteristika des Mischungsverhaltens gut abschätzen.

Als Ansatz für die Bestimmung von χ dient die folgende Gleichung /Kre86/:

$$\chi = \beta x_{12} + (1 - \beta)x_{13} - \beta(1 - \beta)x_{23} \quad (4.4)$$

wobei β den Molenbruch des Styrols im Poly(St-co-AN) repräsentiert. x_{ij} sind die Wechselwirkungsparameter zwischen den einzelnen Segmenten Ethylmethacrylat (Index 1), Styrol (2) und Acrylnitril (3). Diese Parameter lassen sich aus den Löslichkeitsparametern δ_{ij} bestimmen:

$$x_{ij} = \frac{V}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (4.5)$$

Nach /Kressler/ ergeben sich für die homopolymeren Polystyrol- bzw. Polyacrylnitrileinheiten $\delta_2 = 7,9 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}^{0,5}$ und $\delta_3 = 11,8 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}^{0,5}$ (Anm.: Aus Gründen der Vergleichbarkeit

mit der Fachliteratur wird auch in dieser Arbeit die Einheit cal verwendet, obgleich sie regulär durch J ersetzt werden müsste), wohingegen der Löslichkeitsparameter des Polyethylmethacrylats nicht in der Literatur beschrieben ist. Um die Vergleichbarkeit der Parameter gewährleisten zu können, musste δ_1 ebenfalls nach der von Kammer /Kre86/ gewählten Methode erfolgen. Hiernach ergibt sich der Löslichkeitsparameter zu:

$$\delta = \frac{\rho \sum F_n}{M} \quad (4.6)$$

mit der Dichte ρ und der Molmasse M der Repetiereinheit. $\sum F_n$ repräsentiert die Summe der molaren Anziehungskonstanten aller in der Repetiereinheit vorhandenen Gruppen /Krause/. In Tabelle 5-6 sind die in den Ethylmethacrylateinheiten vorhandenen Gruppen und die dazugehörigen Werte für F_n dargestellt /Hoy70, Kra72/.

Gruppe	F_n in $(cal \cdot cm^3)^{0,5} / mol$
-CH ₃	147,3
-CH ₂ -	131,5
C	32,03
-COO-	326,58
-C ₂ H ₅	278,8

Tabelle 5-6: Anziehungskonstanten der Gruppen des Polyethylmethacrylats

Mit der Dichte $\rho_{PEMA} = 1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und der Molmasse $M(PEMA) = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich der Löslichkeitsparameter des Polyethylmethacrylats zu $\delta_1 = 9,24 \text{ } (cal \cdot cm^{-3})^{0,5}$. Mit Hilfe der Gleichungen 4.4 und 4.5 konnte nun der Wechselwirkungsparameter χ als Funktion der Copolymerzusammensetzung berechnet werden, Abbildung 5-9.

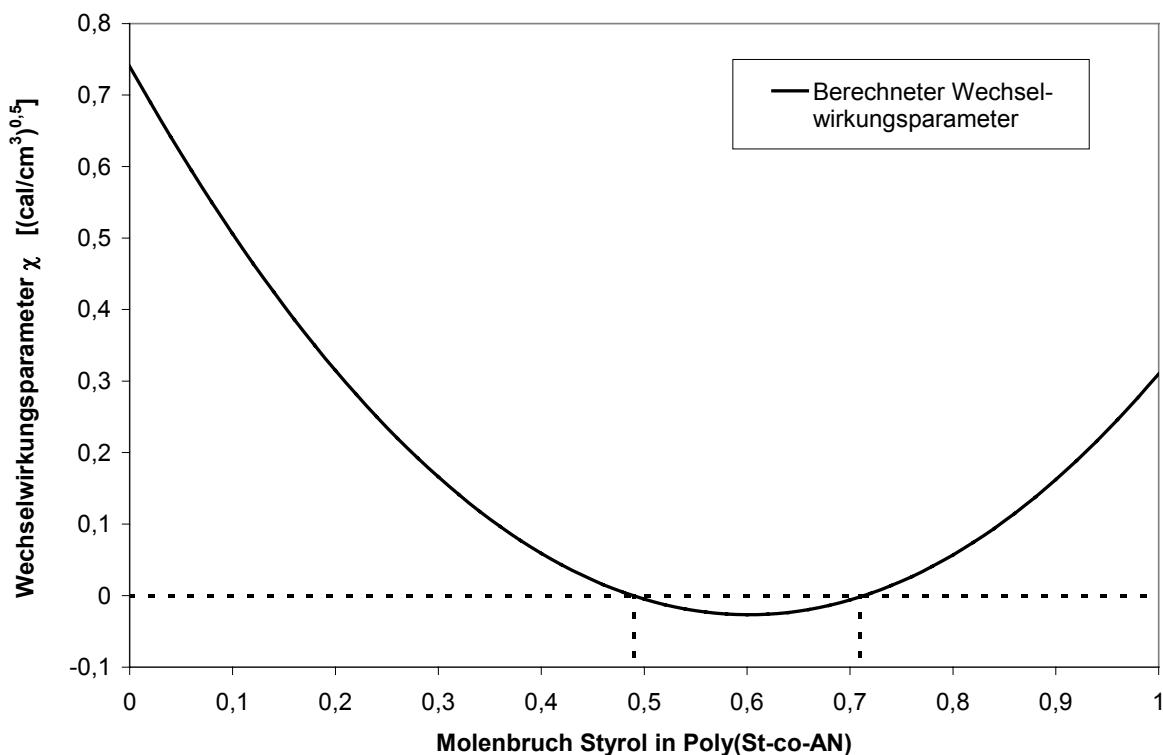


Abbildung 5-9: Wechselwirkungsparameter χ als Funktion der Copolymerzusammensetzung des Poly(St-co-AN)

5.4.2 Einfluss des Acrylnitrilgehalts auf das Mischbarkeitsverhalten

Für mischbare Blends muss der Wechselwirkungsparameter χ negative Werte annehmen. Aus der Analyse des berechneten Wechselwirkungsparameters zwischen PEMA und Poly(St-co-AN), Kapitel 5.4.1, folgte hieraus ein Mischbarkeitsfenster im Bereich von 29 bis 51 Mol-% Acrylnitril entsprechend einem Gewichtsanteil zwischen 17 und 35 Gew.-% AN. Da die vorliegenden SAN-Copolymere AN-Anteile von 22 bzw. 30 Gew.-% aufwiesen, waren jeweils mischbare Blends mit Polyethylmethacrylat zu erwarten. Diese Hypothese war nun anhand experimenteller Daten zu überprüfen.

Das Mischbarkeitsverhalten von Polymeren kann über die Anzahl der auftretenden Glasübergangstemperaturen charakterisiert und über DSC-Messungen ermittelt werden. Voraussetzung hierfür ist eine Differenz ΔT_g zwischen den reinen Polymeren von mindestens 20K. Dies war in der vorliegenden Polymerpaarung gegeben, da die Glasübergangstemperatur des Polyethylmethacrylats mit $T_g = 73,5^\circ\text{C}$ um ca. 30K niedriger liegt als die der SAN-Copolymeren. Die aus der DSC-Analyse der Kombinationen PEMA/SAN358 und PEMA/SAN378 resultierenden Thermogramme waren entgegen der aus

Gleichung 4.4 zu erwartenden Ergebnisse nicht identisch, Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11.

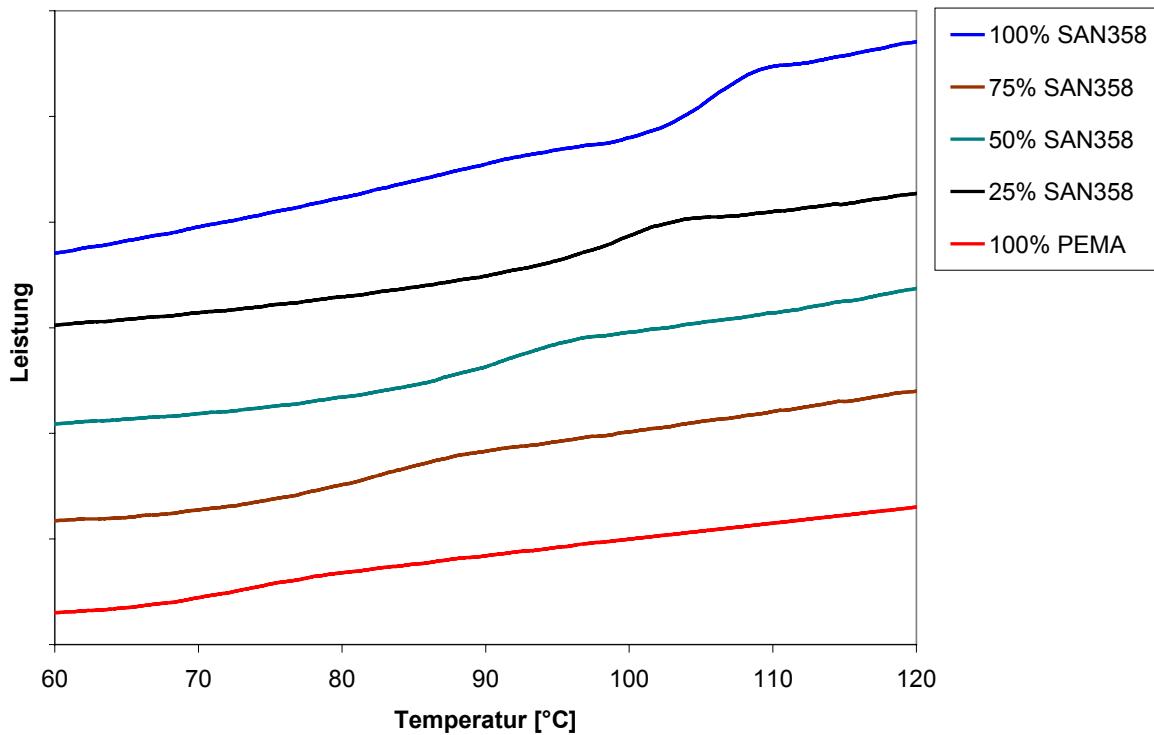


Abbildung 5-10: DSC-Analyse der Glasübergangstemperatur von Blends aus PEMA und SAN358 (22 Gew.-% AN)

Die Mischungen aus PEMA und SAN358 wiesen über den gesamten Zusammensetzungsbereich nur eine Glasübergangstemperatur auf, welche charakteristisch in Richtung der hauptsächlich vorliegenden Komponente verschoben war. Dieses Verhalten ist typisch für mischbare Polymerblends und stimmte damit gut mit den Erwartungen überein. Im Gegensatz hierzu wiesen alle PEMA-SAN378-Blends zwei Glasübergangstemperaturen auf, welche jeweils identisch mit den T_g -Werten der reinen Polymere waren. Da für keine der Zusammensetzungen eine Verschiebung der Übergangstemperaturen aufeinander zu beobachtet werden konnte, musste von der vollständigen Unmischbarkeit der Blends ausgegangen werden.

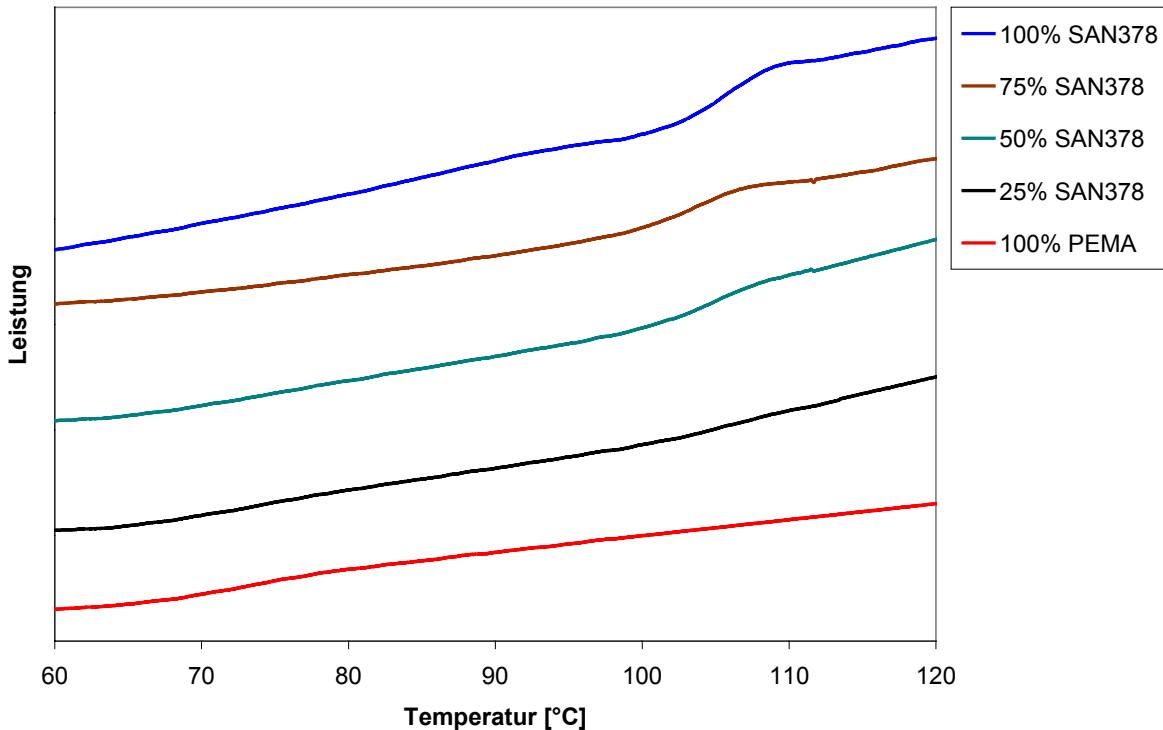


Abbildung 5-11: DSC-Analyse der Glasübergangstemperatur von Blends aus PEMA und SAN378 (30 Gew.-% AN)

Auch optisch konnte das unterschiedliche Mischbarkeitsverhalten während der Herstellung der Mischungen beobachtet werden. Obgleich die Lösungen der beiden Polymeren in N,N-Dimethylformamid transparent waren, führte die kontinuierliche Abnahme der Lösemittelkonzentration während der Trocknung zu einer zunehmenden Opazität der entstehenden PEMA-SAN378-Filme. Demgegenüber blieben die PEMA-SAN358-Probekörper auch nach dem vollständigen Verdunsten des DMF transparent.

Als Ursache für die Abweichung zwischen dem theoretisch erwarteten und dem experimentell ermittelten Mischungsverhalten konnte angesehen werden, dass die Gleichung 4.4 Einflüsse unterschiedlicher Comonomersequenzen auf den Wechselwirkungsparameter χ vernachlässigt. Derartige Effekte sind in /Bal85/ bestätigt worden. Weiterhin ist zu beachten, dass die Berechnung von χ nicht auf theoretisch abgeleiteten, sondern empirischen Größen beruht. Dennoch konnte gezeigt werden, dass mittels einer solchen Abschätzung des Wechselwirkungsparameters die realen Mischbarkeitsverhältnisse gut angenähert werden konnten.

5.5 Diffusion von Ethylmethacrylat in Poly(St-co-AN)

Während Epoxid- und Polyurethanklebstoffe in der Regel keine niedermolekularen Monomere, sondern Prepolymere mit vergleichsweise hohen Molekulargewichten und Viskositäten enthalten, weisen Acrylatklebstoffe hohe Konzentrationen an monomeren Alkylacrylaten und Alkylmethacrylaten auf. Diese können im Stadium des Auftragens auf die polymeren Fügeteile zu einem Lösen oder Quellen führen. Bei der Interpretation der angestrebten Untersuchung von Konzentrationsprofilen in der Grenzschicht galt es, ein etwaiges Auftreten solcher Vorgänge zu berücksichtigen, da durch Quellungsvorgänge eine Verbreiterung der Grenzschicht zu erwarten war.

Aus diesem Grund ergab sich die Notwendigkeit, die Wechselwirkung des monomeren Ethylmethacrylats mit Poly(St-co-AN) zu erfassen. Prinzipiell ist dies möglich, indem ein polymerer Probekörper in die Dampfphase einer niedermolekularen Spezies eingebracht und die sich einstellende Gewichtszunahme verfolgt wird. Aus der Zeitabhängigkeit der Gewichtsänderung kann anschließend der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der Fickschen Gesetze errechnet werden. Allerdings vermag eine solche Untersuchung die realen Verhältnisse während der Benetzung nicht zu simulieren, da hier eine flüssige Phase im direkten Kontakt mit dem Polymeren steht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher SAN-Probekörper in mit Ethylmethacrylat gefüllte Rollrandgläschen eingebracht und in regelmäßigen Zeitabständen gewogen.

Wie Abbildung 5-12 zeigt, war mit zunehmender Zeit eine Gewichtsabnahme der Filme zu verzeichnen. Diese resultierte aus der Konstitution des Poly(St-co-AN), welches als Thermoplast vorlag und somit durch das Ethylmethacrylat gelöst werden konnte. Die Gewichtsabnahme erfolgte linear mit der Zeit, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die Messungen nur als halbquantitativ zu werten sind. Die Filme mussten vor dem Wiegen durch Abtupfen mit Filterpapier von anhaftendem Monomeren befreit werden, wobei sich dieses mit fortschreitendem Gewichtsverlust immer schwieriger gestaltete und nur sehr vorsichtig vorgenommen werden konnte. Es war daher mit Ungenauigkeiten in der Messwerterfassung zu rechnen. Da hier aber nur der Einfluss der Wechselwirkung von Monomeren auf das polymere Substrat betrachtet werden sollte, konnte dieses Verfahren als ausreichend genau bewertet werden.

