

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen
an Haftklebstoffen

DISSERTATION

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
ANDREAS DÖRING
aus Essen

Hamburg 2001

amtierender Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Witschel

Erster Gutachter: Prof. Dr. Othmar Marti

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Stephan Herminghaus

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1998 bis April 2001 in der Analytischen Forschung der Beiersdorf AG Hamburg angefertigt. Für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die Überlassung des Themas gilt

HERRN PROF. DR. OTHMAR MARTI und FRAU DR. SABINE HILD

mein besonderer Dank, insbesondere für die Möglichkeit zur freien Gestaltung des Themas und viele Anregungen während meiner Aufenthalte in Ulm.

Ferner danke ich

Herrn Prof. Dr. Stephan Herminghaus für die Übernahme des Korreferates;
den Herren Drs. Ulrich Hintze und Volker Schmidt für die Möglichkeit, diese
Arbeit in den Abteilungen der Analytische Forschung Beiersdorf und
Masseentwicklung tesa durchzuführen;

Herrn Dr. Roger Wepf für seine Begleitung und stete Diskussionsbereitschaft, sowie die Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Bilder;

Herrn Dipl. Ing. Andreas Westphal für viele fruchtbare Gespräche, zahlreiche Proben und die rheometrischen Messungen;

Herrn Dipl. Ing. Jochen Stähr und seinen Mitarbeitern für die Kautschukproben und die klebtechnischen Daten;

Frau Dr. Sonja Wessel für die Einführung in die konfokale Mikroskopie und Raman-Mikroskopie, die Aufnahme der Raman-Images und zahlreiche Anregungen;

Herrn Dr. Michael Stenert für die vielen Diskussionen über Eigenschaften der Polymerblends.

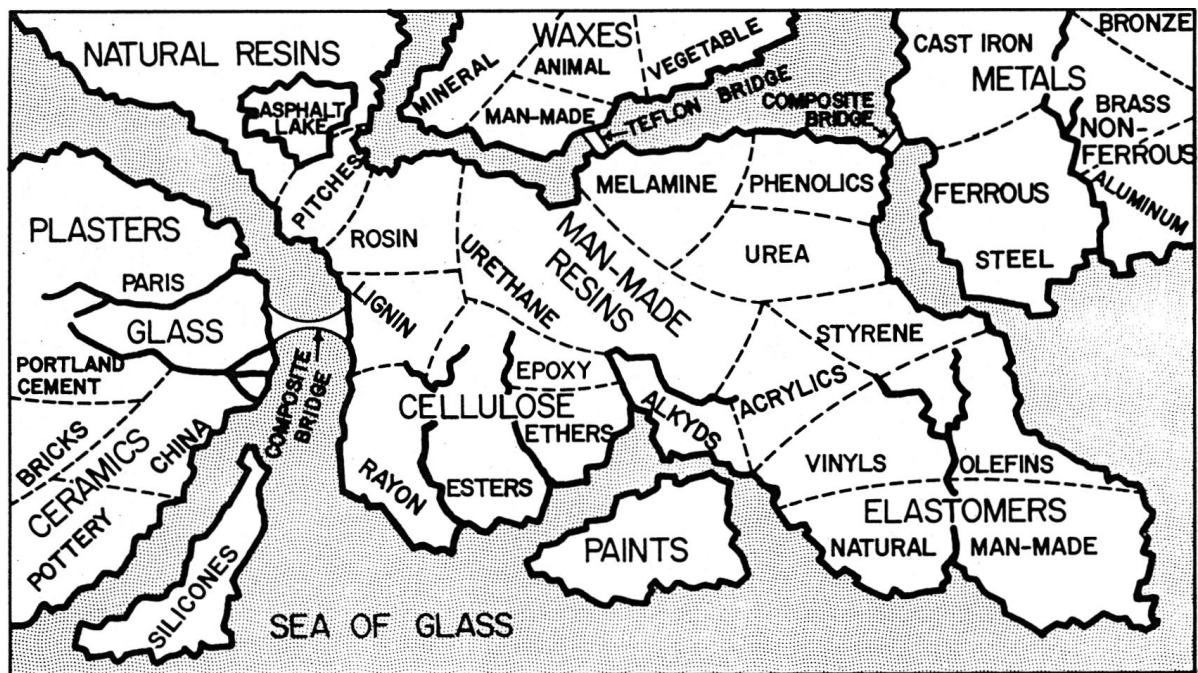


Abbildung 1: Eine Karte der Welt der plastischen Materialien[1]. Die Darstellung zeigt den Kontinent natürlicher und synthetischer Harze, verbunden mit drei weiteren Kontinenten: Gläser, Wachse und Metalle.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	6
2.1	Rasterkraftmikroskopie	6
2.1.1	Der Pulsed Force Mode	7
2.1.1.1	Prinzip der Messungen im Pulsed Force Mode.	8
2.1.1.2	Der Pulsed Force Mode im Betrieb mit dem „Explorer“	9
2.1.1.3	Nachgiebigkeit	11
2.1.2	Adhäsion	12
2.2	Haftklebstoffe	14
2.2.1	Herstellung	15
2.2.1.1	Lösungsmischen	15
2.2.1.2	Schmelzmischen (Hotmelt-Verfahren)	16
2.2.1.3	Vernetzung	16
2.2.2	Aufbau verschiedener Haftklebstoff-Typen	16
2.2.3	Harze	18
2.2.3.1	Naturharze	20
2.2.3.2	Kunstharze	21
2.3	Polymerblends	24
2.3.1	Thermodynamik von Polymermischungen	24
2.3.2	Rheologische Aspekte	25
2.3.3	Morphologie	26
2.4	Charakterisierungsmethoden	27
2.4.1	Anwendungsbezogene Prüfmethoden	28
2.4.1.1	Tack	28
2.4.1.2	Klebkraft	29
2.4.1.3	Scherfestigkeit	30

2.4.2	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse	31
2.4.2.1	Methode der Schwingungsrheometrie	31
2.4.2.2	Frequenzabhängige Moduln	33
2.4.2.3	Molekulare Struktur und Aggregatzustände der Polymere	36
2.4.2.4	Zeit/Temperatur-Superposition und WLF-Beziehung .	39
3	Adhäsives und mechanisches Verhalten homogener Haftklebstoffe	40
3.1	Adhäsionsmessungen im Pulsed Force Mode	42
3.1.1	Besonderheiten von Polymer/Harz-Mischungen	42
3.1.2	Schichtdickenabhängige Messungen	45
3.1.3	Diskussion	48
3.2	Adhäsion im Glasübergangsbereich	49
3.2.1	Probenpräparation	50
3.2.2	Messungen im Pulsed Force Mode	50
3.2.3	Rheometrische Messungen	52
3.2.4	Zusammenführung der Ergebnisse über die WLF-Beziehung . . .	54
3.2.5	Diskussion	58
3.3	Tackmessungen	60
3.3.1	Spezifische Haftungsenergien	61
3.3.2	Bestimmung der mikroskopischen spezifischen Adhäsion	62
3.3.2.1	Bestimmung der Adhäsionsarbeit	62
3.3.2.2	Bestimmung des Benetzungsumfangs und der Benetzungsfläche	63
3.3.2.3	Vergleich der spezifischen Adhäsions- und Haftungsarbeit	64
3.3.3	Korrelationen zwischen Probe-Tack und Adhäsion	65
3.3.3.1	Bestimmung des Probe-Tacks mit sphärischen Stahlprüfkörper	66
3.3.3.2	Herleitung einer für die mikroskopische Adhäsion charakteristischen Kennzahl $\alpha\phi$	66
3.3.4	Diskussion	69
3.4	Zusammenfassung: Rasterkraftmikroskopische Messungen an homogenen Haftklebstoffen auf Acrylatbasis	72
4	Mehrphasige Systeme	73
4.1	Polymer/Harz-Blends	75

4.1.1	Harzauswahl	75
4.1.2	Probenpräparation und rheologische Charakterisierung	78
4.1.2.1	Vergleich unterschiedlicher Harztypen	78
4.1.2.2	Vergleich unterschiedlicher Harzkonzentrationen	80
4.1.3	Polyacrylat mit aliphatischem Harz	82
4.1.4	Polyacrylat mit aromatischen Harzen	84
4.1.4.1	Probenpräparation durch Spincoating	85
4.1.4.2	Rasterkraftmikroskopische Messungen	85
4.1.5	Zusammenfassung: Mehrphasige Acrylat/Harz-Blends	90
4.2	Acrylat/Naturkautschuk-Blends	91
4.2.1	Präparation der Acrylat/Naturkautschuk-Blends	91
4.2.2	Mechanische und klebtechnische Eigenschaften	91
4.2.3	Phasenstruktur der Oberfläche	95
4.2.4	Bulk-Phasenverhalten	96
4.2.4.1	Kryoschnitte an beschichteten Mustern	96
4.2.4.2	Kryoschnitte an Preßlingen	99
4.2.5	Phasenverhalten bei der Zugabe von Harzen	99
4.2.5.1	Präparation der Acrylat/Naturkautschuk/Harz-Blends.	100
4.2.5.2	Nachweismöglichkeiten mittels Raman-Mikroskopie	101
4.2.5.3	Nachweismöglichkeiten mittels Rasterkraftmikroskopie	103
4.2.6	Zusammenfassung: Acrylat/Naturkautschuk-Blends	106
5	Ausblick	107
A	Molekulare Theorie der linearen Relaxationserscheinung	109
B	Symbole	112
C	Proben	115
D	Geräte	118

Abbildungsverzeichnis

1	Eine Karte der Welt der plastischen Materialien[1].	iii
2.1	Meßprinzip des Pulsed Force Mode (schematisch).	8
2.2	Zeitabhängiges Detektorsignal während eines Meßzyklus.	10
2.3	Messung der Nachgiebigkeit im Pulsed Force Mode.	12
2.4	Adhäsionsmodelle.	13
2.5	JKR-Modell und STEFANSches Modell.	14
2.6	Molekulargewichtsverteilung eines klebtechnischen Polyacrylats.	18
2.7	Harzgruppen.	19
2.8	Umwandlung von Abietinsäure.	21
2.9	Monomere der Polyterpenharze.	22
2.10	Harzgruppen nach Herkunft.	23
2.11	Abhängigkeit der kritischen WEBER-Zahl vom Viskositätsverhältnis.	26
2.12	Morphologien binärer Polymerblends (schematisch).	27
2.13	Bestimmung des Probe-Tacks.	29
2.14	Messung von Klebkraft und Scherstandzeit.	30
2.15	Meßprinzip der Schwingungsrheometrie.	32
2.16	Wichtige Grundkörper der Rheologie.	35
2.17	Lage der Aggregatzustände amorpher Polymere.	37
2.18	Temperaturabhängige Moduln und $\tan \delta$ eines Polyacrylats.	38
3.1	Auswirkung von Kontamination auf den Materialkontrast.	43
3.2	Klebmasse an einer Cantileverspitze.	44
3.3	Rand eines Polymerfilms auf Silizium.	46
3.4	Aufbau zur temperaturabhängigen Adhäsionsmessung.	50
3.5	Pulsed Force Mode-Messung bei verschiedenen Temperaturen.	51
3.6	Anstieg der Adhäsion mit der Temperatur.	52
3.7	$\tan \delta$ vs. T bei fester Frequenz.	53

3.8	Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors a_{T^*} .	55
3.9	Masterkurve eines Dispersionsgebietes.	56
3.10	Masterkurven für verschiedene Referenztemperaturen.	56
3.11	Vergleich von Glastemperatur und $T_{\max}$.	57
3.12	Eindringen der Cantileverspitze in die Probe.	63
3.13	Spitzengeometrie.	64
3.14	Bestimmung von ζ .	65
3.15	Auftragung $-U_N$ vs. I_{set} .	67
3.16	Materialkennzahl $\alpha\phi$ und Probe-Tack im Vergleich.	68
4.1	GPC-Analysen der drei Beispielharze.	77
4.2	Rheologisches Verhalten von Acrylat/Harz-Mischungen.	79
4.3	Mechanische Eigenschaften teilkompatibler Acrylat/Harz-Mischungen.	81
4.4	Acrylatfilm mit aliphatischem Kohlenwasserstoffharz.	83
4.5	Abbildung mehrphasiger Acrylat-Harz-Blends.	84
4.6	Entmischungen der Probenreihe AH131-137.	86
4.7	Entmischungen der Probenreihe AH141-147.	87
4.8	Entmischungsprozesse im Dreiecks- bzw. Phasendiagramm.	88
4.9	Präparation von Ac/NR-Blends.	92
4.10	Temperaturabhängiger Speichermodul G' der Ac/NR-Blends.	93
4.11	Klebkraft und Scherstandzeiten der Ac/NR-Blends.	94
4.12	RKM-Abbildungen der Oberflächen der Beschichtungsmuster.	96
4.13	Ac/NR-Blendmorphologien von Beschichtungsmustern (REM)	97
4.14	Ac/NR-Blendmorphologien von Beschichtungsmustern (RKM).	98
4.15	Präparation von Kryoschnitten.	99
4.16	Ac/NR-Blendmorphologien von Preßlingen (RKM, Nachgiebigkeit).	99
4.17	Raman-Spektren von Naturkautschuk NR1 und Polyacrylat Ac2.	102
4.18	Raman-Image eines Acrylat/Naturkautschuk-Blends.	103
4.19	Acrylat/Naturkautschuk-Blend mit verschiedenen Harzen (RKM, Nachgiebigkeit).	104
4.20	Einfluß von Harzen auf den Speichermodul von Polyacrylaten und Naturkautschuk.	105
A.1	Platzwechselmodell der Relaxation.	109

Zusammenfassung

In zunehmendem Maße wird auch bei strukturellen Verbindungen von Fügeteilen auf Haftklebstoffe zurückgegriffen, da diese leicht zu verarbeiten sind, wenig zusätzliches Gewicht mit sich bringen, zudem mechanische Schwingungen dämpfen und nicht zuletzt toxikologisch unbedenklich sind. Grund für das verstärkte Interesse sind die in den letzten Jahren entwickelten, auf spezifische Anwendungsprofile zugeschnittenen Haftklebesysteme, deren Langzeitstabilität durch den Einsatz synthetischer Polymere erheblich gesteigert werden konnte. Die Überwachung der Stabilität mit konventionellen Methoden wie Lagertests ist auf Grund der Langlebigkeit der Produkte (Automobil- und Flugzeugbau) kaum noch möglich. Der Bedarf an Analyseverfahren, mit denen sich frühzeitig Aussagen über die Verträglichkeit bzw. das Entmischungsverhalten der in diesen polymeren Werkstoffen eingesetzten Komponenten treffen lassen, ist dementsprechend hoch.

In dieser Arbeit wurden die Adhäsionseigenschaften und das Phasenverhalten von Haftklebstoffen mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Rasterkraftmikroskopie vereint ein Auflösungsvermögen im Nanometerbereich mit der Möglichkeit, mechanische und viskoelastische Eigenschaften der untersuchten Substratoberfläche abzubilden. Der „Pulsed Force Mode“ erlaubt es, dabei Adhäsion und Nachgiebigkeit darzustellen und mit Hilfe dieser Informationen Phasenzuordnungen in entmischten Systemen zu treffen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen der Sonde des Rasterkraftmikroskops und Haftklebstoffen auf Acrylatbasis gewonnen. Typische dynamisch-mechanische Bulk-Eigenschaften wie die Glastemperatur konnten mit der Temperaturabhängigkeit der mikroskopischen Adhäsion korreliert werden. Auch die Ergebnisse anwendungsbezogener Prüfmethoden wie der Kontaktklebrigkeit können im Pulsed Force Mode nachvollzogen werden. Dazu wurde eine von der mikroskopischen Sondengeometrie und der Federkonstanten der Sonde weitgehend

unabhängige Größe $\alpha\phi$ eingeführt. Damit können erstmals unbeeinflusst von der Dicke der Haftklebstoffschicht und dem darunterliegenden Trägermaterial Aussagen über das makroskopische Klebverhalten getroffen werden.

Kritisch für die Langzeitstabilität von Haftklebstoffen auf Polymer/Harz-Basis ist die Mischbarkeit dieser Komponenten. Aus der Sichtweise der Thermodynamik handelt es sich bei derartigen Systemen um Polymer/Oligomer-Mischungen, die sich am Rande der Mischbarkeit befinden. Im Experiment ließen sich Filme teilinkompatibler Acrylat/Harz-Mischungen herstellen, die erst durch Tempern mit einer Phasenseparation beginnen. Auf diese Weise konnte die erst allmählich einsetzende Veränderung der Klebeigenschaften von Haftklebstoffen direkt nachvollzogen werden. Damit wurde eine Möglichkeit geschaffen, in erheblich kürzerer Zeit Aussagen über Verträglichkeit von Komponenten zu treffen, die nur langsam zur Ausbildung einer Mehrphasigkeit neigen.

Schließlich wurden vergleichende Messungen an bisher noch wenig untersuchten Blends aus Naturkautschuk und Polyacrylat mit und ohne Harzzusatz durchgeführt. Bei diesen Systemen kann prinzipiell auf den Einsatz von klebrigmachenden Harzen verzichtet werden, da das im Gegensatz zum Kautschuk inhärent klebrige Acrylat schon bei einem geringen Anteil die Oberfläche des Haftklebstofffilms nahezu vollständig bedeckt. Dieses Verhalten konnte erst mit der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Oberflächenanalyse solcher Systeme dargestellt werden.

Insgesamt konnte in der vorliegenden Arbeit ein Beitrag zur Klärung der Adhäsionsmechanismen von Haftklebstoffen geleistet werden. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Rasterkraftmikroskopie im Pulsed Force Mode eine besonders geeignete Methode darstellt, um das adhäsive Verhalten homogener Haftklebstoffe sowie die Morphologie entmischter Systeme zu charakterisieren.



Kapitel 1

Einleitung

Die Verwendung von Haftklebstoffen vor allem im industriellen Einsatz hat in den letzten Jahren stark zugenommen: Heute stehen den Erfordernissen hochspezifischer Anwendungsprofile entsprechende Klebsysteme zur Verfügung.

Haftklebstoffe sind dauerhaft klebrige Polymere oder Polymermischungen auf der Basis natürlicher und/oder synthetischer Polymere, die bei leichtem Anpreßdruck sofort und auf fast allen Substraten haften. Daneben ist auch der englische Begriff „pressure sensitive adhesives“ (PSA) gebräuchlich. Letztlich wird keine gängige Bezeichnung dem Wesen dieser Klebstoffe gerecht, denn Druck ist für die Verklebung nicht zwingend notwendig, und die Stärke der Substrat/Klebstoff-Bindung geht über ein einfaches Haften hinaus.

Die Leistungsfähigkeit dieser Klebstoffgruppe konnte durch den Einsatz von synthetischen Polymeren erheblich gesteigert werden, so daß Haftklebstoffe vermehrt auch im strukturellen Bereich eingesetzt werden: Gerade im Automobil- und Flugzeugbau profitiert man von der starken Haftwirkung bei gleichzeitig wesentlich geringerem Materialeinsatz als konventionelle Fügeverfahren wie Schweißen oder Verschrauben erfordern.

Die Eigenschaften der Haftklebstoffe wie Klebkraft und Zugfestigkeit werden einer-

seits maßgeblich durch die Basispolymere bestimmt. Die Feineinstellung andererseits geschieht häufig durch Harze und andere Zusatzstoffe; Naturkautschuk beispielsweise wird überhaupt erst durch den Zusatz von Natur- oder Kunstharzen klebrig. Diese Änderungen beruhen auf molekularen Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen der Basispolymere und den Harz-Spezies, die als Oligomere verschiedenster Monomere aufgefaßt werden können.

Mischungen aus verschiedenen Polymere zeigen im allgemeinen die Tendenz, sich zu entmischen und separate Phasen zu bilden[2, 3, 4, 5, 6]. Eine molekulare Wechselwirkung beschränkt sich in diesem Fall auf die Phasengrenzflächen, und die Eigenschaften der reinen Komponenten treten wieder hervor. Die Verteilung der Phasen ineinander (Morphologie) hängt zum einen von der Zusammensetzung der Mischung (den *Stoffwerten* der Einzelkomponenten) und zum anderen von den Herstellungsparametern (den *Betriebsgrößen*) ab.

In Polymer/Harz-Mischungen wirkt sich eine sich allmählich entwickelnde Phasenseparation negativ auf die Langzeitstabilität des Haftklebstoffs aus. Vor dem Hintergrund des Einsatzes von strukturellen Verklebungen, die über Jahre oder Jahrzehnte Bestand haben sollen, gewinnt die rasche Analyse der Kompatibilität der Inhaltstoffe zunehmend an Bedeutung.

Die klassischen mikroskopischen Techniken zur Charakterisierung der Phasenstruktur von Polymermischungen, sogenannten Polymerblends, sind die Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Die Lichtmikroskopie ist wegen ihres beschränkten Auflösungsvermögens (bei etwa 400 nm) nur bedingt einsetzbar. Die sich bei (teil-)inkompatiblen Polymer/Harz-Mischungen ausbildenden Harzdomänen sind oft weitaus kleiner. Die Rasterelektronenmikroskopie vermag diese Strukturen zwar abzubilden, man erhält aber nur wenige Informationen über die Eigenschaften der Phasen.

Als eleganter hat sich die Analyse der Phasenstruktur von Polymermischungen mittels Rasterkraftmikroskopie erwiesen, die in den 1980er Jahren von BINNIG et al.[7] vorgestellt wurde. Dabei tastet eine Sonde zeilenförmig die Oberfläche der Probe mechanisch ab und liefert währenddessen Informationen über die Topographie sowie mechanische Eigenschaften wie Nachgiebigkeit und Adhäsion[8].

Im einfachsten Falle befinden sich dazu Sonde und Probe während des gesamten Rastervorgangs miteinander im (rein mechanischen) Kontakt („contact mode“). Diese Betriebsweise kommt für Haftklebstoffe allerdings nicht in Frage, da die Sonden an den Klebstoffen schlichtweg kleben bleiben und abbrechen. Andere Meßmodi vermeiden

einen direkten Kontakt zwischen Sonde und Probe und modulieren dazu die Sonde senkrecht zur Probenoberfläche („non-contact mode“)[9]. Dabei werden jedoch einerseits hohe Modulationsfrequenzen angewandt, in dem sich die Polymere in ihrem glasartigen Zustand zeigen, der klebtechnisch eine untergeordnete Rolle spielt. Andererseits können adhäsive Wechselwirkungen im klebtechnischen Sinne nur im direkten Kontakt zwischen Probe und Sonde auftreten.

Eine Alternative bietet sich mit dem von MARTI et al. entwickelten Pulsed Force Mode (PFM), bei dem die Sonde mit einer Frequenz im Bereich von 0,1-10 kHz die Substratoberfläche berührt und wieder weggezogen wird. Dabei lassen sich Informationen über Adhäsion, Härte und viskoelastische Eigenschaften gewinnen, die wesentlich für das charakteristische Verhalten der Haftklebstoffe verantwortlich sind. Da Frequenz, Amplitude und Kraft über einen weiten Bereich einstellbar sind, lassen sich auch für problematische Proben wie Haftklebstoffe Parametersätze finden, in denen die Abbildung gelingt.

Da die klebtechnischen Eigenschaften von Haftklebstoffen eng mit ihrem viskoelastischen Verhalten verknüpft sind, liegt es nahe, den Einfluß der Viskoelastizität auf die mikroskopische Adhäsion zu untersuchen und dieses zu makroskopischen Klebeeigenschaften in Beziehung zu setzen. Ferner bieten die Materialkontraste des PFM gemeinsam mit der Topographie die Möglichkeit, die Morphologie phasenentmischter Haftklebstoffe zu charakterisieren und Phasenzuordnungen zu treffen. Auf diese Weise ist es möglich, zu einem sehr differenzierten Verständnis der Struktur entmischter Systeme zu gelangen.

Der Rahmen dieser Arbeit gestaltet sich durch folgende Teilaspekte:

- Durch Experimente an *homogenen* Systemen soll zunächst die Basis für ein grundlegendes Verständnis der Abläufe zwischen der Sonde des Rasterkraftmikroskops und Haftklebstoffen während des Meßvorgangs geschaffen werden. Ziel ist die Korrelation der mikroskopischen, im PFM gemessenen Adhäsion mit makroskopischen Größen wie der dynamischen Glastemperatur und dem Klebverhalten der Polymermischungen.
 - Danach steht die Charakterisierung *inhomogener* Systeme mit der Pulsed Force Mode-Rasterkraftmikroskopie im Vordergrund. Die charakteristischen mechanischen und klebtechnischen Eigenschaften sollen hier zur Phasenstruktur (teil-)inkompatibler Polymer/Harz-, Polymer/Polymer- und Polymer/Polymer/Harz-Blends in Beziehung gesetzt werden.
-



Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (RKM) lassen sich neben einer Topographie auch mechanische Eigenschaften einer Probe wie Reibung, Adhäsion und Viskoelastizität sowie elektrostatische und magnetische Wechselwirkungen mit einer Auflösung im Nanometerbereich abbilden. Diese Technik wurde von BINNIG et al. 1986 vorgestellt[7, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Im Gegensatz zur klassischen Mikroskopie, in der die zu untersuchenden Proben elektromagnetischen Wellen oder Materiewellen ausgesetzt werden, nutzt das Rasterkraftmikroskop zur Abbildung Kräfte, die zwischen der Substratoberfläche und einer Meßsonde wirken. Diese Kräfte liegen im Bereich zwischen 10^{-6} N bei Adhäsionsmessungen an viskoelastischen Polymeren und 10^{-12} N bei atomarer Auflösung (VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen)[16]. ALBRECHT konnte 1988 erstmals atomare Auflösung an Makromolekülen nachweisen[17], und mittlerweile ist die Rasterkraftmikroskopie zu einer attraktiven Methode auch zur Untersuchung von Polymeren und Polymerblends geworden[18, 19].

Die Meßsonde, der sogenannte „Cantilever“ (von engl. *cantilever*, Ausleger, Balken), ist

ein aus Silizium oder Siliziumnitrid bestehender Balken von etwa 100-400 μm Länge, an dessen freiem Ende sich eine pyramidenförmige Spitze befindet. Dieser Sensor wird durch Piezos zeilenförmig und dabei nanometergenau über die Oberfläche geführt. Diese Technik hatten BINNIG und ROHRER bei dem bereits anfang der 1980er Jahre entwickelten Rastertunnelmikroskop eingesetzt[20, 21, 22, 23].

Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe üben auf den Cantilever Kräfte aus, die den Balken gemäß dem HOOKEschen Gesetz aus seiner Ruhelage auslenken. Die zur Kraft proportionale Verbiegung des Cantilevers aus seiner Ruhelage heraus wird heute in der Regel nach dem „Lichtzeigerprinzip“ detektiert[12]. Wird das RKM so betrieben, daß der Cantilever während des gesamten Rastervorgangs eine konstante Kraft auf die Probenoberfläche ausübt, spricht man vom „Constant Force Mode“.

Wird der Cantilever in lateraler Richtung bewegt, so treten zwischen Probe und Spitze Reibungskräfte auf. Der Cantilever erfährt dann entlang seiner Längsachse Torsionskräfte, die orts aufgelöst abgebildet werden können. Bei der Abtastung der Oberflächen von Haftklebstoffen treten außerdem sehr große Adhäsionskräfte auf, so daß die Sonden abreißen können. Zur Abbildung dieser adhäsiven Wechselwirkungen hat sich der Betrieb des RKM im „Pulsed Force Mode“ als wesentlich geeigneter erwiesen, da bei dieser Betriebsweise die Probenoberfläche nicht kontinuierlich sondern nur punktuell berührt wird.

2.1.1 Der Pulsed Force Mode

Durch Annäherung der Cantilever-Spitze an die zu untersuchende Probe lassen sich lokal Materialeigenschaften einer Oberfläche bestimmen. Je nach Härte des Substrates verformt sich der Cantilever beim Eindrücken der Spitze in die Probe unterschiedlich stark. Wird die Sonde wieder von der Probe weggezogen, so kann eine Adhäsionskraft registriert werden: Dies ist die Kraft, die aufgewendet werden muß, damit sich Spitze und Substratoberfläche voneinander trennen. Härte und Adhäsion werden bei der Messung sogenannter „Kraft/Distanz-Kurven“ punktuell ermittelt[24, 15] und helfen beispielsweise bei der Identifizierung von Komponenten in mehrphasigen Systemen.

Der von MARTI et al. entwickelte Pulsed Force Mode[25] stellt eine Möglichkeit dar, während des Ab tastens der Probe neben der Topographie auch Materialeigenschaften im Sinne der Kraft/Distanzkurven zu erfassen. Ein einziger Rastervorgang liefert hier gleich drei Datensätze, welche Topographie, orts aufgelöstes Adhäsionsvermögen und die Härte der abgetasteten Probenoberfläche repräsentieren[8].

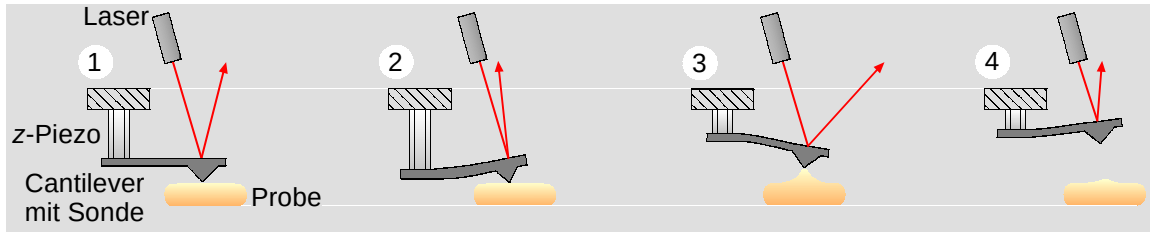


Abbildung 2.1: Meßprinzip des Pulsed Force Mode (schematisch). Die Abbildung stellt vier Phasen bei der Messung im Pulsed Force Mode-Betrieb dar: Graphik (1) zeigt die Annäherung des Cantilevers an die Probe, bis sich Substratoberfläche und Sonde berühren. Danach drückt der Cantilever mit einer voreingestellten Maximalkraft $F_{\max}$ auf die Oberfläche (2). Beim Wegziehen (3) löst sich der Cantilever erst von der Probenoberfläche, wenn eine charakteristische Trennkraft $-F_N$ überschritten wird; diese wird als Pulsed Force Mode-Adhäsion bezeichnet. Danach schwingt der Balken frei aus (4).