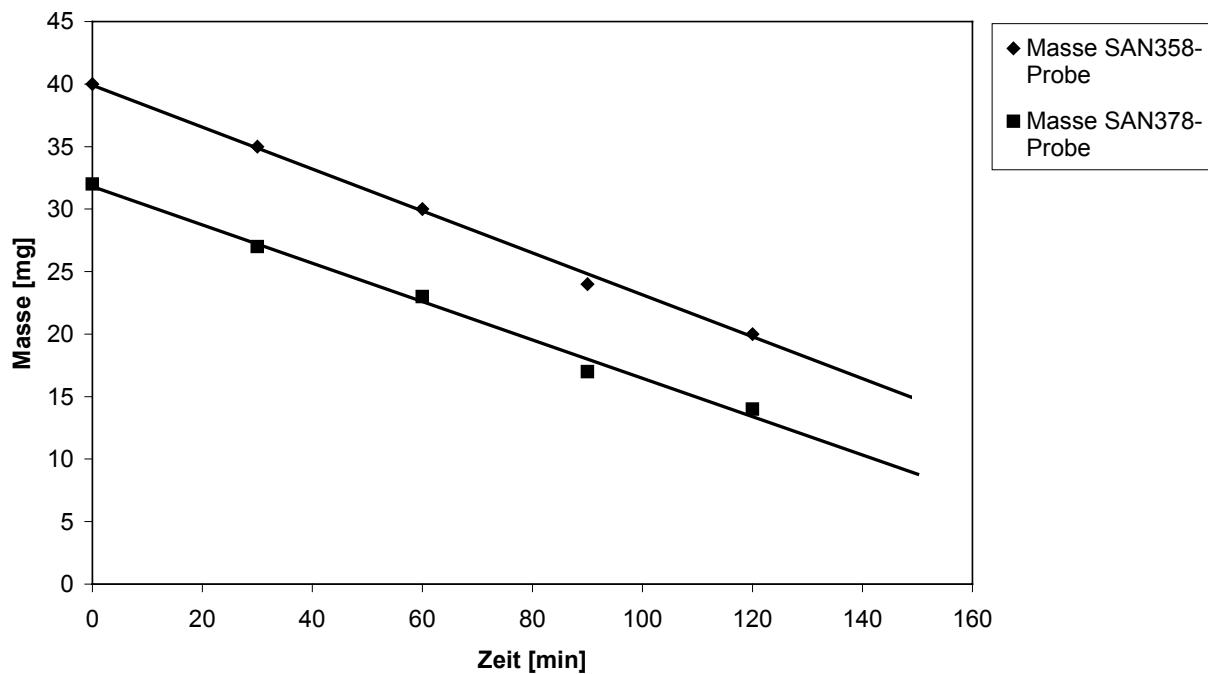


Abbildung 5-12: Gewichtsabnahme von SAN-Filmen durch Wechselwirkung mit Ethylmethacrylat

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das monomere EMA unabhängig von der Copolymerzusammensetzung als gutes Lösemittel einzuordnen ist. Um eine zu große Beeinflussung der Grenzschicht durch Löse- oder Quellungsvorgänge zu vermeiden, war daher eine kurze Aushärtungszeit des Klebstoffes anzustreben.

5.6 Analyse des Grenzschichtbereichs

Zur Untersuchung des Grenzschichtbereichs zwischen dem ausgehärteten Klebstoff und dem polymeren Fügeteil wurden die Klebverbindungen mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Diese Methode erforderte das Vorliegen von Proben einer maximalen Dicke von ca. 100 nm, so dass die Präparation mit Hilfe der Ultramikrotomie vorgenommen werden musste. Weiterhin war für eine ausreichende Unterscheidung der verschiedenen Phasen im Elektronenmikroskop Sorge zu tragen. Hierzu wurden die Proben mit Rutheniumtetroxid bedampft, wodurch über chemische Wechselwirkungen das Poly(St-co-AN) selektiv kontrastiert wurde. Diese Vorgehensweise ermöglichte es, die sich durch die Diffusion von Makromolekülen ergebenden Konzentrationsprofile mittels der quantitativen Bildauswertung zu erfassen.

5.6.1 Aufbau der Grenzschicht

In Abbildung 5-13 ist eine für das System Polyethylmethacrylat/Poly(St-co-AN) typische elektronenmikroskopische Aufnahme mit dem zur Erfassung eines Konzentrationsprofils abgefahrenen Messweg dargestellt. Deutlich ist erkennbar, wie mittels der Bedampfung durch Rutheniumtetroxid eine selektive Kontrastierung des SAN-Copolymeren und daraus resultierend eine ausreichende Unterscheidung der beiden Phasen erzielt werden konnte. Die Wechselwirkung des Copolymeren mit dem Kontrastierungsmittel ist nach /Tre83/ auf die Acrylnitrileinheiten zurückzuführen.

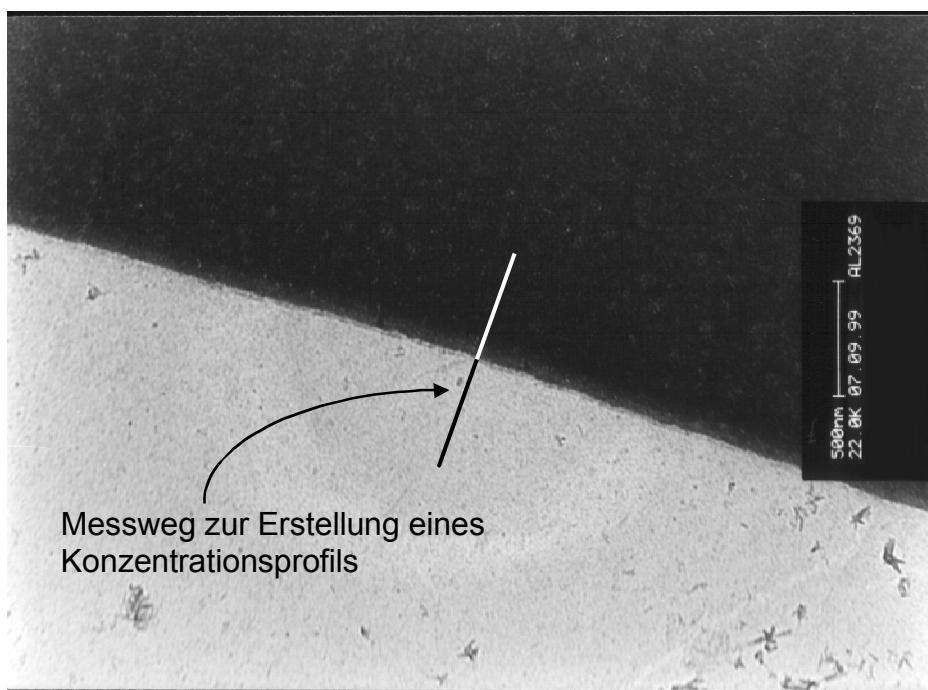


Abbildung 5-13: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzschicht zwischen PEMA (hell) und SAN (dunkel); 22.000fache Vergrößerung; Kontrastierung mit RuO₄

Zur Ermittlung der Konzentrationsprofile mittels der quantitativen Bildauswertung wurden die TEM-Aufnahmen bei einer optischen Auflösung von 600 dpi gescannt, daraufhin so gedreht, dass die Grenzschicht in der Vertikalen lag und anschließend als Bitmap gespeichert. Da in diesem Format alle Bildpunkte durch jeweils ein Byte repräsentiert werden und weiterhin unkomprimiert vorliegen, konnte aus diesen Dateien direkt eine Matrix erstellt werden, welche alle Messwerte zur Ermittlung der Konzentrationsprofile enthielt. Jede einzelne Zeile dieser Matrix stellt dabei einen Linienscan dar, wie er in Abbildung 5-13 wiedergegeben ist.

Abbildung 5-14 zeigt eine Grauwertkurve, wie sie durch die beschriebene Bildauswertung an einer TEM-Aufnahme erhalten wurde. Durch die Darstellung in einem Byte konnte jedem Bildpunkt, je nach Graustufe, Werte zwischen 0 und 255 zugeordnet werden, wobei hohe Werte die helleren Bereich, also die PEMA-Phase repräsentieren.

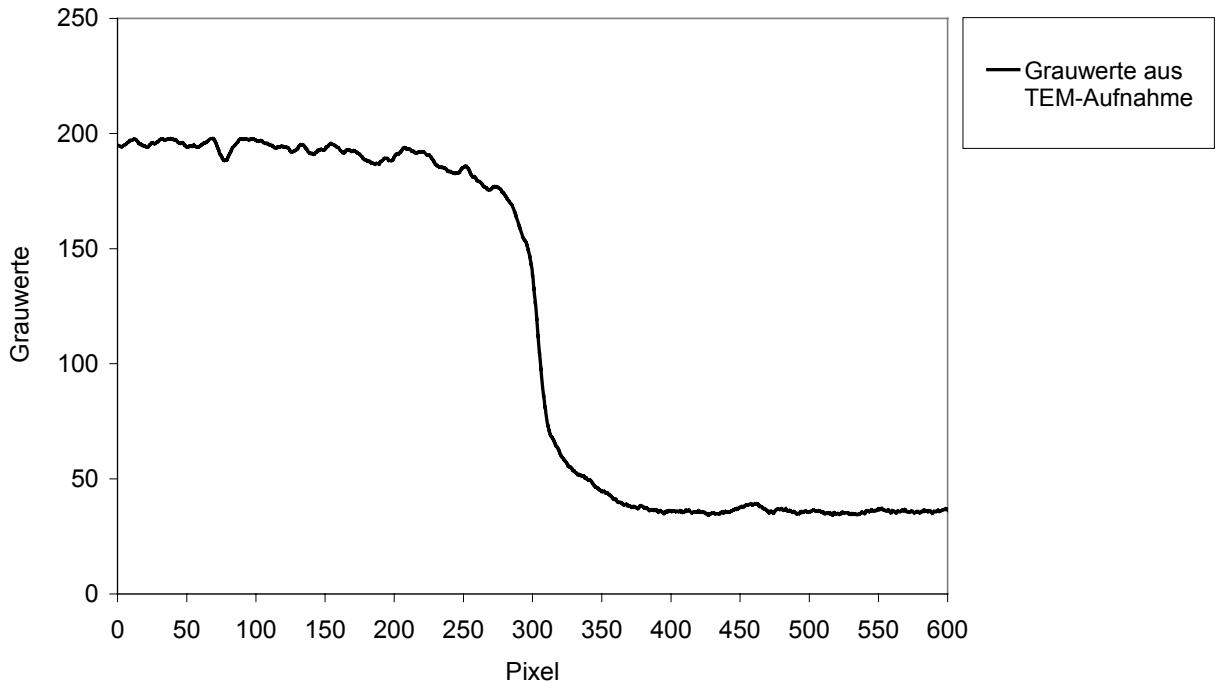


Abbildung 5-14: Durch quantitative Bildauswertung erhaltene Grauwertkurve über die Grenzschicht einer PEMA/SAN-Klebverbindung

Durch Kenntnis der Vergrößerung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte die Länge der vermessenen Linien leicht von Pixel in Nanometer umgerechnet werden. Weiterhin war mittels Gleichung 3.11 und 3.12 die Umwandlung der Grauwerte in relative Konzentrationen möglich:

$$w_A(x, y) = \frac{P_z(x, y) - P_z^{\max}(x, y)}{P_z^{\min}(x, y) - P_z^{\max}(x, y)} \quad (3.11)$$

$$\Phi_A(x, y) = \frac{\frac{w_A(x, y)}{\rho_A}}{\frac{w_A(x, y)}{\rho_A} + \frac{w_B(x, y)}{\rho_B}} \quad (3.12)$$

Als die Diffusion beeinflussende Größen war neben der Mischbarkeit auch die Temperatur zu untersuchen. Da die Glasübergangstemperatur des PEMA bei 67°C lag, war hiermit die minimale Temperatur festgelegt, ab welcher die Diffusion von Kettensegmenten möglich war.

Allerdings war davon auszugehen, dass bei diesem Wert nur geringe Transportgeschwindigkeiten vorlagen, welche zu Diffusionszonen geringer Ausdehnung führen würde. Daher wurde als niedrigste Temperatur für die Diffusionsexperimente $T = 80^\circ\text{C}$ gewählt. Die weiteren Untersuchungstemperaturen lagen mit $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 105^\circ\text{C}$ ebenfalls unterhalb der Glasübergangstemperatur des Poly(St-co-AN).

Die Abbildungen 4-12 bis 4-15 zeigen den Einfluss der Temperatur und der Mischbarkeit auf die Ausdehnung der Grenzschicht. Während bei 80°C noch ein vergleichsweise scharfer Übergang zwischen den beiden Polymeren zu erkennen war, wiesen die bei höherer Temperatur gemessenen Profile ein deutliches Anwachsen des Grenzbereichs auf.

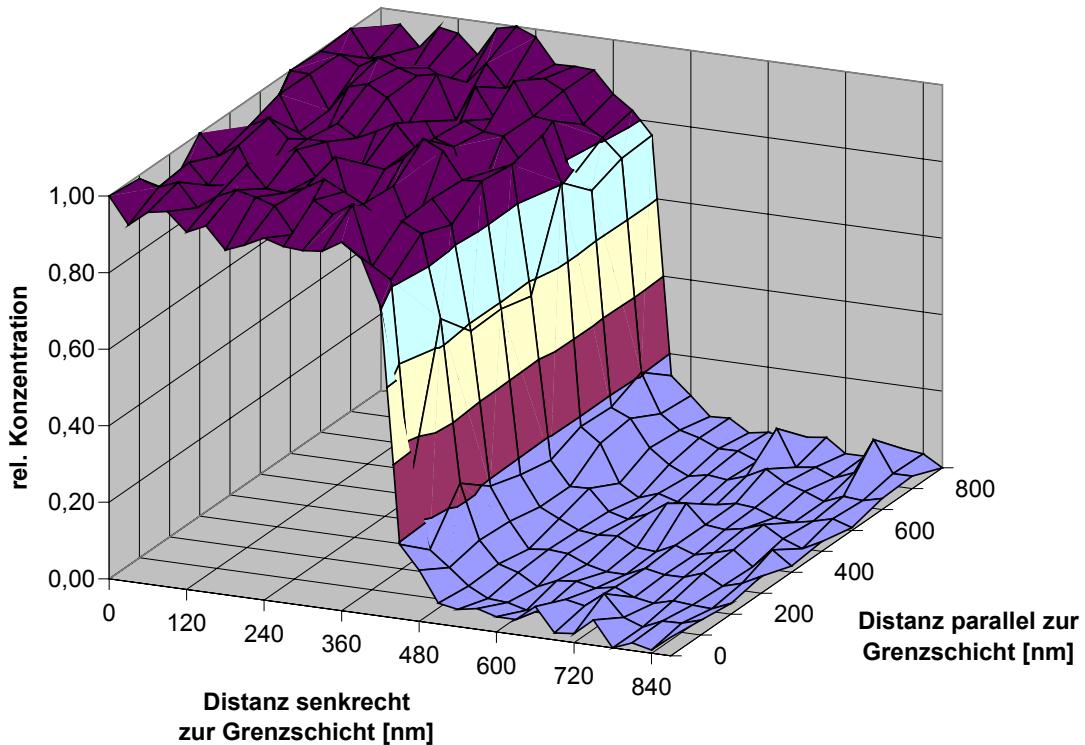


Abbildung 5-15: Konzentrationsprofil an der Grenzschicht zwischen PEMA und SAN378; nicht mischbar; Diffusionstemperatur $T = 80^\circ\text{C}$ für 24 h

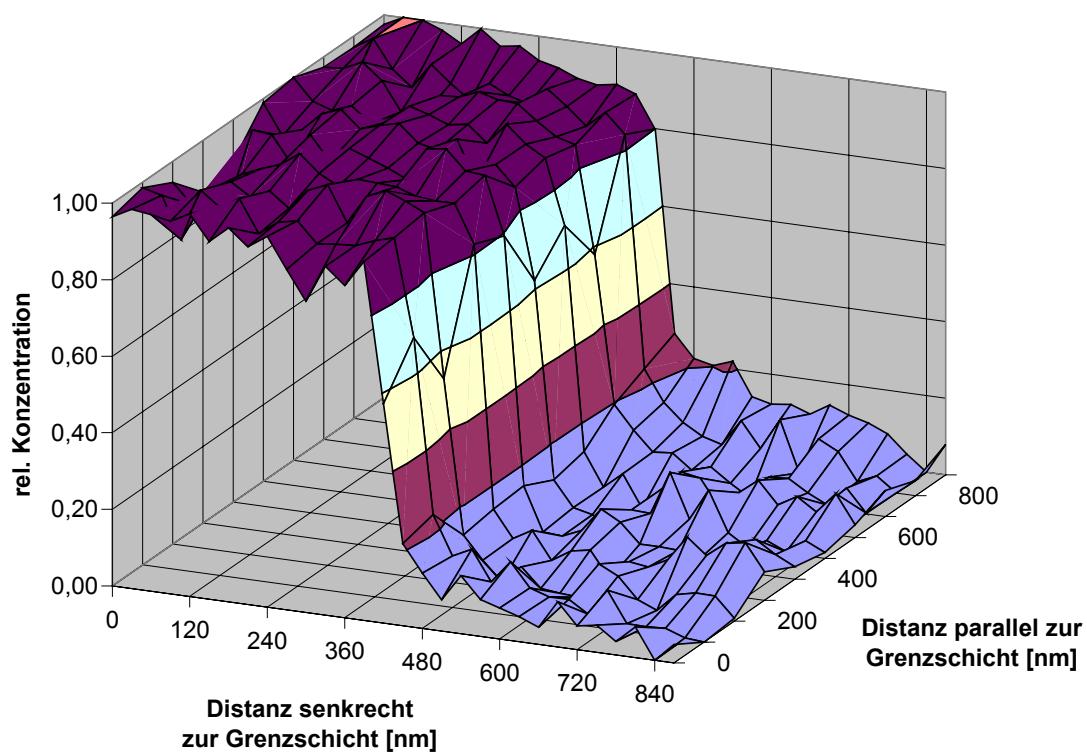


Abbildung 5-16: Konzentrationsprofil an der Grenzschicht zwischen PEMA und SAN358; mischbar; Diffusionstemperatur $T = 80^\circ\text{C}$ für 24 h

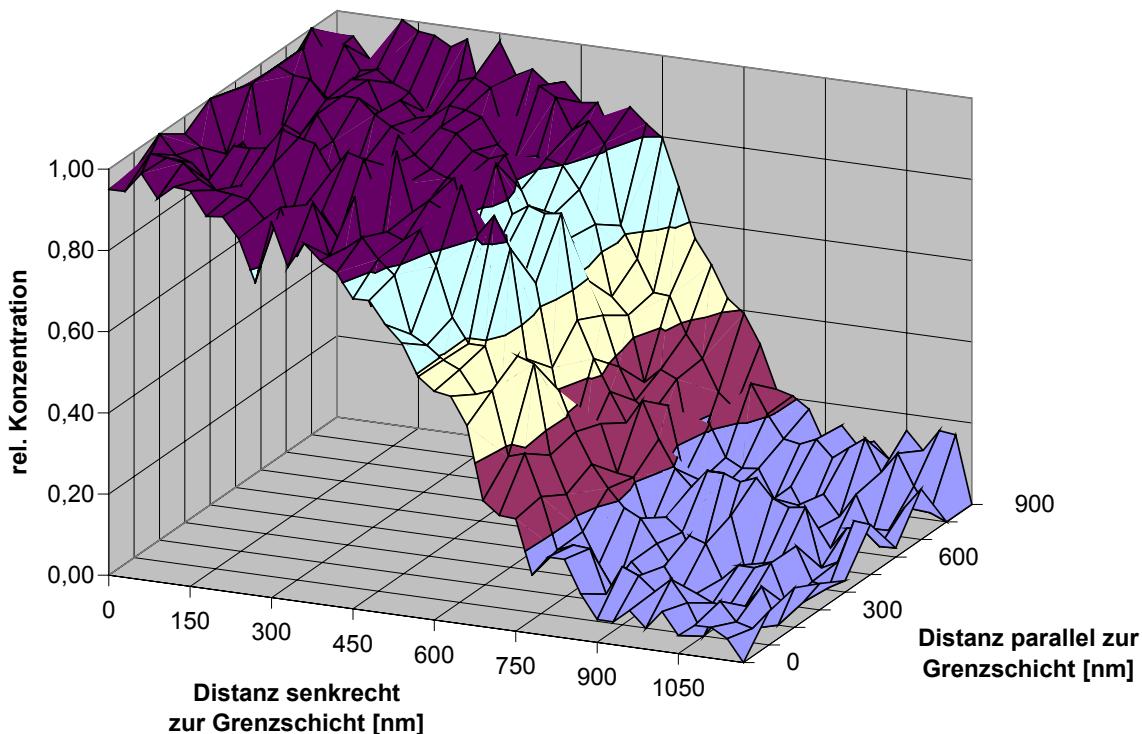


Abbildung 5-17: Konzentrationsprofil an der Grenzschicht zwischen PEMA und SAN358; mischbar; Diffusionstemperatur $T = 100^\circ\text{C}$ für 24 h

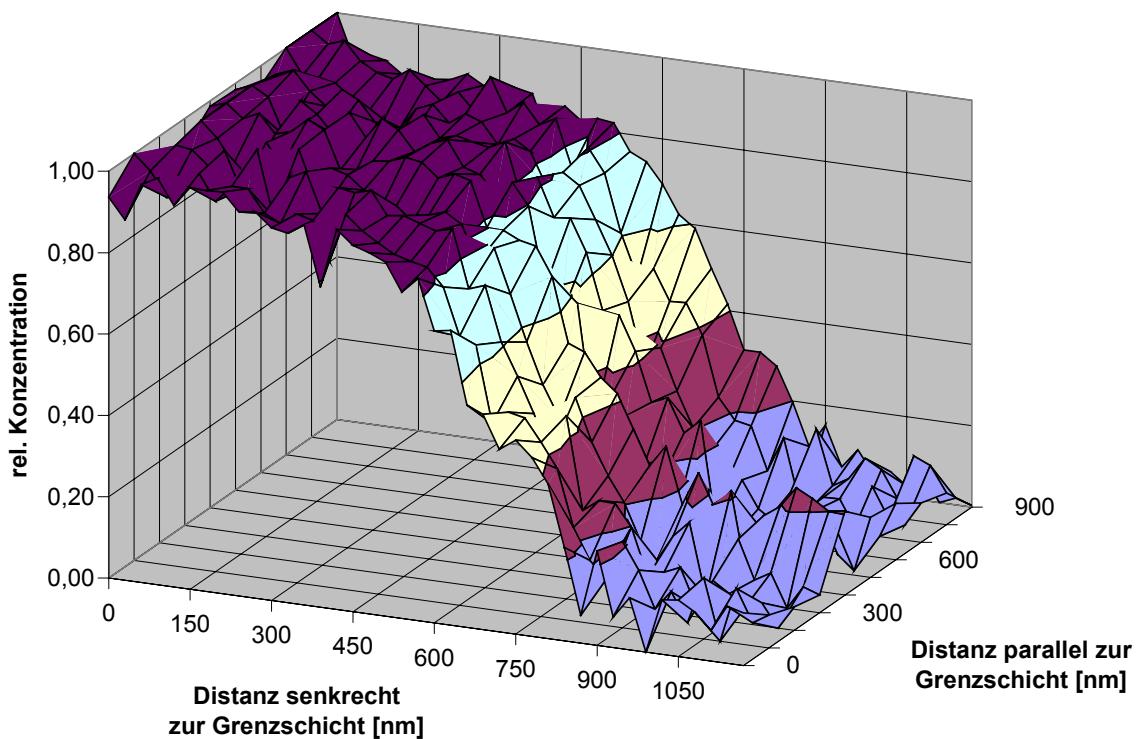


Abbildung 5-18: Konzentrationsprofil an der Grenzschicht zwischen PEMA und SAN358; mischbar; Diffusionstemperatur $T = 105^\circ\text{C}$ für 24 h

Diese Flächendarstellungen wurden erhalten, indem mit definierter Schrittweite Grauwertkurven über die Phasengrenze aufgenommen wurden. Jede dieser Kurven bestand aus 600 Messpunkten, diese konnten aber aus softwaretechnischen Gründen nicht dargestellt werden. Verwendet wurden daher nur 40 Punkte pro Reihe, was sich in der gegenüber der Abbildung 5-14 scheinbar schlechteren Auflösung äußerte.

5.6.2 Einfluss der Mischbarkeit auf die Ausdehnung der Grenzschicht

Um eventuelle Streuungen in den Grauwertkurven zu eliminieren, wurden für jedes der im folgenden verwendeten Konzentrationsprofile zwei Bilder herangezogen, die an unterschiedlichen Stellen aufgenommen worden waren. Anhand dieser Bilder wurden jeweils fünf Kurven erstellt und anschließend gemittelt, so dass jede der im folgenden verwendeten Kurven als Mittelwert aus zehn Messungen zu betrachten ist. Durch diese Vorgehensweise konnten etwaige Fehler durch Artefakte aus der Probenpräparation ausgeschlossen werden, /Spo88/.

Nach /Woo95, Sta95/ besteht ein Zusammenhang zwischen der Mischbarkeit zweier Polymere und ihrer Fähigkeit zur gegenseitigen Diffusion. Um diesen Einfluss auf die Randbedingungen der Diffusion in Kunststoffklebungen zu untersuchen, wurden

Klebverbindungen aus Polyethylmethacrylat und SAN358 mit 22 Gew.-% AN und SAN378 mit 30 Gew.-% Acrylnitril hinsichtlich der sich ausbildenden Diffusionszone analysiert. Dazu wurden die Proben im Trockenschrank auf 80°C erwärmt und für 24 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. An diesen Probekörpern erfolgte nach der Kontrastierung die elektronenmikroskopische Untersuchung sowie die qualitative Bildauswertung.

Das sich für die Klebverbindung PEMA/SAN378 ergebende Konzentrationsprofil ist in Abbildung 5-19 dargestellt, die Bestimmung der Grenzschichtdicke erfolgte nach /Kre93/. Diese errechnet sich hiernach aus der Differenz der Schnittstellen der Tangente im Wendepunkt mit der maximalen bzw. minimalen Konzentration und ergab sich für die vorliegende Verbindung zu $d = 38 \text{ nm}$. Da die DSC-Analyse jedoch das Vorliegen einer nicht mischbaren Verbindung gezeigt hatte, war mit einer erheblich niedrigeren Dicke der Grenzschicht zu rechnen.

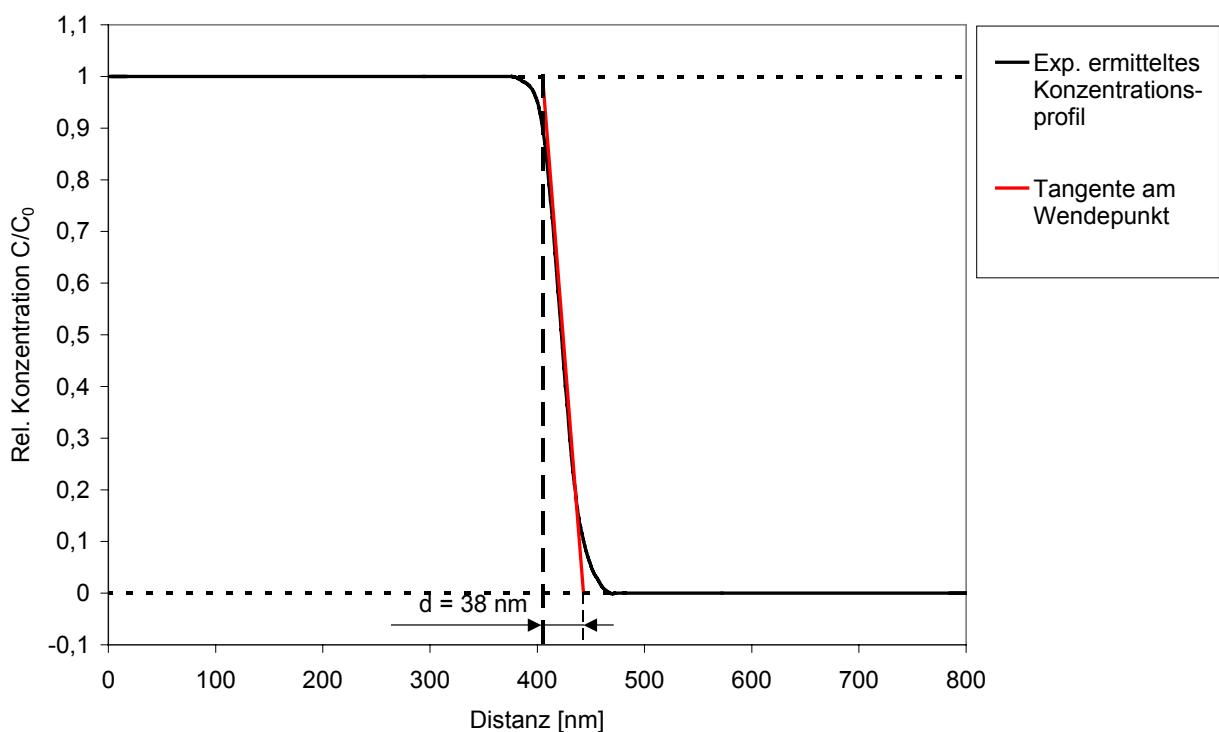


Abbildung 5-19: Ausdehnung der Diffusionszone in der Verbindung PEMA/SAN378; $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$

Nach /Hel75/ kann die maximale Grenzschichtdicke d_∞ zwischen zwei nicht mischbaren Polymeren nach:

$$d_\infty = \frac{2b}{\sqrt{6\chi}} \quad (2.26)$$

berechnet werden. Durch Umformung nach χ ergibt sich hieraus:

$$\chi = \frac{2}{3} \left(\frac{b}{d_\infty} \right)^2 \quad (4.7)$$

Mittels dieser Beziehung ließ sich der Wechselwirkungsparameter χ , unter der Annahme einer Segmentlänge von $b = 6,5 \text{ \AA}$ /Woo95/, zu $\chi = 1,95 \cdot 10^{-4} (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0,5}$ berechnen. Dieser positive Wert zeigt, dass diese Kombination zwar als nicht mischbar zu gelten hatte, sich aber sehr nahe am Mischbarkeitsfenster befand. Hiermit korreliert auch die Beobachtung der Opazität der zur Mischbarkeitsanalyse hergestellten Filme, welche keine großflächigen Domänen aufwiesen, so wie dies in nicht mischbaren Polymerpaaren normalerweise der Fall ist.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der DSC analytischen Untersuchung ergab die Berechnung des Wechselwirkungsparameters nach Gleichung 4.4:

$$\chi = \beta x_{12} + (1 - \beta)x_{23} - \beta(1 - \beta)x_{13} \quad (4.4)$$

mit $\chi = -1,88 \cdot 10^{-2} (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0,5}$ und ließ somit die Mischbarkeit der beiden Polymere erwarten. Der Vergleich der Größenordnung des experimentell gefundenen und des berechneten Wechselwirkungsparameters zeigte damit eine vor dem Hintergrund der empirischen Ermittlung der Löslichkeitsparameter x_{ji} gute Übereinstimmung. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die verwendete Berechnungsmethode zumindest eine grobe Abschätzung des zu erwartenden Mischungsverhaltens erlaubt.

Der Vergleich mit dem Diffusionsprofil der Kombination PEMA/SAN358 zeigte schon bei der vergleichsweise geringen Diffusionstemperatur von $T = 80^\circ\text{C}$ einen deutlichen Einfluss der Mischbarkeit. Die Grenzschicht ergab sich aus der Grauwertanalyse zu $d = 57 \text{ nm}$ und lag damit um 50% oberhalb des für das nicht mischbare System gefundenen Wertes.

Das Diffusionsprofil der mischbaren Verbindung wies eine asymmetrische Form mit einer höheren Konzentration des Polyethylmethacrylat in der Poly(St-co-AN)-Phase auf. Dies stand im Gegensatz zu der bei Gültigkeit der Fickschen Gesetze zu erwartenden Kurvenverlaufs und konnte auf die unterschiedlichen Beweglichkeiten der beiden Polymere zurückgeführt werden /Woo95/.

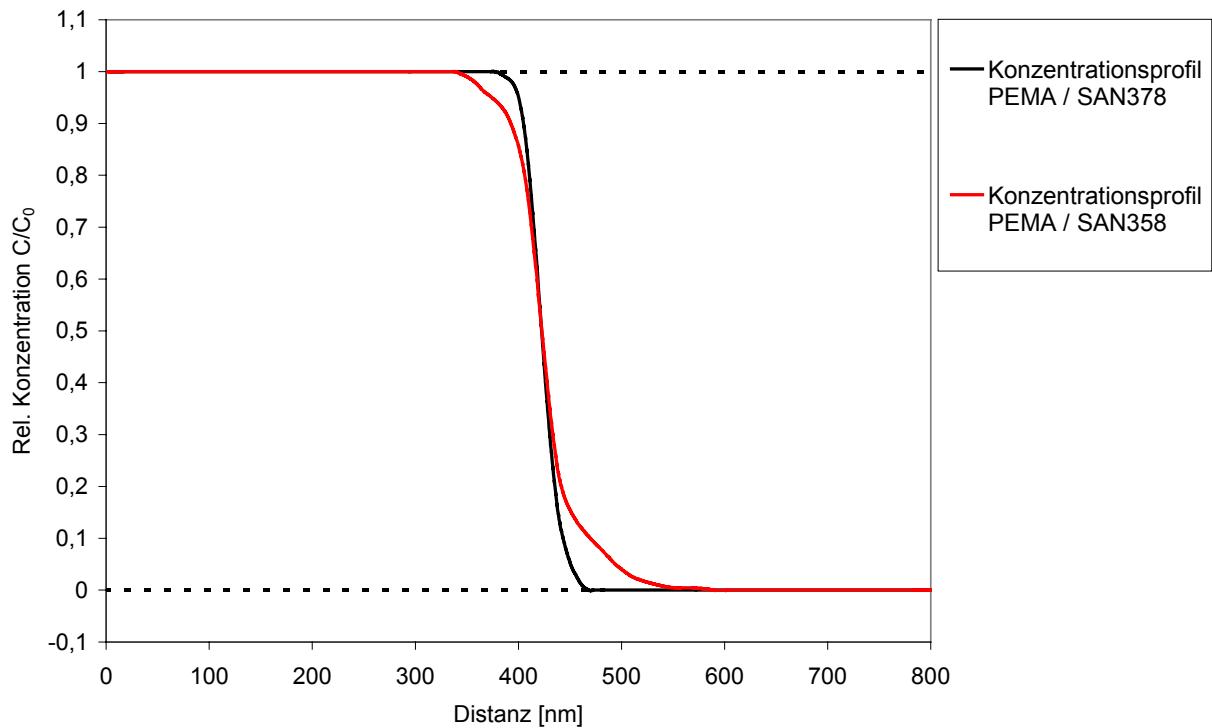


Abbildung 5-20: Vergleich der Konzentrationsprofile einer nicht mischbaren (PEMA/SAN378) und einer mischbaren Verbindung (PEMA/SAN358); $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 24\text{h}$

5.6.3 Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung der Grenzschicht

In mischbaren Polymerpaaren besteht eine Abhängigkeit der Grenzschicht-Ausdehnung von der Diffusionstemperatur /Woo95/. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden Verbindungen aus SAN-Fügeteilen und dem PEMA-Klebstoff für jeweils 24 Stunden bei Temperaturen von 80, 100 und 105°C getempert. Nach der anschließenden Kontrastierung erfolgte mittels der quantitativen Bildanalyse die Aufnahme von Grauwertkurven über die jeweiligen Grenzschichten und die Umrechnung in Konzentrationsprofilen. In Abbildung 5-21 sind die Profile in einer vergleichenden Darstellung wiedergegeben.