2.1.1.1 Prinzip der Messungen im Pulsed Force Mode.

Damit in vergleichsweise kurzer Zeit viele Kraft/Distanzkurven aufgenommen werden können, wird der Cantilever mit einer Frequenz im kHz-Bereich sinoidal in z -Richtung moduliert. Die Amplitude $\hat{z}$ dieser Bewegung beträgt dabei typischerweise einige 100 Nanometer. Der Abstand zwischen Sonde und Probe ist so gering, daß die Sondenspitze kurz vor Erreichen des Tiefpunktes einer jeden Periode die Oberfläche berührt (Abbildung 2.1-(1)). Während das Minimum der z -Bewegung durchschritten wird, drückt der Cantilever auf die Probenoberfläche (2). Der Offset (die mittlere Höhe) der z -Bewegung wird so eingestellt, daß dabei eine vorgegebene maximale Kraft $F_{\max}$ auftritt. Entfernt sich der Cantilever anschließend von der Oberfläche, muß eine Kraft aufgewendet werden, um Spitze und Probe wieder voneinander zu trennen. Bis diese Kraft F_N erreicht ist, kann es bei weichen Proben zu erheblichen Deformationen der Substratoberfläche kommen (3). Versagt schließlich die Adhäsion zwischen Sonde und Probe, so schnappt der Cantilever zurück und schwingt mit seiner Eigenfrequenz

$$\nu_{\text{lever}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{lever}}}{m_{\text{lever}}}} \quad (2.1)$$

nach. Hierbei steht k_{lever} für die Federkonstante des Cantilevers und m_{lever} für dessen effektive Masse. In der Rasterkraftmikroskopie ist die Kenntnis der Federkonstanten eines Cantilevers von entscheidender Bedeutung: Von der Genauigkeit ihrer Bestimmung hängt ab, ob mit unterschiedlichen Sonden gemessene *Kräfte* untereinander verglichen werden können.

2.1.1.2 Der Pulsed Force Mode im Betrieb mit dem „Explorer“

In dieser Arbeit ist ein kommerzielles RKM der Fa. Topometrix eingesetzt worden, das nachträglich mit einem Pulsed Force Mode ausgestattet wurde. Um aus den Adhäsionsmessungen später stoffspezifische Größen bestimmen zu können, ist die Einführung einiger wesentlicher Meßgrößen notwendig.

Meßgrößen und Kenndaten. Das verwendete RKM funktioniert ebenfalls nach dem eingangs erwähnten Lichtzeigerprinzip. Hierbei wird der durch eine Laserdiode erzeugte Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und von einer Viersegment-Photozelle detektiert. Wird der Cantilever durch das Ausfahren des z -Piezos gegen eine Substratoberfläche gedrückt, so fließt ein Strom, der dem Verfahrweg z_{piezo} proportional ist:

$$I_{\text{diode}} = z \cdot \sigma \quad (2.2)$$

Der Proportionalitätsfaktor σ mit der Dimension A m^{-1} heißt Sensitivität und ist ein Maß für die Empfindlichkeit, mit der die Deformation des Cantilevers registriert wird. Dabei wird auf die Probe die Kraft

$$F_{\text{lever}} = z \cdot k_{\text{lever}} \quad (2.3)$$

ausgeübt. Der Diodenstrom bewegt sich im Bereich von einigen Nanoampere und wird direkt in eine (elektronisch einfacher zu handhabende) Spannung umgewandelt:

$$U_{\text{PFM}} = I_{\text{diode}} \cdot \varphi_{IU} \quad (2.4)$$

Die Größe $U_{\text{PFM}} \langle t \rangle$ wird im folgenden als zeitabhängiges Detektorsignal bezeichnet. Die Gerätekonstante φ_{IU} des I/U -Konverters läßt sich meßtechnisch mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. Durch Kombination der Gleichungen (2.2) bis (2.4) erhält man zwischen der Meßgröße U_{PFM} und der ausgeübten Kraft F_{lever} den Zusammenhang

$$F_{\text{lever}} = U_{\text{PFM}} \cdot \varphi_{IU}^{-1} \sigma^{-1} k_{\text{lever}} \quad . \quad (2.5)$$

Meßzyklus des Pulsed Force Mode. Aus der Beobachtung des zeitabhängigen Detektorsignals $U_{\text{PFM}} \langle t \rangle$ lassen sich während eines Meßzyklus viele Informationen gewinnen. Abbildung 2.2 zeigt, welchen Kräften und Deformationen der Cantilever während eines Meßzyklus ausgesetzt ist. Der z -Piezo bewegt den gesamten Cantilever mit einer einstellbaren Frequenz ν_{PFM} . Die tatsächliche Position der Sondenspitze ergibt sich aus

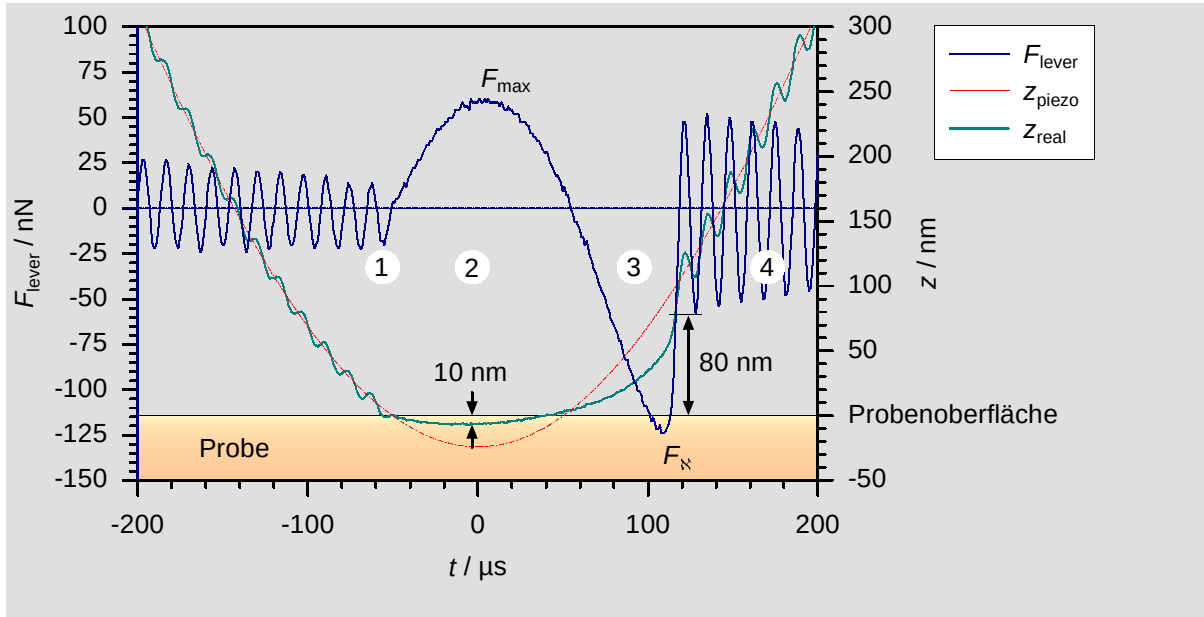


Abbildung 2.2: Zeitabhängiges Detektorsignal während eines Meßzyklus. Die Abbildung zeigt die auf den Cantilever einwirkenden Kräfte bei der Messung an einem Haftklebesystem. Außerdem sind der Verfahrensweg des z -Piezos und die reale Position der Sondenspitze gegen die Zeit aufgetragen. Die vier Phasen des Meßzyklus sind eingezeichnet: Der frei schwingende Cantilever berührt in (1) die Substratoberfläche und wird zum Zeitpunkt $t = 0$ mit der maximalen Kraft $F_{\max}$ in die Probe hineingedrückt (2). (In diesem Fall dringt die Spitze 10 nm tief in die Substratoberfläche ein.) Beim Wegziehen tritt eine maximale Trennkraft von $-F_N = 125$ nN auf; kurz danach wird die Probe um etwa 80 nm gedehnt und löst sich dann erst von der Sonde (3). Die Trenngeschwindigkeiten liegen dabei im Bereich von $1 - 10$ mm s $^{-1}$. Danach schwingt der Cantilever frei aus (4).

dieser Bewegung und der Deformation des Cantilevers, die hier gleich als daraus resultierende Kraft F_{lever} angegeben ist. In (1) berühren sich Probe und Cantileverspitze, und in (2) hat der z -Piezo seinen Tiefpunkt erreicht. Bei rein elastischen Proben wird hier auf die Probe die maximale Kraft

$$F_{\max} = I_{\text{set}} \cdot \sigma^{-1} k_{\text{lever}} \quad (2.6)$$

ausgeübt. Der Geräteparameter I_{set} kann frei gewählt werden und dient genau der Einstellung dieser Maximalkraft.¹ Im vorliegenden Fall bewegt sich der z -Piezo zwischen (1) und (2) um 30 nm nach unten, wobei die Substratoberfläche um 10 nm eingedrückt

¹Überlicherweise lag I_{set} für die Messungen in dieser Arbeit im Bereich von einigen Nanoampere. Bei einer Sensitivität im Bereich von $\sigma = 0,1$ nA/nm und einer Federkonstanten von $k_{\text{lever}} = 3$ N/m ergeben sich daraus Maximalkräfte in der Größenordnung von 50-100 nN.

wird. Die restlichen 20 nm verbleiben in der Verbiegung des Cantilevers, der dabei eine Kraft von 60 nN auf die Probenoberfläche ausübt. Während der Cantilever daraufhin von der Substratoberfläche weggezogen wird, tritt ein negatives Kraftsignal auf, das anzeigt, daß die Sondenspitze durch Adhäsion an der Substratoberfläche haften bleibt. Diese ist jedoch, wie die Beobachtung der realen Position der Spitze z_{real} zeigt, nicht statisch: Die Sonde zieht mit immer größerer Kraft und deformiert dabei die Substratoberfläche erheblich. Schließlich trennen sich Cantilever und Substratoberfläche (3) bei einer Kraft

$$F_N = U_N \cdot \varphi_{IU}^{-1} \sigma^{-1} k_{\text{lever}} \quad , \quad (2.7)$$

die im folgenden „Pulsed Force Mode-Adhäsion“ genannt wird. Der Cantilever schwingt dann noch (geringfügig gedämpft) nach (4). Aus dem Tiefpunkt der ersten Schwingung läßt sich dabei eine Obergrenze bestimmen, in der sich Sonde und Probe getrennt haben.

Vorteile der durch den Pulsed Force Mode gelieferten Abbildungen gegenüber einzelnen Kraft/Distanz-Kurven ergeben sich vor allem aus der großen Datenmenge (einige tausend Meßpunkte gegenüber einigen wenigen bei einzelnen Kraft/Distanz-Kurven). Diese Abbildungen lassen beispielsweise Rückschlüsse auf die Übergänge von Phasen zu, die zu einem wesentlich besseren Probenverständnis beitragen als topographische Bilder allein.

2.1.1.3 Nachgiebigkeit

Neben der Adhäsion können aus dem Pulsed Force Mode-Signal auch Informationen über die Nachgiebigkeit oder Härte der untersuchten Probe gewonnen werden. Die „Pulsed Force Mode-Nachgiebigkeit“ wird durch die Differenz zweier Kräfte bestimmt. Referenzwert ist die Maximalkraft, die zu einem festgelegten Zeitpunkt t_3 aus dem zeitabhängigen Detektorsignal ausgelesen und von der Regelelektronik des RKM immer konstant gehalten wird (Abbildung 2.3). Die Differenz gegenüber einem Kraftwert zu einem früheren Zeitpunkt t_2 ist dann ein Maß für die Nachgiebigkeit des untersuchten Materials: Für harte Materialien ist diese Differenz *groß*, da das positive Kraftsignal des Pulsed Force Mode dann *steil* ist. Dies ist beispielhaft in den Kurven (1) und (2) in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Steigung des Kraftsignals ist wiederum von der Härte der Probe abhängig, da bei harten Proben der Cantilever einen größeren Teil der Piezoauslenkung aufnimmt als bei weicheren Proben. Hier bewirkt ein Teil des Verfahrens des z -Piezos eine Deformation der Probenoberfläche und steht nicht der

Auslenkung des Cantilevers zur Verfügung.

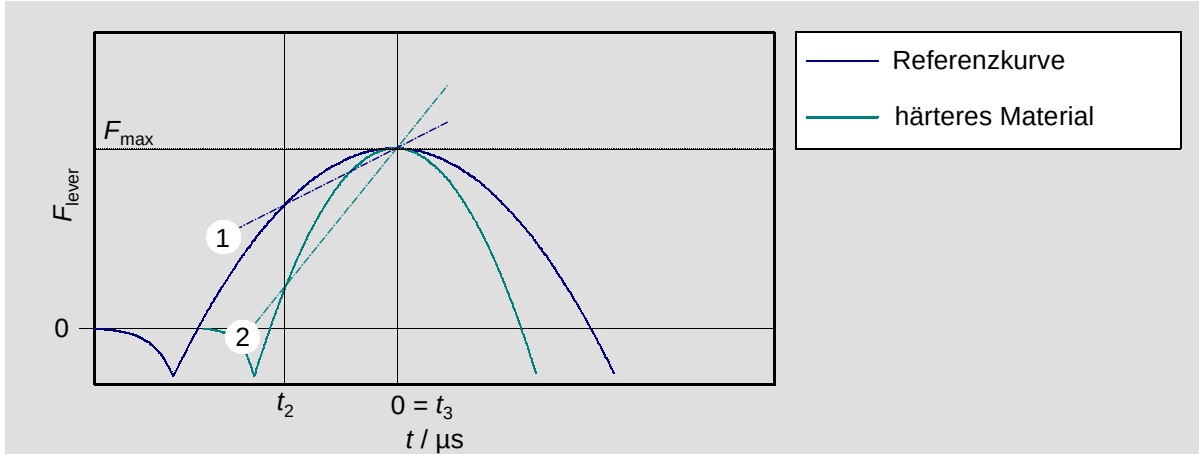


Abbildung 2.3: Messung der Nachgiebigkeit im Pulsed Force Mode. Die Nachgiebigkeit wird ermittelt als Steigung zwischen den beiden Werten von F_{lever} bei Trigger t_3 und Trigger t_2 (1). Trigger t_3 definiert zugleich den Zeitpunkt, an dem auf die Maximalkraft $F_{\text{max}} = I_{\text{set}} \cdot \sigma^{-1} k_{\text{lever}}$ geregelt werden soll. Weisen zwei Materialien unterschiedliche Nachgiebigkeiten auf, so entspricht eine größere Steigung einem härteren Material (2).

2.1.2 Adhäsion

Unter Adhäsion versteht man allgemein die Haftwirkung zwischen einer festen Grenzfläche und einer zweiten Phase. Es existieren verschiedene Modelle, um die einer Trennung entgegenwirkenden Kräfte zu beschreiben (Abbildung 2.4 auf der nächsten Seite). Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen harten, und im wesentlichen elastischen Proben und den Meßsonden des Rasterkraftmikroskops werden in der Literatur thermodynamische Ansätze verfolgt [28, 29, 30]. Für die Adhäsionskraft zweier inkompressibler Halbkugeln gilt in Luft[31]:

$$F_{\text{adh}} = 2 \pi r w_{12} \quad (2.8)$$

Die adhäsive Kraft zwischen den Halkugeln hängt demnach außer von der Dupréschen Adhäsionsenergie[32, 33]

$$w_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad | \quad \gamma_j = \text{Oberflächenenergie} \quad (2.9)$$

nur von den Krümmungsradien r ab (Abbildung 2.5-1). EL GHZAOUI beschreibt beispielsweise eine Methode, Oberflächenenergien mit der mikroskopischen Adhäsion zu korrelieren[34].

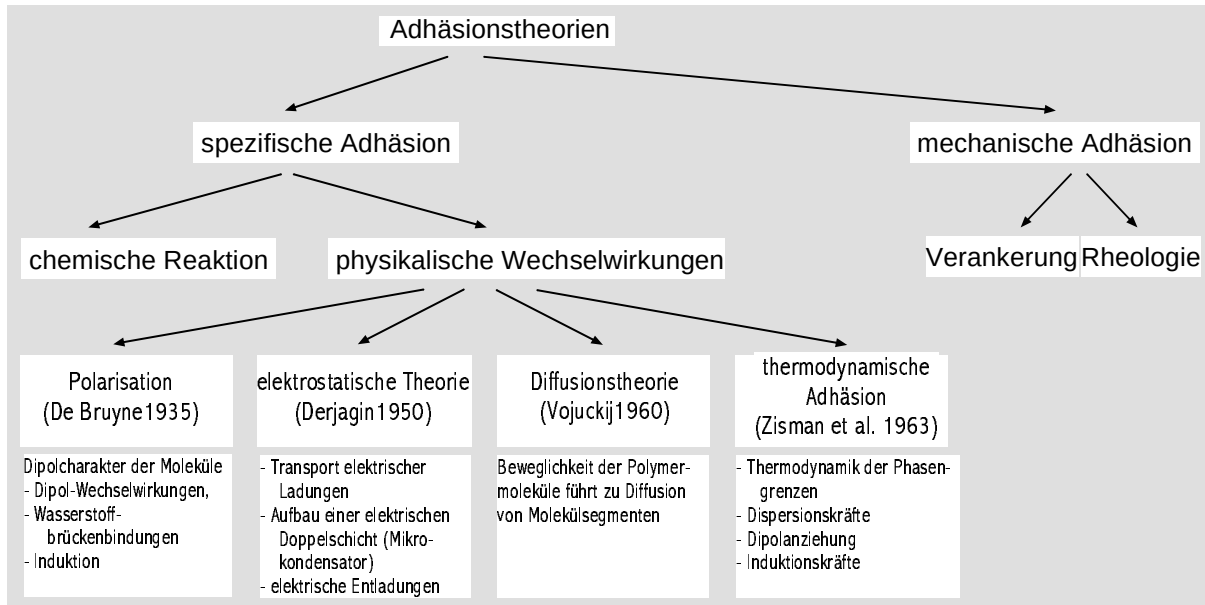


Abbildung 2.4: Adhäsionsmodelle. Übersicht nach [26]. Zur Beschreibung des Klebmechanismus der Haftklebstoffe werden zum einen thermodynamische Ansätze verfolgt [27], die die treibende Kraft bei der Bindungsbildung an das Substrat beschreiben. Diese allein reichen allerdings nicht aus, um die großen Haftenergien erklären zu können. Ein wesentlicher Aspekt sind die viskoelastischen Eigenschaften dieser Klebstoffe, die durch rheologische Ansätze erfaßt werden.

Der Haftmechanismus der Haftklebstoffe ist ebenfalls ein Adhäsionsphänomen. Allerdings nähert man sich beim Verständnis von Bindungsbildung und Bindungslösung nicht ausgehend von Festkörpereigenschaften, sondern mit Modellen der Fluidmechanik [35]. Hierbei werden die Haftklebstoffe als hochviskose Flüssigkeiten angesehen. Bereits mit dem stark vereinfachten STEFANSchen Modell läßt sich beispielsweise die Geschwindigkeitsabhängigkeit von Trennprozessen erkennen (Abbildung 2.5-2). Im STEFANSchen Modell befinden sich zwei planparallele Platten mit Radius r mit Abstand D in einem von außen unbegrenzt nachströmenden, ideal viskosen Medium η . Für die Zeitabhängigkeit der Trennkraft gilt nach ALLEN [36]:

$$F = \frac{3}{8} \pi \frac{\eta r^4}{t D^2} \quad (2.10)$$

In dieser Gleichung lassen sich wichtige Charakteristika von Haftklebstoffverbindungen wiedererkennen, beispielsweise die Abhängigkeit Klebkraft von der Abzugsgeschwindigkeit.

Auch im Mikroskopischen offenbart sich der viskose Charakter der Haftklebstoffe: Die Betrachtung der Cantileverspitzen nach Messungen zeigen, daß diese häufig irreversi-

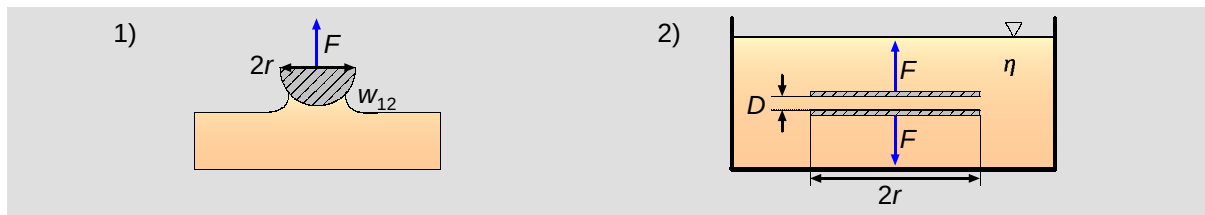


Abbildung 2.5: JKR-Modell und STEFANSches Modell. (1) Das nach JOHNSON, KENDALL und ROBERTS erweiterte HERTZ-Modell (JKR-Modell) berücksichtigt attraktive Adhäsionskräfte thermodynamischer Oberflächenenergien. Beim Trennen verformt sich dabei die Substratoberfläche.

Das STEFANSche Modell (2) beschreibt rein stoffmechanisch die zeitabhängige Zugfestigkeit zweier starrer, kreisförmiger Platten, zwischen denen sich eine viskose Flüssigkeit befindet, die von außen unbegrenzt nachfließen kann.

bel benetzt werden und sogar regelrechte Klebstofftropfen an der Sonde hängenbleiben (vergl. Abbildung 3.2 auf Seite 44). Außerdem geht aus Abbildung 2.1 hervor, daß die Probe beim Wegziehen des Cantilevers erheblich deformiert wird. Es ist also anzunehmen, daß sich beim Wegfahren der Spitze ein Hals ausbildet, der sich immer weiter einschnürt und schließlich abreißt. In diesem Falle kann beim Kraftminimum nicht mehr von Adhäsion im eigentlichen Sinne gesprochen werden.

Auf Grund der viskosen Natur der Haftklebstoffe dissipiert während dieses Zug-Dehnungs-Experiments Energie, die nicht mehr für einen Bindungsbruch zur Verfügung steht. Dies ist aber ein wesentlicher Aspekt des Klebmechanismus der Haftklebstoffe. Versucht man also, die Adhäsionseigenschaften der Haftklebstoffe mit dem RKM zu charakterisieren, so muß dieses typische Verhalten Berücksichtigung finden.

2.2 Haftklebstoffe

Um 1840 entdeckte der Arzt H. D. DAY, daß er beim Abdampfen des Lösungsmittels einer Mischung aus Naturkautschuk und Harz einen Rückstand erhielt, der auch nach längerer Zeit noch klebrig blieb[37]. 1882 ließ sich der Apotheker Paul BEIERSDORF Heftpflaster mit Kautschuklösungen als Klebstoff patentieren[38]. Noch heute werden auf der Basis von Naturkautschuk solche Haftklebstoffe produziert, allerdings sind eine Reihe anderer Systeme hinzugetreten, beispielsweise auf der Basis von Acrylaten, Polypropylenen und verschiedenen Block-Copolymeren. Für diese bemerkenswerten Klebstoffgruppen sind zwei Effekte charakteristisch:

1. Unter nur leichtem Andruck stellt der Klebstoff in kürzester Zeit ($\Delta t \approx 1 \text{ ms!}$) eine Kontaktfläche zwischen Adhäsivum und Substrat her.
2. Unter langandauernder Zugbelastung tritt lediglich eine minimale, idealerweise vollständig reversible Verformung auf.

Physikalisch gesehen weist Punkt 1 auf die Fähigkeit von Flüssigkeiten hin, Oberflächen zu benetzen, während Punkt 2 eher dem elastischen Verhalten eines Festkörpers entspricht. Um genau diese Eigenschaften zu erreichen, werden Polymere miteinander und mit weiteren Zusatzstoffen (im Wesentlichen mit Harzen) gemischt, wobei einphasige oder mehrphasige Systeme entstehen können. Die Rasterkraftmikroskopie ist hier zu einer wertvollen Technik geworden, unerwünschte Inhomogenitäten aufzudecken oder die Morphologie erwünschter Mehrphasigkeit zu beurteilen.

Da die Homogenität einer Polymermischung ganz allgemein auch von den Herstellungsparametern abhängt, wird im folgenden Abschnitt kurz auf die grundsätzlichen Herstellungswege eingegangen. Danach wird allgemein der Aufbau von Haftklebstoffen auf der Basis von Naturkautschuk und Polyacrylaten beschrieben, da diese als essentielle Vertreter in der vorliegenden Arbeit untersucht worden sind. Im letzten Abschnitt stehen dann Harze im Vordergrund, die nach den Grundpolymeren im allgemeinen den größten Anteil eines Haftklebstoffs ausmachen.

2.2.1 Herstellung

Für alle Haftklebstoffe bestehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Herstellungswege: Zum einen das Lösungsmischen der Komponenten und das anschließende Beschichten aus Lösung bzw. Dispersion, zum anderen das lösungsmittelfreie Schmelzmischen. Anschließend werden die Haftklebstoffe vernetzt, um die Scherfestigkeit zu erhöhen.

2.2.1.1 Lösungsmischen

Der bei weitem größte Teil der Haftklebesysteme wird heute noch auf Lösungsmittelbasis hergestellt. Die Klebstofflösungen werden dabei auf Trägermaterialien ein- oder beidseitig aufgebracht, und danach wird das Produkt zunächst getrocknet und danach vernetzt. Die dabei eingesetzten organischen Lösungsmittel müssen in Europa restlos zurückgewonnen werden, wodurch diese Verfahrensweise aufwendig und kostenintensiv ist.

2.2.1.2 Schmelzmischen (Hotmelt-Verfahren)

Beim Schmelzmischen werden die einzelnen Komponenten des Haftklebesystems geeigneten, meist beheizten Misch- und Förderaggregaten zugeführt. Das entstandene Gemisch wird danach sofort auf Trägermaterialien beschichtet, kühlt ab und kann (nach abschließender Strahlenthärtung) konfektioniert werden. Somit entfällt der Trocknungs- und Lösemittel-Rückgewinnungsprozeß, wodurch die Produktionsanlagen wesentlich kleiner werden.

2.2.1.3 Vernetzung

Während der Verarbeitung zum fertigen Produkt muß der Haftklebstoff fließfähig sein, beispielsweise um auf ein Trägermaterial aufgebracht werden zu können. Diese Eigenschaft ist beim Einsatz des Haftklebstoffs jedoch nicht mehr erwünscht (s. o.). Die Fließfähigkeit wird daher in einem letzten Schritt minimiert, der *Vernetzung* genannt wird. Dabei werden die im Haftklebstoff enthaltenen Vernetzer, das sind in der Regel bifunktionale Moleküle, durch Temperatur (Thermovernetzung), ultraviolette Strahlung (UV-Vernetzung) oder durch Bestrahlung mit Elektronen (Elektronenstrahlhärtung, ESH) aktiviert. Dadurch entstehen chemisch verknüpfte Netzwerke.

Zur Abschätzung der vernetzten und unvernetzten Anteile dient die sogenannte Gelwertbestimmung, bei der einer Probe des Haftklebstoffs mittels Toluol extrahiert wird. Unvernetztes Polymer wird dabei ausgeschwemmt. Die Gewichts Differenz vor- und nach dem Extraktionsprozeß entspricht damit der Masse an nicht vernetztem Polymer. Harze beispielsweise setzen den Vernetzungsgrad bei gleichem Polymer/Vernetzer-Verhältnis herab, weil sie zum einen die Polymermoleküle räumlich voneinander trennen und so die Wahrscheinlichkeit verringern, daß ein Vernetzermolekül sich mit zwei verschiedenen Polymeren verbindet. Stattdessen können zum anderen Verknüpfungen zwischen Polymer- und Harzmolekül oder zwischen zwei Harzmolekülen auftreten. Durch beide Reaktionen wird je ein Vernetzermolekül unwirksam.

2.2.2 Aufbau verschiedener Haftklebstoff-Typen

Naturkautschukhaftklebstoffe[39, 40]. Naturkautschuk (im folgenden NR nach DIN ISO 1629, abgeleitet aus dem Englischen *natural rubber*) ist das lineare Polymer des Isoprens in *cis*-1,4-Konfiguration. Er wird aus dem Latex gewonnen, der beim Anritzen der Sekundärrinde der Stämme von Kautschukbäumen (*Hevea brasiliensis*, Familie der Wolfsmilchgewächse, Euphorbiaceae) ausfließt.

Reiner Naturkautschuk zeigt lediglich Autohäsion, haftet also nur an anderen Kautschukoberflächen. Er ist aber nicht inhärent klebrig, baut also von sich aus keine Adhäsion zu anderen Oberflächen auf, sondern wird erst durch den Zusatz von Harzen zu einer klebfähigen Masse. Haftklebstoffe auf Naturkautschukbasis bestehen typischerweise etwa zu gleichen Anteilen aus Kautschuk und Harz, hinzu kommen Füllstoffe, Weichmacher, Vernetzer und Alterungsschutzmittel. In einem von WETZEL vorgeschlagenen Modell wird herausgestellt, daß die Klebrigkeit von Kautschuk/Harz-Mischungen eng mit einer Mehrphasigkeit verbunden ist[41, 42, 43]. Schon in den 50er Jahren wurde dies u. a. mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gestützt[44]. Erste Versuche, in inhomogenen Kautschuk/Harz-Mischungen Phasenzuordnungen mit Hilfe von Contact-Mode-Rasterkraftmikroskopie und Kraft/Distanz-Kurven zu treffen, finden sich bei FOSTER et al[45]. Gleichwohl wird dieser Mechanismus auch kritisch betrachtet, da das Zweiphasenmodell von WETZEL die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kontaktklebrigkeit (Tack) nicht adäquat zu erklären vermag[46]. Grundsätzlich scheint eine Mehrphasigkeit keine notwendige Voraussetzung für hohe Oberflächenklebrigkeit zu sein, denn die Eigenschaften acrylatbasierender Haftklebstoffe beispielsweise werden durch Phasenseparation herabgesetzt.

Bei der Herstellung solcher Klebstoffe wird der Naturkautschuk als höchstmolekulares Basispolymer hohen Scherkräften ausgesetzt, so daß die Polymerketten zu kleineren Einheiten abgebaut werden. Dadurch wird zum einen erreicht, daß sich der Kautschuk leichter verarbeiten läßt, zum anderen werden aber auch die Klebeeigenschaften durch diesen Prozeß (Mastikation) beeinflusst. Danach werden dann die weiteren Komponenten eingearbeitet.

Vorteil der Naturkautschuk-Haftklebstoffe ist ihr geringer Preis gemeinsam mit hervorragenden klebtechnischen Eigenschaften für den Großteil der Anwendungen von Haftklebstoffen. Nachteilig hingegen ist seine geringe Langzeitstabilität: Das ungesättigte Polymer ist anfällig für Oxidationsreaktionen. Die Langzeitstabilität dieser Systeme wird daher durch Alterungsschutzmittel eingestellt.

Polyacrylathaftklebstoffe[47, 48]. Bei den Polyacrylaten handelt es sich um die polymerisierten Ester der Acrylsäure. In der Regel werden keine Reinacrylate zu Haftklebstoffen verarbeitet sondern Copolymerisate verschiedener Ester. Als wichtigste Vertreter wären zu nennen *n*-Butyl-, *t*-Butyl-, 2-Ethylhexyl- und Cyclohexylacrylat. Werden polare Polymere gewünscht, so wird zudem reine Acrylsäure eingesetzt. Im technischen Maßstab werden diese Monomere radikalisch polymerisiert, was zu einer breiten Mol-

massenverteilung führt (siehe Abbildung 2.6).