Der Kurvenverlauf zeigt einen deutlichen Einfluss der Temperatur auf die Breite der Grenzschicht, Tabelle 5-7. Während bei 80°C noch ein vergleichsweise scharfer Übergang zu beobachten war, existierte bei den höheren Temperaturen bereits eine breite Mischungszone.

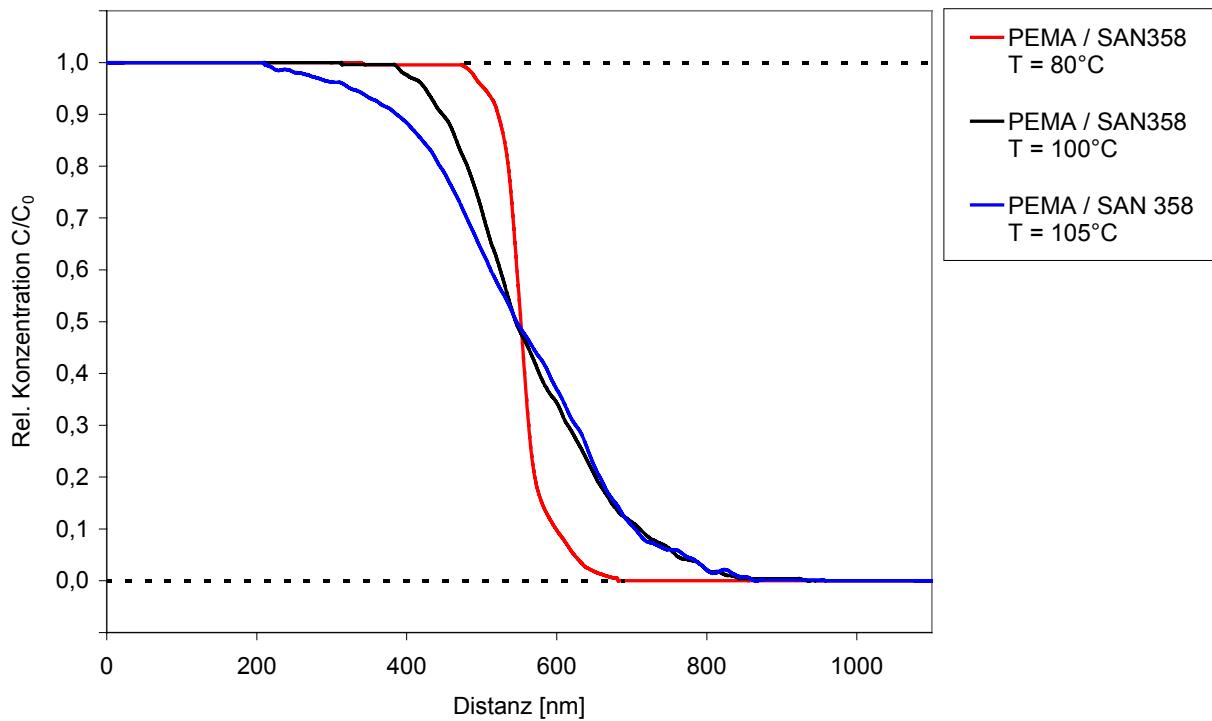


Abbildung 5-21: Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung einer Grenzschicht einer mischbaren Verbindung (PEMA/SAN358); $t = 24\text{h}$

Diffusionstemperatur	Ausdehnung der Grenzschicht
80°C	57 nm
100°C	249 nm
105°C	298 nm

Tabelle 5-7: Ausdehnung der Grenzschicht bei verschiedenen Diffusionstemperaturen; Verbindung PEMA/SAN358; $t = 24\text{h}$

Weiterhin war festzustellen, dass die Asymmetrie der Konzentrationsprofile bei 80 bzw. 100°C erheblich stärker ausgeprägt war als bei einer Diffusionstemperatur von 105°C . Auch hier war die Ursache darin zu sehen, dass bei den beiden niedrigeren Temperaturen dass Poly(St-co-AN) im Glaszustand vorlag und auf die Diffusion der PEMA-Moleküle mit einer zeitlich verzögerten Relaxation reagierte. Dies wies auf Case II-Diffusion hin, während bei 105°C bereits eine gewisse Beweglichkeit der SAN-Ketten vorlag und die Migration des PEMA zumindest anteilig über die Ficksche Diffusion zu beschreiben sein sollte. Gestützt wird diese Vermutung durch die DSC-Analyse des reinen Poly(St-co-AN), Abbildung 5-22.

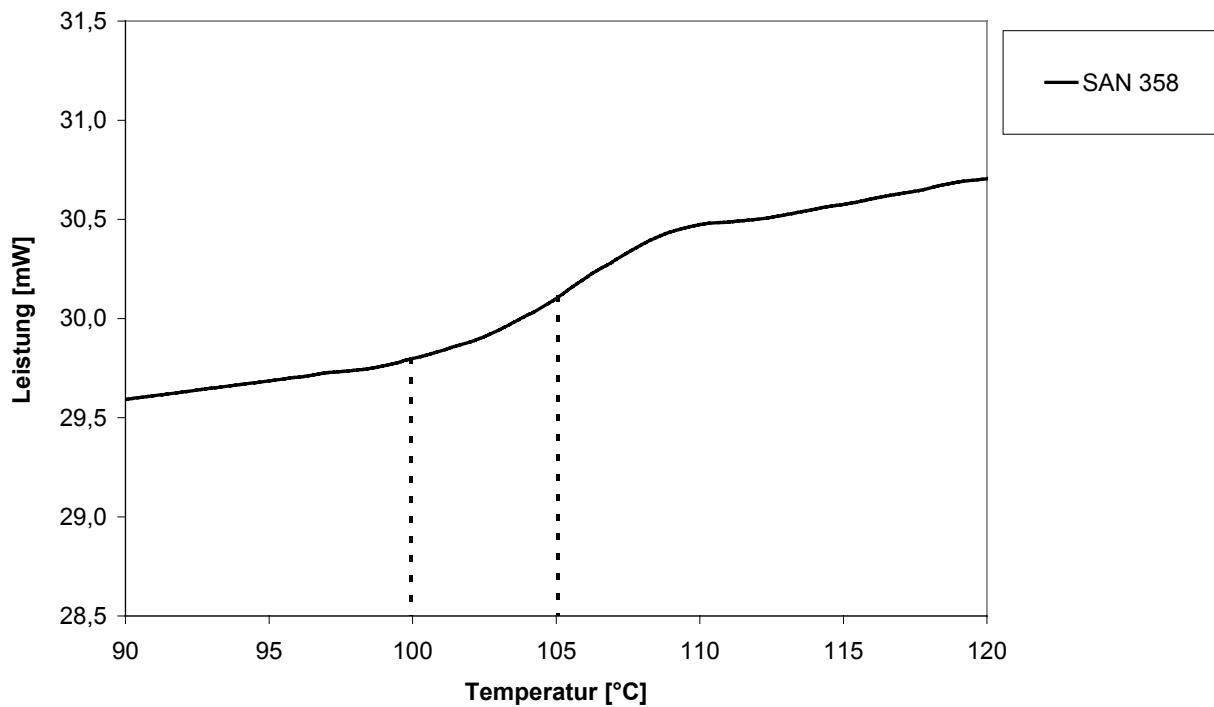


Abbildung 5-22: Thermogramm der DSC-Analyse von SAN358

Bei einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ befindet sich das Copolymer noch im Glaszustand, wie aus der Steigung des Thermogramms, welche nahezu identisch mit denjenigen bei niedrigeren Temperaturen ist, folgt. Demgegenüber liegt bei $T = 105^\circ\text{C}$ eine deutlich höhere Steigung vor, welche aus der beginnenden Bewegung von Ketten bzw. Kettensegmenten resultiert.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die Bestimmung der Grenzschichtbreite aus den experimentell ermittelten Grauwertkurven nicht unproblematisch war, da im Übergangsbereich der Profile für $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 105^\circ\text{C}$ Schwankungen in der Steigung auftraten. Hierdurch ließ sich der Wendepunkt nicht immer eindeutig festlegen und somit konnten Ungenauigkeiten in den ermittelten Grenzschichtdicken nicht ausgeschlossen werden.

5.6.4 Beschreibung der Konzentrationsprofile durch Ficksche Diffusion

Mittels der mathematischen Modellierung der experimentell bestimmten Konzentrationsprofile sollte versucht werden, Aufschlüsse über die Art der Diffusion zu erhalten. Hierzu existieren verschiedene Ansätze:

- Ficksche Diffusion ohne Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten
- Ficksche Diffusion mit Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

- CASE II-Diffusion

In einem ersten Schritt wurde das Modell mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten angewendet. Als Grundlage hiefür diente Gleichung (2.11):

$$c(x,t) = \frac{1}{2} c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.11)$$

Abbildung 5-23 zeigt das experimentell bestimmte sowie das berechnete Konzentrationsprofil der Verbindung PEMA/SAN358 bei der Temperatur $T = 80^\circ C$.

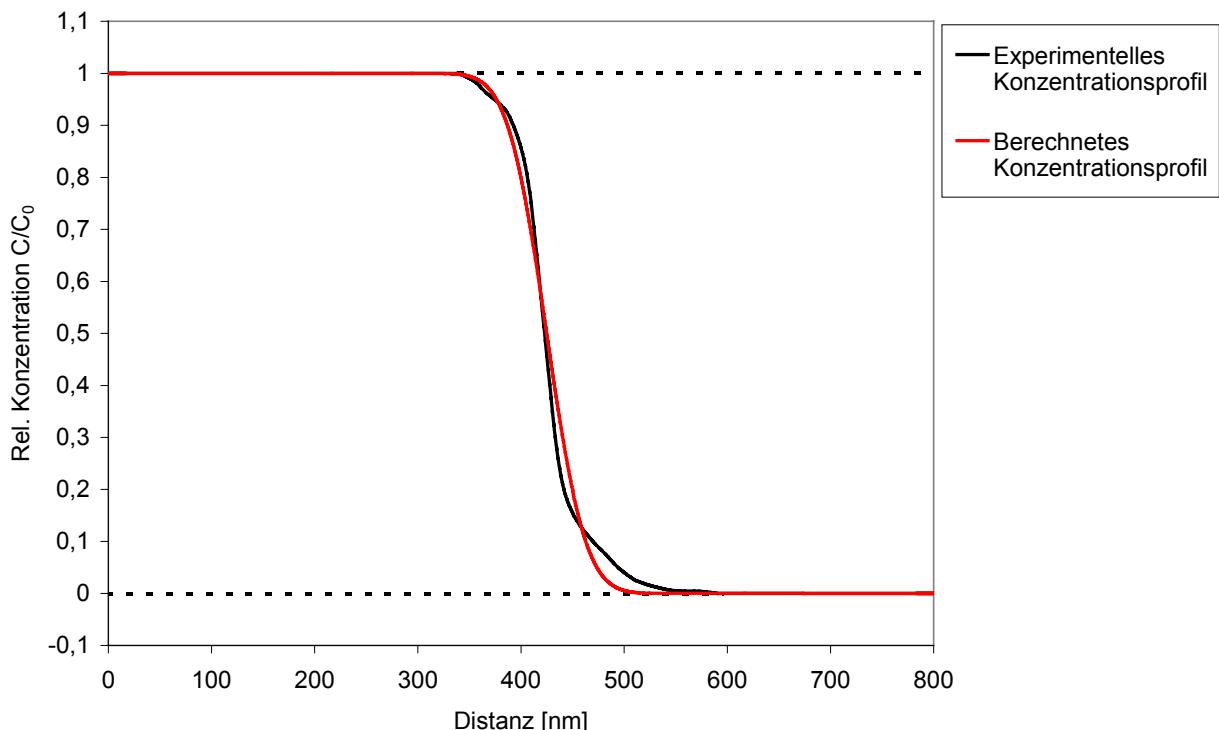


Abbildung 5-23: Experimentell ermitteltes und berechnetes Konzentrationsprofil der Verbindung PEMA/SAN358; $T = 80^\circ C$; $t = 24 h$; Modell mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten

Wie vermutet weisen die beiden Kurven keine gute Übereinstimmung auf. Insbesondere ist festzustellen, dass, im Vergleich zum Modell, auf der Seite des Poly(St-co-AN) ein Überschuss an Polyethylmethacrylat vorhanden war, während der Übergang zur reinen PEMA-Phase relativ gut beschrieben werden konnte. Hierin zeigt sich der Einfluss der Diffusionstemperatur, bei der das SAN-Copolymere noch im Glaszustand, das PEMA aber bereits im entropieelastischen Bereich vorlag und sich auf Grund der sehr stark unterschiedlichen Beweglichkeiten eine asymmetrisches Konzentrationsverteilung einstellte. Auf Grund des gleichen Effekts stellte sich das in Abbildung 5-24 widergegebene Diffusionsprofil bei $T = 100^\circ C$ ein. Auch hier war eine Abweichung der experimentell

bestimmten und der berechneten Kurve in der Hinsicht zu beobachten, dass durch die Anwendung des Modells im Bereich des Übergangs zum Poly(St-co-AN) eine zu geringe Konzentration des PEMA vorhergesagt wurde. Dies war auf die erheblich höhere Migrationsfähigkeit des Klebstoffpolymeren zurückzuführen und äußerte sich auch in der größeren Steigung des experimentellen Konzentrationsverlaufs im Bereich des Übergangs zur PEMA-Phase.

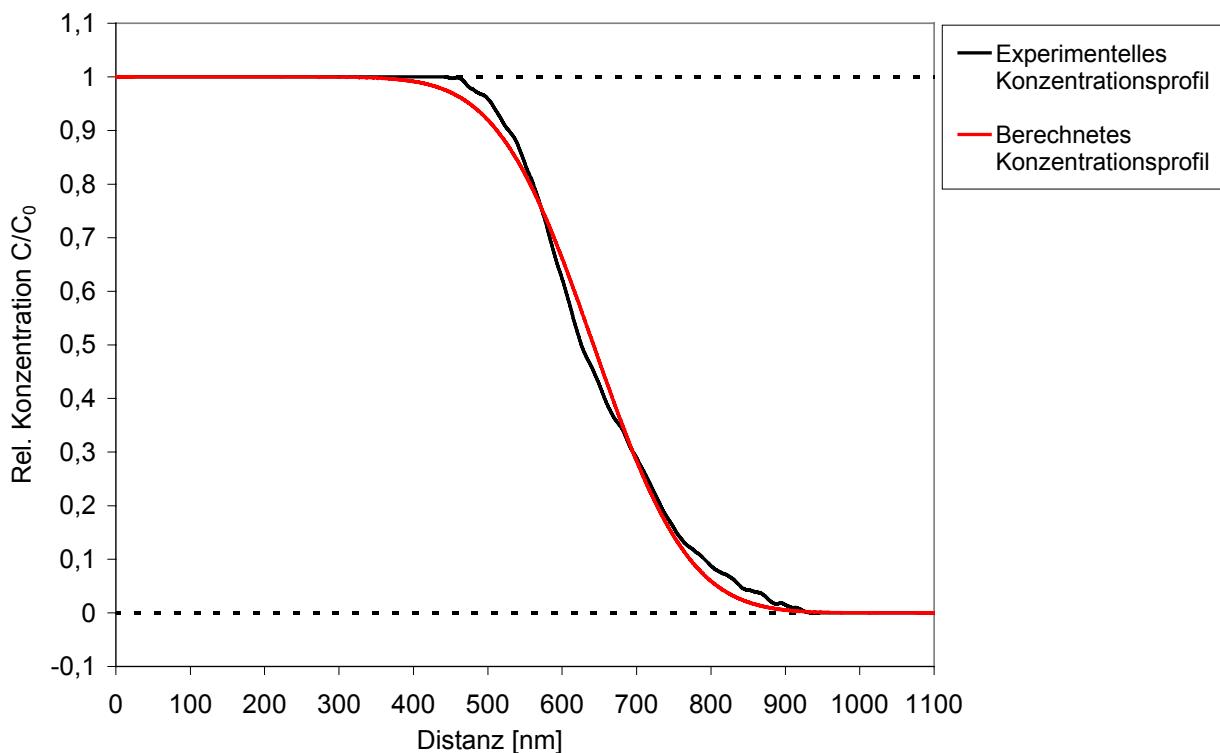


Abbildung 5-24: Experimentell ermitteltes und berechnetes Konzentrationsprofil der Verbindung PEMA/SAN358; $T = 100^\circ\text{C}$; $t = 24\text{ h}$; Modell mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten

Grundlegend anders stellte sich der Vergleich zwischen den berechneten und den anhand der TEM-Aufnahmen ermittelten Kurvenverläufen dar, Abbildung 5-25. Hier war eine insgesamt gute Übereinstimmung zu erkennen, so dass auf das Auftreten von Fickscher Diffusion geschlossen werden konnte. Bei einer Temperatur von $T = 105^\circ\text{C}$ befindet sich das SAN-Copolymeren knapp unterhalb der gefundenen Glasübergangstemperatur. Dieser Übergang ist allerdings nicht scharf begrenzt, sondern findet in einem Temperaturintervall statt, wie auch anhand der Abbildung 5-22 ersichtlich ist. Hieraus resultiert für das Poly(St-co-AN) die Möglichkeit, auf die Diffusion der PEMA-Ketten sehr schnell durch Relaxation zu reagieren, so dass hiermit die Voraussetzung für die Gültigkeit der Fickschen Gesetze erfüllt ist.

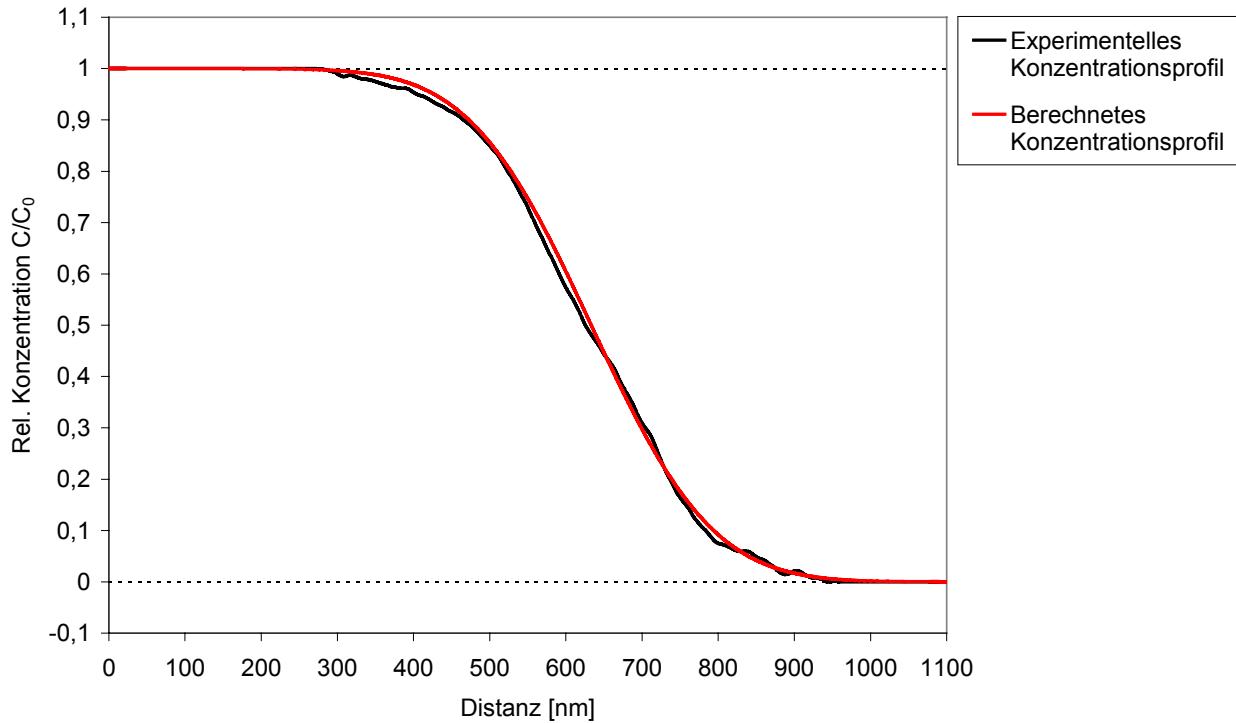


Abbildung 5-25: Experimentell ermitteltes und berechnetes Konzentrationsprofil der Verbindung PEMA/SAN358; $T = 105^\circ\text{C}$; $t = 24\text{ h}$; Modell mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten

Gleichsam äußerten sich die dargestellten Überlegungen in der durch das mittlere Abweichungsquadrat dargestellten Qualität der Übereinstimmung zwischen Modell und experimentell ermittelten Konzentrationsverläufen. Gegenüber den Diffusionsprofilen bei 80°C und 100°C konnte ein deutlich kleinerer Wert für χ^2 bei $T = 105^\circ\text{C}$ erzielt werden.

Diffusionstemperatur	χ^2
80°C	0,176
100°C	0,292
105°C	0,055

Tabelle 5-8: Güte der Anpassung der experimentellen Konzentrationsprofilen durch das Modell mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten

5.6.5 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration

Konzentrationsprofile, welche eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration aufweisen, können durch die Gleichung 2.11 nicht adäquat beschrieben werden. Stattdessen müssen die Diffusionskoeffizienten D für verschiedene Konzentrationen

separat berechnet werden. Für die Konzentration $c = c_1$ ergeben sich nach /Cra75/ die Gleichungen 2.12 und 2.13:

$$D_{c=c_1} = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c} \int_0^{c_1} xdc \quad (2.12)$$

$$\int_0^{c_1} xdc = 0 \quad (2.13)$$

Die Lösung dieser beiden Gleichungen lässt sich nur numerisch oder graphisch durchführen, wobei es insbesondere nicht mehr möglich ist, den experimentell analysierten Kurvenverlauf zu simulieren. Um Rückschlüsse auf das Ausmaß der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Klebverbindungen zu erhalten, wurden für verschiedene Konzentrationen die Gleichungen 2.12 und 2.13 gelöst. Abbildung 5-26 zeigt das Ergebnis dieser Berechnung für die Diffusionstemperatur $T = 80^\circ\text{C}$.

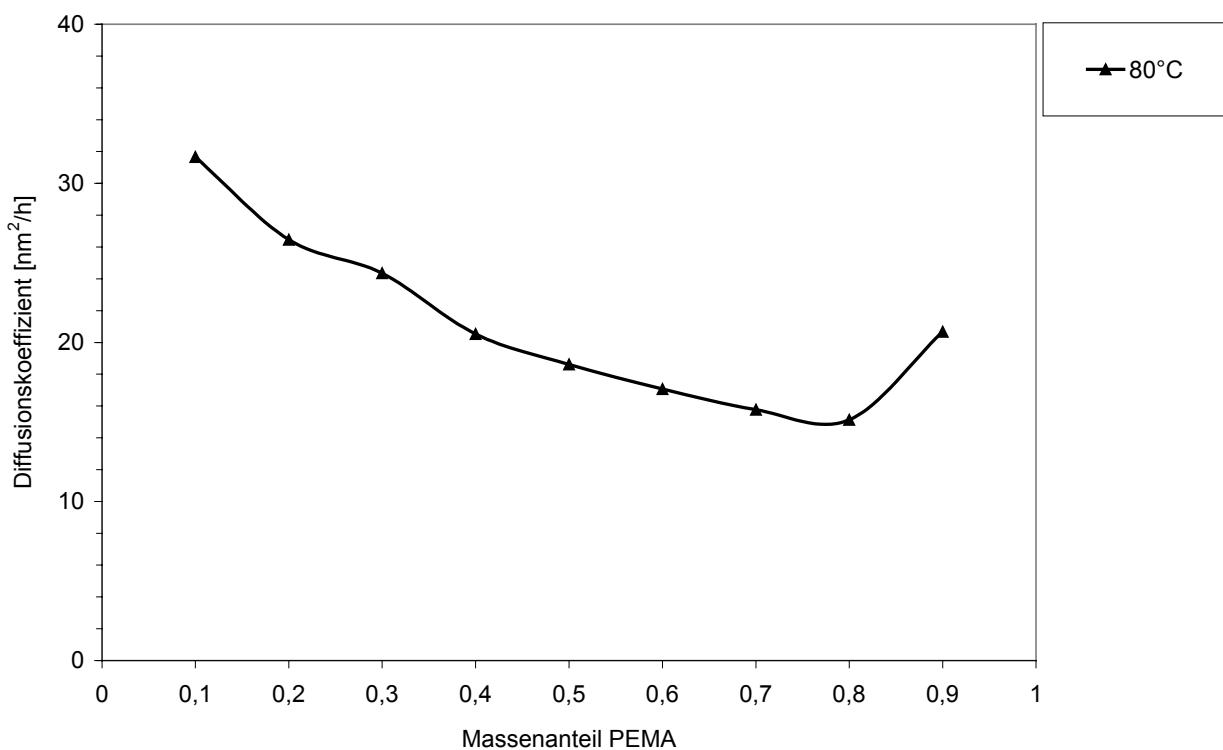


Abbildung 5-26: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration; Verbindung PEMA/SAN358; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 24\text{ h}$;

Wie dies bereits die qualitative Betrachtung der Konzentrationsprofile in den Kapiteln 5.6.3 und 5.6.4 vermuten ließ, wies die Konzentration einen großen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten auf. Insbesondere bestätigte sich durch den mit ansteigender Polyethylmethacrylat-Konzentration sinkenden Werte für D der Eindruck einer gegenüber der

Fickschen Diffusion zu großen Konzentration des PEMA in der Nähe der reinen SAN-Phase. Dies konnte, wie weiter oben beschrieben, auf die unterschiedlichen Beweglichkeiten der beteiligten Polymeren zurückgeführt werden. Die vergleichsweise großen Diffusionskoeffizienten bei den Masseanteilen $w = 0,1$ und $w = 0,9$ müssen kritisch bewertet werden, da sich geringe Messwertfehler in den Bereichen hoher bzw. niedriger Konzentration sehr stark auf das Berechnungsergebnis auswirken /Ree94/.

Ein insgesamt sehr ähnlicher Einfluss der Konzentration zeigte sich bei einer Diffusionstemperatur von $T = 100^\circ\text{C}$, Abbildung 5-27. Auch hier machten sich die unterschiedlichen Beweglichkeiten der beteiligten Polymeren in einem mit wachsender PEMA-Konzentration sinkenden Diffusionskoeffizienten bemerkbar. Demgegenüber konnte bei $T = 105^\circ\text{C}$ eine nur geringe Abhängigkeit von der Konzentration nachgewiesen werden, wie aus Abbildung 5-27 ersichtlich ist. Auch dieses Resultat steht im Einklang mit den in den Kapiteln 5.6.3 und 5.6.4 gemachten Beobachtungen.

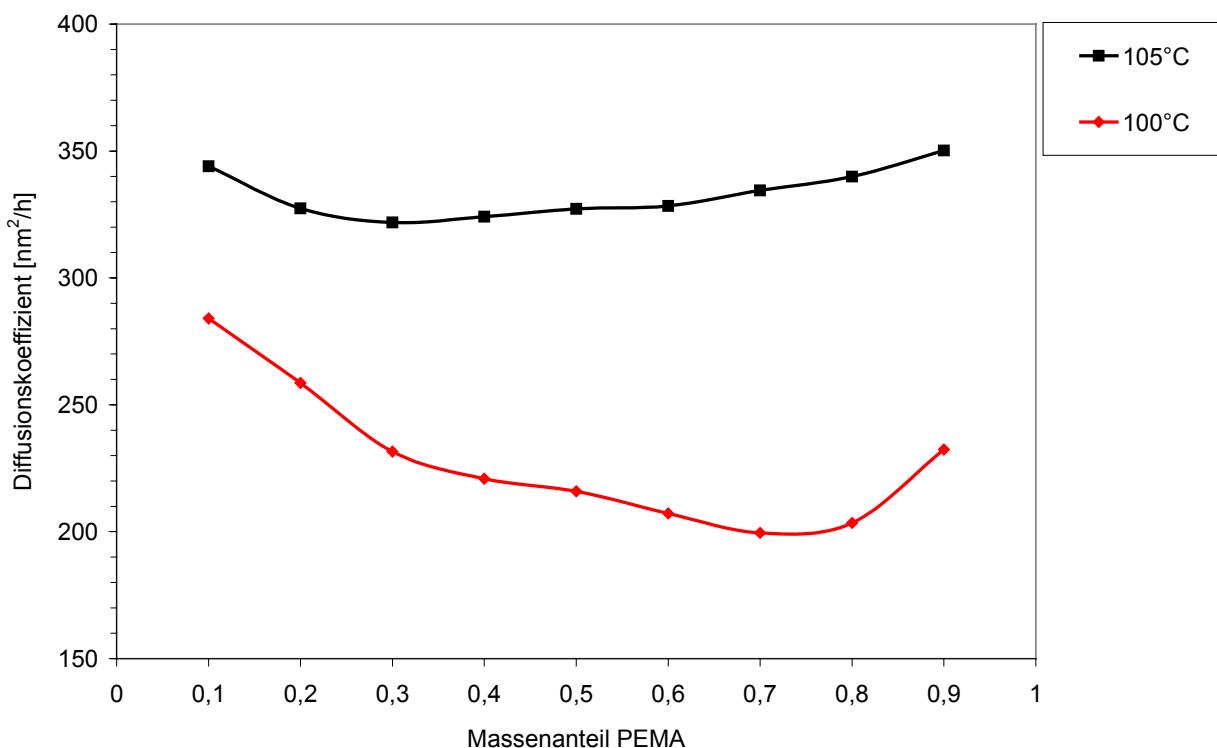


Abbildung 5-27: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration; Verbindung PEMA/SAN358; $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 105^\circ\text{C}$; $t = 24\text{ h}$;

Einschränkend muss festgestellt werden, dass sich die Berechnung der konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten als nicht unproblematisch darstellte. Dies begründet sich in dem Einfluss der Steigung in Gleichung 2.12. Diese ist sehr stark von etwaigen Streufehlern in den Grauwertkurven abhängig, so dass sich hier ein großes

Fehlerpotential ergibt. Demgegenüber ist die Fläche $\int_0^{c_1} xdc$, die Betrachtung eines mittleren

Konzentrationsniveaus vorausgesetzt, gegenüber der Messwertstreuung vergleichsweise unempfindlich.

5.6.6 Beschreibung der Konzentrationsprofile durch Case II-Diffusion

Wie in den Kapiteln 5.6.4 und 5.6.5 gezeigt wurde, ließen sich die aus der quantitativen Bildanalyse ermittelten Konzentrationsprofile bei $T = 80^\circ C$ und $T = 100^\circ C$ nur unzureichend durch die Lösung der Fickschen Gesetze beschreiben. Bei diesen Temperaturen befindet sich das Klebstoffpolymere bereits im entropieelastischen Bereich, wohingegen das Fügeteil im Glaszustand vorliegt. Dies legte die Vermutung nahe, dass sich bei der Diffusion in Klebverbindungen Verhältnisse einstellten, welche denen der CASE II Diffusion ähneln. Auch hier liegen glasige Polymere vor, welche durch niedermolekulare Substanzen gequollen und durchdrungen werden /Tho81, Hui87/. Der die Gesamtgeschwindigkeit bestimmende Schritt ist hier nicht die Diffusion, sondern die Relaxation des sich im Glaszustand befindlichen Polymers.

Unter Annahme eines stationären Zustands kann das Konzentrationsprofil über die sich mit der Frontgeschwindigkeit V bewegende Grenzschicht ($x = 0$) mit Hilfe der Gleichung 2.23 beschrieben werden:

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi_0, & x \leq 0 \\ \Phi_0 \exp\left(-\frac{VX}{D_g}\right), & x > 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

Anhand dieser Funktion wurde eine Anpassung an das Konzentrationsprofil der Verbindung PEMA/SAN358 bei der Diffusionstemperatur $T = 80^\circ C$ vorgenommen, Abbildung 5-28. Es war zu beobachten, dass zum einen der Bereich geringer PEMA-Konzentrationen deutlich besser wiedergegeben wurde, als durch die Simulation mittels der Fickschen Gesetze. Zum anderen stellte sich der Bereich hoher PEMA-Anteile gegensätzlich dar und ließ sich durch die CASE II Diffusion schlechter darstellen. Damit ergaben sich hier quantitativ Verhältnisse, wie sie in /Jab95/ qualitativ durch die Angabe von Anteilen der beiden verschiedenen Mechanismen beschrieben sind. Es ist daher davon auszugehen, dass in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymerpaaren bei den gegebenen Randbedingungen die Zeitkonstanten der Diffusion und der Relaxation von ähnlicher Größenordnung sind und somit anomale Diffusion vorliegt.

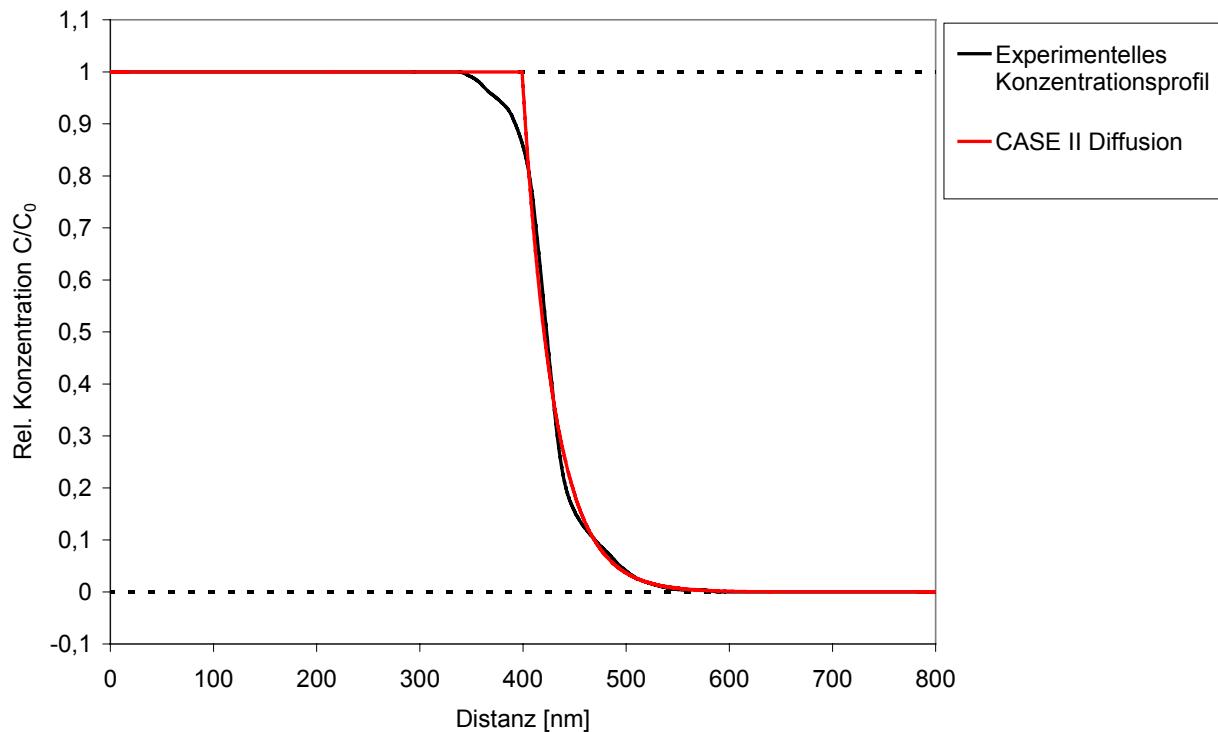


Abbildung 5-28: Experimentell ermitteltes und berechnetes Konzentrationsprofil der Verbindung PEMA/SAN358; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 24\text{h}$; CASE II Diffusion

Abbildung 5-29 zeigt das experimentell ermittelte sowie das nach Gleichung 2.23 berechnete Konzentrationsprofil bei einer Diffusionstemperatur von $T = 100^\circ\text{C}$. Ebenso wie in der Simulation der CASE II Diffusion bei $T = 80^\circ\text{C}$ ergab sich auch hier ein im Bereich der reinen PEMA-Phase zu hoher Anstieg der Konzentration mit dem für diese Art der Diffusion typischen Knick. Auch wurde im Bereich niedriger Polyethylmethacrylat-Konzentrationen eine deutlich höherer Anteil errechnet, als dies das experimentelle Profil aufwies. Im Gegensatz hierzu wies die Simulation durch die Fickschen Gesetze entgegengesetzte Tendenzen auf, so dass auch hier, ebenso wie bei einer Diffusionstemperatur von $T = 80^\circ\text{C}$, der wahre Konzentrationsverlauf zwischen diesen beiden Extremen lag. Die in Tabelle 5-9 vergleichend dargestellten Summen der quadrierten Abweichungen belegen die unbefriedigende Güte der Anpassung durch die beiden Modelle.