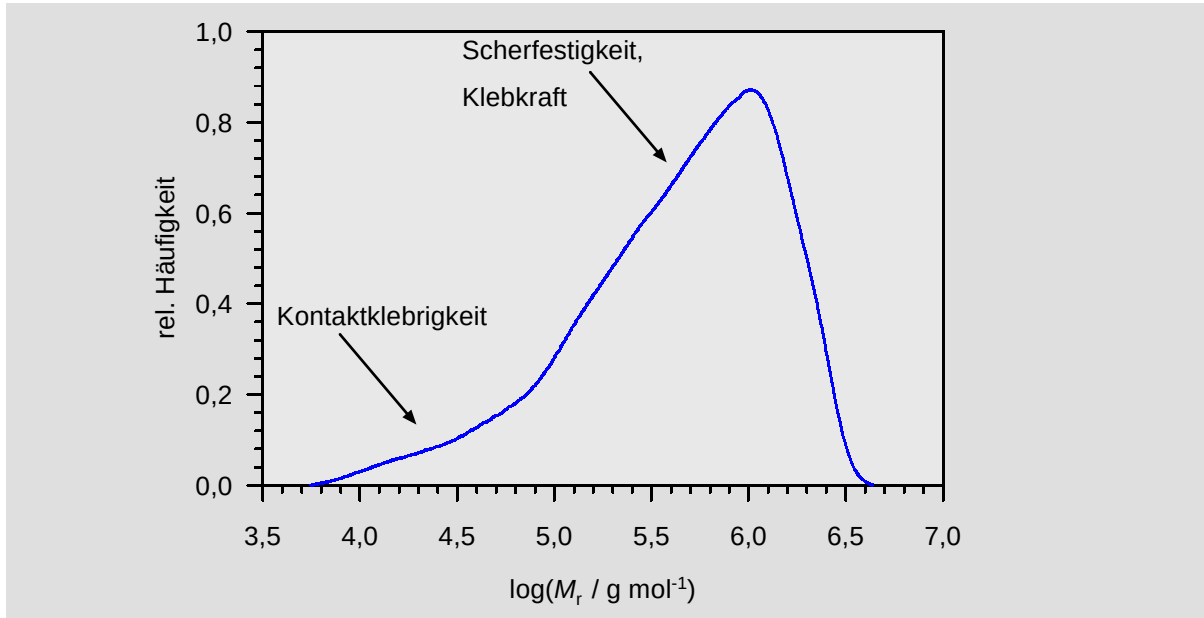


Abbildung 2.6: Molekulargewichtsverteilung eines klebtechnischen Polyacrylats. Die Polymerisation wird so gesteuert, daß sowohl hochmolekulare Anteile entstehen, die für eine hohe Scherfestigkeit und hohe Klebkraft notwendig sind, als auch niedermolekulare Anteile. Diese erhöhen die Kontaktklebrigkeit des Haftklebstoffs.

Obwohl die klebtechnisch eingesetzten Acrylate schon inhärent klebrig sind, werden ihnen bei Bedarf zusätzlich Harze zugemischt, die vor allem die Kontaktklebrigkeit erhöhen. Typische Acrylatklebmassen bestehen zu etwa 70 % aus dem Basispolymer, dem etwa 30 % Harz beigemischt werden.

Die Vorteile der Polyacrylat-Haftklebstoffe sind hohe Klebrigkeit, Klebkraft und Alterungsbeständigkeit. Sie sind allerdings in der Produktion deutlich kostenintensiver als Systeme auf Naturkautschukbasis.

2.2.3 Harze

Harze spielen bei der Herstellung vieler Haftklebstoffformulierungen eine wichtige Rolle[49, 50, 46, 51]. Naturharze werden schon seit dem Altertum für verschiedene Zwecke eingesetzt, unter anderem auch zum Kleben und als Dichtstoffe. Der Name Kolophonium, ein Sammelbegriff für aus Koniferen gewonnene, natürliche Harze, leitet sich von der kleinasiatischen Stadt Colophon ab. Durch Aufbereitung dieser Substanzgemische entstehen die sogenannten „Naturharze“. Kunstharze hingegen sind erst seit

der Zeit der chemischen Synthesen im industriellen Maßstab bekannt: Aus den bei gewissen Reaktionen als zähflüssige Schmierer anfallenden Nebenprodukte wurden schon bald durch gezielte Reaktionsführung harzartige Substanzen. Aus dieser Zeit stammen etwa die Cumaron-Inden- und Phenolharze.

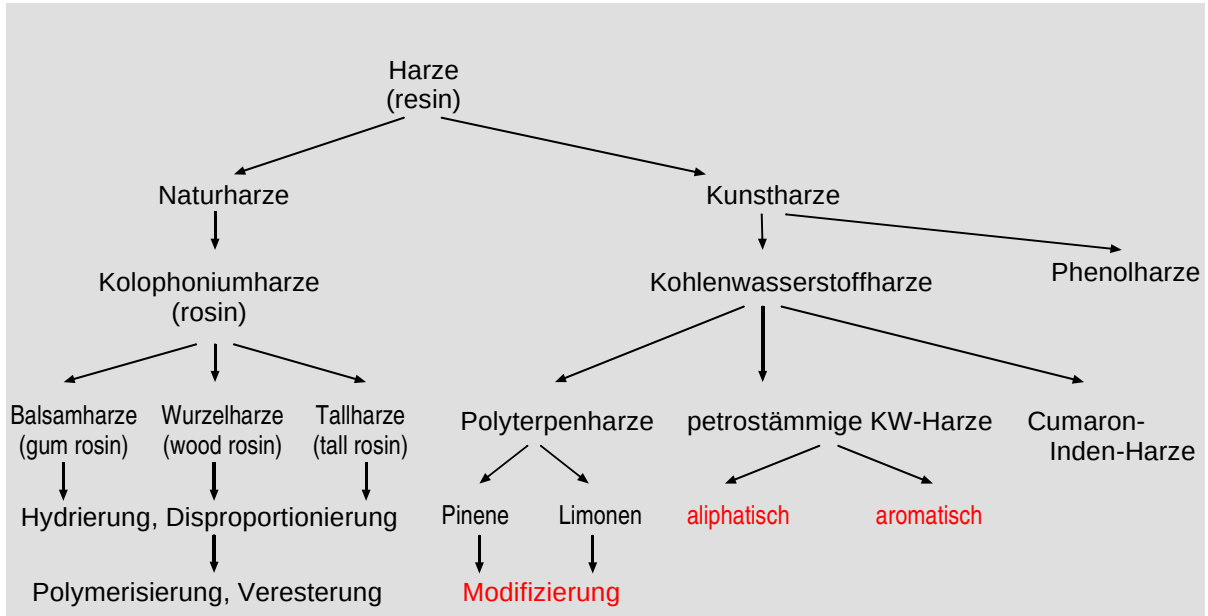


Abbildung 2.7: Harzgruppen.

Heute werden unter dem Sammelbegriff „Harz“ (nach DIN 55958 in der Fassung vom Dezember 1988) flüssige bis feste organische Produkte zusammengefaßt, für die eine mehr oder weniger breite Verteilung der relativen Molmassen charakteristisch ist. Demnach sind Harze Stoffgemische, die im festen Zustand amorph vorliegen und sich durch ein mehr oder weniger breites Erweichungsgebiet auszeichnen. Nach dieser DIN wird zwischen modifizierten und unmodifizierten Harzen natürlichen und synthetischen Ursprungs unterschieden.

Da Harze physikalisch und chemisch sehr unterschiedlicher Natur sein können, wurden Kennzahlen zur Einordnung ihrer anwendungsrelevanten Eigenschaften eingeführt. Meistens werden der Erweichungspunkt, die Farbe und der Aschegehalt angegeben. Je nach Harztyp treten weitere Kenndaten hinzu; bei den Naturharzen sind dies beispielsweise die Säure- und Verseifungszahl. Bei ungesättigten Verbindungen gibt die Bromzahl Auskunft über den Gehalt an Doppelbindungen. Mit Hilfe dieser Kennzahlen lassen sich Harze für bestimmte Applikationen auswählen bzw. ausschließen: Harze mit hoher Bromzahl sind nicht besonders alterungsbeständig, und für kristallklare Klebebänder eignen sich keine gefärbten Harze. In dieser Arbeit sind aromatische

und aliphatische Kohlenwasserstoffharze sowie modifizierte Polyterpenharze eingesetzt worden.

Ursprung und Herstellung wichtiger Harztypen und ihre chemische Einordnung sollen im folgenden beschrieben werden.

2.2.3.1 Naturharze

Harzgewinnung[52]. Seit dem Altertum sind Naturharze bekannt, die beim Ritzen von Bäumen austreten, um die Wunde wieder zu verschließen, und die nach einiger Zeit aushärten. Auf diese Weise wird noch heute Terpentin von Koniferen geerntet, wobei durch Schwefelsäurepasten ein kontinuierlicher Harzstrom erreicht wird. Es besteht zu 70-85 % aus festem Kolophonium; bei dem Rest handelt es sich um flüchtiges Terpentinöl, das dem Harz das Fließen ermöglicht, um aus der verletzten Pflanze auszutreten. Die durch Aufbereitung dieses Kolophoniums gewonnenen Harze werden als *Balsamharze* bezeichnet, während das Terpentinöl eine wichtige Quelle für *Polyterpenharze* ist. Eine weitere Kolophoniumquelle sind die Wurzeln alter Pinien, die gehäckselt und extrahiert werden. Durch anschließende Rektifikation erhält man die sogenannten *Wurzelharze*. Bei der Zelluloseherstellung fallen *Tallharze* (Tall, schwed. für Kiefer) an, die reich an Kolophonium sind.

Verarbeitung[50]. Kolophonium besteht aus einem Gemisch verschiedener Harzsäuren, das in dieser Form allerdings technisch kaum Verwendung findet. Zum einen unterliegt das Kolophonium als Naturstoff stark schwankenden Eigenschaften, und zum anderen ist es auf Grund seiner chemischen Struktur nicht alterungsbeständig. Daher werden aus dem Kolophonium durch Destillation die reinen Harzsäuren gewonnen (im wesentlichen sind hier zu nennen die verschiedenen Abietin- und Pimarsäuren), die auf verschiedene Arten weiterverarbeitet werden können:

- Abietinsäure besitzt zwei konjugierte C-C-Doppelbindungen, die sehr oxidationsempfindlich sind. Durch katalytische *Hydrierung* (bspw. an Raney-Nickel) entstehen alterungsbeständigere Produkte mit ansonsten ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ebenso lassen sich die Doppelbindungen durch *Disproportionierung* unter katalytischer Wirkung von Platin oder Iod schützen, wodurch Dehydro- und Dihydroabietinsäure entstehen.
 - Unter katalytischer Wirkung von Säuren wie Bortrifluorid oder Schwefelsäure können die Harzsäuren polymerisiert werden. Die entstehenden Produktgemische
-

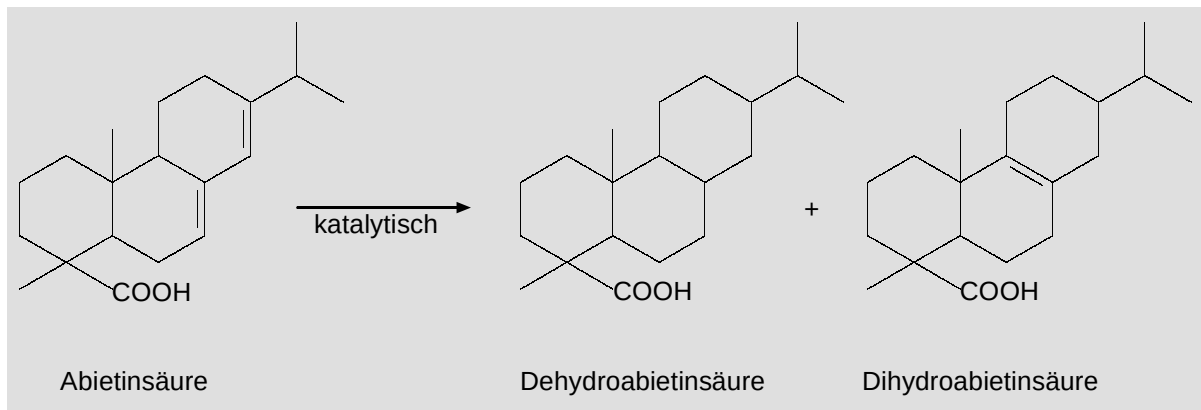


Abbildung 2.8: Umwandlung von Abietinsäure. Durch Hydrierung bzw. Disproportionierung entstehen weniger oxidationsempfindliche Harzsäuren.

bestehen größtenteils aus den Dimeren der Edukte.

- Die Säurefunktionen können ebenfalls weiter modifiziert werden; so kommen beispielsweise die Natrium- und Kaliumsalze als sogenannte „Resinate“ oder Harzseifen in den Handel. Die organischen Säuren können auch mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verestert werden. Da die Reaktionen durch sterische Hinderung nur langsam ablaufen, werden dazu hohe Temperaturen benötigt; andererseits sind die entstehenden Ester daher auch chemisch sehr stabil. Diese Ester zeigen höhere Erweichungstemperaturen und verhalten sich auch polymerähnlicher.

2.2.3.2 Kunstharze

Zu den Kunstharzen zählen diejenigen Harze, die durch Polymerisation niedrigmolekularer, nicht klebriger Monomereinheiten entstehen[53, 50]. Sie lassen sich in die großen Untergruppen Kohlenwasserstoffharze und Phenolharze gliedern, wobei letztere für die Haftklebstoffe kaum Bedeutung haben (eine Ausnahme bilden phenolmodifizierte Harze). Die Kohlenwasserstoffharze wiederum können aus natürlich gewonnenen Terpenen hergestellt werden (Polyterpenharze), oder aus Fraktionen petrochemischer Crackprozesse (petrostämmige Kohlenwasserstoffharze). Diese wichtigen Harze wurden in der vorliegenden Arbeit benutzt und werden daher im folgenden näher besprochen.

Polyterpenharze. Unter Terpenharzen werden diejenigen Harze zusammengefaßt, die durch Polymerisation von Monomeren mit Terpengerüst (meist Pinen und Limonen)

entstehen². Die Pinene stammen aus dem Destillat von Terpentinöl, das ein Nebenprodukt der Kolophoniumgewinnung darstellt (s.o.). Der Name „Limonen“ weist auf eine wichtige Quelle für diese Harze hin: Sie werden zu erheblichen Anteilen aus Zitrusfruchtschalen gewonnen. Diese Harze zeichnen sich durch ihre exzellente Verträglichkeit mit Haftklebstoffen auf Naturkautschukbasis aus; wegen der begrenzten Verfügbarkeit der Zitrusöle sind diese Harze allerdings auch vergleichsweise teuer.

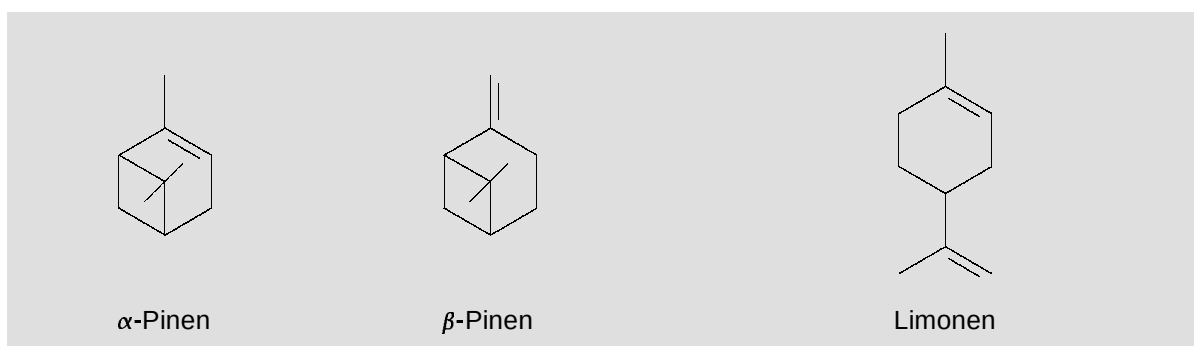


Abbildung 2.9: Monomere der Polyterpenharze.

Die Monomere werden in der Regel durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen zu Harzen polymerisiert; obgleich die aus α - und β -Pinen gewonnenen Produkte sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, wirken sie doch sehr unterschiedlich: Die β -Pinenharze sind hervorragende Klebrigmacher für Naturkautschuk, während α -Pinenharze mit gleichen physikalischen Eigenschaften (Erweichungstemperatur und Molekülmassenverteilung) bei weitem weniger wirksam sind. Diese lassen sich dafür umso besser in Systemen auf der Basis von Styrol-Butadien-Kautschuk einsetzen.

Eine weitere Möglichkeit, den Anwendungsbereich dieser Harze zu erweitern, bietet die Modifikation. Polyterpenharze bestehen aus reinen Kohlenwasserstoffen, die mit polaren Polymeren nicht mischbar sind. Eine Anwendung mit den acrylatstämmigen Haftklebesystemen bleibt ihnen daher verschlossen. Durch Einbringung aromatischer (d.h. polarisierbarer) oder polarer Gruppen läßt sich dies allerdings ändern: Phenolmodifizierte Polyterpenharze beispielsweise sind in Acrylatsystemen durchaus einsetzbar.

Kohlenwasserstoffharze. Ausgangspunkt für die Gewinnung der petrochemischen Kohlenwasserstoffharze, im allgemeinen kurz KW-Harze genannt, sind die durch Destillation gewonnenen Fraktionen des Steam-Crackings. Je nach Zusammensetzung der Vor-

²Obwohl Abietinsäure auch eine Verbindung mit Terpengerüst handelt, werden kolophoniumstämmige Harze nicht als Terpenharze bezeichnet, da sie keine Polymerisation durchlaufen.

lage, Naphta, und der Reaktionsführung entsteht aus höhermolekularen organischen Verbindungen ein niedermolekulareres Produktgemisch. Dieses wird durch Destillation in Fraktionen zerlegt, die nach der Anzahl der Kohlenstoffatome der Hauptbestandteile benannt sind. Für die Harzgewinnung sind die C₅- und die C₉-Fraktion von besonderem Interesse.

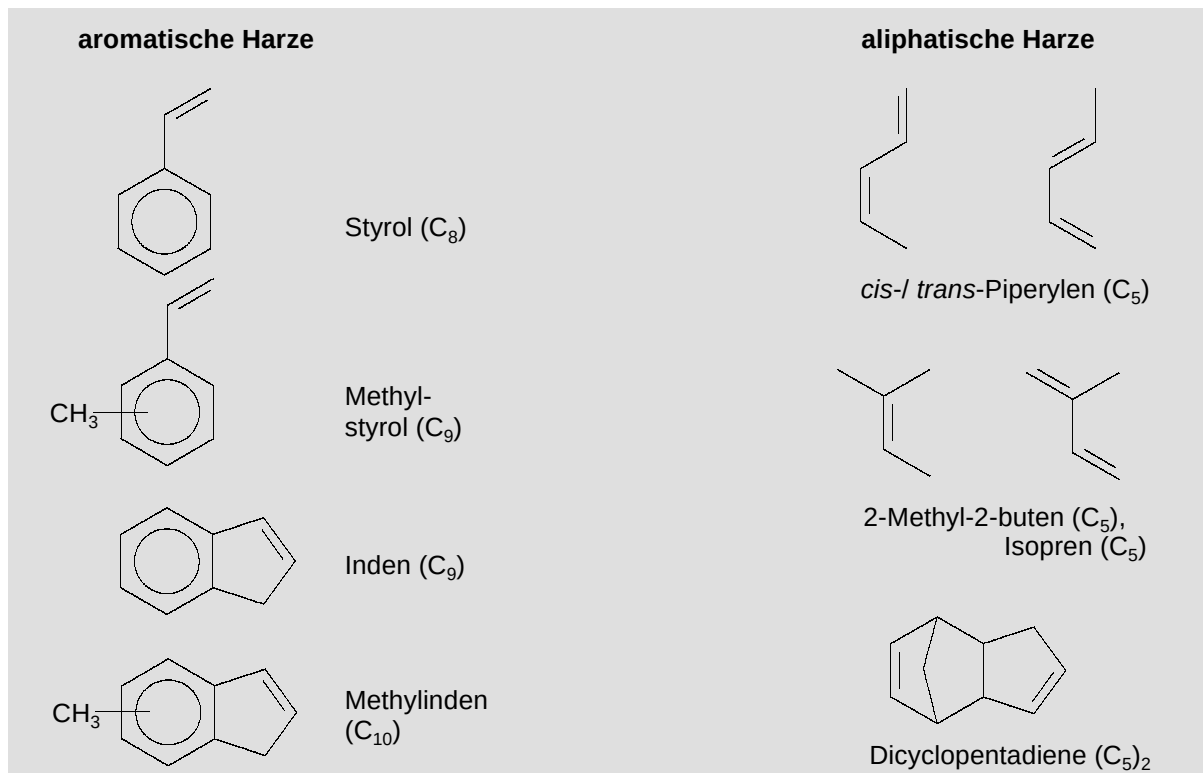


Abbildung 2.10: Harzgruppen nach Herkunft.

Die in Abbildung 2.10 gezeigten Monomere der zwischen 30 °C bis 80 °C siedenden C₅-Fraktion werden mittels FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren (meist BF₃ oder AlCl₃) zur Reaktion gebracht. In dieser Fraktion sind auch gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, die sich inert verhalten und so als Lösemittel dienen. Nach der Reaktion müssen die Katalysatoren abgetrennt werden, da sie im fertigen Produkt sonst zu unerwünschten Nebenreaktionen führen können. Dies geschieht zumeist durch Waschen mit Wasser. Danach wird das Lösemittel durch Erwärmen entfernt, und das noch flüssige Harz wird darauf durch Abkühlen zu Schuppen oder Pastillen verarbeitet. Diese Kohlenwasserstoffharze sind unpolar und können daher gut in Naturkautschuk-Systemen eingesetzt werden.

Analog lassen sich aus der C₉-Fraktion, welche zwischen 160 °C und 220 °C siedet und

vorwiegend aus Methylstyrol und seinen Homologen besteht, Harze polymerisieren. Je nach Siedeintervall, in dem diese Fraktion abgenommen wird, sind auch nennenswerte C₈-Bestandteile (Styrol) oder C₁₀-Verbindungen enthalten. Diese aromatischen KW-Harze lassen sich auch mit polaren Polymeren (Polyacrylaten) mischen.

2.3 Polymerblends

Haftklebstoffe auf Acrylat- und Naturkautschukbasis bestehen aus einem Basispolymer, in dem Harze zur gezielten Modifikation der Eigenschaften zugesetzt werden. Sie können daher als Polymerblends angesehen werden, für die thermodynamische Ansätze zur Beschreibung der Mischbarkeit bestehen[6]. Für die Acrylathaftklebstoffe in dieser Arbeit gilt, daß eine Kompatibilität der Komponenten grundsätzlich erwünscht ist. Auch die inkompatiblen Naturkautschuk/Acrylat-Systeme lassen sich als Polymerblends auffassen. Die Ausbildung ihrer Phasenstrukturen läßt sich anhand rheologischer Modelle verstehen.

2.3.1 Thermodynamik von Polymermischungen

Die thermodynamische Voraussetzung für die Mischbarkeit zweier Substanzen ist, daß die Mischungsenthalpie

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (2.11)$$

negativ ist. Nach FLORY und HUGGINS kann die Mischungsenthalpie für eine binäre Mischung aus zwei Polymeren 1 und 2 durch den Ausdruck

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \left(\chi_{12} x_1 x_2 + \frac{x_1}{P_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{P_2} \ln x_2 \right) \quad (2.12)$$

berechnet werden[54, 55]. Hierin stehen x_j für den Volumenanteil der Polymere, P_j für deren Polymerisationsgrad, und χ_{12} ist der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter. Der Ausdruck $RT(x_1 x_2 \chi_{12})$ entspricht der Mischungsenthalpie, während die kombinatorischen Terme $\frac{x_j}{P_j} \ln x_j$ die Mischungsentropie repräsentieren. Wegen der $\frac{1}{P_j}$ -Abhängigkeit verliert die Mischungsentropie demnach mit steigendem Polymerisationsgrad an Bedeutung. Im Gegensatz zu niedermolekularen Substanzen mit kleinem P_j sind die meisten Polymere deshalb nicht miteinander verträglich, weil der mit dem Mischungsvorgang einhergehende Entropiegewinn gering ist bzw. die wenigsten Systeme einen entsprechend niedrigen Wechselwirkungsparameter χ_{12} aufweisen. Die Polymerisationsgrade von Harzen sind hingegen relativ klein (P

liegt in der Größenordnung von 10), verglichen auf die Anzahl der Monomereinheiten der Basispolymere (P liegt in der Größenordnung von 1000 bei Acrylaten und noch viel höher bei Naturkautschuk). Harz/Polymer-Gemische bewegen sich daher an der Grenze der Verträglichkeit und weisen häufig Mischungslücken auf.

Der Wechselwirkungsparameter χ_{12} läßt sich nach TAGAMI[56] aus der Grenzflächenspannung γ_{12} bestimmen:

$$\chi_{12} = 6 \left(\gamma_{12} \frac{b^2}{k_B T} \right)^2 \quad (2.13)$$

Hierin stellt b die effektive Länge eines Grundbausteins der Polymerkette dar. Die Grenzflächenspannung ist eine Kraft, die an der Grenzfläche zweier kondensierter Phasen 1 und 2 wirkt. Für den Fall $\gamma_{12} < 0$ versucht das System, die Grenzfläche zu vergrößern (Vermischung), im umgekehrten Fall tritt Entmischung ein. Nach WU[57] kann γ_{12} aus der Oberflächenspannung σ_j bestimmt werden:

$$\gamma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 \cdot \cos \Theta \quad (2.14)$$

Hierin ist Θ der bei Kontaktwinkelmessungen bestimmte Winkel zwischen Referenzflüssigkeit und Substratoberfläche. Bessere Ergebnisse erhält man, wenn disperse und polare Anteile berücksichtigt werden:

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 4 \frac{\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} - 4 \frac{\sigma_1^p \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p} \quad (2.15)$$

Dabei stehen σ^d und σ^p für die dispersen bzw. polaren Anteile der Oberflächenspannung.

2.3.2 Rheologische Aspekte

Um Polymerblends mit homogenen Eigenschaften zu erhalten, werden die makroskopisch zerkleinerten Ausgangspolymere bei erhöhter Temperatur miteinander gemischt; das kann in Mischern, Knetern und Extrudern geschehen. Die dabei auftretenden Scherkräfte sorgen für eine Reduzierung der Phasengröße (disperses Mischen) und eine gleichmäßige Verteilung der Phasen (distributives Mischen). Das Ausmaß der Deformation D eines kugelförmigen Tropfens läßt sich nach TAYLOR[58] mit Hilfe der Weberzahl abschätzen durch

$$D = \frac{L - B}{L + B} \sim W_e \quad \text{mit} \quad W_e = \frac{\eta_M \dot{\gamma}}{\frac{\gamma_{12}}{r_D}} = \frac{\text{viskose Kräfte}}{\text{Grenzflächenkräfte}} \quad (2.16)$$

Hierin ist L die Länge der großen Achse und B die Länge der kleinen Achse des deformierten Tropfens, η_D die Viskosität der dispersen Phase und η_M die Viskosität der Matrix, $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit und r_D der Radius des kugelförmigen Tropfens.

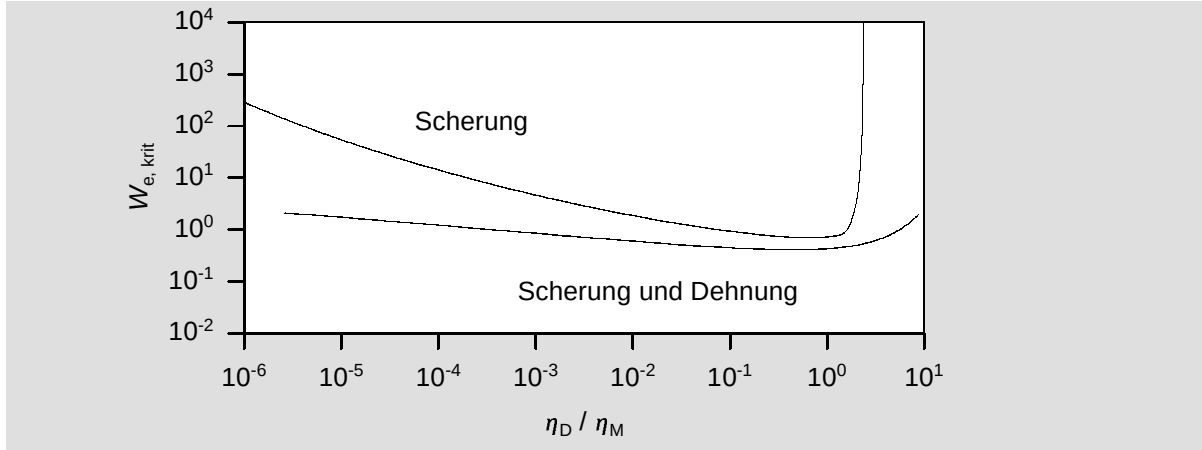


Abbildung 2.11: Abhängigkeit der kritischen WEBER-Zahl vom Viskositätsverhältnis. Nach GRACE[59]. Oberhalb der Grenzkurven kommt es zur Tropfenzerteilung, unterhalb zur Deformation.

Während die Grenzflächenkräfte den Tropfen stabilisieren, sorgen die viskosen Kräfte für Deformation und Zerteilung. Aus Abbildung 2.11 und Gleichung (2.16) geht hervor, daß die Zerteilung am leichtesten gelingt,

- wenn das Viskositätsverhältnis $\frac{\eta_D}{\eta_M} \approx 1$ ist,
- je kleiner die Grenzflächenspannung γ_{12} ist,
- je größer der Tropfen r_D ist, und
- je größer die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist.

2.3.3 Morphologie

Die Ausbildung der Phasenstruktur heterogener Polymermischungen hängt von einer Vielzahl von Parametern ab: Dazu zählen zum einen die Stoffwerte der Polymere (η , χ_{12} , γ_{12} , ϱ) und die Zusammensetzung des Blends x_j , zum anderen aber auch die Betriebswerte während der Herstellung (T , p , $\dot{\gamma}$ und andere). Bei binären Blends unterscheidet man zwischen drei Formen (siehe Abbildung 2.12 auf der nächsten Seite):

1. Polymer 1 bildet die Matrix und Polymer 2 liegt darin dispergiert vor ($x_1 \gg x_2$);

2. Polymer 1 und 2 bilden eine co-kontinuierliche Struktur; dieser Fall tritt etwa ein bei

$$0,4 < \frac{\eta_1}{\eta_2} \approx \frac{x_1}{x_2} < 2,5$$

3. Polymer 2 bildet die Matrix und Polymer 1 liegt darin dispergiert vor ($x_1 \ll x_2$).



Abbildung 2.12: Morphologien binärer Polymerblends (schematisch). Ist eines der Polymere im großen Überschuß vorhanden, so wird es die Matrix bilden, in dem das andere dispergiert vorliegt (1 und 3). Im Übergang zwischen diesen beiden Extrema können co-kontinuierliche Strukturen auftreten (2)[4, 5, 3].