Diffusionstemperatur	χ^2 (Fick)	χ^2 (CASE II)
80°C	0,176	0,240
100°C	0,296	0,541

Tabelle 5-9: Güte der Anpassung an die experimentellen Konzentrationsprofile

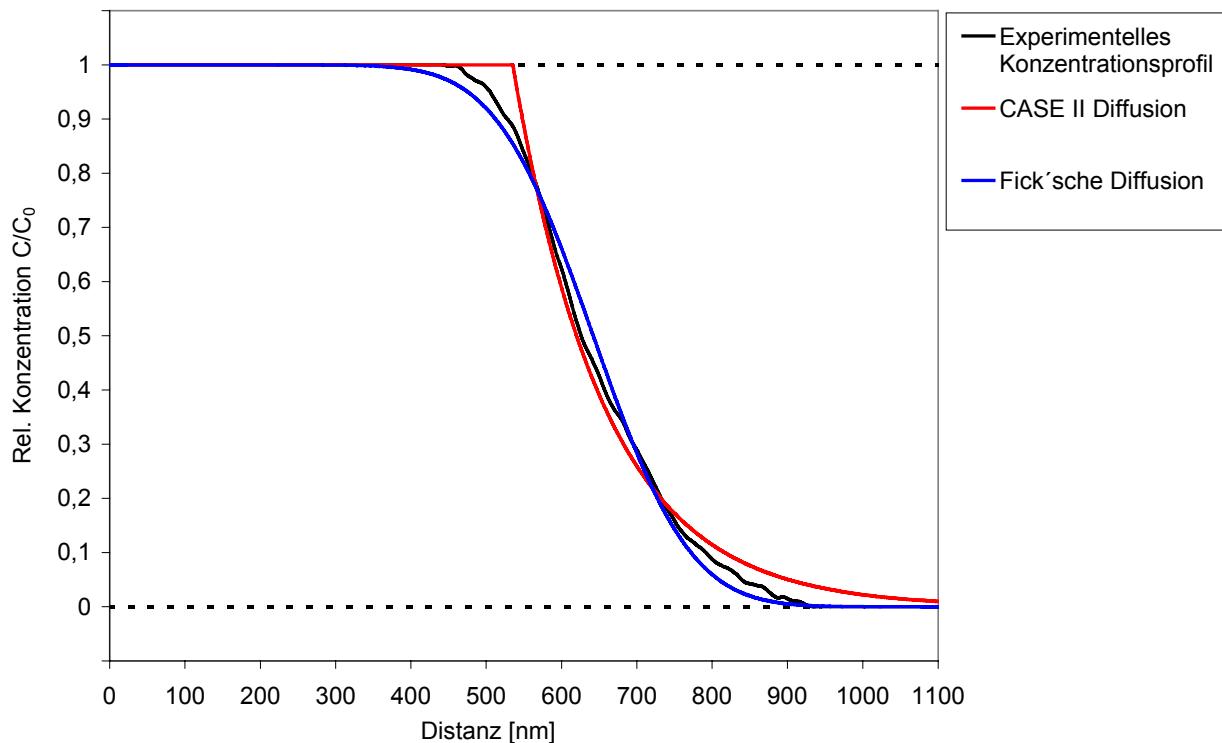


Abbildung 5-29: Experimentell ermitteltes und berechnete Konzentrationsprofile der Verbindung PEMA/SAN358; $T = 100^\circ\text{C}$; $t = 24\text{h}$; CASE II und Ficksche Diffusion

5.6.7 Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur

In Tabelle 5-10 sind die aus der Analyse der Fickschen Gesetze ermittelten Diffusionskoeffizienten der Polymerpaarung PEMA/SAN358 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die geringe Größenordnung der Diffusionskoeffizienten ist typisch für die gegenseitige Diffusion von Makromolekülen hoher Molmasse. So fand beispielsweise /Woo95/ für die wechselseitige Migration von Polystyrol und deuteriertem Polystyrol in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur und den jeweiligen Molmassen Werte von $D = 1,4 * 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ bis $D = 4,5 * 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

T [K]	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	T^{-1} [K $^{-1}$]	ln(D) [$\ln(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$]
353	$3,82 * 10^{-17}$	2,83	-37,80
373	$5,96 * 10^{-16}$	2,68	-35,06
378	$9,73 * 10^{-16}$	2,65	-34,57

Tabelle 5-10: Diffusionskoeffizienten der Diffusion von SAN358 in PEMA in Abhängigkeit von der Temperatur

Nach /Mil86/ kann die Temperaturabhängigkeit der Polymerdiffusion durch einen Arrhenius'schen Ansatz mit der Aktivierungsenergie E_A beschrieben werden:

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Um die Güte dieses Ansatzes zu prüfen, wurde der Logarithmus der Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, Abbildung 5-30. Der Korrelationskoeffizient von $R = 0,99927$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit mit der Arrhenius Beziehung. Aus der Steigung der Geraden konnte eine Aktivierungsenergie von $E_A = 146 \text{ kJ/mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der von Mills /Mills/ ermittelten Aktivierungsenergien.

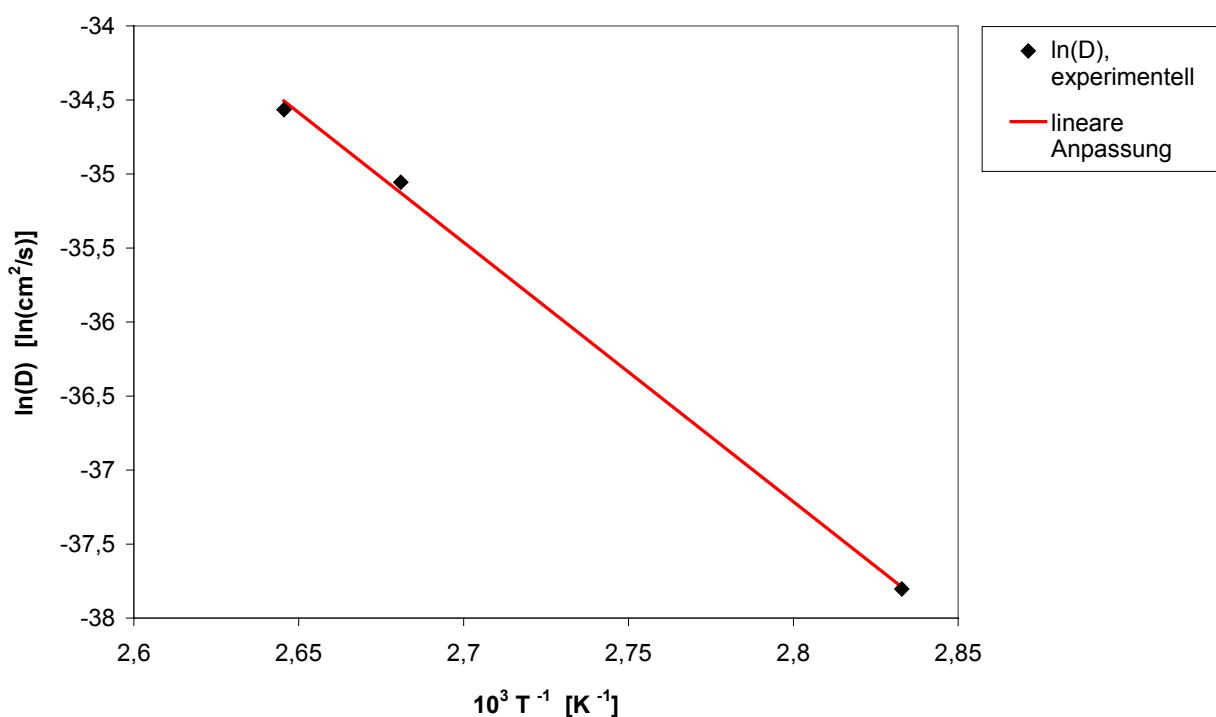


Abbildung 5-30: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten von PEMA in SAN358 als Funktion der reziproken Temperatur

Mit Hilfe der in Tabelle 5-10 wiedergegebenen Diffusionskoeffizienten kann aus der Gleichung 2.23 die Frontgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Diffusionstemperatur bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist allerdings insoweit als problematisch zu bewerten, als dass die Diffusionskoeffizienten durch die Anpassung der experimentellen Konzentrationsprofile an die Fickschen Gesetze gewonnen wurden, hier aber für die Analyse der CASE II-Diffusion eingesetzt werden sollten. Mit der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Messmethode kann allerdings das Voranschreiten der Diffusionsfront als

Funktion der Zeit nicht bestimmt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass die Werte der wahren Diffusionskoeffizienten eine ähnliche Größenordnung aufweisen wie diejenigen aus der Analyse der Fickschen Gesetze.

Tabelle 5-11 zeigt die mittels Gleichung 2.23 berechneten Frontgeschwindigkeiten der Diffusion von PEMA in SAN358 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Auswertung beschränkt sich auf die Temperaturen $T = 80^{\circ}\text{C}$ und $T = 100^{\circ}\text{C}$, da nur hier das Poly(St-co-AN) im Glaszustand vorliegt und somit die Voraussetzung für die CASE II-Diffusion gegeben ist. Die ermittelten Geschwindigkeiten von 0,45 bzw. 1,74 nm/h sind wesentlich kleiner, als die in der Literatur angegebenen Werte. So beschreibt /Mil86/ eine Frontgeschwindigkeit von 1,4 nm/s, allerdings handelte es sich hier um die Diffusion von 1,1,1-Trichlorethan, also einer niedermolekularen Substanz, in PMMA. Auf Grund der gegenseitigen Verschlaufung von Polymeren ist davon auszugehen, dass die hier vorliegenden Geschwindigkeiten deutlich unter denen der Lösemitteldiffusion liegen und die experimentell ermittelten Werte somit plausibel erscheinen.

Temperatur T [K]	Frontgeschwindigkeit v [nm/h]
353	0,45
373	1,74

Tabelle 5-11: Frontgeschwindigkeit der CASE II-Diffusion der Kombination PEMA/SAN358 in Abhängigkeit von der Temperatur

5.6.8 Bewertung der Messmethode

In einem abschließenden Schritt sollte eine Bewertung der im Rahmen dieser Arbeit gewählten Messmethode vorgenommen werden. Hierzu wurden für das Diffusionspaar PEMA/SAN358 drei TEM-Aufnahmen angefertigt und jeweils zwei Konzentrationsprofile durch Mittelwertbildung aus je fünf Linienscans erstellt. Um voneinander möglichst unabhängige Profile zu erhalten, wurden die Scans jeweils so durchgeführt, dass eine Überschneidung mit den Messstellen der anderen Grauwertkurven unterblieb.

Da die aus der quantitativen Bildanalyse gewonnenen Konzentrationsprofile mit einem Rauschen behaftet waren und hieraus eine Erschwerung für die Ermittlung der Diffusionstiefen zu erwarten stand, wurden die Profile mittels des Modells der Fickschen Diffusion angepasst und erst danach einer vergleichenden Bewertung unterzogen. Wegen des nicht rein Fickschen Charakters der hier vorliegenden Diffusion kann eine solche Anpassung der herrschenden Verhältnisse nicht vollständig gerecht werden. Dennoch ist diese Vorgehensweise statthaft, da für die Bewertung der Messmethode die Profile nur einer

Diffusionstemperatur ausgewertet wurden und somit alle Kurvenverläufe mit derselben Unsicherheit behaftet sind.

Abbildung 5-31 zeigt die aus der Analyse der drei TEM-Aufnahmen erhaltene Kurvenschar.

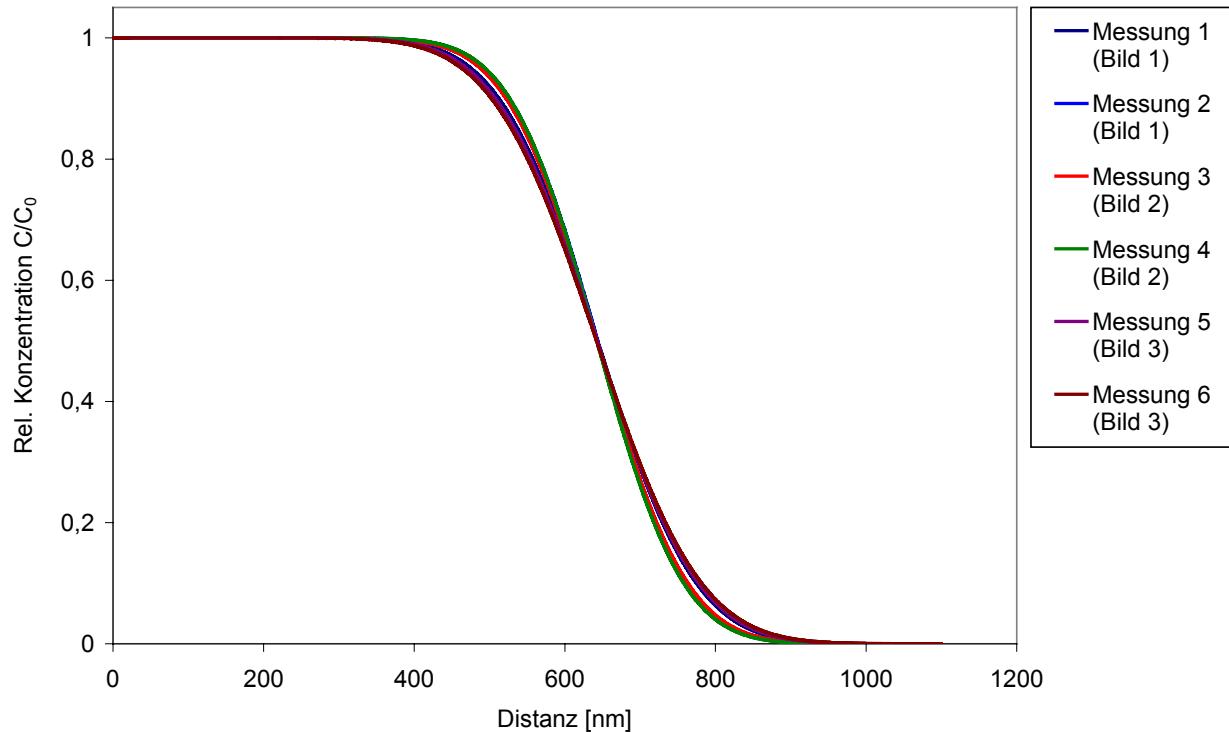


Abbildung 5-31: Anhand verschiedener TEM-Aufnahmen bzw. Aufnahmeorte ermittelte Konzentrationsprofile nach Anpassung durch das Modell Fickscher Diffusion zur Ermittlung der Streubreite der Messmethode

Insgesamt ist eine qualitativ zufriedenstellende Genauigkeit der sechs Konzentrationsprofile festzustellen. Zur weitergehenden Analyse wurden in einem weiteren Schritt an diese Kurven Wendetangentialen angelegt und aus der Differenz der Schnittstellen mit den relativen Konzentrationen 0 und 1 die Breite der Diffusionszonen bestimmt, Abbildung 5-32.

Die Messwerte streuen mit einer Standardabweichung von $\sigma = 20\text{ nm}$ um den Mittelwert von $\bar{d} = 249\text{ nm}$, entsprechend einem Variationskoeffizienten von $v = 0,08$. Dies bestätigt die in der Abbildung 5-31 zu beobachtende gute Übereinstimmung der verschiedenen Konzentrationsprofile. Die gefundene Standardabweichung ist in dieser Größe auch für die anderen in dieser Arbeit ermittelten Profile zu erwarten, so dass die prozentuale Streuung für die Diffusionstemperatur $T = 80^\circ\text{C}$ für die Werkstoffpaarung PEMA/SAN378 mit einer Diffusionstiefe von nur $d = 38\text{ nm}$ im Bereich von 50% liegt und dies somit als Untergrenze für den Einsatz der Analysenmethode dienen sollte.

Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, dass die quantitative Bildanalytik von TEM-Aufnahmen ausreichend genaue Konzentrationsprofile für die im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Randbedingungen zu liefern vermag. Die beobachtete Streubreite ist als Summenparameter aufzufassen, in der insbesondere Schwankungen in der Dicke der Ultradünnsschnitte Berücksichtigung finden, so dass eine detailliertere Fehlerrechnung an der Gleichung 3.8 entfallen kann.