2.4 Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung von Haftklebsystemen werden verschiedenartige Methoden eingesetzt. Wenn man die Klebstoffe als Flüssigkeiten ansieht und sie hinsichtlich ihres Fließverhaltens untersucht, lassen sich viele ihrer Klebeigenschaften voraussagen. Die Beschreibung dieser Fließeigenschaften ist Aufgabe der Rheologie. Sie erfaßt allerdings nur über das gesamte Prüfvolumen gemittelte Eigenschaften, welche die Geschwindigkeit der Bindungsbildung bestimmen. Die Eigenschaften der Klebstoffoberfläche wie bspw. die Oberflächenspannung hingegen, die die treibende Kraft beim Bindungsaufbau darstellen, lassen sich mit der Rheologie nicht darstellen. Daher werden bei der Entwicklung von Haftklebstoffen nebeneinander rheometrische Messungen und anwendungsbezogenen Standardprüfmethode eingesetzt.

Zunächst soll anhand dieser Prüfmethode gezeigt werden, welche charakteristischen Eigenschaften die Haftklebstoffe besitzen, bevor dann versucht wird, die zugrundeliegenden Effekte mit Hilfe rheologischer Modelle zu beschreiben.

2.4.1 Anwendungsbezogene Prüfmethoden

Prüfmethoden werden beispielsweise seitens des Deutschen Instituts für Normung e. V. herausgegeben[60, 61, 62, 63]. Um eine gewisse Vergleichbarkeit der Produkte zu erreichen, wurden auch umfangreiche Kataloge an Prüfverfahren seitens der Vereinigungen der klebebandproduzierenden Industrie herausgegeben: Die Prüfmethoden nach PSTC (Pressure Sensitive Tape Council), FINAT (Federation Internationale des Fabricants et Transformatuers d'Adhésifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports), A.F.E.R.A. (Association des Fabricants Européens de Ruban Autoadhésifs) und auch der ASTM (American Society for Testing Materials) sind international gebräuchlich. Die wichtigsten Gesichtspunkte, nach denen selbstklebende Produkte für spezielle Applikationen regelrecht „designed“ werden, sind

- Oberflächen- oder Anfaßklebrigkeit (Tack),
- Klebkraft und
- Langzeithaltervermögen (Scherfestigkeit).

Die zugrundeliegenden, prinzipiellen Prüfverfahren werden im folgenden erläutert.

2.4.1.1 Tack[64]

Die bemerkenswerte Eigenschaft der Haftklebstoffe, innerhalb von Sekundenbruchteilen eine dauerhafte und belastbare Bindung zu einer Substratoberfläche aufzubauen, wird „Tack“ genannt; ein Fachausdruck, der sich nur unzureichend als „Kontaktklebrigkeit“ umschreiben läßt. Da kein treffender deutscher Fachausdruck existiert, soll an dieser Terminologie festgehalten werden.

Tack kann auf unterschiedliche Arten bestimmt werden[64]. In dieser Arbeit ist mit der sogenannten „Probe-Tack“-Methode gearbeitet worden, da dieser makroskopische Prüfvorgang den mikroskopischen Adhäsionsmessungen des Rasterkraftmikroskops am ähnlichsten ist. Wie in Abbildung 2.13 dargestellt, wird zur Bestimmung des Probe-Tacks eine Stahlsonde mit definierter Geometrie (Zylinder oder Kugel) mit einer Geschwindigkeit v_0 senkrecht an die Probe herangeführt, bis eine vorbestimmte Kraft $F_{\max}$ erreicht ist. Bei viskosen Proben wie Haftklebstoffen „fließt“ die Probe in dieser Zeit unter der Sonde weg, wodurch die registrierte Kraft F in dieser Zeit nicht konstant bleibt sondern nachläßt. Nach einer Zeit Δt wird sie wieder mit einer Geschwindigkeit v_1 von der Probe weggezogen, wobei die Kraft $F(t)$ registriert wird. Zur Beschreibung

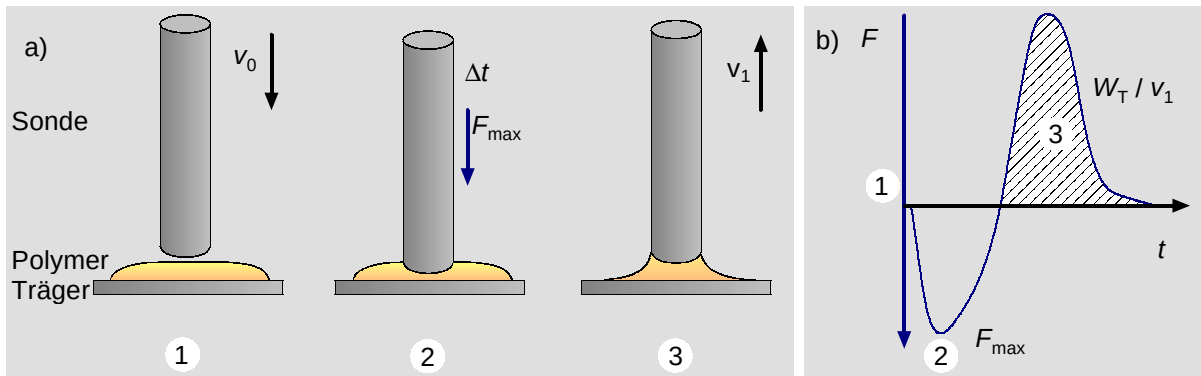


Abbildung 2.13: Bestimmung des Probe-Tacks. Zur Bestimmung der Haftenergie wird eine Stahlsonde senkrecht mit einer Geschwindigkeit v_0 an eine Probe herangeführt, bis eine Maximalkraft $F_{\max}$ registriert wird. Dann wird die Bewegung der Sonde für eine Zeit Δt angehalten. Danach wird die Sonde von der Probe senkrecht weggezogen. Die Geschwindigkeiten liegen je nach Prüfvorschrift im Bereich von einigen $0,001 - 1 \text{ ms}^{-1}$, und die Kontaktzeiten im Bereich von etwa $1 - 1000 \text{ ms}$.

der Klebrigkeit werden sowohl die dabei auftretende maximale Trennkraft angegeben als auch die insgesamt zum Trennen aufzuwendende Arbeit

$$W_t = v_1 \cdot \int F \langle t \rangle dt \quad . \quad (2.17)$$

Integrationsgrenzen sind hier Anfangs- und Endpunkt des positiven Kraftsignals. ZOSEL[65] weist in seinen Untersuchungen darauf hin, daß dieser Wert am weitesten mit dem subjektiven Klebrigkeitsempfinden übereinstimmt. Ferner finden FOSTER et al., daß Probe-Tack und Adhäsion gemessen mit rasterkraftmikroskopischen Kraft/Distanz-Kurven zu größenordnungsmäßig gleichen Ergebnissen führt[45].

Es muß erwähnt werden, daß alle Tackmessungen nicht die reinen Materialeigenschaften des Haftklebstoffs erfassen. Die ermittelten Werte sind abhängig von der Dicke des Haftklebstoffschicht und von dem u. U. verwendeten Trägermaterial und dessen Dicke. Daneben spielen die Rahmenparameter Temperatur und relative Luftfeuchte ebenso eine Rolle wie die Andruckkraft und -dauer und Konditionierungszeiten zwischen Präparation und der eigentlichen Messung.

2.4.1.2 Klebkraft

Die Klebkraft gibt über die maximale Belastbarkeit der Verklebung Auskunft und wird durch die Adhäsion des Klebstoffs an Substrat- und Trägeroberfläche sowie die Kohäsion der Masse beeinflusst. Sie wird auf ein Material bezogen, meistens Stahl oder

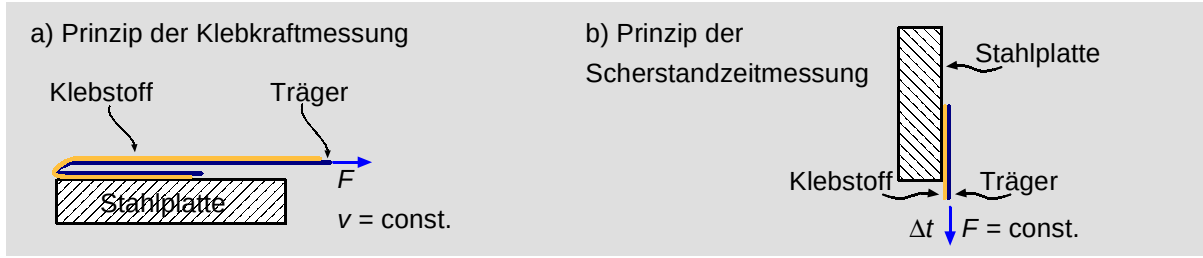


Abbildung 2.14: Messung von Klebkraft und Scherstandzeit. a) Die Messung der Klebkraft erfolgt hier unter einem Abzugswinkel von 180° bei konstanter Abzugsgeschwindigkeit v , wobei die Kraft $F(t)$ gemessen wird. Als Klebkraft wird ein mittlerer Wert angegeben. b) Die Bestimmung der Scherstandzeit erfolgt bei konstanter Belastung F , und die Zeit Δt_{SSZ} bis zum Versagen der Verklebung wird gemessen.

Polyethylen. Zur Bestimmung wird ein Streifen eines auf ein Trägermaterial aufgetragenen Haftklebstoffs auf ein Testsubstrat geklebt und im 90° - oder 180° -Winkel wieder mit konstanter Geschwindigkeit abgezogen. Gemessen wird die dabei aufzuwendende Kraft.

Wie der Tack ist auch die Klebkraft von der Schichtdicke des Klebstoffs, Trägermaterial, Substrat und Substratoberfläche sowie Temperatur und Luftfeuchte abhängig.

2.4.1.3 Scherfestigkeit

Da es sich bei den Haftklebstoffen nicht um Festkörper, sondern um (hochviskose) Flüssigkeiten handelt, unterliegen sie bei stetiger Belastung einem langsamen Kriechen. Bei der Herstellung des selbstklebenden Systems wird versucht, dieses Kriechen zu minimieren, damit eine solche Verklebung auch unter Belastung möglichst dauerhaft ist.

Die Scherstandzeit Δt_{SSZ} ist ein Maß für die Dauerbelastbarkeit einer Verklebung. Experimentell wird die Scherstandzeit ermittelt, indem eine Verklebung einer konstanten Kraft ausgesetzt wird. Die Zeit bis zum Versagen der Verklebung wird Scherstandzeit genannt.

Die Scherstandzeit kann nach [66] mit folgendem Ausdruck abgeschätzt werden:

$$\Delta t_{\text{SSZ}} = \eta_{\text{mix}}^\circ \frac{l^2 \cdot b}{2 d F} \quad (2.18)$$

Hierin steht l für die Verklebungslänge, b für die Breite, d für die Schichtdicke des Klebstoffs und F für die wirkende Kraft. Die Nullviskosität η_{mix}° des Haftklebstoffs

kann dabei mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden nach[67]:

$$\log \eta_{\text{mix}}^{\circ} = x_1 \log \eta_1^{\circ} + x_2 \log \eta_2^{\circ} + \dots \quad (2.19)$$

Der Parameter x_j stellt hier den Volumenanteil der Komponenten dar. Da Δt_{SSZ} proportional zu $\eta_{\text{mix}}^{\circ}$ ist, ergibt die logarithmische Auftragung von Δt_{SSZ} gegen x_j eine Gerade. Abweichungen von diesem Verhalten weisen auf nicht-mischbare Systeme hin, in denen inkompatible Komponenten verarbeitet wurden.

Die Nullviskosität η° , die ein Maß für das Fließverhalten unter langandauernder Scherung ist, hat einen entscheidenden Einfluß auf die Scherstandzeit. Sie findet sich wieder im Fließgebiet der Polymere bei niedrigen Scherraten und hohen Temperaturen (Abschnitt 2.4.2.3). Dieses Fließen bedeutet auf molekularer Ebene ein Aneinander vorbeigleiten der Polymermoleküle. Durch Vernetzung der Polymermoleküle untereinander kann dieser Vorgang gehemmt und damit die Scherstandzeit drastisch erhöht werden. Ein Maß für die Vernetzung liefert die Gelwertbestimmung.

2.4.2 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse[68, 69]

Einen anderen Zugang zu den mechanischen Eigenschaften der Polymere im allgemeinen bietet die Rheometrie, speziell die Messung der mechanischen Dämpfung bei oszillatorischer Scherung[68]. Mit Hilfe mechanischer Modelle lassen sich makroskopische Eigenschaften der Haftklebstoffe auf molekularer Ebene interpretieren. Dieses Verständnis ist wichtig, wenn die Eigenschaften eines Haftklebesystems gezielt verändert werden sollen[70].

2.4.2.1 Methode der Schwingungsrheometrie

Bei Schwingungsmessungen wird eine Probe des zu untersuchenden Polymers einer sinusförmigen Scherung mit kleiner Amplitude $\hat{\gamma}$ unterworfen (Abbildung 2.15). Über einen Kraftaufnehmer wird die Schubspannung τ gemessen, die der Scherung um den Winkel δ vorausseilen kann:

$$\text{Scherung :} \quad \gamma = \hat{\gamma} \sin \omega t \quad (2.20)$$

$$\text{Schergeschwindigkeit :} \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega \hat{\gamma} \cos \omega t \quad (2.21)$$

$$\text{Schubspannung :} \quad \tau = \hat{\tau} \sin (\omega t + \delta) \quad (2.22)$$

Die Scherung ist dimensionslos, die Schergeschwindigkeit trägt die Einheit s^{-1} und die Schubspannung die Einheit 1 Pa.

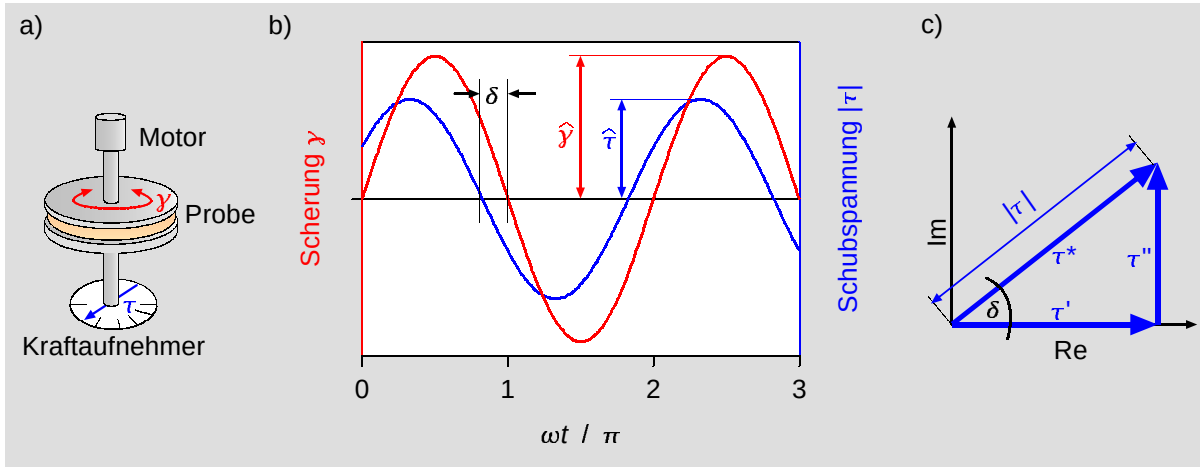


Abbildung 2.15: Meßprinzip der Schwingungsrheometrie. a) Zur Messung eines Dämpfungsspektrums wird eine Probe zwischen zwei Platten durch sinoidale Rotation $\gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin \omega t$ geschert. Die Amplitude der daraufhin eintretenden Schubspannung $\tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega t + \delta)$ und die Phasenverschiebung δ werden gemessen (b). Über die Beziehung $\tau = G \gamma$ lassen sich Real- und Imaginärteil des Schubmoduls G^* bestimmen, wenn $\hat{\gamma}$, $\hat{\tau}$ und δ bekannt sind (c).

Wichtig ist, daß die Messungen im linear-viskoelastischen Bereich des Polymers stattfinden, denn nur dann resultiert eine ebenfalls sinusförmige Schubspannung (siehe hierzu Abschnitt A auf Seite 110). Bei hinreichend kleinen Amplituden verhalten erfahrungsgemäß praktisch alle Stoffe linear. Für rein elastische Festkörper findet man den Zusammenhang

$$\tau_{\text{Hooke}} = G_{\text{H}} \cdot \gamma \quad . \quad (2.23)$$

Der Proportionalitätsfaktor G_{H} für diesen modellhaften HOOKE-Festkörper entspricht einer klassischen Federkonstanten, die auf die Probengeometrie normiert wurde:

$$F = k_{\text{Hooke}} \cdot l \quad (2.24)$$

$$F = G \cdot A \frac{l_{\text{geschert}}}{l_{\text{ungeschert}}} \quad (2.25)$$

$$F = G \cdot \gamma A \quad (2.26)$$

Hierin ist l die Längendimension des Probekörpers und A die Grundfläche. G heißt *Schubmodul* und hat die Einheit 1 Pa. Allgemein gilt für das Verhältnis von resultierender Schubspannung zu angelegter Scherung:

$$G \equiv \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.27)$$

Ein weiterer Grenzfall ist das Verhalten einer idealen NEWTONschen Flüssigkeit. Die Schubspannung verhält sich hier proportional zur Schergeschwindigkeit:

$$\tau_{\text{Newton}} = \eta_N \cdot \dot{\gamma} = \eta_N \cdot \omega \hat{\gamma} \sin \left\langle \omega t + \frac{\pi}{2} \right\rangle \quad (2.28)$$

Gleichung (2.28) zeigt, daß mit viskosem Verhalten des Probekörpers die Schubspannung frequenzabhängig wird und außerdem eine Phasenverschiebung hinzutritt. Reale Körper zeigen ein visko-elastisches Verhalten, in dem sich sowohl viskose als auch elastische Anteile widerspiegeln. Diese Zusammenhänge sollen im folgenden kurz am Beispiel des KELVIN-VOIGT-Körpers und der MAXWELL-Flüssigkeit erläutert werden.

2.4.2.2 Frequenzabhängige Moduln

Zur Beschreibung frequenzabhängiger Moduln wird im allgemeinen eine Darstellung in der komplexen Ebene gewählt; der komplexe Modul G^* besteht aus einem Real- und einen Imaginärteil:

$$G^* = G' + i G'' \quad (2.29)$$

G' heißt *Speichermodul* und entspricht dem HOOKEschen Anteil des Moduls, der in der Lage ist, Energie in Form von Deformationsarbeit zu speichern. Der Imaginärteil G'' heißt *Verlustmodul* und hängt mit dem anteiligen NEWTONschen Verhalten zusammen, bei dem durch Dämpfung mechanische Energie innerhalb des Systems dissipiert.

In der komplexen Ebene stehen G' und G'' senkrecht aufeinander. Die vektorielle Addition beider Größen ergibt den komplexen Modul G^* mit dem Betrag

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.30)$$

G^* bildet mit der realen Achse den *Verlustwinkel* δ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.31)$$

Die Größe $\tan \delta$ entspricht dem Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul und ist damit ein Maß für die während der Scherung dissipierende Energie: Vergleichsweise hohe Verlustmodule führen zu großen $\tan \delta$ -Werten. Im Grenzfall $\delta = \frac{\pi}{2}$ liegt NEWTONsches Verhalten vor.

Hookescher Körper. Aus den Gleichungen (2.23), (2.27) und (2.29) erhält man für den komplexen Modul des HOOKEschen Körpers:

$$G_{\text{Hooke}}^* = G' + i G'' = \underbrace{G_H}_{G'} \quad (2.32)$$

Der Modul des HOOKEschen Körpers verfügt demnach nur über einen realen Anteil, nämlich den Speichermodul.

Newtonsche Flüssigkeit. Zur Überführung des Verhaltens der NEWTONschen Flüssigkeit in die komplexe Schreibweise wird die Ableitung nach der Zeit in Gl. (2.28) als Multiplikation mit der komplexen Frequenzvariablen $i\omega$ geschrieben:

$$\tau_{\text{Newton}}^* = \eta_N i \omega \gamma \quad (2.33)$$

Der komplexe Modul der NEWTONschen Flüssigkeit ergibt sich mit Gl. 2.27 zu:

$$G_{\text{Newton}}^* = G' + i G'' = i \underbrace{\omega \eta_N}_{G''} \quad (2.34)$$

Dieser Modul besitzt keinen Realteil, lediglich der Verlustmodul ist von 0 verschieden: Der Dämpfer speichert keine mechanische Energie. Der Verlustwinkel δ beträgt genau $\frac{\pi}{2}$, somit geht $\tan \delta$ gegen unendlich. Die in einem Probenvolumen pro Schwingung dissipierende Energie ist allgemein

$$W_{\text{diss}} = \int_{\omega t=0}^{2\pi} \tau d\gamma \quad . \quad (2.35)$$

Für $\delta = \frac{\pi}{2}$ wird dieser Ausdruck maximal und geht gegen

$$W_{\text{diss, Newton}} = \pi \eta_N \omega \hat{\gamma}^2 \quad .$$

Kombinierte Schaltbilder. In der Rheologie werden HOOKEscher Körper und NEWTONsche Flüssigkeit oft in Schaltbildern miteinander kombiniert, um das Verhalten realer Systeme zu modellieren (Abbildung 2.16 auf der nächsten Seite). Bei paralleler Anordnung zweier Elemente werden beide gleichermaßen geschert ($\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$). Daraus resultieren zwei Schubspannungen, deren Beträge sich additiv zur Gesamtschubspannung verhalten.

Entsprechend gilt, daß bei serieller Anordnung die an beiden Elementen anliegende Schubspannung gleich groß ist ($\tau = \tau_1 = \tau_2$), während sich die Beiträge der Scherungen additiv verhalten³. Es folgt:

$$\tau_{\text{parallel}} = \tau_1 + \tau_2 \quad <=> \quad G_{\text{parallel}} = G_1 + G_2 \quad (2.36)$$

$$\gamma_{\text{seriell}} = \gamma_1 + \gamma_2 \quad <=> \quad \frac{1}{G_{\text{seriell}}} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \quad (2.37)$$

³Es existieren für die mechanischen Schaltbilder, analog zu denjenigen aus der Elektrodynamik, Knoten- und Maschenregeln. Die Gesetzmäßigkeiten und die entsprechende Mathematik lassen sich aufeinander übertragen[71].

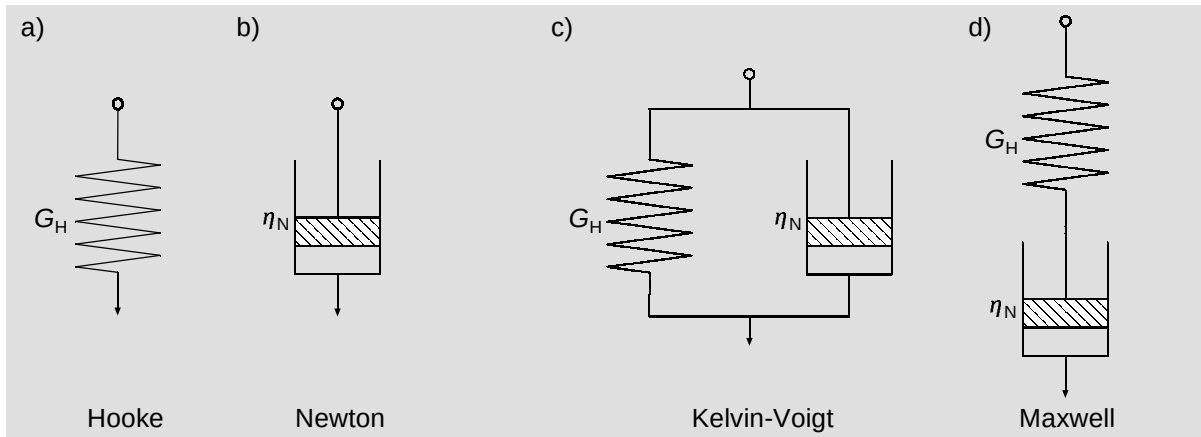


Abbildung 2.16: Wichtige Grundkörper der Rheologie. a) HOOKEsches Verhalten, symbolisiert durch eine Feder. Die Gegenkraft ist proportional der Auslenkung und die Schubspannung proportional der Scherung. b) NEWTONsche Flüssigkeit, angezeigt durch einen mechanischen Dämpfer. Die Schubspannung ist proportional der Schergeschwindigkeit. c) Durch Parallelschaltung beider Elemente läßt sich das Verhalten des idealen KELVIN-VOIGT-Körpers darstellen. d) In Serie geschaltet, symbolisieren Feder und Dämpfer eine MAXWELL-Flüssigkeit.

Kelvin-Voigt-Körper. Bei paralleler Anordnung von Feder und Dämpfer spricht man vom KELVIN-VOIGT-Körper. Durch Kombination der Gln. (2.23) und (2.33) entsprechend Gl. (2.36) erhält man:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{Kelvin-Voigt}}^* &= \tau_{\text{Hooke}} + \tau_{\text{Newton}} \\ \frac{\tau_{\text{Kelvin-Voigt}}^*}{\gamma} &= G_{\text{Kelvin-Voigt}}^* = G_H + i \omega \eta_N \end{aligned}$$

Die Betrachtung des komplexe Moduls G^* zeigt für diesen Körper, daß für niedrige Scherraten ω der Einfluß des Dämpfers gering und daher ein elastisches Verhalten zu erwarten ist (daher spricht man vom KELVIN-VOIGT-Körper). Linear mit zunehmender Scherrate gewinnt der Verlustmodul an Bedeutung.

Maxwell-Flüssigkeit. Die serielle Anordnung von Schubmodul und Viskosität führt zur MAXWELL-Flüssigkeit. Durch Kombination der Gln. (2.32) und (2.34) entsprechend Gl. (2.37) ergibt sich für die MAXWELL-Flüssigkeit:

$$\frac{1}{G_{\text{Maxwell}}^*} = \frac{1}{G_H} + \frac{1}{i \omega \eta_N} \quad (2.38)$$

Nach Einführung der Relaxationszeit $\lambda = \eta_N/G_H$ und Trennung in Real- und Imaginärteil erhält man:

$$\begin{aligned} G_{\text{Maxwell}}^* &= G_H \frac{1}{1 - i \frac{1}{\omega \lambda}} \\ &= G_H \frac{(\omega \lambda)^2}{(\omega \lambda)^2 + 1} + i G_H \frac{\omega \lambda}{(\omega \lambda)^2 + 1} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Die Betrachtung beider Moduln für den Fall niedriger Scherraten $\omega \rightarrow 0$, zeigt, daß der Schubmodul gegen Null geht, während der Verlustmodul sich linear zur Scherrate ω verhält (daraus folgt der Ausdruck MAWELLSche *Flüssigkeit*). Unter großen Scherraten $\omega \rightarrow \infty$ geht der Verlustmodul gegen Null, während der Speichermodul den Wert G_H annimmt.

Reale Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie über breite Verteilungen von Relaxationszeiten λ , ein sogenanntes Relaxationszeitspektrum verfügen. Diese Verteilung resultiert aus dem molekularen Ursprung der entsprechenden Relaxationsprozesse, die unterschiedlicher Natur sein können. Dies soll am Beispiel der Aggregatzustände der Polymere verdeutlicht werden.

2.4.2.3 Molekulare Struktur und Aggregatzustände der Polymere[72, 73]

Polymere auf Kohlenstoffbasis zeigen Vielfalt von möglichen Konformationen. Die freie Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen erlaubt es dem fadenförmigen Makromolekül, eine knäulförmige Struktur anzunehmen, die keinerlei Vorzugsrichtung aufweist.

In der Kälte ist die Rotation um die C-C-Bindungen nur eingeschränkt möglich; die thermische Energie $k_B T$ ist geringer als es zur Überwindung der sterischen Rotationsbarrieren erforderlich wäre. In diesem Zustand sind die meisten Polymere sehr spröde, und die Bruchdeformation ist gering, da Valenzabstände und -winkel nur geringfügige Änderungen zulassen. Dieser Aggregatzustand wird als *Glaszustand* bezeichnet, in dem nur eine sehr begrenzte Nahordnung besteht.

Bei höheren Temperaturen taut die Rotation einzelner Seitenketten langsam auf; in einigen Fällen konnte dieser sogenannte β -Prozeß mit einem sekundären Relaxationsgebiet in Verbindung gebracht werden (siehe Abbildung 2.17 auf der nächsten Seite). Dies ist beispielsweise über dielektrische Messungen möglich, wenn das Polymer polare Gruppen enthält, wie es beispielsweise bei Acrylaten oder Methacrylaten der Fall ist[74].

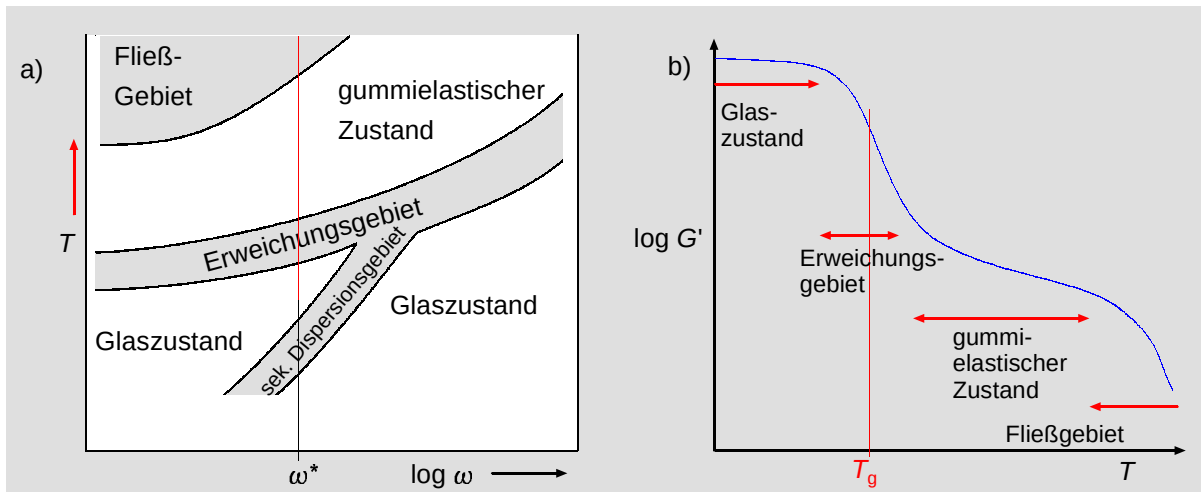


Abbildung 2.17: Lage der Aggregatzustände amorpher Polymere. Glaszustand und gummielastischer Zustand sind im Zeit/Temperatur-Diagramm durch ein Erweichungsgebiet voneinander getrennt (a). Der Speichermodul nimmt im Erweichungs- wie im Fließgebiet mit der Temperatur stark ab; diese Zonen werden Dispersionsgebiete genannt (b). Nach [72].

Weitere Temperaturerhöhung führt über ein zweites Relaxationsgebiet, den α -Prozeß, in der der Elastizitätsmodul erheblich absinkt, zum gummielastischen Zustand. Die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, heißt *Glastemperatur* und wird T_g genannt. Da in dieser Arbeit die mechanischen Eigenschaften der Polymere im Vordergrund stehen, wird im folgenden ausschließlich von der dynamischen Glastemperatur T_g^{dyn} gesprochen, die die Lage des Dämpfungsmaximums bei einer bestimmten Scherrate ω^* bezeichnet.

Im gummielastischen Zustand ermöglicht die BROWNSche Molekularbewegung ganzen Kettensegmenten, mechanischen Einflüssen auszuweichen und aneinander vorbeizugleiten. Voluminöse Seitenketten, wie beispielsweise *t*-Butyl- oder Cyclohexylgruppen in Polyacrylaten und Polymethacrylaten wirken als Abstandhalter und drängen die Hauptketten auseinander mit der Folge, daß die Wechselwirkungen geringer werden und damit auch die aufzubringende thermische Aktivierungsenergie. Damit ist die Lage der Glastemperatur von der Struktur des Polymers abhängig.

Die Elastizität der Polymere geht im gummielastischen Zustand auf eine Orientierung der Makromoleküle entlang der einwirkenden Schubspannung zurück. Die rücktreibende Kraft ist das Bestreben des Systems, wieder einen Zustand größerer Entropie einzunehmen; diese Form der Elastizität wird daher auch *Entropieelastizität* genannt. Im Gegensatz dazu beruht die Elastizität im Glaszustand letztlich ausschließ-

lich auf COULOMB-Abstoßungen, weswegen hier auch von *Energieelastizität* gesprochen wird.

Sind die einzelnen Polymermoleküle nicht über Brücken durch Valenzbindungen miteinander verknüpft (vernetzt), so geht das Polymer bei weiterer Erwärmung in elastoviskoses Fließen über.

Abschließend sollen die mechanischen Größen G' , G'' und $\tan \delta$ eines Polyacrylates dargestellt werden, das klebtechnisch Verwendung findet. Diese mechanischen Eigenschaften werden meist in Abhängigkeit der Temperatur gemessen, da experimentell nur ein vergleichsweise geringer Frequenzausschnitt von wenigen Dekaden direkt zugänglich ist. Auf die Äquivalenz von Temperatur und Frequenz wird gesondert in Abschnitt 2.4.2.4 eingegangen. Die mechanische Dämpfung $\tan \delta$ kann bei einer Festfrequenz ω^* wie in Beispiel 2.18 temperaturabhängig gemessen werden.

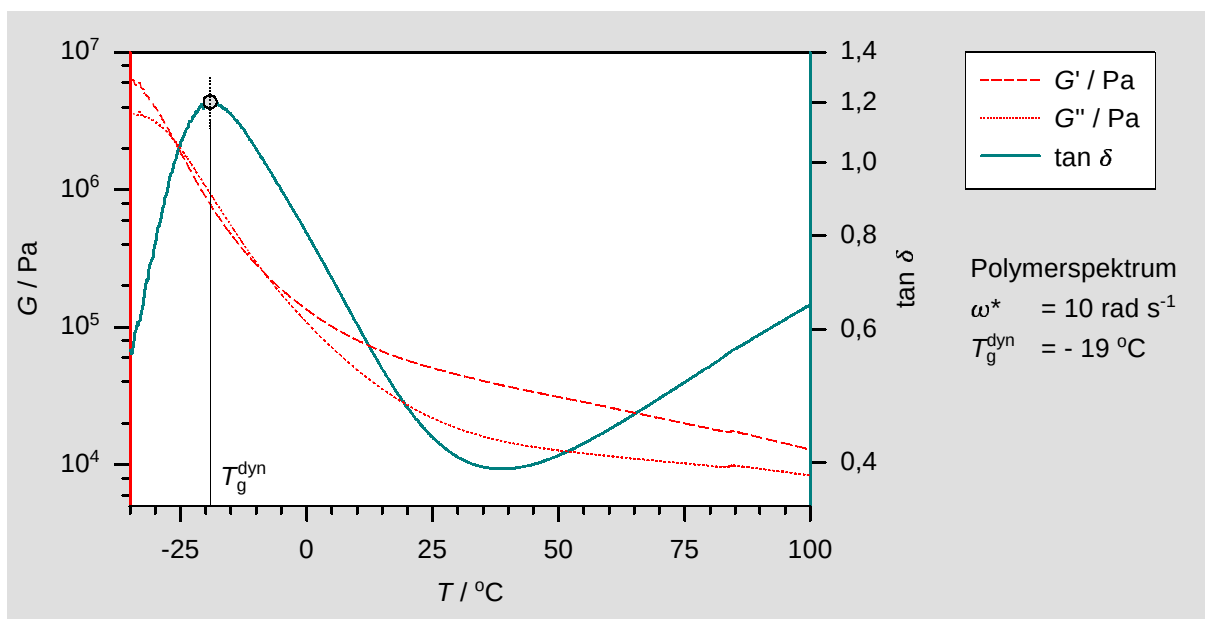


Abbildung 2.18: Temperaturabhängige Moduln und $\tan \delta$ eines Polyacrylats. Die Größen G' , G'' und $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur, gemessen an einem klebtechnisch eingesetzten Standardacrylat. Das Maximum der Funktion $\tan \delta \langle T \rangle$ wird „dynamische Glastemperatur der Frequenz ω^* “ genannt. Unterhalb dieser Temperatur T_g^{dyn} verhält sich das Polymer bei dieser Beanspruchungsfrequenz spröde und glasartig, oberhalb von T_g^{dyn} liegt kautschukelastisches Verhalten vor.

Schub- und Verlustmodul der weicheren Polyacrylate fallen mit der Temperatur kontinuierlich, und Erweichungsgebiet, Gummielastizität und Fließgebiet gehen mehr oder

weniger ineinander über. Die einzelnen Bereiche lassen sich besser anhand des Verlaufs des $\tan \delta$ erkennen: Im Tieftemperaturgebiet liegt glasartiges Verhalten vor. Das Erweichungsgebiet tritt durch ein lokales Maximum in der Dämpfung in Erscheinung, das typischerweise in der Größenordnung von 1 liegt. Das Maximum selbst wird dynamische Glastemperatur genannt. Daran schließt sich ein lokales Minimum an, dessen Bereich dem gummielastischen Zustand zuzuschreiben ist. Nichtvernetzte Polymere beginnen bei weiterer Temperaturerhöhung zu fließen: Da nun im Wesentlichen ein Verlust rein physikalischer Vernetzungen einsetzt, tragen nur noch molekulare Konformationsänderungen zu einem elastischen Deformationsanteil bei, der mit steigender Temperatur mehr und mehr verloren geht. In der Folge steigt $\tan \delta$ kontinuierlich an.

2.4.2.4 Zeit/Temperatur-Superposition und WLF-Beziehung

Der Frequenzbereich dynamisch-mechanischer Messungen läßt sich durch Anwendung der WLF-Beziehung (nach WILLIAMS, LANDEL und FERRY[75]) drastisch erweitern. Danach läßt sich eine sogenannte Masterkurve erstellen, die einen erweiterten Frequenzbereich abdeckt.

Kernaussage dieser Theorie ist, daß die Segmentbeweglichkeit von Polymeren in der Nähe der Glastemperatur vorwiegend durch das freie Volumen bestimmt wird, das etwa linear mit dem Abstand zur Glastemperatur ansteigt. Ein bei einer beliebigen Temperatur T' gemessenes rheologisches Teilspektrum $\tan \delta_{T'}(\omega)$ läßt sich durch Verschiebung entlang der logarithmischen Frequenzachse in das Spektrum einer Referenztemperatur T^* einpassen:

$$\underbrace{\tan \delta_{T^*}(\omega \cdot a_{T^*}(T'))}_{\text{Teilspektrum der Masterkurve}} = \underbrace{\tan \delta_{T'}(\omega)}_{\text{gemessenes Teilspektrum}} \quad (2.40)$$

Der Verschiebungsfaktor a_{T^*} ist eine Funktion der Referenztemperatur T^* und der Meßtemperatur T' des Teilspektrums. Nach WILLIAMS, LANDEL und FERRY ist diese Abhängigkeit gegeben durch

$$\log a_{T^*}(T') = \frac{c_1 (T' - T^*)}{c_2 + (T' - T^*)} \quad (2.41)$$

Diese Abhängigkeit gilt nur, wenn alle Relaxationszeiten die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen; in diesem Fall spricht man von thermorheologisch einfachem Verhalten. Aus der täglichen Praxis ist bekannt, daß homogene Haftklebstoffe auf Acrylatbasis diese Forderung im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllen.



Kapitel 3

Adhäsives und mechanisches Verhalten homogener Haftklebstoffe

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren, das sowohl eine Topographie als auch orts aufgelöste Materialeigenschaften abbildet. Um diese Darstellungen allerdings interpretieren zu können, ist es notwendig zu verstehen, wie Meßsonde und Probe miteinander interagieren.

In diesem Kapitel wird anhand einfacher Haftklebstoffe grundlegend auf die Wechselwirkungen zwischen Cantileverspitze und Probe eingegangen. Einerseits werden dabei Effekte beschrieben, die die kontrastgebende Größe „Adhäsion“ bei der Pulsed Force-Rasterkraftmikroskopie determinieren. Andererseits wird versucht, diese Größe mit denen zu korrelieren, die klassischerweise zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der Haftklebstoffe herangezogen werden.

Im ersten Abschnitt wird auf das besondere Verhalten des Pulsed Force Mode bei der Abbildung von Haftklebstoffen eingegangen. Dabei wird der Frage nachgegangen, wie dick die Oberflächenschicht ist, die das mikroskopische Adhäsionsverhalten der Haftklebstoffe bestimmt.

Der folgende Abschnitt beschäftigen sich damit, diese mikroskopischen Materialeigenschaften mit makroskopischen Effekten in Zusammenhang zu bringen. Beispielsweise ist die Adhäsion stark davon abhängig, ob ein gemessenes Polymer glasartig oder gum-

mielastisch vorliegt. Als klassische Methode zur Charakterisierung dieser Zustände wird die dynamisch-mechanische Thermoanalyse eingesetzt. Durch Vergleich der rasterkraftmikroskopischen Daten mit denen der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse kann gezeigt werden, daß die Meßfrequenz des Pulsed Force Mode einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das mechanische Verhalten der Proben hat.

Dies wird im letzten Abschnitt deutlich, in dem mikroskopische Adhäsion und makroskopische Haftungsenergie (Tack) verglichen werden: Die spezifische Haftungsenergie ist um mehrere Dekaden größer als die entsprechende mikroskopische Adhäsionsenergie. Dennoch lassen sich auf anderem Wege Adhäsion und Haftung miteinander korrelieren.

3.1 Adhäsionsmessungen im Pulsed Force Mode

Adhäsionsmessungen sind mit dem Rasterkraftmikroskop auch durch die Analyse einfacher Kraft-Distanz-Kurven möglich. In der Literatur wird das dabei auftretende adhäsive Verhalten durch die Wechselwirkung einer Probenoberfläche mit der wohldefinierten Sondenoberfläche beschrieben[34]. Bei den Messungen an Klebmassen tritt allerdings das Problem auf, daß die Sondenoberfläche in kürzester Zeit mit Probenmaterial kontaminiert wird, was eine direkte Folge der besonderen Beschaffenheit und Zusammensetzung der PSA ist. Trotzdem lassen sich reproduzierbare Ergebnisse erzielen, die Aussagen über die Eigenschaften der untersuchten Proben erlauben.

3.1.1 Besonderheiten von Polymer/Harz-Mischungen

Wird der Pulsed Force Mode als kontrastgebendes Verfahren zur Oberflächencharakterisierung inhomogener Haftklebstoffe eingesetzt, so kann häufig beobachtet werden, daß sich der Materialkontrast im Laufe einer Meßreihe verändert. Dies ist eine Folge fortschreitender Kontamination der Sondenoberfläche. Ist hingegen lediglich die *Morphologie* eines Kunststoffgemisches von Interesse, kann diese Kontamination hilfreich sein, wie in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite gezeigt. Obwohl hier die Komponenten des Blendgemisches extrem unterschiedlicher Natur sind, ist die maximal auftretende Kraft $-F_N$ zum Trennen von sauberer Sonde und Probenoberfläche bei beiden Phasen nahezu gleich. Erst die Belegung der Sondenoberfläche mit einer geringen Anzahl von Polymermolekülen einer der Komponenten führt zu signifikant unterschiedlichen Trennkräften und damit zu einem deutlichen Materialkontrast. Da die Adhäsion der *Domänen* ansteigt, ist anzunehmen, daß es sich dabei um nicht vernetztes niedermolekulares Acrylat handelt, das sich an der Sondenoberfläche sammelt. Bei einer angenommenen kugelförmigen Gestalt beträgt die Masse dieser Ablagerung etwa $m = 2 \cdot 10^{-20}$ g, das entspricht gerade $n = 9000$ Molekülen Butylacrylat, die für den Materialkontrast verantwortlich sind.

Die Belegung der Sondenoberfläche mit Probenmaterial wird einerseits durch die breite Molekulargewichtsverteilung von Haftklebmassen begünstigt, die zu einem hohen Anteil niedermolekularen Polymermaterials führt. Diese Moleküle haben auf Grund ihrer vergleichsweise geringen Kettenlänge weniger Möglichkeiten, sich in den benachbarten Polymerknäulen zu verhaken. Sie sind deshalb leichter aus dem Polymerverband herauszulösen. Andererseits werden acrylatbasierenden Haftklebstoffen auch noch Harze

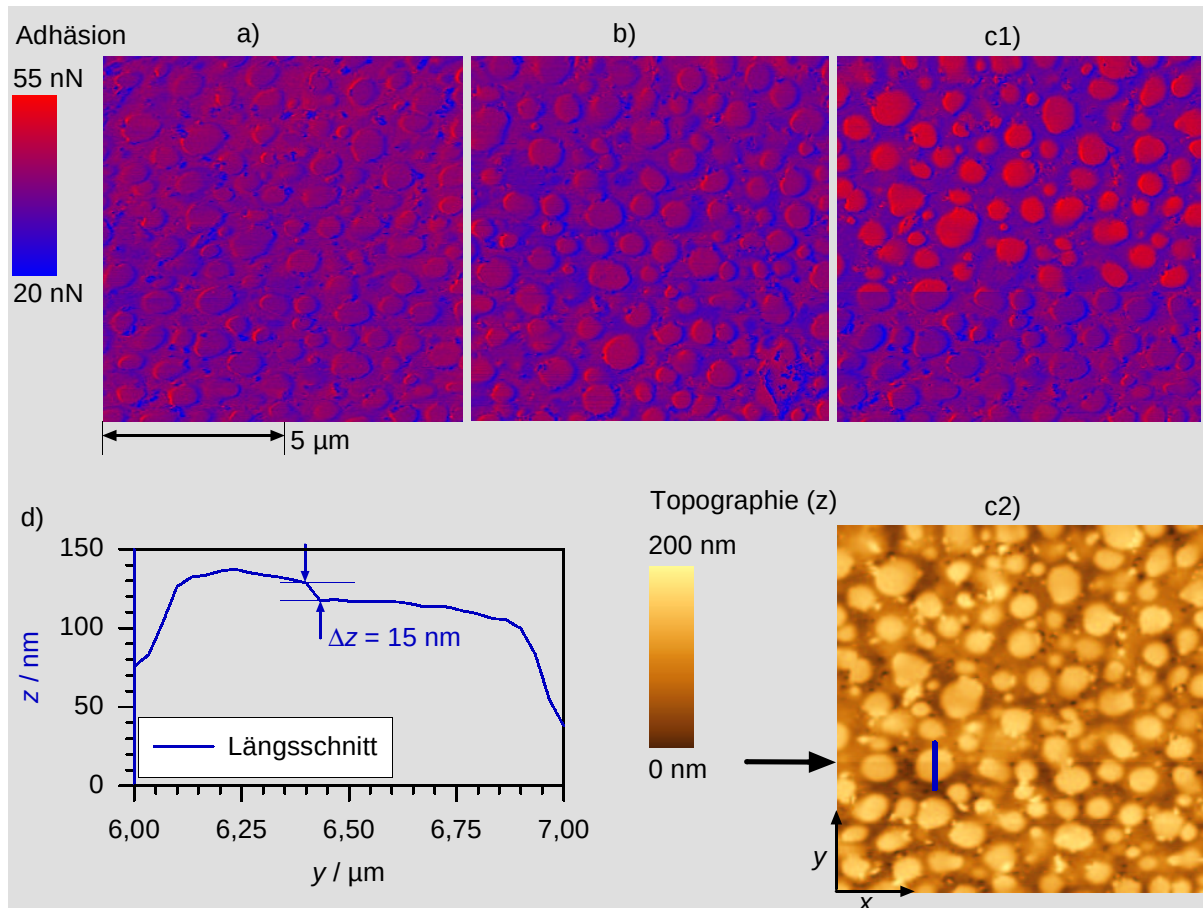


Abbildung 3.1: Auswirkung von Kontamination auf den Materialkontrast. Die Bildfolge a) bis c1) zeigt wie sich im Laufe von einigen Messungen der Materialkontrast ändern kann. Bei der Probe handelt es sich um einen durch Spin-Coating hergestellten dünnen Film von Probe AN22, eines Polymerblends aus Naturkautschuk (Matrix) und Acrylat (Domänen). Bild a), gemessen mit einer neuen Spitze, zeigt praktisch keinen Materialkontrast zwischen beiden Phasen. Nach einigen Bildern stellt sich allmählich ein Kontrast ein (Bild b), bis er schließlich von einer Bildzeile zur nächsten wieder verschwindet (Bild c1)). Die Topographie c2) zeigt zwischen diesen beiden Zeilen im Längsschnitt d) eine Stufe von 15 nm. Diese Acrylat/Kautschuk-Systeme sind Gegenstand weiterer Betrachtungen in Kapitel 4.2.

zugemischt. Diese dienen auf molekularer Ebene als Spacer, welche die einzelnen Polymerknäule voneinander trennen¹. Diese räumliche Trennung der Moleküle scheint die Fähigkeit der Makromoleküle zur gegenseitigen Durchdringung und Verhakung ebenfalls deutlich herabzusetzen: Abbildung 3.2 zeigt den Versuch, eine Polymer/Harz-Mischung (Probe AH112; zur Präparation siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 50) im Pulsed Force Mode abzubilden.

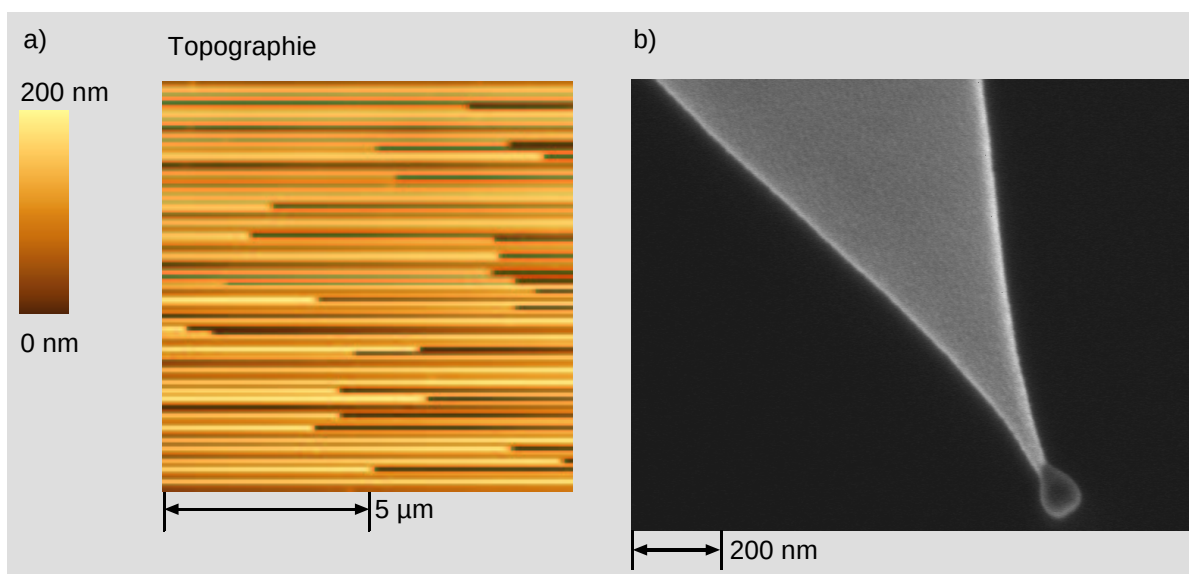


Abbildung 3.2: Klebmasse an einer Cantileverspitze. Bild a) zeigt den Versuch, die Oberfläche einer Acrylat/Harz-Mischung abzubilden. Die Bildzeilen zeigen eine regellose Höhenverteilung von ± 100 nm. Bild b) zeigt die rasterelektronenmikroskopische Abbildung dieses Polymermaterials an der Cantileverspitze. Die Probe wurde bei -60 °C untersucht, um ein Zerfließen des weichen Polymers während der Abbildung zu verhindern. Beschleunigungsspannung: 1 kV, unbedampfte Probe, SE-In-Lens Detektor. Gut ist die tropfenförmige Gestalt des aufgesammelten Polymers zu erkennen.

Die Sonde nimmt während dieser Messung bei jedem Kontakt mit der Probe Polymermaterial auf, welches von Bildzeile zu Bildzeile wieder abgeladen wird. Dadurch ist die Geometrie der Sonde effektiv in jeder Zeile unterschiedlich und variiert zudem noch zeitlich. Die Topographiesprünge weisen auf eine Belegung mit etwa 200 nm

¹Hinweis auf diese Funktion ist die deutliche Abnahme der Gelwerte bei Harzzugabe: Werden eine Probe reinen Polymers und eine Probe mit Harz abgemischten Polymers jeweils chemisch vernetzt, so ist der Gelwert des reinen Polymers immer höher als der der Polymer-Harz-Mischung. Die Harzmoleküle trennen die einzelnen Polymerkäule voneinander und erschweren so das Vernetzen der Makromoleküle (siehe Abschnitt 2.2.1.3).

Probenmaterial hin, was durch rasterelektronenmikroskopische Abbildung dieser dabei benutzten Cantileverspitze direkt gezeigt werden kann. Die Masse des Tropfens beträgt damit ungefähr $m = 2 \cdot 10^{-15}$ g. Dieses hier besonders auffällige Verhalten tritt beim reinen zugrundeliegenden Polymer Ac1 praktisch nicht auf und ist damit eine direkte Folge des Klebharzes Hz1.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß ein Materialübertrag bei allen untersuchten Proben beobachtet werden konnte, wenn auch in sehr unterschiedlichem Ausmaß. Es liegt demnach in der Natur der Haftklebstoffe, durch Benetzung eine Bindung an eine Oberflächen zu erzeugen und diese dabei irreversibel zu kontaminieren. Makroskopisch ist dieser Effekt häufig nicht nachweisbar. Erscheint beim Ablösen eines Haftklebproduktes wieder die reine Substratoberfläche, so spricht man in diesem Fall von einem „Adhäsionsbruch“. Beide Experimente, das makroskopische Verkleben und einmalige Ablösen und die mikroskopischen RKM-Messungen im Pulsed Force Mode sind aber insofern nicht miteinander vergleichbar, als der Pulsed Force Mode die Oberfläche des Testsubstrates, nämlich der Meßsonde, mit dem Haftklebstoff während einer Sekunde etwa eintausendmal verklebt und wieder löst.

3.1.2 Schichtdickenabhängige Messungen

Um die rasterkraftmikroskopische Adhäsion spezifisch für ein Material zu bestimmen, müssen alle anderen die Messung beeinflussenden Parameter ausgeschlossen werden. Bei makroskopischen Tackmessungen zur Charakterisierung der Klebrigkeit eines Haftklebstoffs sind Schichtdicke und Untergrund von erheblicher Bedeutung. Die analoge Fragestellung für die Rasterkraftmikroskopie lautet: Wie tief reicht das Probenvolumen in die Polymeroberfläche hinein, das einen bestimmten Adhäsionswert bildet?

Experimentell kann man sich dieser Frage nähern, indem der Randbereich eines Polymerfilms auf einer Siliziumoberfläche untersucht wird. Dies ist beispielhaft in Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite an der Polymerprobe Ac1 auf gereinigtem Silizium gezeigt. Die gemeinsame Darstellung von Topographie und Adhäsion in Abbildung läßt in Bild a) in der Adhäsion eine sehr scharfe Grenze zwischen der flachen Siliziumoberfläche und dem schrägen Randbereich des Polymers erkennen. Auch hier verändern wenige Nanometer Probenmaterial das adhäsive Verhalten entscheidend.

Dennoch ist der Einfluß des harten Siliziumträgers auf die Messung noch bis in eine Tiefe von etwa 100 nm nachweisbar. Während der Cantilever in die Probe hineingedrückt wird, ist er den gleichen rheologischen Einflüssen unterworfen, die auch bei der

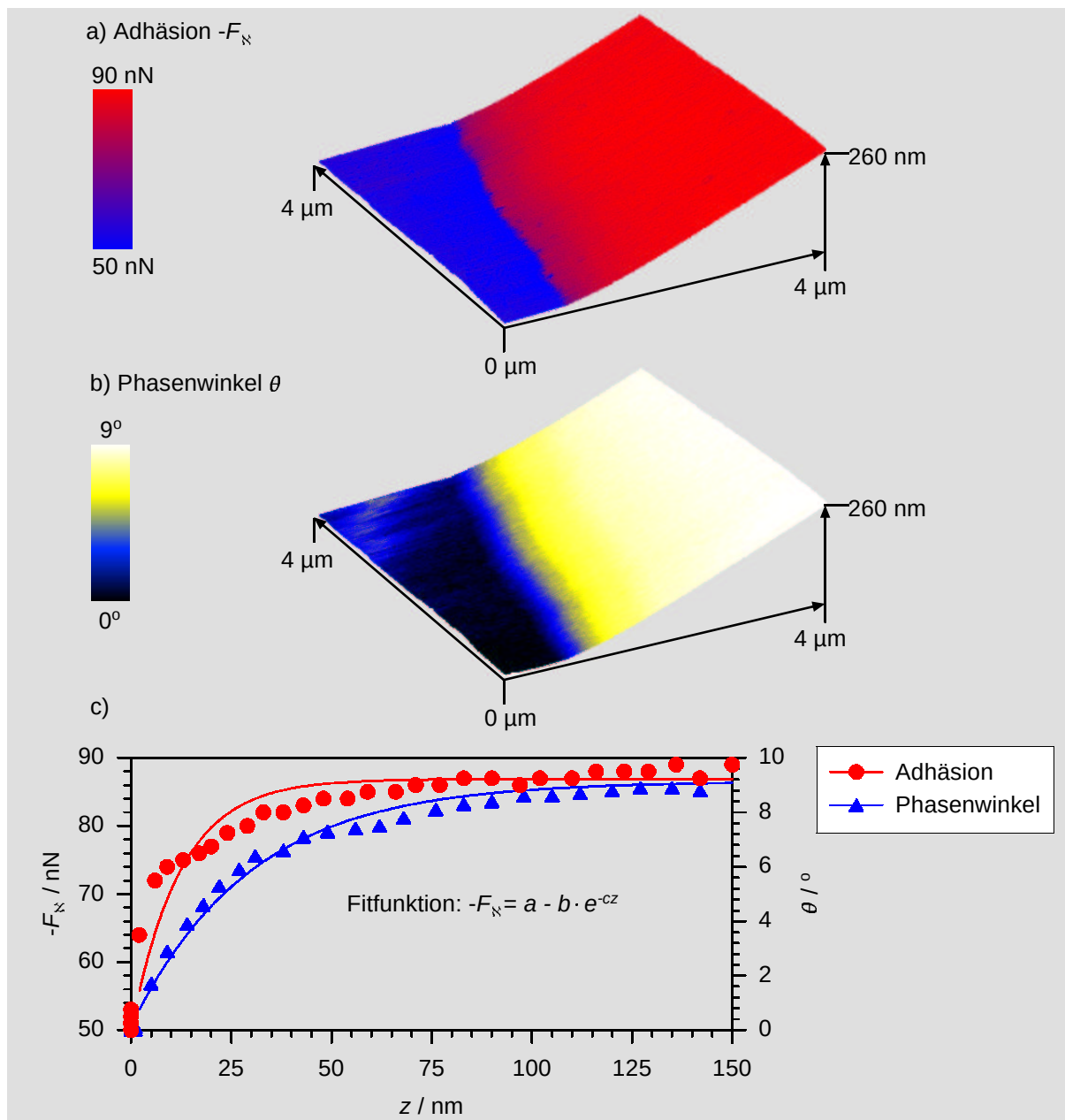


Abbildung 3.3: Rand eines Polymerfilms auf Silizium. Die Abbildungen zeigen den Randbereich eines durch Spincoating einer 2%igen Polyacrylatlösung erstellten Polymerfilms auf Silizium. Bild a) stellt die Überlagerung von Topographie und Adhäsion dar. Deutlich ist der scharfe Übergang von der ebenen, niedrig-adhäsiven Siliziumoberfläche (links) zum schrägen, hochadhäsiven Randbereich des Polymerfilms (rechts) erkennbar. Der Phasenwinkel in Bild b) zeigt hingegen einen ausgeprägten Übergangsbereich. Beide Größen lassen sich durch eine Auftragung gegen die Höhe z in Bild c) vergleichen: Die Adhäsion steigt von Silizium zu Polymer von 50 nN auf 90 nN und erreicht 50 % des Grenzwertes bereits innerhalb der ersten 5 nm. Der Phasenwinkel steigt von 0° auf 9°, erreicht 50 % des Grenzwertes allerdings erst in einer Höhe von 20 nm.

dynamisch-mechanischen Thermoanalyse registriert werden. Ein Polymer mit partiell viskosem Charakter hat also die Möglichkeit, unter dem Cantilever „wegzufließen“ mit der Folge, daß analog den Überlegungen zur Rheologie in Kapitel 2.4.2.1 das Kraftmaximum *vor* der maximalen Piezoauslenkung liegt. Diese Phasenverschiebung des Signals kann mit einem Lock-In-Verstärker gemessen und graphisch aufgetragen werden.

Abbildung 3.3 b) zeigt, daß die Phasenlage bis in eine Tiefe von 100 nm durch das rein elastische Silizium beeinflußt wird. Das Kraftmaximum liegt also bei einer Meßfrequenz von $\nu_{\text{PFM}} = 1 \text{ kHz}$ gerade $25 \mu\text{s}$ *vor* dem Maximum der Piezobewegung.