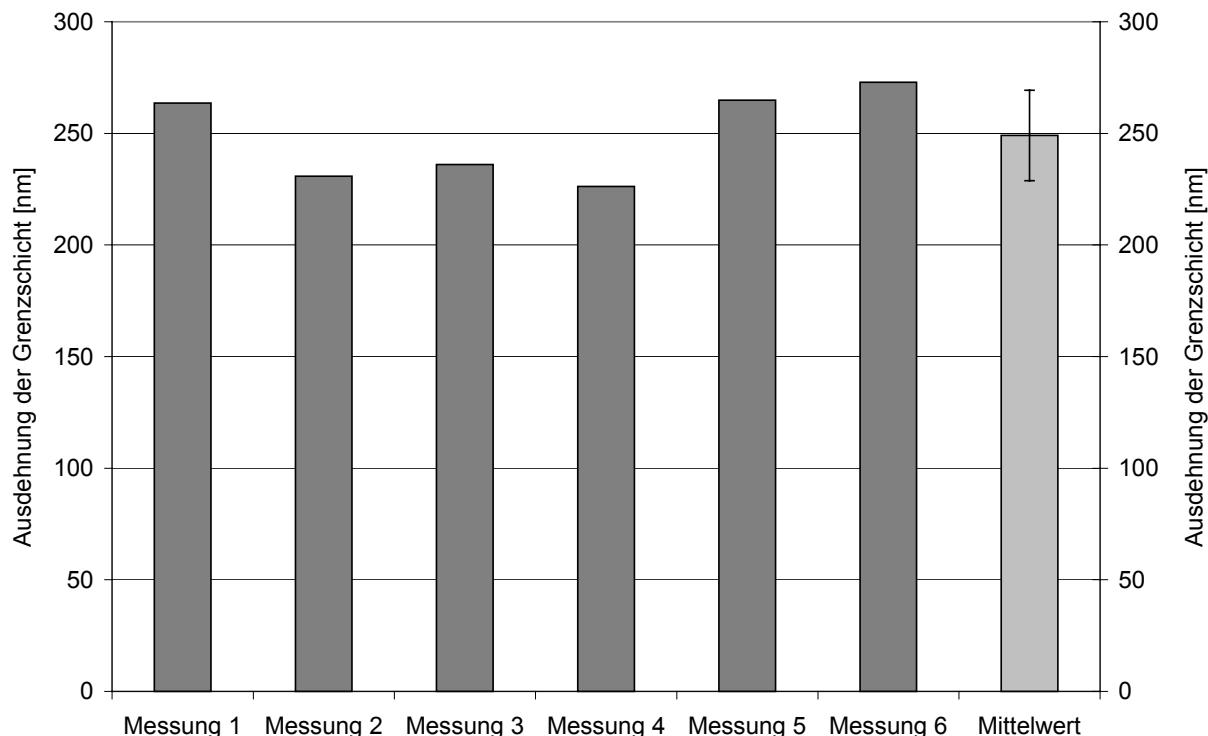


Abbildung 5-32: Breite der Diffusionszone aus der Analyse der an drei TEM-Aufnahmen ermittelten Konzentrationsprofile

5.7 Mechanische Prüfung der Klebverbindungen

Die mechanische Prüfung der im Rahmen der Diffusionsanalyse untersuchten Klebverbindungen sollte Aufschluss über den Einfluss der Migration von Polymerketten über die Grenzschicht auf das mechanische Eigenschaftsbild geben. Dazu wurden sowohl Scherzug- als auch Keilversuche durchgeführt.

5.7.1 Scherzugversuche

In Abbildung 5-33 sind die Kraft-Weg-Verläufe der unter quasistatischer Scherzugbelastung geprüften Klebverbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat dargestellt. Alle Verbindungen versagten unabhängig vom AN-Gehalt des Acrylnitril-Styrol-Copolymeren

und der Diffusionstemperatur bei geringen Kräften von ca. 600N und Bruchwegen von ca. 0,4mm im Bereich elastischer Verformungen. Letzteres weist auf die Sprödigkeit dieser Klebverbindungen hin, welche bereits vor Erreichen der Fließgrenze der verwendeten polymeren Werkstoffe zum Bruch führte. Abbildung 5-34 zeigt die statistische Auswertung der unter quasistatischer Scherzugbelastung erzielbaren Maximalkräfte.

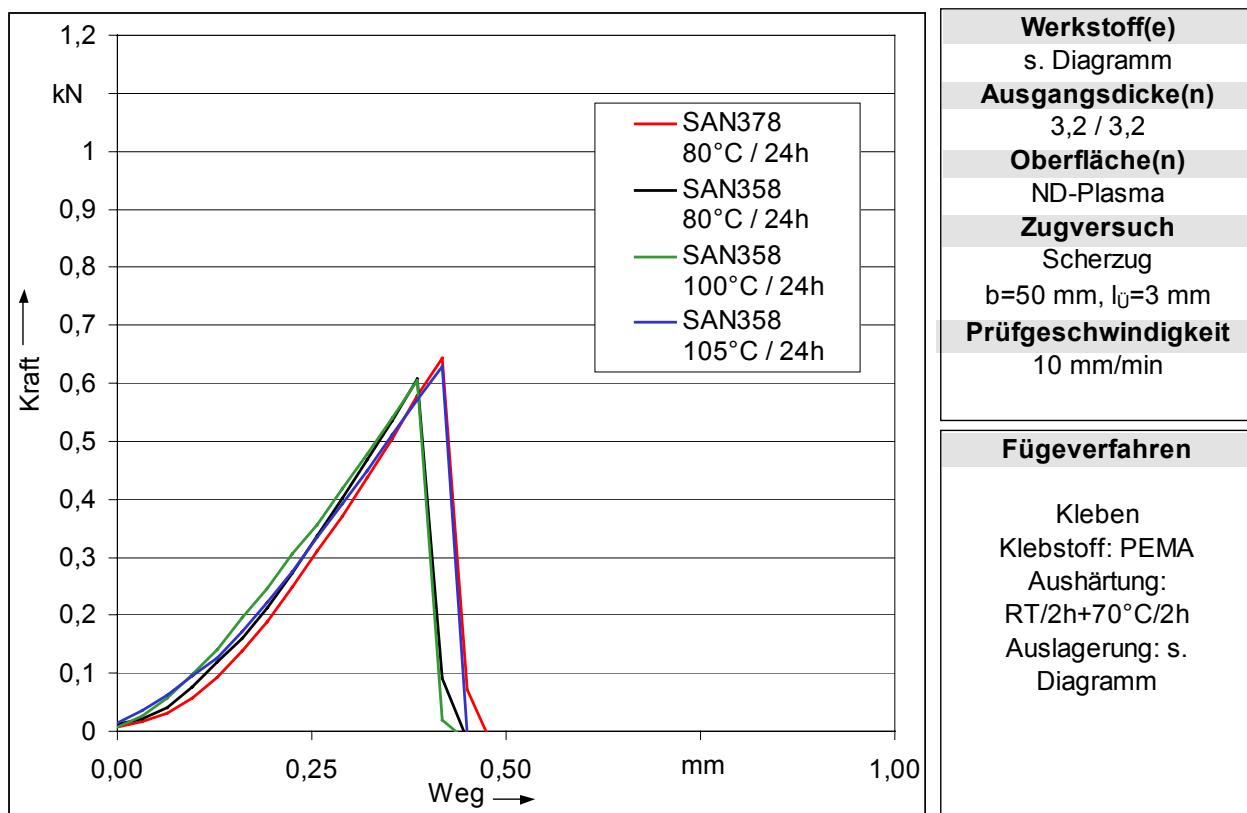


Abbildung 5-33: Kraft-Weg-Verläufe der unter quasistatischer Scherzugbelastung geprüften Klebverbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat

Die mechanische Prüfung der Verbindung SAN378/PEMA zeigte gegenüber den anderen Klebungen geringere Festigkeiten, die aber auf Grund der vergleichsweise großen Messwertstreuung nicht als Indiz für den Einfluss der Mischbarkeit und der damit verbundenen größeren Grenzschichtausdehnung gedeutet werden dürfen.

Die aus den Kraft-Weg-Verläufen gewonnenen Erkenntnisse korrelieren mit den Versagensbildern der mechanischen Prüfung, Abbildung 5-35. Das Versagen tritt für alle Verbindungen außerhalb der Klebschicht im Fügeteil auf. Dies ist auf die hohe Sprödigkeit der Poly(St-co-AN)-Fügeteile zurückzuführen, welche den unter den Bedingungen des Scherzugversuchs auftretenden Biegemomenten nicht durch elastische bzw. plastische Verformungen entgegenzuwirken vermag. Die durch die Prüfkraft induzierte Fügeteildehnung

ist durch die größere Probendicke im Bereich der Fügezone stark eingeschränkt, so dass hieraus das Verbindungsversagen aller Klebungen in der Nähe der Klebzone resultiert.

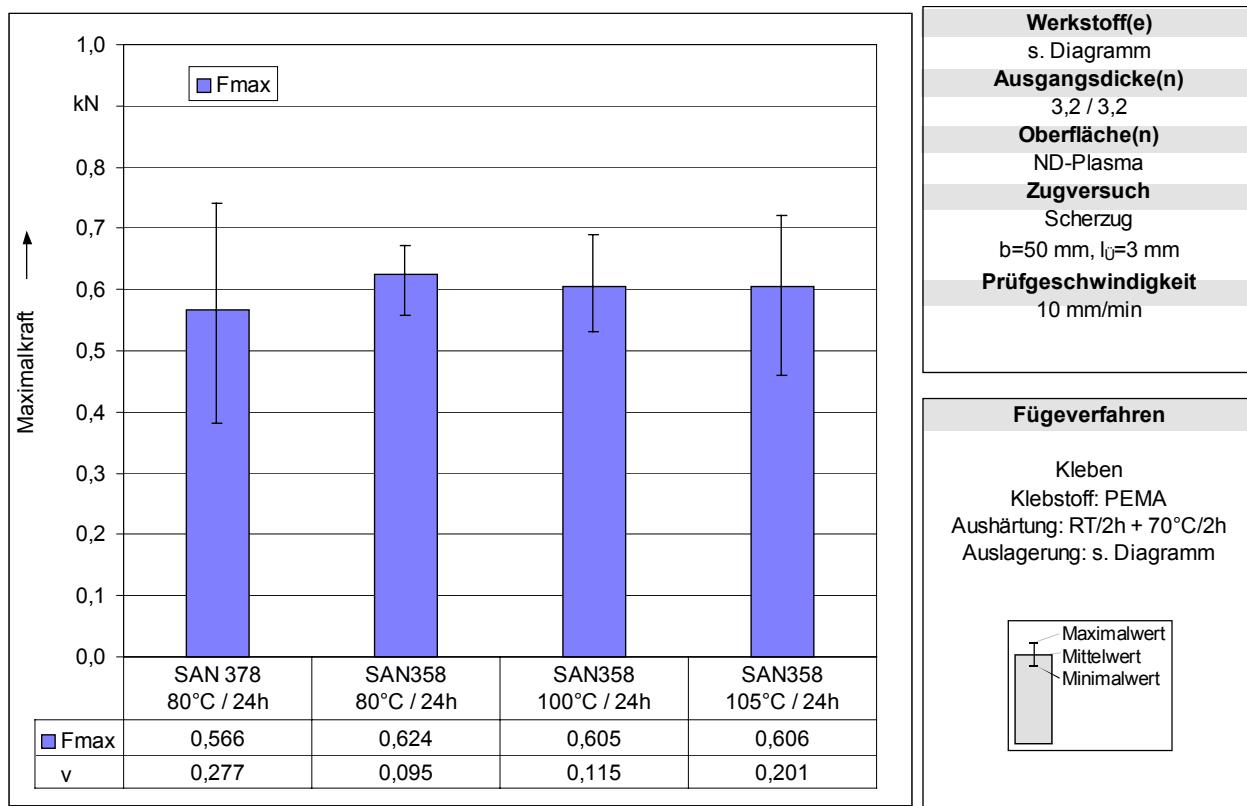


Abbildung 5-34: Statistische Auswertung der erzielbaren Maximalkräfte von unter quasistatischer Scherzugbelastung geprüften Verbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat

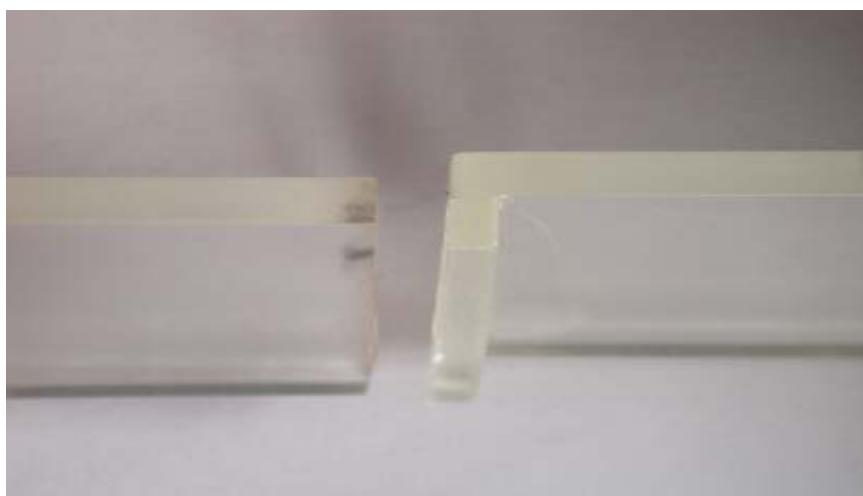


Abbildung 5-35: Charakteristisches Versagensbild von unter quasistatischer Scherzugbeanspruchung geprüften Verbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat

5.7.2 Keilversuche

Im Gegensatz zur Zugprüfung erfolgt beim Keiltest keine flächige, sondern eine linienförmige Belastung der Klebfläche mit hieraus resultierenden wesentlich geringeren ertragbaren Maximalkräften. In Abbildung 5-36 und Abbildung 5-37 sind die charakteristischen Kraft-Weg-Verläufe sowie die statistische Auswertung der erzielbaren Maximalkräfte dargestellt.

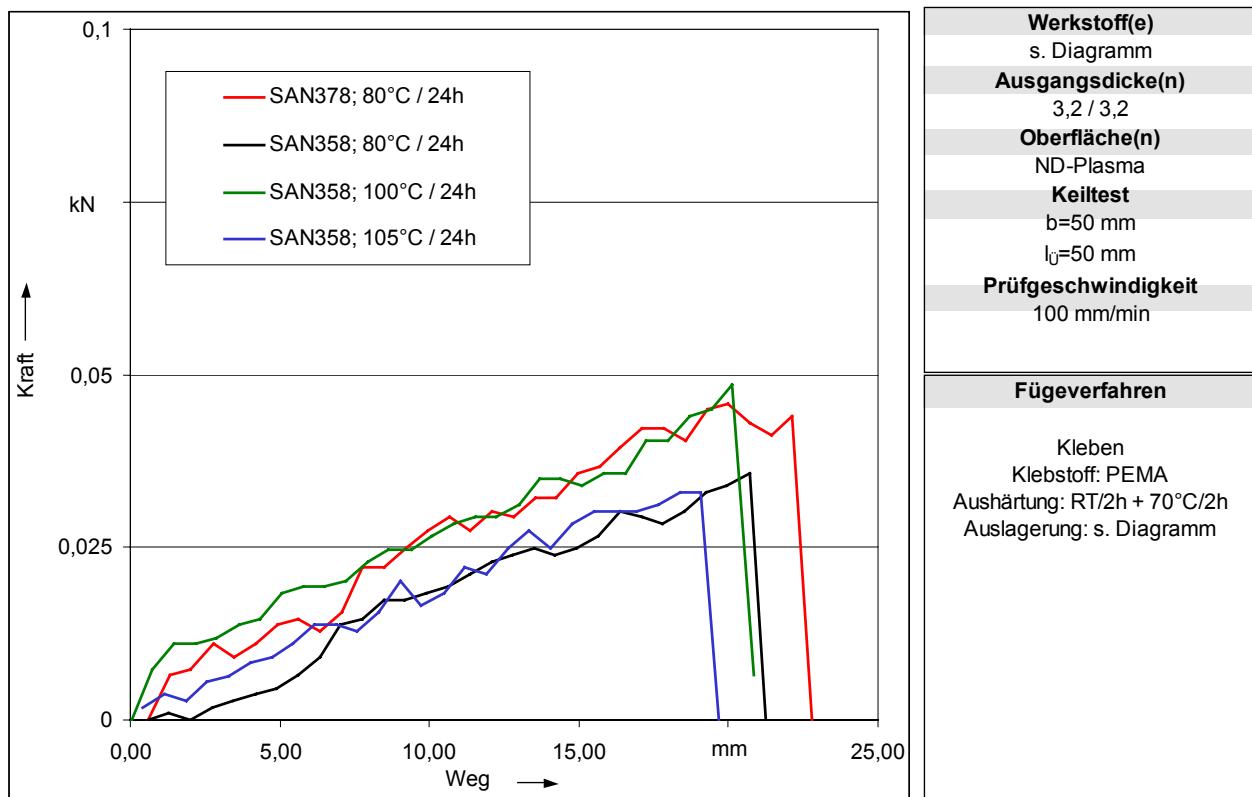


Abbildung 5-36: Kraft-Weg-Verläufe der mittels des Keiltests geprüften Klebverbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat

Die Kraft, die benötigt wird, um den Keil zwischen die Fügeteile zu treiben, steigt vom Ursprung aus annähernd linear an und sollte beim Eintreffen des Keiles in den klebstoffnahen Bereich sprunghaft größer werden, bis sie nach einem ersten Einreißen der Klebschicht wieder fallen und sich ein neues Spannungsmaximum aufbauen sollte. Die im Rahmen dieser Untersuchungen gefundenen Kraft-Weg-Verläufe zeigen wie erwartet einen – unter Berücksichtigung der Messwertstreuung – stetigen Anstieg bis zu einer Kraft von ca. 400 N, bei der vollständiges Verbindungsversagen auftritt.

Im Einklang mit diesen Resultaten stehen die charakteristischen Versagensbilder der Keiltest-Prüfung, welche unabhängig von der Werkstoffkombination und den Aushärtebedingungen Fügeteilbrüche in der Nähe der Klebfuge aufweisen, ohne diese jedoch zu beeinträchtigen, Abbildung 5-38.