Ein besserer Vergleich beider Größen ist durch eine Auftragung gegen die Höhe z möglich (Abbildung 3.3 c)): Ein Fit der Daten $\theta(z)$ nach

$$\theta = a_\theta - b_\theta \cdot e^{-c_\theta z} \quad (3.1)$$

ergibt, daß die Phasenverschiebung in guter Näherung gegen den Grenzwert $a_\theta = 9^\circ$ geht. c_θ liegt bei $34 \mu\text{m}^{-1}$.

Die Adhäsion hingegen verhält sich komplexer: Die Daten $-F_N(z)$ zeigen einen Verlauf, der bis in eine Höhe von 20 nm steiler, danach flacher als einfach exponentiell ist. Der Fit der dieser Daten ergibt für den ersten Teil, bis in eine Höhe von 20 nm, ein $c_{F_N,1}$ bei $320 \mu\text{m}^{-1}$. Die Adhäsion ist damit in diesem Bereich um eine Dekade sensitiver als die Phasenverschiebung. Danach beträgt der Anstieg nur noch $c_{F_N,2} = 31 \mu\text{m}^{-1}$. Dies deutet darauf hin, daß der gleiche Mechanismus, der den Anstieg des Phasenwinkels dominiert, auch einen geringfügigen Einfluß auf das Adhäsionsverhalten hat.

3.1.3 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, daß beim Trennen einer Cantileverspitze von einer Haftklebstoffoberfläche mehr oder weniger viel polymeres Material an der Sondenoberfläche zurückbleibt (Abbildung 3.2 auf Seite 44). Die Menge an aufgenommenem Material kann bei jeder einzelnen Berührung sehr gering sein, akkumuliert sich jedoch über die vielen tausend Kontakte während eines Abbildungsvorgangs.

Absolute Aussagen bezüglich der Topographie sind daher immer mit einem Fehler behaftet. Es muß aus diesem Grund von Probe zu Probe entschieden werden, inwieweit die Veränderungen der (effektiven) Sondengeometrie in der Größenordnung der Topographie der Probe liegen, und Angaben über räumliche Ausdehnungen sinnvoll sind.

Auch die Adhäsionsmessungen werden durch diesen Effekt beeinflusst (Abbildung 3.1 auf Seite 43). Da das Trennen von Sonde und Substrat nicht zu definierten Oberflächen führt, können die Adhäsionswerte nicht wie in der Literatur mit der DUPRÉschen Adhäsionsenergie korreliert werden[34].

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die gemessene Adhäsion entscheidend mit den obersten Nanometern des Polymers zusammenhängt (in Abbildung 3.3 auf Seite 46 sind dies 20 nm). Dieser Wert ist vergleichbar der Eindringtiefe der Spitze in die Probe (vergleiche Abbildung 2.2 auf Seite 10, gemessen an der gleichen Probe). Dieser Zusammenhang legt nahe, daß die Adhäsion in diesem Falle von der Eindringtiefe und damit von der benetzten Oberfläche determiniert ist. Dieses Verhalten stimmt mit Gleichung (2.26) prinzipiell überein. Darüberhinaus läßt sich ableiten, daß bei einer größeren Schichtdicke $l_{\text{ungeschert}}$ eine stärkere Deformation l_{geschert} notwendig ist, um die gleiche Trennkraft hervorzurufen. Dieses Verhalten ist im Rahmen dieser Arbeit während der Messungen an den Randbereichen von Haftklebstofffilmen tatsächlich beobachtet worden.

Zuletzt muß an dieser Stelle herausgestellt werden, welche Rolle der Trennkraft F_{K} bei Untersuchungen an Haftklebstoffen zukommt: Das Detektorsignal in Abbildung 2.2 auf Seite 10 zeigt klar, daß mit Erreichen des Kraftminimums nicht zeitgleich ein Ablösen des Haftklebstoffs von der Sondenoberfläche einhergeht. Vielmehr handelt es sich um einen kritischen Zeitpunkt, in dem die Bruchbildung mit der gleichen Leistung voranschreitet, wie der Cantilever Energie in das System einträgt.

3.2 Adhäsion im Glasübergangsbereich

Die Fähigkeit der Haftklebstoffe, Oberflächen innerhalb einer bestimmten Zeit zu benetzen und dadurch eine Bindung aufzubauen, ist an ihr Fließvermögen geknüpft. Bei Temperaturerniedrigung wird das Fließvermögen durch Einfrieren der molekularen Segmentumlagerungen verlangsamt, so daß für eine Bindungsbildung mehr Zeit benötigt wird. Umgekehrt muß die Temperatur des Haftklebstoffes erhöht werden, um in kürzerer Zeit eine Bindung an eine Oberfläche zu ermöglichen. Bei kurzen Zeiten und tiefen Temperaturen ist die Bindungsbildung stark gehemmt; in diesem Zustand werden Polymere als glasartig bezeichnet. Glasartiges und kautschukelastisches Verhalten, welches eine notwendige Voraussetzung für das Kleben der PSA ist, sind also durch Temperatur und Frequenz der Beanspruchung voneinander getrennt. Somit ist es entscheidend, welchen dieser Zustände eine mechanische Analysemethode charakterisiert.

In der Rheologie wird dazu die dynamisch-mechanische Thermoanalyse angewandt. Auf diese Weise bestimmte mechanische Eigenschaften der Polymere können aber aus zwei wesentlichen Gründen nicht ohne weiteres dazu herangezogen werden, die Wechselwirkungen zwischen RKM-Sonde und Haftklebstoff im Pulsed Force Mode vorauszusagen:

1. Das Abtasten des Cantilevers im Pulsed Force Mode erfolgt zwar mit einer definierten Frequenz ν_{PFM} . Der Abtastvorgang ist aber zu den Zeitpunkten der Berührung und des Kontaktverlustes, in denen die mechanische Belastung augenblicklich von Null auf einen endlichen Wert ansteigt bzw. umgekehrt, durch Singularitäten gekennzeichnet. Diese entsprechen mechanischen Sprungfunktionen und lassen sich als Fourier-Synthese aller denkbaren Frequenzen auffassen. Das mechanische Verhalten eines Polymers unter dem Rasterkraftmikroskop ist also nicht notwendigerweise identisch mit dem rheologischen Verhalten bei der Frequenz $\omega_{\text{DMTA}} \stackrel{?}{=} 2\pi \nu_{\text{PFM}}$.
2. Der Pulsed Force Mode zeichnet sich durch Meßfrequenzen im kHz-Bereich aus, wohingegen sich der Frequenzbereich der meisten Rheometer zwischen $0,01 \text{ rad s}^{-1}$ und 100 rad s^{-1} erstreckt. Damit ist der Rheologie der Meßbereich des Pulsed Force Mode nicht direkt zugänglich.

Durch Anwendung der WLF-Beziehung[75] (siehe Abschnitt 3.2.4 auf Seite 54) kann der rheologische Frequenzbereich allerdings weit in den hoch- und niederfrequenten Bereich ausgedehnt werden. Durch Vergleich dieser Daten mit Adhäsionsmessungen

bei verschiedenen Temperaturen läßt sich eine Frequenz ermitteln, die für die Abtastvorgänge des Pulsed Force Mode charakteristisch ist.

3.2.1 Probenpräparation

Die Glasstemperatur einer Haftklebmasse läßt sich einfach durch den zugegebenen Anteil an Klebharzen steuern. Um einen breiten T_g -Bereich abzudecken, wurde dem Polyacrylat Ac1, einem typischen klebtechnisch eingesetzten Copolymer aus 2-Ethyl-hexyl-, Butylacrylat und Acrylsäure mit $M_w = 8,2 \cdot 10^5$, $M_n = 1,3 \cdot 10^5$ und $T_g^{\text{dyn}} = -18^\circ\text{C}$, zwischen 10 % und 50 % des Klebharzes Hz1 zugesetzt. Das farblose, amorphe, aromatische Kohlenwasserstoffharz hat eine Erweichungstemperatur von 85°C und ist mit dem Polymer unbegrenzt mischbar. Durch Ausstreichen 40 %iger toluolischer Lösungen werden Polymerfilme von 100 g m^{-2} erhalten, die für alle weiteren Messungen eingesetzt werden (Proben AH111-AH115). Während alle Polymer/Harz-Mischungen bis zu einem Harzgehalt von 40 % AH111-AH114 einschließlich des reinen Polymers Ac1 klebrig sind, ist die zu gleichen Teilen aus Harz und Polymer bestehende Abmischung AH115 nicht klebrig („taub“).

3.2.2 Messungen im Pulsed Force Mode

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der vom Pulsed Force Mode erfaßten

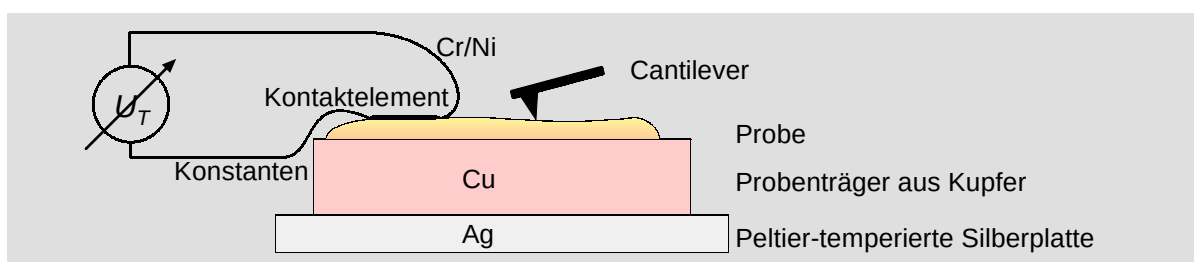


Abbildung 3.4: Aufbau zur temperaturabhängigen Adhäsionsmessung. Eine Peltier-Einheit temperiert mit Hilfe einer Regelelektronik eine polierte Silberplatte. Darauf liegt ein planer, polierter Kupferträger, auf der die PSA-Probe haftet. Die Temperatur wird mit einem einfachen Thermoelement gemessen, das auf der Probenoberfläche haftet. Diese Temperatur ist ein Mittelwert aus den obersten Probenschichten, in die das Thermoelement eindringt, und der Temperatur der darüberliegenden Luftschichten. Im Bereich der Raumtemperatur ist der Meßfehler damit am geringsten.

Die Wechselwirkungen zwischen Haftklebstoff und Cantileverspitze ändern sich bei steigender Temperatur erheblich. Als Beispiel dafür ist das zeitabhängige Detektorsignal von Messungen an Probe AH112 bei drei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt (Abbildung 3.5)².

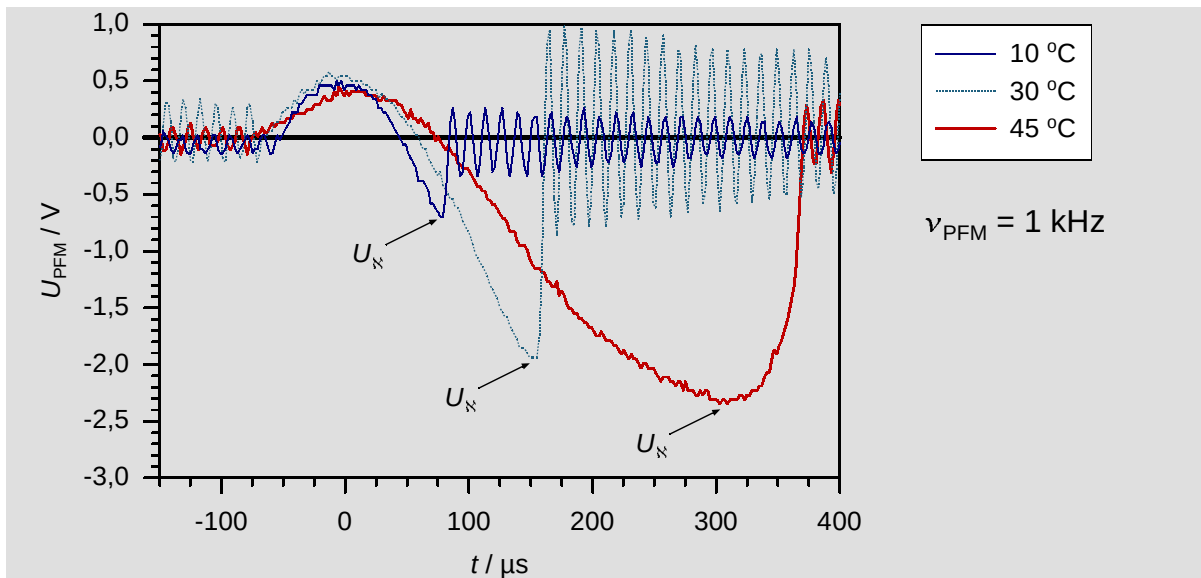


Abbildung 3.5: Pulsed Force Mode-Messung bei verschiedenen Temperaturen. Das PFM-Signal verändert sich mit zunehmender Temperatur: Einerseits verbreitert sich der positive Teil des Signals, da die Probe weicher wird, andererseits vergrößert sich der negative, adhäsive Teil drastisch. Außerdem fällt auf, daß bei niedriger Temperatur der Abriß (Messung des Wertes U_N) von der Probenoberfläche scharf ist, bei erhöhter Temperatur hingegen trennen sich Probe und Sonde erst allmählich. Schließlich schwingt der Cantilever nach dem Kontaktverlust mit der Oberfläche bei der kalten Probe noch deutlich nach, während die Schwingung bei der erwärmten Probe nach der wesentlich stärkeren Auslenkung nahezu vollständig gedämpft ist.

Die Veränderungen der Kurvenform des PFM-Signals lassen Rückschlüsse auf den Adhäsionsmechanismus zu: Bei niedriger Temperatur verhält sich die Klebmasse hart und ist nur begrenzt in der Lage, durch Dämpfung einen Teil der Energie des gespannten Cantilevers aufzunehmen. Infolgedessen schwingt der Cantilever mit fast der gleichen Amplitude aus, wie es seiner stärksten Auslenkung entspricht. Mit zunehmender Temperatur ist die Polymermischung in der Lage, der Bewegung des Cantilevers zu folgen, wodurch die Trennung von Sonde und Probe nicht mehr momentan sondern

²Die Messungen wurden von hohen Temperaturen kommend zu niedrigeren durchgeführt, um den Einfluß von adsorbiertem Wasser möglichst gering zu halten.

allmählich geschieht. Bei hoher Temperatur schließlich dissipiert nahezu die gesamte eingetragene Energie, und der Cantilever schwingt kaum noch nach.

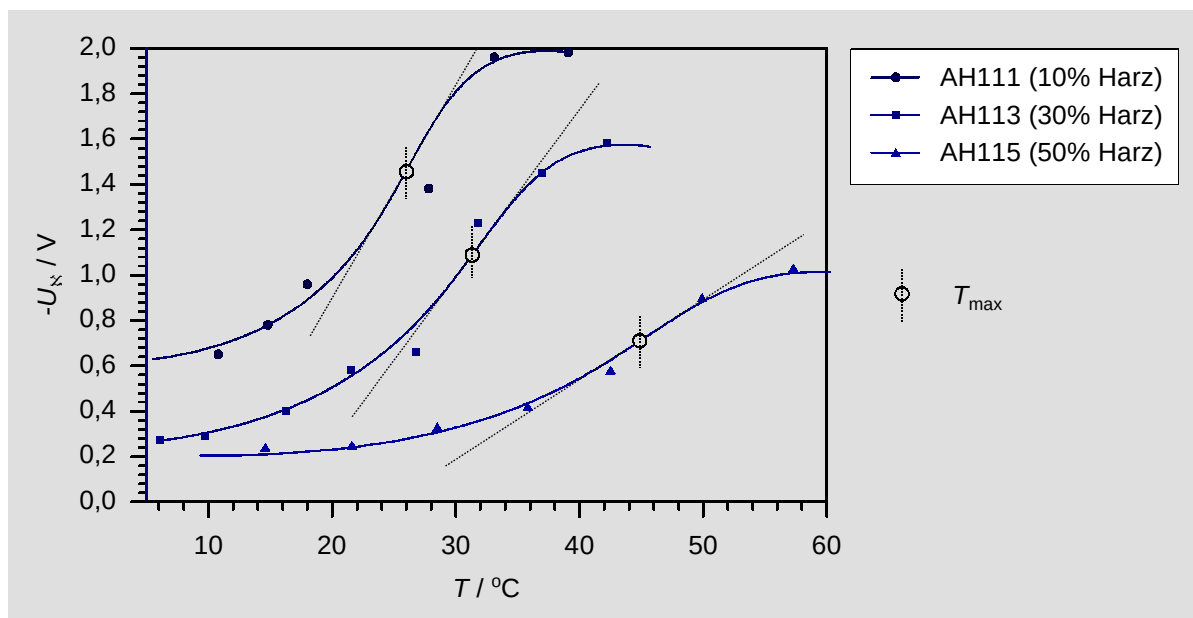


Abbildung 3.6: Anstieg der Adhäsion mit der Temperatur. Bei $T_{\max}$ ist $\frac{-dU_N}{dT}$ maximal. Mit steigendem Harzgehalt sinkt das Adhäsionsniveau der Kurven; dies ist eine direkte Folge der abnehmenden Kohäsion der Haftklebmasse, die aus der Trennwirkung der Harzmoleküle resultiert.

Der beschriebene Übergang zeigt wesentliche Merkmale des Übergangs vom Glaszustand zum kautschukelastischen Verhalten. Trägt man als charakteristische Größe das Adhäsionssignal $-U_N$ gegen die Temperatur auf, so erhält man einen Graphen mit einer Wendestelle bei einer Temperatur (Abbildung 3.6). Mit steigendem Harzanteil verschiebt sich diese Temperatur stetig zu höheren Werten, ähnlich wie die Glasstemperaturen, die im folgenden Kapitel bestimmt und zu einem Vergleich herangezogen werden sollen.

3.2.3 Rheometrische Messungen

Zur Bestimmung der dynamischen Glasstemperaturen wurden die harzabgemischten Polymerproben AH111-AH115 bei einer Kreisfrequenz von $\omega^* = 10 \text{ rad s}^{-1}$ in einem Temperaturbereich zwischen -40°C und 100°C schwingungsrheometrisch untersucht. Die Diagramme in Abbildung 3.7 zeigen, daß die Verläufe des $\tan \delta \langle T \rangle$ demjenigen des reinen Polymers ähneln (vergleiche hierzu Abbildung 2.18 auf Seite 38); die Harzzugabe bewirkt lediglich eine *Verschiebung*

- zu höheren Temperaturen und
- zu höheren $\tan \delta$ -Werten.

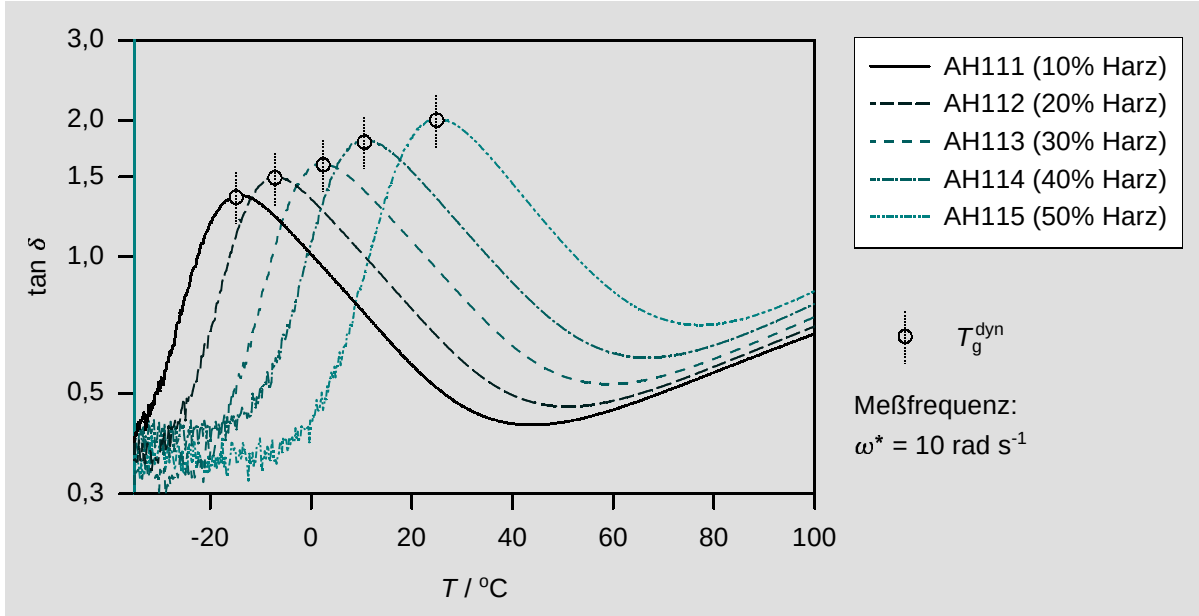


Abbildung 3.7: $\tan \delta$ vs. T bei fester Frequenz. Die Glas-temperatur, jeweils das Maximum des $\tan \delta(T)$, steigt mit dem Harzgehalt an. Messungen bei $\omega^* = 10 \text{ rad s}^{-1}$

Insbesondere tritt nur ein einziges Maximum auf; dies ist ein Indiz für die völlige Mischbarkeit beider Komponenten. Die Lage des Maximums des temperaturabhängigen $\tan \delta(T)$, das definitionsgemäß der dynamischen Glas-temperatur entspricht, folgt dabei der FOX-FLORY-Gleichung[76]. Diese ist ursprünglich aufgestellt worden zur Abschätzung der Glas-temperatur eines Copolymer aus n Komponenten, gilt in der Praxis aber auch für Polymer/Harz-Mischungen[77]:

$$\frac{1}{T_{g \text{ Copolymer}}} = \sum_{j=1}^n x_j \frac{1}{T_{g,j}} \quad . \quad (3.2)$$

Hierbei ist x_j der Massenanteil der Komponente j mit $\sum_{j=1}^n x_j = 1$.

Die rheometrisch bestimmten Glas-temperaturen fallen erwartungsgemäß nicht mit den Temperaturen der maximalen Adhäsionszunahme $T_{\max}$ zusammen; vielmehr liegen die rasterkraftmikroskopisch ermittelten, charakteristischen Temperaturen 20 K bis 40 K über der entsprechenden dynamischen Glas-temperatur (Tabelle 3.1). Diese Differenz läßt sich allerdings gut mit der unterschiedlichen Frequenz der mechanischen Beanspruchung erklären, wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

3.2.4 Zusammenführung der Ergebnisse über die WLF-Beziehung

Der direkte Vergleich rheologischer Daten und mikroskopischer Adhäsionseigenschaften wird möglich, indem durch Anwendung der WLF-Beziehung für jede Probe der Reihe AH111 - AH115 eine Masterkurve erstellt wird.

Dazu wurden die Proben im Bereich von $0,1 \text{ rad s}^{-1}$ bis 100 rad s^{-1} bei insgesamt 6 verschiedenen Temperaturen zwischen -35°C und $+40^\circ\text{C}$ schwingungsrheometrisch vermessen. Die auf diese Weise erhaltenen Daten lassen sich sehr gut nach dem in Abschnitt 2.4.2.4 auf Seite 39 beschriebenen Verfahren zu Masterkurven zusammenfügen. Die zugehörigen Verschiebungsfaktoren sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Die daraus resultierenden Masterkurven decken einen Frequenzbereich von 9 Dekaden ab und zeigen ein breites Dispersionsgebiet; siehe hierzu Abbildung 3.9.

Es bietet sich an, als Referenztemperatur T^* die jeweilige dynamische Glas temperatur bei ω^* zu wählen. Diese Masterkurven weisen nämlich besondere Eigenschaften auf: Bei genau der Frequenz ω^* liegt nun das Maximum des Dispersionsgebietes, das glasartiges und kautschukelastisches Verhalten auf der Frequenzachse voneinander trennt (Abbildung 3.9).

Dieses Dispersionsgebiet verschiebt sich für eine beliebige Temperatur T' zu einer Scherrate

$$\omega_{T'} = \omega^* \cdot \frac{1}{a_{T_g^{\text{dyn}}} \langle T' \rangle} \quad . \quad (3.3)$$

Setzt man in Ausdruck 3.3 $T' = T_{\text{max}}$, so erhält man das frequenzabhängige Verhalten des Haftklebstoffs für die Temperatur, bei der die Adhäsion am stärksten zunimmt (Abbildung 3.10). Die Dämpfungsmaxima der Proben AH111 - AH115 liegen bei den

Tabelle 3.1: Vergleich von T_{max} mit der Glasübergangstemperatur. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 3.6 und 3.7. Die Adhäsionswerte wurden bei $\nu_{\text{PFM}} = 1 \text{ kHz}$ bestimmt, die dynamischen Glas temperaturen bei $\omega^* = 10 \text{ rad s}^{-1}$.

Probe	AH111	AH112	AH113	AH114	AH115
Harzanteil	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	26	28	31	38	45
$T_g^{\text{dyn}} / ^\circ\text{C}$	-15	-6	2	11	25
$\Delta T / \text{K}$	41	34	29	27	20

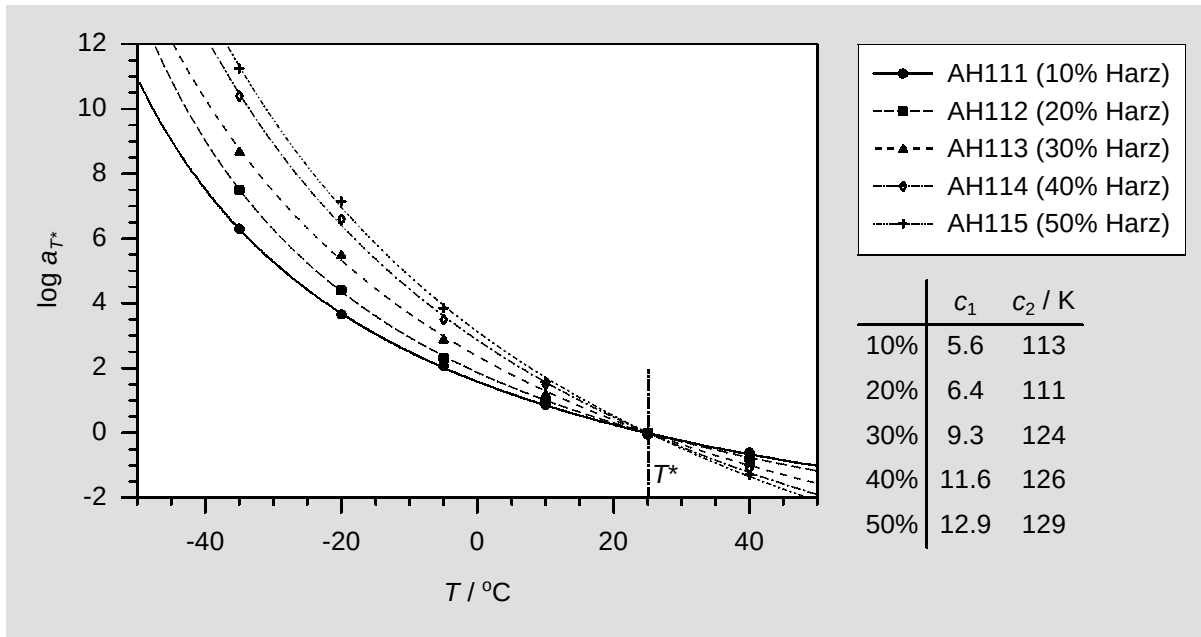


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors a_{T^*} . Die Graphen sind nach Gleichung 2.41 gefittet und sind für eine Referenztemperatur $T^* = 25^\circ\text{C}$ erstellt, bei der die Verschiebungsfaktoren demnach den Wert 1 annehmen.

jeweiligen Temperaturen $T_{\max}$ bei einer Scherrate

$$\omega_{\text{char}} = \omega^* \cdot \frac{1}{a_{T_g^{\text{dyn}}} \langle T_{\max} \rangle} \quad (3.4)$$

Dies ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Diese Scherraten liegen bei $10^3 - 10^4 \text{ rad s}^{-1}$ und damit im Bereich der Abtastfrequenz des Pulsed Force Mode; damit ist

$$\omega_{\text{char}} \approx 2 \pi \nu_{\text{PFM}} \quad (3.5)$$

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß bei kraftmikroskopischen Adhäsionsmessungen mit der Temperatur ein Adhäsionsanstieg einhergeht. Dieser kann mit dem Glasübergang der Polymere in Verbindung gebracht werden. Da die Abtastfrequenz des Pulsed Force Mode ν_{PFM} deutlich höher liegt als die zur Bestimmung der dynamischen Glastemperatur T_g^{dyn} angewandte Standardscherrate ω^* , erscheint der mikroskopische Glasübergang erst bei höheren Temperaturen $T_{\max}$. Da diese Temperatur bei Klebmassen auf Acrylatbasis oberhalb der Raumtemperatur liegt, werden bei Messungen unter Umgebungsbedingungen Eigenschaften erfaßt, die dem Glasübergangsbereich auf der Seite des Glaszustandes zuzurechnen sind. Dies ist in

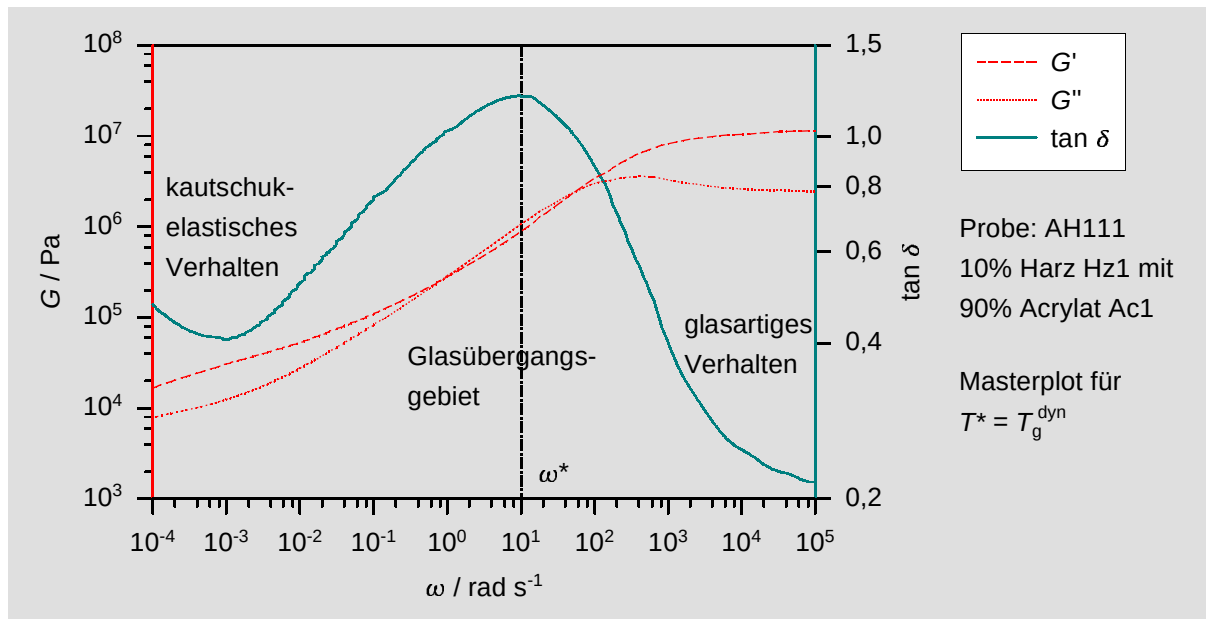


Abbildung 3.9: Masterkurve eines Dispersionsgebietes. Links des Maximums bei ω^* liegt im niederfrequenten Bereich kautschukelastisches Verhalten vor, rechts vom Maximum im hochfrequenten Bereich verhält sich der Haftklebstoff glasartig.

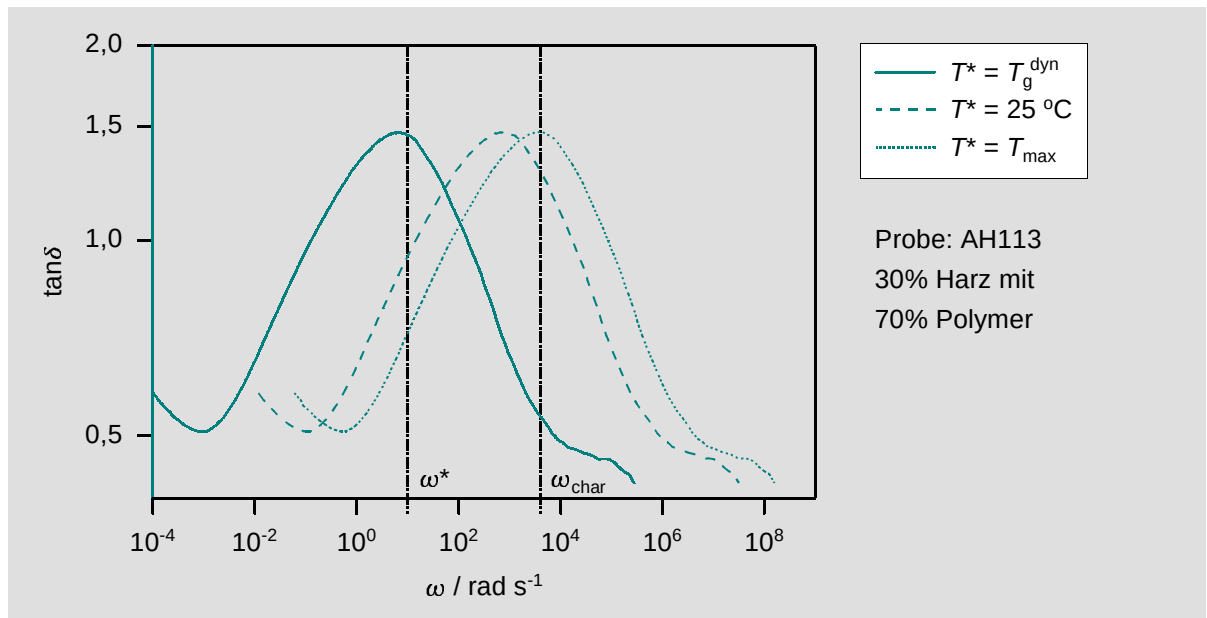


Abbildung 3.10: Masterkurven für verschiedene Referenztemperaturen. Die Lage des Dämpfungsmaximums hängt von der Referenztemperatur ab: Bei T_g^{dyn} liegt es definitionsgemäß bei ω^* . Bei der Temperatur T_{max} , die für Probe AH113 31 K über der Glas temperatur liegt, erscheint das Maximum gegenüber T_g^{dyn} um mehr als 2 Dekaden zu höheren Scherraten verschoben.

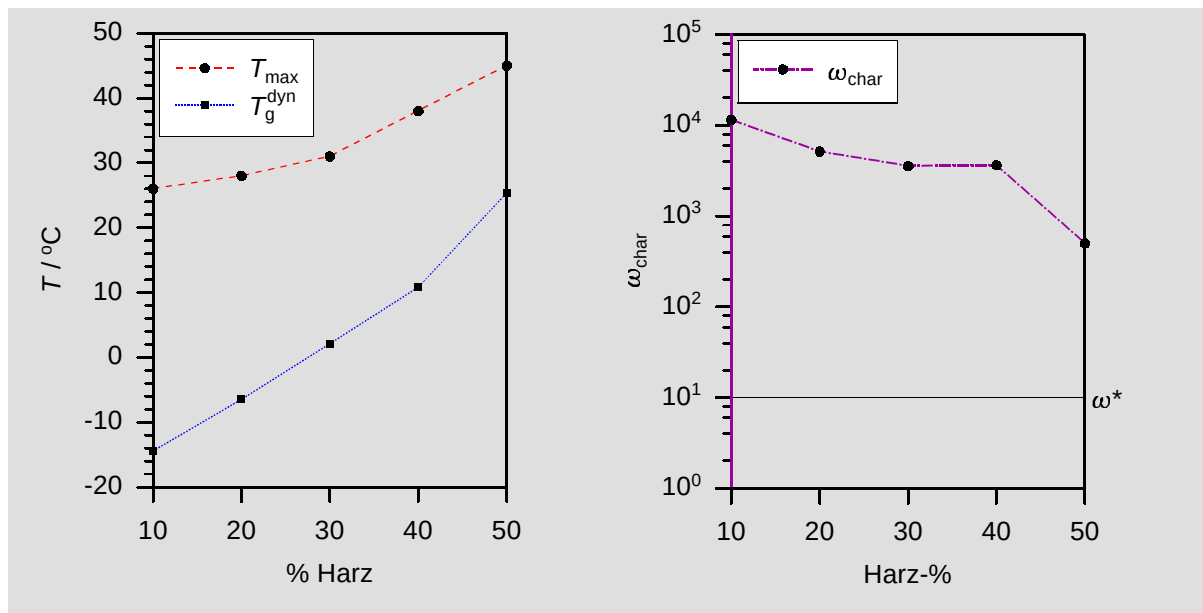


Abbildung 3.11: Vergleich von Glastemperatur und $T_{\max}$. Der beobachtete, charakteristische Adhäsionsanstieg erscheint bei einer Temperatur $T_{\max}$, die etwa 20 – 40 K über der Glastemperatur der untersuchten Haftklebstoffe liegt.

Abbildung 3.10 auf der vorherigen Seite gut zu erkennen: Für eine Probe mit typischer Glastemperatur liegt ω_{char} bei Raumtemperatur im Glasbereich und nur wenig oberhalb des Dämpfungsmaximums.

3.2.5 Diskussion

Die vorherigen Messungen haben gezeigt, daß das mikroskopische adhäsive Verhalten der Haftklebstoffe stark von der Temperatur abhängt: In der Kälte, also weit unterhalb der dynamischen Glasstemperatur, verhalten sie sich hart und zeigen nur ein niedriges Adhäsionsniveau. Spitze und Probe trennen sich momentan, und zu diesem Zeitpunkt wird die maximale adhäsive Kraft, die Pulsed Force Mode-Adhäsion $-F_N$, gemessen, bevor der Cantilever frei ausschwingt. Wird die Probe in den Bereich der Glasstemperatur erwärmt, so wird die Probe weicher, und die Adhäsion vergrößert sich um ein Mehrfaches. Die Form des zeitaufgelösten Detektorsignals weist darauf hin, daß die Probe während des Ablösungsvorgangs erheblich deformiert wird und dabei Energie dissipiert. Probe und Sonde trennen sich nun nicht mehr momentan sondern allmählich. Zum Zeitpunkt der Messung der Adhäsion $-F_N$ nehmen viskoelastische Energiedissipation und Bindungsbruch gerade die Energie auf, die durch die Bewegung des Cantilevers in das System eingetragen wird.

Die Auftragung von $-F_N$ gegen die Temperatur T liefert einen Graphen mit einer Temperatur $T_{\max}$, bei der sich das Adhäsionsverhalten besonders stark ändert, also $\frac{dU_N}{dT}$ maximal wird. Die Änderung der dynamisch/mechanischen Eigenschaften vollzieht sich ebenfalls in einem breiten Temperaturbereich, der durch das Dämpfungsmaximum T_g^{dyn} bei der Scherrate ω^* gekennzeichnet ist. Die beiden Temperaturen sind allerdings nicht identisch. Vielmehr liegt die mit dem Pulsed Force Mode bestimmte Temperatur $T_{\max}$ etwa 20 – 40 K über der dynamischen Glasstemperatur T_g^{dyn} .

In der Literatur ist beschrieben, daß sowohl die Klebkraft[78, 79, 80] als auch der Tack[65] der Zeit/Temperatur-Superposition nach WILLIAMS, LANDEL und FERRY folgen. Temperatur und Frequenz können daher nicht nur für Schwingungsmessungen, sondern auch für komplexere Vorgänge miteinander korreliert werden, wie es etwa Adhäsionsmessungen sind. Für die in dieser Arbeit untersuchten Acrylat/Harz-Mischungen entspricht die beobachtete Temperaturverschiebung der Glasstemperatur von 20 – 40 K einer Frequenzverschiebung um 2 – 3 Zehnerpotenzen. Der Prozeß, der den mit der Temperatur einhergehenden Adhäsionsanstieg ausmacht, liegt demnach bei Scherraten im Bereich von $10^3 \omega^* = 10^4 \text{ rad s}^{-1}$ und bei Raumtemperatur mitten im Glasübergangsgebiet.

Die charakteristischen Scherraten des Pulsed Force Mode ω_{char} für die Probenreihe AH111 - AH115 zeigen abhängig vom Harzanteil einen deutlichen Gang von hohen zu niedrigeren Werten. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die Proben mit hohem

Harzanteil auch relativ große $T_{\max}$ -Werte aufweisen. Auf Grund der Methode der Oberflächentemperaturmessung sind diese Meßwerte mit größerem Fehler behaftet. Der Trend ist daher teilweise auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen.

An Polystyrolen von unterschiedlichem Molekulargewicht konnte von MARTI et al. ebenfalls gezeigt werden, daß die adhäsiven Eigenschaften temperaturabhängig sind. Dort setzt ein charakteristischer Adhäsionsanstieg ebenfalls *unterhalb* der Glasstemperatur ein[81, 82]. Die Temperaturdifferenz wird hier darauf zurückgeführt, daß die Adhäsion eine Oberflächen-Glastemperatur erfaßt, an der nur wenige Moleküle beteiligt sind. Die Adhäsion der Polyacrylate steigt im Vergleich zu den Polystyrolen allerdings schon bedeutend weiter unterhalb der Glasstemperatur an. Dieser Effekt scheint eine direkte Folge der sehr breiten Molekulargewichtsverteilung klebtechnischer Polyacrylate zu sein (vergleiche Abbildung 2.6 auf Seite 18).

3.3 Tackmessungen

Der „Tack“ von Haftklebstoffen wird in der Praxis mit verschiedenen Prüfmethoden quantifiziert[64]. All diesen Methoden ist gemein, daß sie letztendlich keine reine Materialgröße liefern. Vielmehr sind die Ergebnisse immer nur bei der Einhaltung von Schichtdicke und Trägermaterial reproduzierbar. In der Praxis ergeben sich daraus eine Reihe von Problemen; beispielsweise ist es mit herkömmlichen Methoden nicht möglich nachzuweisen, daß ein Haftklebstoff nach der Beschichtung auf ein Klebeband immer noch die gleichen Klebeigenschaften aufweist wie vor der Verarbeitung. Die rasterkraftmikroskopischen Messungen haben makroskopischen Methoden gegenüber den Vorteil, sensitiv nur auf die obersten 100 nm der Oberfläche zu reagieren (Abschnitt 3.3 auf Seite 46). Da selbst die dünnsten technisch eingesetzten Klebstoffschichten mehr als 10 μm dick sind, ist für die Rasterkraftmikroskopie der Untergrund technischer Proben praktisch bedeutungslos.

Um Probe-Tack und rasterkraftmikroskopische „Adhäsion“ miteinander zu vergleichen, wurden jeweils Messungen an den Polymer/Harz-Mischungen AH111 - AH115 (siehe Kapitel 3.2.1 auf Seite 50) durchgeführt. Als Referenzmethode zur Bestimmung des sogenannten „Tacks“ soll der sogenannte „Probe-Tack“ mit verschiedenen Sondengeometrien herangezogen werden. Der Probe-Tack wird von Zosel[65] bevorzugt eingesetzt, da er dem menschlichen Empfinden für „Klebrigkeit“ im weitesten Sinne am nächsten kommt.

Die Bestimmung des Probe-Tacks erfolgt wie in Abschnitt 2.4.1.1 auf Seite 28 beschrieben mit einem zylindrischen Stahlprüfkörper. Die während des Trennens auftretende Kraft integriert über den zurückgelegten Weg der Sonde ergibt nach Gleichung 2.17 eine Arbeit W_t . Diese auf die Sondenoberfläche A_s bezogene spezifische Haftungsenergie

$$\begin{aligned} E_t &= \frac{W_t}{A_s} \\ &= \frac{1}{A_s \cdot v_1} \int_t F \langle t \rangle dt \end{aligned} \quad (3.6)$$

wird bei ANDREWS, GENT und KINLOCH als „adhesive failure energy“ definiert[83, 84, 85].

Beim Einsatz einer zylindrischen Sonde mit planer Oberfläche ist die Kontaktfläche durch die Sondenoberfläche gegeben, solange diese vollständig benetzt wird. Dies kann jedoch bei harten Klebmassen mit einer Glasktemperatur nahe der Raumtemperatur nicht vorausgesetzt werden.

Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz einer sphärischen Sonde. Dieses Experiment

kommt auch der Realität der rasterkraftmikroskopischen Messung näher, allerdings kann die Kontaktfläche nicht ohne weiteres aus der Sondengeometrie abgeleitet werden. Als Vergleichsgröße kann also lediglich eine absolute Haftungsenergie angegeben werden, die sich bei der Messung mit einem definierten experimentellen Aufbau bestimmen läßt.

Die Ergebnisse beider Experimente sollen im folgenden mit denen aus Pulsed Force Mode-Messungen verglichen werden.

3.3.1 Spezifische Haftungsenergien

Der Tack einer Haftklebmasse hängt stark von der Zusammensetzung und insbesondere dem Anteil an Klebharzen ab. Diese Harze mit Erweichungstemperaturen im Bereich von 60 °C - 120 °C heben die Glas temperatur des reinen Polymers an. Zwar sind die klebtechnischen Acrylate inhärent klebrig, aber ihr „Tack“ läßt sich durch den Einsatz von Harzen noch deutlich steigern. Steigt T_g^{dyn} in den Bereich der Raumtemperatur an, so läßt die Klebrigkeit allerdings wieder nach, da die Relaxationszeit des Polymers länger wird als die Kontaktzeit zwischen Sonde und Probe.

An der Polymer/Harz-Mischungsreihe AH111 - AH115 kann diese Abhängigkeit gut demonstriert werden. Dazu wurden diese Proben mit einer Schichtdicke von 0,1 mm einem Standardverfahren zur Tackmessung unterzogen. Es wurde eine zylindrische Stahlsonde mit 2 mm Durchmesser benutzt; die Kontaktdauer betrug $\Delta t \approx 0,1$ s bei einer maximalen Andruckkraft von 0,1 N und einer Trenngeschwindigkeit von 10^{-2} m s^{-1} . Es wurde über 5 aufeinanderfolgende Messungen an jeweils unterschiedlicher Stelle gemittelt.

Tabelle 3.2: Spezifische Haftungsenergien. Die Haftungsenergien eines mit unterschiedlichen Anteilen eines Klebharzes abgemischten Grundpolymers gehen durch ein Maximum bei 20 % Harz.

Probe	Ac1	AH111	AH112	AH113	AH114	AH115
Harzanteil Hz1	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
$E_t/\text{J m}^{-2}$	150	260	300	150	40	3
$\Delta E_t/\text{J m}^{-2}$	30	10	50	35	15	0,8

Die Haftungsenergien zeigen in Abhängigkeit vom Harzgehalt ein Maximum, in diesem Fall bei 20 % Harzanteil (Tabelle 3.2). AUBREY zeigt an Naturkautschuk/Harz-Systemen[51], daß dieses Maximum durch die Verschiebung des Glasübergangsbereiches zustande kommt, der ein Dispersionsgebiet mit erhöhter mechanischer Dämpfung ist.

Der Zusatz von Harzen bewegt sich dieses Gebiet in den Bereich der mechanischen Scherungen, die beim Trennen von Sonde und Probe entstehen. Die während der Separation in das System eingetragene Energie steht dann nicht mehr zum Bindungsbruch zur Verfügung, sondern dissipiert und geht als Wärme verloren. Eine weitere Steigerung des Harzanteils führt schließlich zu glasartig-sprödem Verhalten, in dem die Bindungsbildung nur sehr langsam abläuft, so daß die Klebrigkeit dann wieder sinkt.

3.3.2 Bestimmung der mikroskopischen spezifischen Adhäsion

Die Bestimmung der spezifischen Adhäsionsarbeit gliedert sich in zwei Teilprobleme: Die Messung der Adhäsionsarbeit und die Bestimmung der Kontaktfläche.

Die Adhäsionsarbeit W_N kann durch Integration des zeitaufgelösten Kraftsignals des Rasterkraftmikroskops ermittelt werden. Aufwendiger ist die Bestimmung der benetzten Sondenoberfläche, denn diese Größe ist nicht direkt zugänglich. Zur Abschätzung dieser Kontaktfläche wird die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Kraft, mit der der Cantilever auf die Probenoberfläche drückt, herangezogen.

3.3.2.1 Bestimmung der Adhäsionsarbeit

Zur Energiebilanz ist zunächst die vom z -Piezo des Rasterkraftmikroskops geleistete Arbeit in das System „Probe–Cantilever“ zu berücksichtigen, die gegeben ist durch

$$W_{\text{gesamt}} = - \int F_{\text{lever}} \langle t \rangle \, dz_{\text{Piezo}} \langle t \rangle \quad . \quad (3.7)$$

Integrationsgrenzen sind hier Start und Ende des negativen Kraftsignals, F_{lever} ist nach Gleichung (2.5) die am Cantilever registrierte Kraft und $z_{\text{Piezo}} \langle t \rangle$ die Bewegung des z -Piezos. Diese Energie steht dem System zum Bindungsbruch zur Verfügung und ist bei einer starren Probe im Cantilever gespeichert, der als gespannte Feder aufgefaßt werden kann. Wird nicht der gesamte Betrag für die Ablösung benötigt, so verbleibt die Restenergie im ausgelenkten Cantilever, der daraufhin deutlich sichtbar ausschwingt. Dieser Restbetrag ist gegeben durch

$$E_{\text{lever}} = \frac{1}{2} k_{\text{lever}} l^2 \quad . \quad (3.8)$$

Hierin ist l die Anfangsamplitude des ausschwingenden Cantilevers. Die dissipierte Energie ergibt sich aus der Differenz beider Größen; demnach ist die spezifische Adhäsionsarbeit

$$E_N = \frac{1}{A_b} \cdot (W_{\text{gesamt}} - E_{\text{lever}}) \quad (3.9)$$

mit A_b als benetzter Sondenoberfläche.

3.3.2.2 Bestimmung des Benetzungsumfangs und der Benetzungsfläche

Zur Bestimmung der benetzten Sondenoberfläche wird davon ausgegangen, daß die Sonde bis zu einer Tiefe z in die Probe eindringt. Bei den untersuchten Proben konnte festgestellt werden, daß diese Eindringtiefe in einem Bereich von 10 – 100 nm linear von der vorgegebenen Maximalkraft $F_{\max}$ abhängig ist, mit der der Cantilever auf die Probe drückt (Abbildung 3.12).

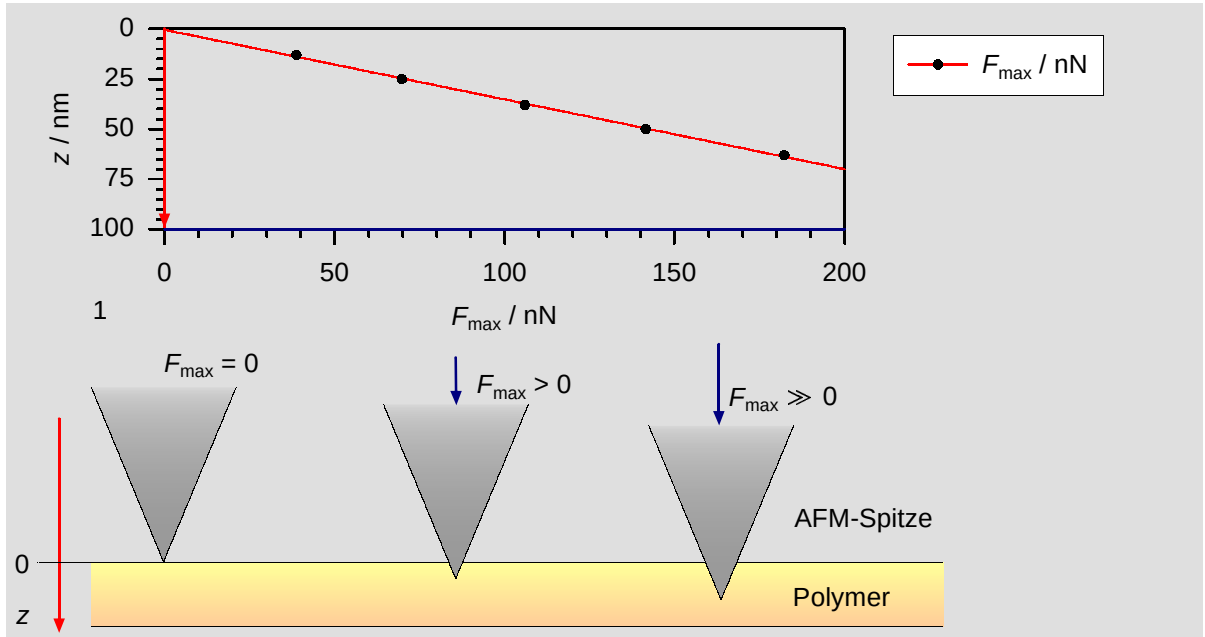


Abbildung 3.12: Eindringen der Cantileverspitze in die Probe. Die Eindringtiefe z hängt linear von der Maximalkraft $F_{\max}$ ab.

Die bestimmten Eindringtiefen liegen in der Größenordnung von 100 nm, da die Proben sehr weich sind. Die verwendeten Sonden sind trigonal pyramidal, so daß die benetzte Oberfläche A_b und der benetzter Umfang u_b gegeben sind durch:

$$A_b = 3 z_b^2 \cdot \tan^2 \frac{\gamma}{2} \quad (3.10)$$

$$u_b = 6 z_b \cdot \tan \frac{\gamma}{2} \quad (3.11)$$

Hierin sind z_b die Höhe, bis zu der die Sonde benetzt wurde und γ der Seitenwinkel der Sondenspitze (Abbildung 3.13 auf der nächsten Seite).

Die Höhe, bis zu der die Sonde benetzt wird, kann allerdings nicht mit der Eindringtiefe der Sonde in die Probe gleichgesetzt werden: Extrapoliert man die Adhäsion gegen eine Eindringtiefe von 0 nm, ist noch immer eine erhebliche Adhäsion F_N meßbar. Die wahre

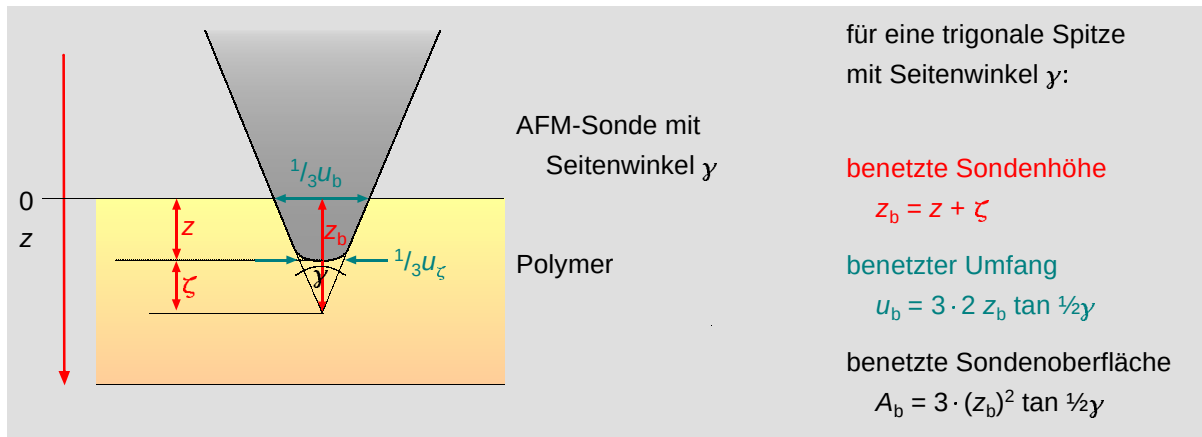


Abbildung 3.13: Spitzengeometrie.

Benetzungstiefe läßt sich daher aus

$$z_b = z + \zeta$$

bestimmen, wobei ζ durch Extrapolation von F_N gegen 0 bestimmt wird (Abbildung 3.14). Analog dazu geht der Kontaktumfang u_b für kleine Eindringtiefen u_z nicht gegen Null, sondern gegen einen endlichen Wert u_ζ :

$$u_b = u_z + u_\zeta$$

Außerdem zeigt sich, daß die Adhäsion *linear* mit der Eindringtiefe und Benetzungshöhe ansteigt. Da nur der Benetzungsumfang linear von z_b abhängt, die Benetzungsfläche aber von z_b^2 , kann darauf geschlossen werden, daß die Adhäsionskraft nur in einem kleinen Bereich am Perimeter der Kontaktzone wirkt.

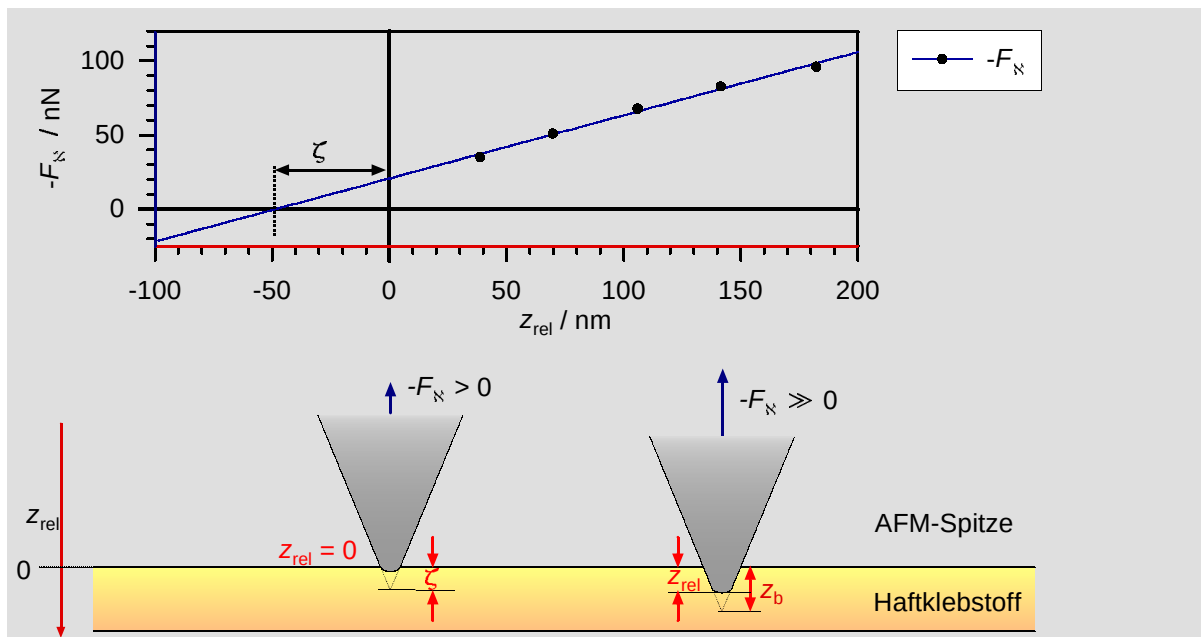
3.3.2.3 Vergleich der spezifischen Adhäsions- und Haftungsarbeit

Die spezifische Adhäsionsarbeit für reine, acrylatbasierende Polymere kann nach dieser Methode abgeschätzt werden. Für das in diesen Versuchreihen untersuchte Grundpolymer liegt sie bei

$$W_N = (0,66 \pm 0,44) \text{ J m}^{-2} \quad .$$

Dieser Wert ist signifikant kleiner als die makroskopischen Haftungsenergien (vergl. Tabelle 3.2 auf Seite 61).

Für Haftklebstoffe, die einen hohen Anteil an Klebharzen enthalten, ist dieses Verfahren allerdings nicht anwendbar, da die Sonde in erheblichem Maße von der Probe

Abbildung 3.14: Bestimmung von ζ .

kontaminiert wird. Diese Kontamination kann, wie in Abbildung 3.1 auf Seite 43, die Messung der Topographie dominieren, wodurch kein linearer Zusammenhang mehr besteht zwischen der gemessenen Eindringtiefe z und der Maximalkraft F_{max} .

3.3.3 Korrelationen zwischen Probe-Tack und Adhäsion

Durch ein anderes Meßverfahren lassen sich trotz der oben diskutierten Problematik Gemeinsamkeiten zwischen mikroskopischer Adhäsion und makroskopischem Tack aufzeigen. Besonders geeignet ist dazu der Probe-Tack mit sphärischem Stahlprüfkörper, da er der Realität der mikroskopischen Adhäsionsmessung nahekommt; abhängig vom Andruck und der Nachgiebigkeit der Probe stellt sich eine spezifische Berührungsfläche ein.

Im folgenden wird daher an der zuvor bereits untersuchten Probenreihe AH111 - AH115 der Probe-Tack, dieses Mal mit sphärischem Stahlprüfkörper, bestimmt. Anschließend wird ein Verfahren vorgestellt, das einen für das mikroskopische Adhäsionsverhalten der Probe spezifischen Wert ergibt. Beide Werte werden danach miteinander verglichen und korreliert.

3.3.3.1 Bestimmung des Probe-Tacks mit sphärischen Stahlprüfkörper

Experimentell wurden an der Probenreihe AH111 - AH115 Probe-Tack-Messungen mit einem $\frac{1}{4}$ -Zoll-Stahlprüfkörper mit gleichen Meßparametern durchgeführt, wie zur Bestimmung der spezifischen Haftungsenergie: Die Kontaktdauer beträgt $\Delta t \approx 0,1$ s bei einer maximalen Andruckkraft von 0,1 N und einer Trenngeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} . Es wurde wiederum über 5 aufeinanderfolgende Messungen gemittelt. Die Messung dieser Energien an den harzabgemischten Standardproben liefert wie zuvor ein Maximum bei Probe AH112 mit der Zusammensetzung 20 % Harz Hz1 + 80 % Poylmer Ac1 (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Haftungsenergien mit sphärischem Stahlprüfkörper. Die Haftungsenergien der Proben AH111 - AH115 gehen durch ein Maximum bei 20 % Harz.