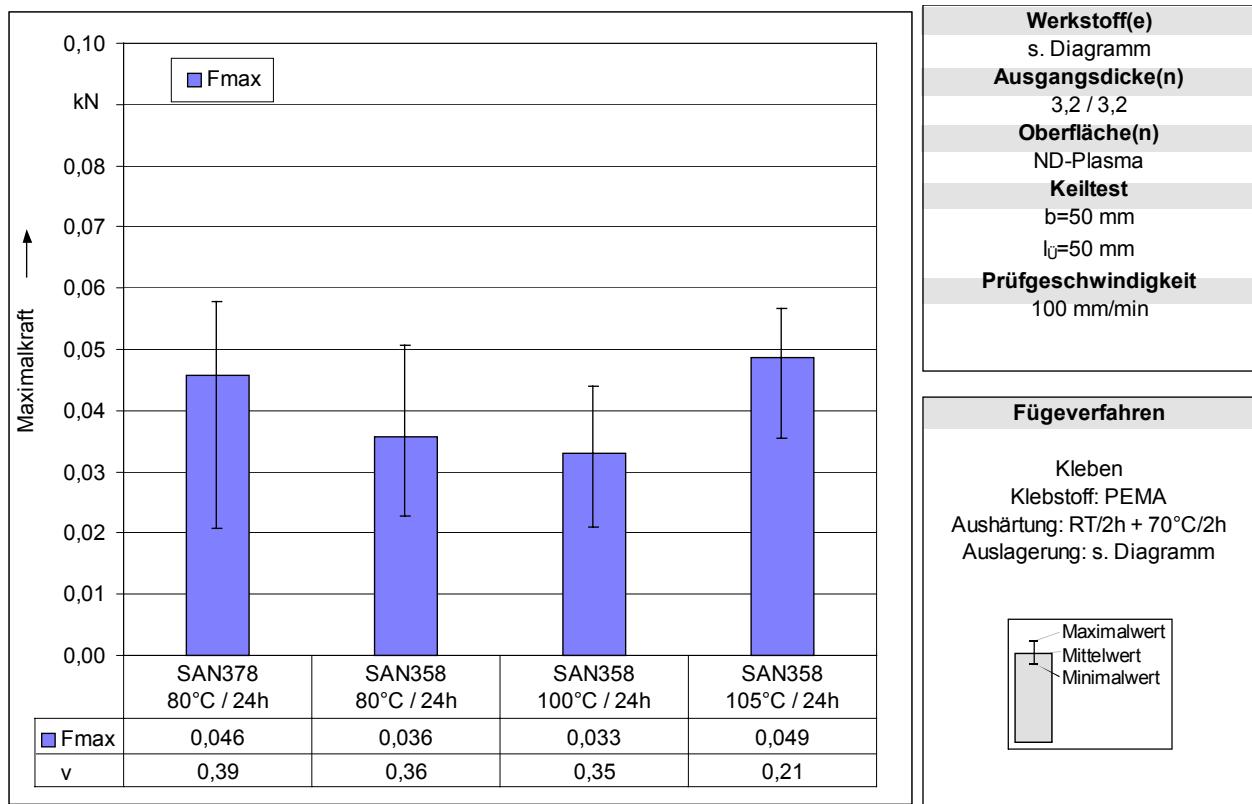


Abbildung 5-37: Statistische Auswertung der erzielbaren Maximalkräfte von mittels des Keiltests geprüften Verbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat

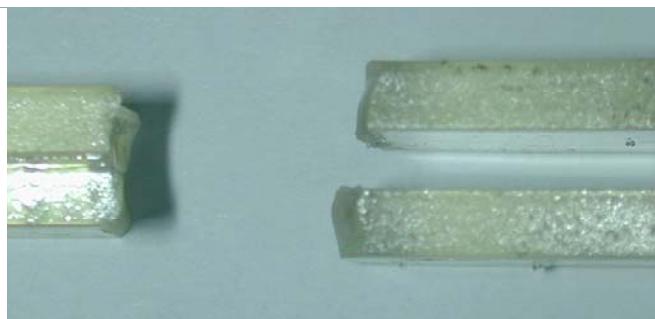


Abbildung 5-38: Charakteristisches Versagensbild von mittels des Keiltests geprüften Verbindungen aus Poly(St-co-AN) und Polyethylmethacrylat

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass auch der Keiltest keine Auskunft über die Auswirkungen der Diffusion von Polymeren auf das mechanische Eigenschaftsbild von Kunststoffklebungen zu geben vermag, da die zu große Sprödigkeit der Poly(St-co-AN)-Fügeteile eine Prüfung der Fügezone nicht zulässt.

5.8 Zusammenfassende Bemerkungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf dem Gebiet des Kunststoffklebens auch beim Einsatz reaktiver Klebstoffsysteme Diffusionsprozesse auftreten. Diese führen, abhängig von der Temperatur und dem Mischungsverhalten zu Grenzschichten, deren Ausdehnungen bis zu ca. 300 Nanometern betragen können. Diffusionsvorgänge können insbesondere nur dann eintreten, wenn zumindest eines der beteiligten Polymeren im entropieelastischen Bereich vorliegt, so dass in den hier verwendeten Modellverbindungen aus Poly(St-co-AN)-Fügeteilen und dem Polyethylmethacrylat-Klebstoff eine Temperatur von ca. 70°C überschritten werden musste. Im Vergleich hierzu werden die meisten Kunststoffklebverbindungen bei Raumtemperatur eingesetzt. Dennoch sind die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse problemlos auf praxisrelevante Verbindungen übertragbar, da die Randbedingungen der Diffusion rein physikalischer Natur sind und sich unabhängig von der chemischen Basis in jedes beliebige Temperaturintervall verschieben lassen.

Die mathematische Modellierung der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile mit Hilfe der Gesetze der Fickschen bzw. der CASE II-Diffusion zeigte das Vorliegen anomaler Diffusion, woraus sich die nicht zufriedenstellende Qualität der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen erklärte. Auf die Anwendung von Regressionsmodellen wurde hier verzichtet, da diese keine Erkenntnisse hinsichtlich der tatsächlich wirkenden Mechanismen erlauben und mögliche Resultate mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf andere Systeme hätten übertragen werden können.

Eine mechanische Prüfung der Klebverbindungen erwies sich wegen der großen Sprödigkeit der Poly(St-co-AN)-Fügeteile als nicht möglich. Da aber der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung des Diffusionsverhaltens lag, musste die Werkstoffauswahl hinsichtlich der Analysierbarkeit und der Untersuchung der Randbedingungen der Diffusion von Polymeren erfolgen. Hierzu erwiesen sich die Modellverbindungen aus Poly(St-co-AN)-Fügeteilen und dem Polyethylmethacrylat-Klebstoff als uneingeschränkt geeignet, womit aber der Nachteil der erschwerten mechanischen Prüfung in Kauf genommen werden musste.

Auf Basis der vorliegenden Arbeit können die Schwerpunkte zukünftiger Forschungen definiert werden. Hierzu ist insbesondere die Entwicklung geeigneter mathematischer Modelle zur Beschreibung der anomalen Diffusion zu nennen. Weiterhin muss in folgenden Arbeiten der Einfluss der Diffusion auf das mechanische Eigenschaftsbild von Kunststoffklebverbindungen ermittelt werden. Hierzu müssten Prüfverfahren erarbeitet werden, die ein mechanisches Prüfen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen

erlauben. Alternativ wäre eine andere Werkstoffauswahl möglich, wobei allerdings die Randbedingungen des Auftretens der Diffusion sowie das Vorliegen einer geeigneten Analysenmethode zu berücksichtigen sind. Hier könnte die Rasterkraftmikroskopie (AFM), welche sich auf dem Gebiet der Grenzschichtforschung in den letzten Jahren stark weiterentwickelt hat, eine entscheidende Rolle spielen, da sie über ein hervorragendes Auflösungsvermögen verfügt und gegenüber der Transmissionselektronenmikroskopie den Vorteil einer wesentlich weniger komplexen Probenpräparation besitzt.

6 Anhang

6.1 Chemikalienverzeichnis

Ethylmethacrylat	Zur Synthese, Gehalt >99%	Merck KGaA, Darmstadt
N,N-Dimethyltoluidin	Zur Synthese, Gehalt >99%	Merck KGaA, Darmstadt
Dibenzoylperoxid	Zur Synthese (mit 25% Wasser)	Merck KGaA, Darmstadt
N,N-Dimethylformamid	Reinst, Reinheit >99%	Merck KGaA, Darmstadt
Rutheniumtrichlorid-Hydrat		Merck KGaA, Darmstadt
Natriumhypochlorit-Lösung	6-14% aktives Chlor	Merck KGaA, Darmstadt
Poly(Styrol-co-Acrylnitiril)	Luran 358N, Luran 368R, Luran 378P, Luran 388S	BASF AG, Ludwigshafen

6.2 Literaturverzeichnis

- /And73/ Andrews, E.H.; Kinloch, A.J.: Proceedings of the Royal Society, A332 (1973), 385
- /Ann84/ Annighöfer, F.; Gronski, W.: Makromolekulare Chemie, 185 (1984), 2213
- /Arg99/ Argon, A.S. ; Cohen, R.E. ; Patel, A.C.: Polymer, 40 (1999), 6991
- /Arr70/ Arrowsmith, D.J.: Transactions of the Institute of Metal Finishing, 48 (1970), 88
- /Bal85/ Balasz, A.C.; Sanchez, I.C.; Epstein, I.R.; Karasc, F.E.; MacKnight, W.J.: Macromolecules 18 (1985), 2188
- /Bas78/ Baszkin, A.; Ter-Minassian-Saraga, L.: Polymer, 19 (1978), 1083
- /Bir98/ Birmelin, M.: Laser und Optoelektronik, 30 (1998), 2, 72
- /Bis83/ Bischof, C.; Possart, W.: *Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen*, Akademie-Verlag, Berlin 1983
- /Bri75/ Brigas; Muschiatti: U.S. Patent 3,890,407; 1975
- /Bro69/ Brockmann, W.: Adhäsion, 13 (1969), 335
- /Bro70/ Brockmann, W.: Adhäsion, 14 (1970), 52
- /Cho93/ Cho, K. ; Kressler, J. ; Inoue, T. : Polymer, 35 (1994), 1332
- /Col91/ Coleman, M.M.; Painter, P.C.: *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*; Technomic Publishers, 1991
- /Cra75/ Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975
- /deG79/ de Gennes, J.P.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press Ithaca, New York, 1979
- /Der69/ Derjaguin, B.V.; Smilga, V.P.: *Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity – III*, S. 417, Butterworth London 1957
- /Doi86/ Doi, M.; Edwards, S.F.: *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986

- /Dos99/ Dostal, C.A.: *Engineered Materials Handbook: Adhesives and Sealants*, 2nd Ed., Metals Park, Ohio, 1999
- /Eli99/ Elias, H.-G.: *Makromoleküle – Chemische Struktur und Synthese*, Wiley-VCH-Verlag Weinheim, 6. Auflage 1999
- /Fow87/ Fowler, M.E.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.: *Polymer*, 28 (1987), 1177
- /Fur82/ Furukawa, T.; Eib, N.K.; Mittal, K.L.; Anderson, H.R.: *Surface and Interface Analysis*, 4 (1982), 240
- /Gen81/ Gent, A.N.: *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1 (1981), 175
- /Gru79/ Grum, F.; Becherer, R.J.: *Optical Radiation Measurements: Radiometry*, Academic, New York, 1979
- /Hab97/ Habe nicht, G.: *Kleben – Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1997
- /Hel75/ Helfand, E.; Tagami, Y.: *Journal of Chemical Physics*, 62 (1975), 1327
- /Hel92/ Helfand, E.: *Macromolecules* 25 (1992), 1676
- /Hes87/ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl. Thieme, Stuttgart, 1987
- /Hoy70/ Hoy, K.L.: *Journal of Paint Technology*, 42 (1970), 76
- /Hui87/ Hui, C.Y.; Wu, K.C.; Lasky, R.C.; Kramer, E.J.: *Journal of Applied Physics*, 61 (1987), 5129 und 5137
- /Ibb93/ Ibbett, R.N. (Ed.): *NMR Spectroscopy of Polymers*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993
- /Jab93/ Jabbari, E.; Peppas, N.A.: *Macromolecules*, 26 (1993) 2175
- /Jab95/ Jabbari, E.; Peppas, N.A.: *Polymer International*, 38 (1995), 65
- /Kam86/ Kammer, H.W.: *Acta Polymerica*, 37 (1986), 1
- /Käm96/ Kämpf, G.: *Industrielle Methoden der Kunststoffprüfung*, Hanser, München, 1996
- /Kat67/ Kato, K.: *Polymer Engineering and Science*, 7 (1967), 38
- /Kin79/ Kinloch, A.J.: *The Journal of Adhesion*, 10 (1979), 193

- /Kra72/ Krause, S.: Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry, C7(2) (1972), 251
- /Kre86/ Kressler, J.; Kammer, H.W.; Klostermann, K.: Polymer Bulletin, 15 (!986), 113
- /Kre93/ Kressler, J.; Higashida, N.; Inoue, T.; Heckmann, W.; Seitz, F.: Macromolecules, 26 (1993), 2090
- /Kus80/ Kusaka, I.; Suetaka, W.: Spectrochimica Acta, 36 A (1980), 647
- /Lec96/ Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H.: *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 1996
- /Mic92/ Michler, G.H.: *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Hanser, München, Wien, 1992
- /Mic93/ Michler, G.H.: Applied Spectroscopy Reviews, 28 (1993), 4, 327
- /Mil86/ Mills, P.J.; Palmström, C.J.; Kramer, E.J.: Journal of Materials Science, 21 (1986), 1479
- /Mon85/ Montezinos, D.; Wells, B.G.; Burns, J.L.: Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, 23 (1985), 421
- /Mos83/ Moser; Slowik: Europäisches Patent 87304; 1983
- /Neu01/ Neuber, R.; Schneider, H.A.: Polymer, 42 (2001), 8085
- /NN1/ N.N.: Praktikumsvorschrift der Universität Paderborn: *Instrumentelle Analytik der Polymern*, 1997
- /NN2/ N.N.: *Workshop “Ultramikrotomie in der Materialforschung”*, Technische Hochschule Merseburg, 3.11.-5.11.1998
- /Ola79/ Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T.: *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press, New York, 1979
- /Owe79/ Owens, D.K.: Journal of Applied Polymer Science, 19 (1979), 3315
- /Pau78/ Paul, D.R.; Newman, S.: *Polymer Blends*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1978
- /Pau84/ Paul, D.R.; Barlow, J.W.: Polymer 25 (1984), 487

- /Poc02/ Pocius, A.V.: *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*, Hanser, München, 2002
- /Qia91/ Quian, C.; Mumby, S.J.; Eichinger, B.E.: *Macromolecules* 24 (1991), 1655
- /Qui00/ Quian, T.; Taylor, P.L.: *Polymer*, 41 (2000), 7159
- /Ree94/ Reed-Hill, R.E., Abbaschian, R.: *Physical Metallurgy Principles*, 3rd Ed, PWS Publishing Company, Boston, 1994
- /Rei91/ Reid, N.; Beesley, J.E.: *Sectioniong and Cryosectioning for Electron Microscopy*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991
- /Rei95/ Reihs, K.: *Thin Solid Films*, 264 (1995), 135
- /Ros95/ Rossi, G. ; Pincus, P.A. ; de Gennes, P.G. : *Europhysics Letters*, 32 (1995), 391
- /San97/ Sanchez, J. ; Quinn, D.P. ; Tringides, M.C. : *Surface Science*, 391 (1997), 101
- /Sau91/ Sauer, B.B. ; Walsh, D.J. : *Macromolecules*, 24 (1991), 5948
- /Ske90/ Skeist, I. (Hrsg.): *Handbook of Adhesives*, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
- /Spo88/ Spontak, R.J.; Williams, M.C.; Agard, D.A.: *Macromolecules*, 21 (1988), 1377
- /Sta95/ Stamm, M.; Schubert, D.W.: *Annual Review of Materials Science*, 25 (1995), 325
- /Sue87/ Suess, M.; Kressler, J.; Kammer, W.: *Polymer*, 28 (1987), 957
- /Tho78/ Thomas, N.; Windle, A.H.: *Polymer*, 19 (1978), 255
- /Tho80/ Thomas, N.L.; Winlde, A.H.: *Polymer*, 21 (1980), 613
- /Tho82/ Thomas, N.L.; Windle, A.H.: *Polymer*, 23 (1982), 529
- /Tre83/ Trent, J.S.; Scheinbeim, J.L.; Couchman, P.R.: *Macromolecules*, 16 (1983), 589
- /Uts94/ Utschik, H.; Schultze, D. Böhme, K.: *Chemie in Labor und Biotechnik*, 45 (1994), 7; CLB-Sonderdruck für die Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH
- /Vak91/ Vakula, V.L.; Pritykin, L.M.: *Polymer Adhesion – Basic Physico-Chemical Principles*, Ellis Horwood Limited, Cichester, 1991

- /Van72/ van Krevelen, P.W.: *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1972
- /Vol88/ Vollmert, B.: *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Bd. 3, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, 1988
- /Voy63/ Voyutskii, S.S.: *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley Interscience, New York, 1963
- /Wid90/ Widmann, G.; Riesen, R.: *Thermoanalyse*, Hüthig, Heidelberg, 1990
- /Woo95/ Wool, R.P.: *Polymer Interfaces – Structure and Strength*, Hanser München, Wien, New York, 1995
- /Yan83/ Yaniv, A.E.; Klein, I.E.; Sharon, J. Dodiuk, H.: Surface and Interface Analysis, 5 (1983), 93
- /Yue74/ Yuen, H.K.; Kinsinger, J.B.: Macromolecules 7 (1974), 329
- /Yuk92/ Yukioka, S; Nagato, K; Inoue, T.: Polymer 33 (1992), 1171
- /Zha89/ Zhang, H.; Wool, R.P.: Macromolecules, 22 (1989), 3018
- /Zho01/ Zhou, Q.Y. ; Argon, A.S. ; Cohen ; R.E. : Polymer 42 (2001), 613