Probe	Ac1	AH111	AH112	AH113	AH114	AH115
Harzanteil Hz1	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
W_t/J	0,27	0,34	0,57	0,24	0,17	0,03
$\Delta W_t/\text{J}$	0,066	0,075	0,028	0,029	0,012	0,008

3.3.3.2 Herleitung einer für die mikroskopische Adhäsion charakteristischen Kennzahl $\alpha\phi$

Die Bestimmung absoluter Größen ist bei der Rasterkraftmikroskopie deshalb schwierig, da eine Reihe von Parametern direkten Messungen kaum zugänglich sind. Dazu zählen die Federkonstante des Cantilevers und die Kontaktfläche zwischen Probe und Sonde, die zudem für jede neue Sonde unterschiedlich ausfallen. Für adhäsive Vergleichsmessungen lassen sich aber dimensionslose Kennzahlen angeben, die von genau diesen Parametern unabhängig sind.

Die Betrachtungen im vorangegangenen Abschnitt 3.3.2.2 haben gezeigt, daß die Adhäsionskräfte proportional mit dem Umfang der Benetzungsfläche u_b ansteigen:

$$F_N = \alpha \cdot u_b \quad . \quad (3.12)$$

Der Proportionalitätsfaktor α mit der Dimension Nm^{-1} gibt in diesem Fall ein Adhäsionsvermögen bezogen auf den Kontaktumfang an. Dieser Umfang hängt linear von der aufgewandten Maximalkraft $F_{\max}$ ab:

$$u_b = u_\zeta + u_z = u_\zeta + \phi F_{\max} \quad . \quad (3.13)$$

Hierbei gibt ϕ mit der Dimension m N^{-1} die Vergrößerung des Benetzungsumfangs, bezogen auf die aufgewandte Maximalkraft an. Durch Einsetzen von Ausdruck (3.13) in (3.12) erhält man

$$F_N = \alpha \cdot u_\zeta + \alpha \cdot \phi F_{\max} \quad . \quad (3.14)$$

Die Adhäsion F_N kann über die Meßgröße U_N nach Gl.(2.7) bestimmt werden. Die Maximalkraft $F_{\max}$ wird über den sogenannten Setpoint I_{set} der Regelung als Sollwert vorgegeben; Maximalkraft und Setpoint sind über Gleichung (2.6) ineinander überführbar. Es gilt daher:

$$\begin{aligned} -U_N \cdot \varphi_{IV}^{-1} \cdot \sigma^{-1} \cdot k_{\text{lever}} &= \alpha u_\zeta + \alpha \phi \cdot I_{\text{set}} \sigma^{-1} k_{\text{lever}} \\ -U_N &= \frac{\alpha \varphi_{IV} \sigma}{k_{\text{lever}}} \cdot u_\zeta + \alpha \phi \cdot \varphi_{IV} I_{\text{set}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Trägt man also die Größe $-U_N$ gegen den Geräteparameter I_{set} auf, so sollte man einen linearen Zusammenhang zwischen beiden Größen finden.

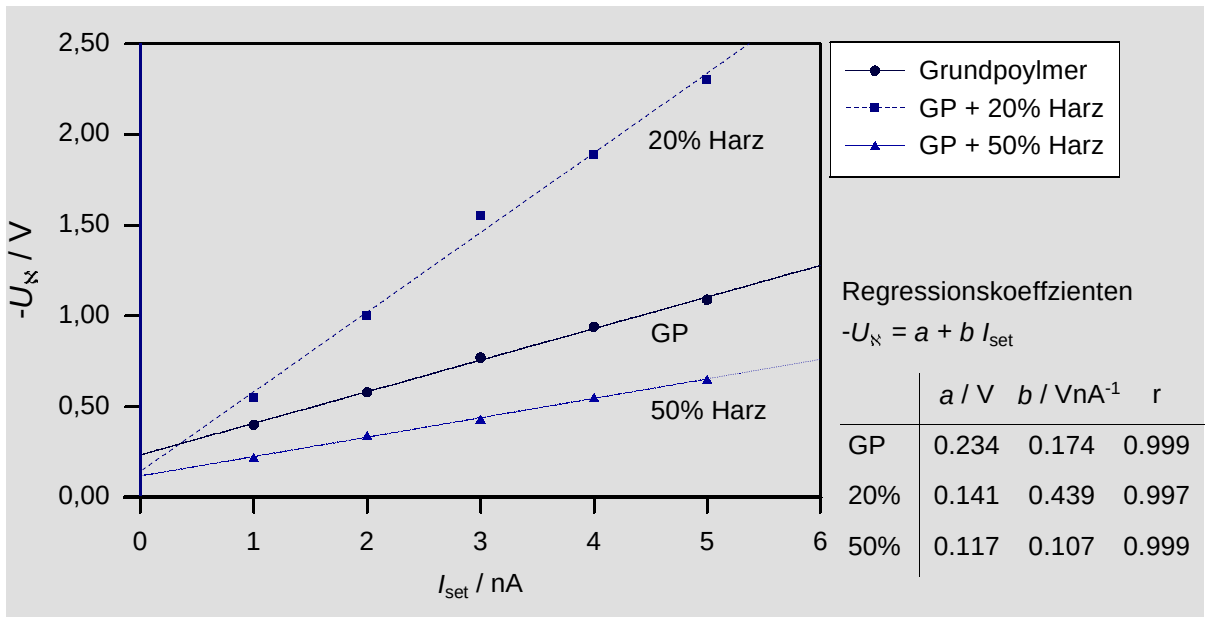


Abbildung 3.15: Auftragung $-U_N$ vs. I_{set} . Adhäsion und Maximalkraft, hier durch die Meßgrößen $-U_N$ und I_{set} ersetzt, zeigen einen linearen Zusammenhang.

Dies ist in der Tat bei vielen Proben der Fall, wie exemplarisch in Abbildung 3.15 gezeigt. Als Steigung erhält man das Produkt $\alpha \phi \cdot \varphi_{IV}$, wobei die Gerätekonzte φ_{IV} bekannt ist. Somit läßt sich aus dem $-U_N$ vs. I_{set} -Diagramm die dimensionslose Kennzahl $\alpha \phi$ bestimmen, welche von der Sondengeometrie, der Federkonstanten des Cantilevers, sowie der Sensitivität weitgehend unabhängig ist. Sie kann daher auch mit beliebigen Sonden wieder reproduziert werden.

Bemerkenswert ist, daß der Verlauf dieser Materialkennzahl in Abhängigkeit von der Harzkonzentration exakt dem der Haftungsenergie des Probe-Tacks mit sphärischem Prüfkörper folgt (Abbildung 3.16).

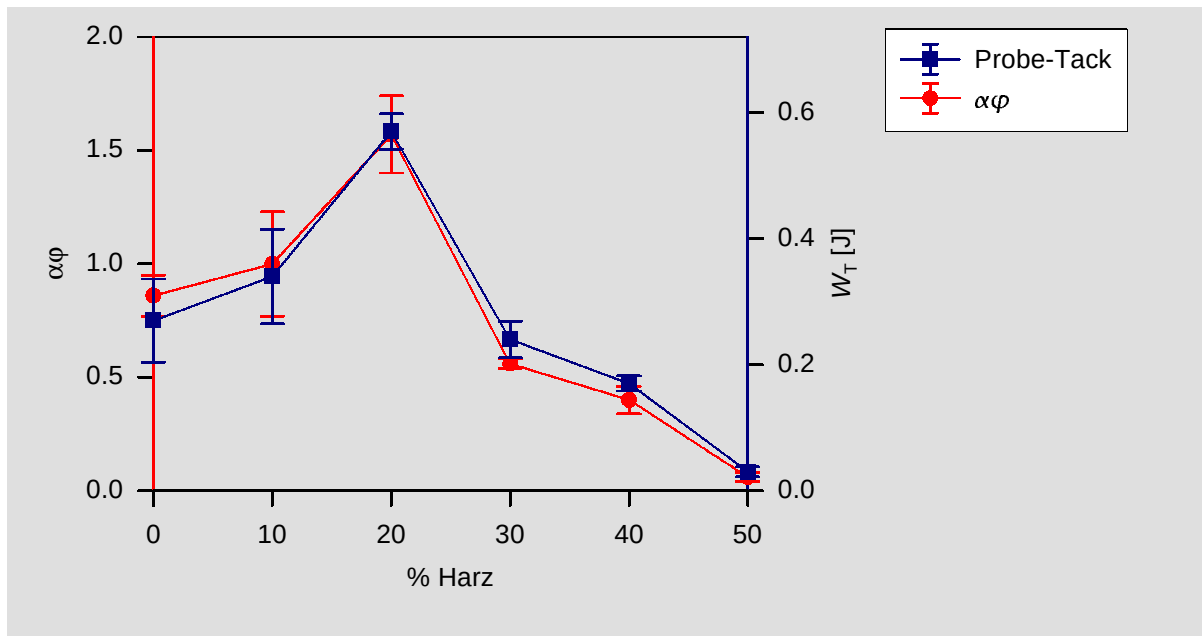


Abbildung 3.16: Materialkennzahl $\alpha\phi$ und Probe-Tack im Vergleich. Die Kennzahl $\alpha\phi$ folgt exakt dem Verlauf des Probe-Tacks mit sphärischem Stahlprüfkörper.

Der Ordinatenabschnitt $\frac{\alpha \varphi_{IV} \sigma}{k_{\text{lever}}} \cdot u_\zeta$ kann, wie sich in der Praxis gezeigt hat, für ein- und die selbe Probe von Sonde zu Sonde stark schwanken. Diese Beobachtung resultiert daraus, daß er sowohl von der Sondengeometrie u_ζ als auch von der Federkonstanten des Cantilevers k_{lever} und von der Justierung des Lasers und der sich daraus ergebenden Sensitivität σ abhängig ist. Trotzdem kann man ihn zur Beurteilung des Zustandes der Sonde heranziehen.

Wenn $\frac{\alpha \varphi_{IV} \sigma}{k_{\text{lever}}} \cdot u_\zeta$ vor und nach einer Meßreihe für die gleiche Sonde auf einer Standardprobe erhebliche Abweichungen ergibt, so ist dies im Wesentlichen ein Zeichen für eine Kontaminierung der Sonde, die sich in einer Vergrößerung des Kontaktumfangs u_ζ manifestiert.

3.3.4 Diskussion

Im Verlauf dieses Unterabschnitts konnte gezeigt werden, daß es prinzipiell möglich ist, die mikroskopische, spezifische Adhäsionsenergie zu bestimmen. Harzhaltige Proben allerdings zeigen die Tendenz, den Cantilever unregelmäßig zu benetzen und daran haften zu bleiben, so daß eine eindeutige Benetzungsfläche nicht bestimmt werden kann. Das Verfahren ist damit auf reine Polyacrylate beschränkt.

Der Vergleich der an Polyacrylaten bestimmten makroskopischen und mikroskopischen Haftungsenergie weist Unterschiede im Bereich von Größenordnungen auf. Diese Differenzen lassen sich kaum auf die unterschiedlichen Substratmaterialien (Stahl bei der Tackmessung und Siliziumdioxid bei der Sonde des RKM) zurückführen. Die Unterschiede lassen sich besser mit den sehr unterschiedlichen Kontaktzeiten erklären, die für die Tackmessung im Bereich von 100 ms, liegt, während der Cantilever die Probe nur etwa 0,2 ms berührt. Nach CRETON[35] liegt beispielsweise die (makroskopische) Kontaktzeitabhängigkeit des Tacks darin begründet, daß die Benetzung der Sondenoberfläche ein Relaxationsprozeß ist. Die Bildung einer gemeinsamen Oberfläche von Klebstoff und Substrat vollzieht sich demnach mit einer bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. Liegt die Kontaktzeit in dieser Größenordnung (wie bei den Pulsed Force Mode-Messungen), so ist die zur Verklebung effektiv beitragende Fläche möglicherweise geringer als die meßbare Kontaktfläche.

Tabelle 3.4: Relaxationszeiten λ und Resonanzfrequenzen ω_{res} . Bestimmt für die Referenztemperatur $T^* = 25^\circ\text{C}$. Die Resonanzfrequenz ist $\omega_{\text{res}} = \lambda^{-1}$. Typischerweise sind Cantilever und Probe etwa 0,1 ms - 0,2 ms in Kontakt. Beim Probe-Tack beträgt die Kontaktzeit etwa 100 ms.

Probe	AH111	AH112	AH113	AH114	AH115
Harzanteil	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
λ / ms	0,17	0,37	0,77	3,3	53
$\omega_{\text{res}} / \text{rad s}^{-1}$	6000	2700	1300	300	19
$\tan \delta \langle \omega_{\text{res}}, 25^\circ\text{C} \rangle$	1,22	1,32	1,50	1,65	1,67

Schließlich konnte über die in dieser Arbeit eingeführte dimensionslose Kennzahl $\alpha\phi$ eine Korrelation zwischen Probe-Tack und Adhäsion aufgezeigt werden. Sowohl der Probe-Tack als auch $\alpha\phi$ laufen in Abhängigkeit vom Harzgehalt des Haftklebstoffs durch ein Maximum. Dazu ist diese Größe weitgehend unabhängig von Federkonstante und Sondengeometrie.

Grundsätzlich hängt das effektiv mit dem Rasterkraftmikroskop gemessene dynamisch/mechanische Verhalten der Probe sehr wohl von Sonde ab, die zusammen mit der Probe ein gemeinsames Relaxationssystem bildet. Allerdings spielt hier das Verhältnis von Federkonstante zu Modul der Probe eine entscheidende Rolle: Sonde und Probe können als in Reihe geschaltete Feder/Dämpfer-Systeme angesehen werden, die nach Gleichung (2.37) eine effektive gemeinsame Federkonstante

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{k_{\text{Probe}}^{-1} + k_{\text{lever}}^{-1}} \quad (3.16)$$

haben. Solange $k_{\text{lever}} \gg k_{\text{Probe}}$ ist, werden die effektive Federkonstante und damit die gemessenen Relaxationserscheinungen maßgeblich durch die Probe und nicht durch die Sonde bestimmt. Wenn man die „Federkonstante“ der Probe näherungsweise durch den Modul der Probe und ein geschertes Volumen abschätzt, kann man mit den Gleichungen (2.24) und (2.25) schreiben:

$$k_{\text{Probe}} = |G_{\text{Probe}}^*| \cdot \frac{A}{l} \quad , \quad (3.17)$$

worin A die Grundfläche und l die Höhe des gescherten Volumens ist³. Der Modul der Proben liegt im vom Pulsed Force Mode maßgeblich erfaßten Glasbereich in der Größenordnung von $G' \approx G'' \approx 10^6$ Pa (Abbildung 3.10 auf Seite 56), so daß nach Gleichung (2.30) für

$$|G_{\text{Probe}}^*| = \sqrt{2} \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}$$

gilt.

Die Fläche des gescherten Volumens läßt sich aus der Eindringtiefe z_b bestimmen; für eine gleichseitige trigonale Pyramide mit einem Seitenwinkel γ besteht zwischen der „Höhe“ z_b und der „Grundfläche“ A der Zusammenhang

$$A = 2z_b^2 \left(\tan \frac{1}{2}\gamma \right)^2 \quad . \quad (3.18)$$

Für eine mittlere Eindringtiefe von $z_b = 100$ nm, wie in Abbildung 3.12 auf Seite 63, liegt A dann in der Größenordnung von

$$A \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \quad .$$

Die Messungen des Phasenwinkels hat gezeigt, daß die obersten 100 nm für das Relaxationsverhalten des Systems Sonde/Cantilever verantwortlich sind. Daher kann für

³Korrektweise wäre hier der für Zug/Dehnungs-Experimente charakteristische E -Modul einzusetzen; im Rahmen einer groben Abschätzung sind diese Unterschiede aber zu vernachlässigen.

l der Wert

$$l \approx 100 \text{ nm}$$

angenommen werden.

Werden die Werte für den Betrag des komplexen Moduls sowie für die Fläche und die Höhe des gescherten Moduls in Gleichung (3.17) eingesetzt, so erhält man für die „Federkonstante“ der Probe

$$k_{\text{Probe}} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1} \quad .$$

Die Federkonstanten der verwendeten Cantilever liegen im Bereich von etwa

$$k_{\text{lever}} = 3 \text{ N m}^{-1}.$$

Nach Gleichung (3.17) liegt damit die effektive Federkonstante bei

$$k_{\text{eff}} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$$

und weicht damit kaum vom Wert der Probe ab. Dies bedeutet, daß die Haftklebstoffe im Glasübergangsbereich und erst recht im gummielastischen Zustand so weich sind, daß die vom Pulsed Force Mode erfaßten Eigenschaften der Polymere nur geringfügig durch die Federkonstante der verwendeten Sonden beeinflußt wird.

Damit liegt es nahe, daß die dynamisch-mechanischen Effekte, die den Tack maßgeblich beeinflussen, (Abschnitt 3.3.1), auch die Ergebnisse der Adhäsionsmessungen im Pulsed Force Mode dominieren:

- Zum einen erhöht das Harz, welches Haftklebmassen zugefügt wird, das Niveau des $\tan \delta$. Nach GENT[78] und ANDREWS[84] sind viskose Dämpfung und thermodynamische Adhäsionsenergie einander proportional. Mit steigendem Harzgehalt erhöht sich demzufolge die adhäsive Verlustenergie.
- Zum anderen ist die Relaxationszeit der Polymere für die Geschwindigkeit maßgebend, mit der die adhäsive Bindung überhaupt aufgebaut wird. Mit steigendem Harzgehalt nimmt diese Geschwindigkeit ab, und der Klebstoff wird „taub“, er klebt nicht mehr.

3.4 Zusammenfassung: Rasterkraftmikroskopische Messungen an homogenen Haftklebstoffen auf Acrylatbasis

- Haftklebstoffe auf Acrylatbasis können mit dem Rasterkraftmikroskop im Pulsed Force Mode untersucht werden.
 - Je nach Harzgehalt tendieren Haftklebstoffe dazu, die Cantileverspitze irreversibel zu kontaminieren, so daß sich sowohl das Material der Sondenoberfläche als auch deren Geometrie während der Messung fortwährend verändern. Adhäsion im DUPRÉschen Sinne ist daher prinzipiell nicht meßbar, weil durch das Trennen keine definierte Sondenoberfläche wiederhergestellt wird.
 - Probe und Sonde trennen sich nicht notwendigerweise zeitgleich mit dem Auftreten der maximalen Adhäsionskraft $-F_R$. Die Bruchbildung erscheint auf Grund der erheblichen Viskosität des Haftklebstoffs als ein Prozeß, der über einen bestimmten Zeitraum hinweg abläuft. Die maximale Kraft tritt zu dem Zeitpunkt auf, an dem Bruchbildung und viskoelastische Energiedissipation gemeinsam genau die durch den Cantilever eingetragene Energie kompensieren.
 - Anhand rheometrischer Messungen ließ sich über die WLF-Beziehung zeigen, daß die effektive Scherrate des Pulsed Force Mode im Bereich von 10^4 rad s^{-1} liegt.
 - Die viskoelastischen Eigenschaften beeinflussen die gemessene Adhäsion:
 - Die Nachgiebigkeit der Probe bestimmt, wie tief die Sonde in die Probe eindringt und welche Fläche überhaupt zur Benetzung zur Verfügung steht.
 - Das Relaxationszeitspektrum und die Oberflächenspannung legen fest, mit welcher Geschwindigkeit die adhäsive Bindung aufgebaut wird. Liegt die Kontaktzeit in der Größenordnung der Relaxationszeit oder darunter, so wird die zur Verfügung stehende Kontaktfläche nicht vollständig benetzt.
 - Das Dämpfungslevel der Probe ist dafür verantwortlich, in welchem Maße während des Trennungsvorgangs von Sonde und Probe Energie dissipiert und für den Bindungsbruch nicht mehr zur Verfügung steht.
 - Tack und mikroskopische Adhäsion sind einander verwandte Erscheinungen aber nicht identisch. Die neu eingeführte Größe $\alpha\phi$, die von der Federkonstanten und der Sondengeometrie des Cantilevers weitgehend unabhängig ist, korreliert mit dem Probe-Tack.
-



Kapitel 4

Mehrphasige Systeme

Haftklebmassen sind häufig Multikomponentengemische. Die Herstellung der Haftklebstoffe besteht in einem physikalischen Mischen dieser Komponenten, entweder in Lösung oder in der Schmelze. Das Lösungsmittel wird den Klebstoffen nach der Beschichtung auf einen Träger (Folie, Fleece, Papier etc.) in einem Trocknungskanal rasch entzogen, wodurch das ein- oder mehrphasige Gemisch zurückbleibt. Beim sogenannten Hotmelt-Prozeß hingegen wird der Klebstoff durch Mischen bei erhöhter Temperatur hergestellt und dann während des Beschichtungsprozesses schnell abgekühlt.

Abkühlen bzw. Trocknen bedeutet einen tiefen Eingriff in die Thermodynamik der Mischung: Die Mischbarkeiten der Komponenten in Lösung bzw. bei hoher Temperatur sind nicht mit denen bei Raumtemperatur und ohne Lösungsmittel vergleichbar. Die Überführung der Mischung in den kalten, trockenen Zustand geschieht aus Produktionsgründen in möglichst kurzer Zeit, was ein plötzliches Ansteigen der Viskosität zur Folge hat. Auf diese Weise werden Zustände „eingefroren“, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht der Endbedingungen entfernt sind. Um relaxationsbedingte Änderungen der Qualität auszuschließen, werden Lagertests durchgeführt, in denen die Langzeitstabilität der Produkte überprüft wird.

Die Rasterkraftmikroskopie eröffnet neue Zugänge, die Kompatibilität einzelner Kom-

ponenten zu testen: Entmischungsphänomene können mit wesentlich geringerem zeitlichen Aufwand bestimmt und analysiert werden, als Ergebnisse aus Lager- und anschließenden Anwendungstests verfügbar sind. Noch dazu bedeutet das Auftreten von Schwankungen der klebtechnischen Eigenschaften lediglich, *daß* eine Veränderung eingetreten ist; es ist aber in der Regel nicht möglich anzugeben, *worauf* diese zurückzuführen ist.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird dies an einer Reihe von Acrylat/Harz-Mischungen dargestellt, die unterschiedliche Formen der Inkompatibilität aufweisen. Aus Sicht des Harzes haben die chemische Struktur[86], die Molekulargewichtsverteilung[87] und die Konzentration[88] einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des Haftklebstoffs.

Der zweite Abschnitt zeigt, wie mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie das Phasenverhalten von Polymerblends analysiert werden kann. Die mechanische Analyse (DMTA) dieser Blends liefert hier Ergebnisse, die sich erst mit der Abbildung der Phasenstruktur deuten lassen.

4.1 Polymer/Harz-Blends

Der einfachste Weg, eine Inkompatibilität zwischen einem Harz und einem Acrylat als Grundpolymer aufzudecken, besteht darin, Lösungen beider Komponenten zu mischen und dann zu trocknen. Im Labor werden dazu Lösungen des Polymers und des Harzes aus einem gemeinsamen Lösungsmittel hergestellt, miteinander gemischt, und dann mit einem Streichbalken zu einem dünnen Film ausgestrichen. Der getrocknete Film kann dann weiteren allgemeinen Prüfmethoden unterzogen werden. Ist dieser dünne Film bereits sichtbar getrübt, so liegt mit Sicherheit eine Inkompatibilität vor, bei der die dispergierte Phase relativ große Domänen ausbildet. Diese liegen dann mindestens in der Größenordnung von einigen 100 Nanometern. Meist aber ist es schwieriger, solche Unverträglichkeiten nachzuweisen, da nur *Anteile* des Harzes nicht oder nur begrenzt mit dem Polymer mischbar sind. Im folgenden sollen verschiedene Typen von Inkompatibilitäten betrachtet werden.

4.1.1 Harzauswahl

Auswahl. Aus den für die Herstellung von Haftklebstoffen relevanten Harztypen wurden drei charakteristische Kunstharze mit für ihre Gruppe typischen Eigenschaften ausgewählt. Alle Harze haben die gleiche Erweichungstemperatur von 85 °C. Mit folgenden Harzen wurde gearbeitet:

1. Eine wichtige Gruppe stellen die aliphatischen Kohlenwasserstoffharze dar. Diese unpolaren Harze ergeben mit den polaren Polyacrylaten heterogene Gemische, da beide Komponenten ineinander nahezu unlöslich sind. Um die Löslichkeiten zu erhöhen, können diese Harze aromatisch modifiziert werden. Das ausgesuchte C₅-Kohlenwasserstoffharz Hz2 ist nur zu 8 % mit Styrol umgesetzt worden, so daß immer noch eine nahezu vollständige Entmischung zu erwarten ist.

Aromatische Kohlenwasserstoffharze sind im Vergleich zu den aliphatischen Vertretern deutlich polarisierbarer und daher auch in Polyacrylaten teilweise löslich. Der die Löslichkeit begrenzende Parameter ist hier die Molekulargewichtsverteilung. Daher wurden aus dieser Gruppe zwei Harze mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen untersucht:

2. Harz Hz3 ist ein aus C₈- und C₉-Einheiten bestehendes aromatisches Kohlenwasserstoffharz; es handelt sich um ein Polymerisat aus Ethylbenzol- und

1-Methylethylbenzol-Einheiten mit einem mittleren Polymerisationsgrad¹ von $P_n = 7,6$.

3. Harz Hz4 ist ein aus den C₉-Monomeren α -Methylstyrol und *p*-Methylstyrol und wenigen C₁₀-Monomeren bestehendes Harz. Da dieses im Schnitt aus höhermolekularen Einheiten besteht als Hz3, muß das Polymerisat einen niedrigeren Polymerisationsgrad (in diesem Falle $P_n = 4,3$) aufweisen, um den gleichen Schmelzpunkt wie das vorstehende Harz zu erreichen.

Beim Vergleich beider Harze fällt auf, daß das C₉-Harz Hz4 gelb gefärbt ist und eine deutlich höhere Bromzahl aufweist als das C₈/C₉-Harz Hz3. Dies ist ein Indiz für ausgedehnte π -Elektronensysteme, die sich in einer erhöhten Polarisierbarkeit des Harzes wiederfinden sollten.

Tabelle 4.1: Spezifikationen der eingesetzten aromatischen KW-Harze.

Probe	Harz	Erweichungspunkt °C	Farbe (Gardner)	Bromzahl $\frac{\text{g}}{100 \text{ g}}$
Hz2	aliph. C ₅	75 – 85	1 – 2	1 – 2
Hz3	arom. C ₈ /C ₉	75 – 85	1 – 2	1 – 4
Hz4	arom. C ₉	75 – 85	8 – 10	8 – 12

Mischbarkeiten. Das Ausmaß der zu erwartenden Inkompatibilitäten soll im folgenden auf der Basis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der ausgewählten Harze diskutiert werden. Zur Abschätzung der Mischbarkeit von Polymer und Harz auf der Basis der FLORY-HUGGINS-Theorie wird neben der Grenzflächenspannung auch der Polymerisationsgrad benötigt. Dieser läßt sich aus GPC-Analysen der Harze bestimmen (siehe Abbildung 4.1).

Der Polymerisationsgrad ist dann

$$P_n = \frac{M_n}{M_r} \quad , \quad (4.1)$$

worin M_n für das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung und M_r für die molare Masse der Monomereinheit steht. Nun lassen sich über die Gleichungen (2.15), (2.13)

¹Der Polymerisationsgrad wurde aus dem durch GPC bestimmten mittleren Molekulargewicht berechnet. Angaben dazu im folgenden Abschnitt. Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist ein Standardverfahren zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren. Die Retentionszeit wird gemessen und mit den Zeiten von Polymeren bekannter Molmassenverteilung verglichen.

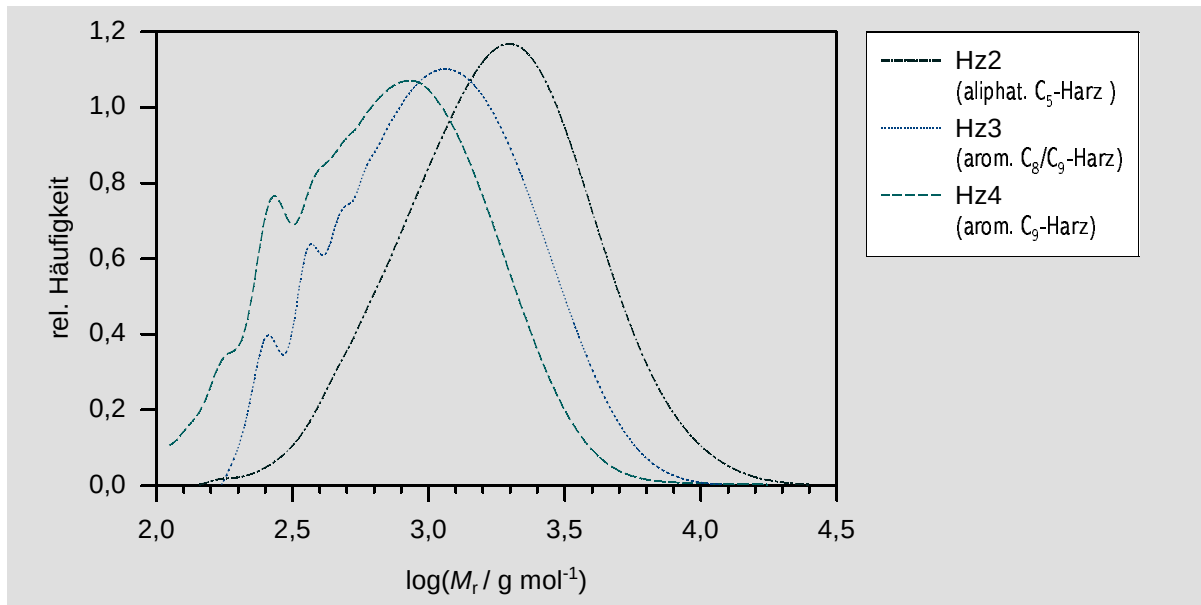


Abbildung 4.1: GPC-Analysen der drei Beispielharze. Gemessen gegen Styrol-Standard. Messungen durch PSS, Polymer Standards Service, Mainz. Auf der niedermolekularen Seite der Verteilungsfunktionen der aromatischen Harze sind einige lokale Maxima zu erkennen. Sie stellen Dimere und Trimere der Monomereinheiten dar.

und (2.12) der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ_{12} und der Entropiebeitrag bestimmen (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Freie Mischungsenthalpien nach FLORY und HUGGINS. Beispiele für Poly-*n*-Butylacrylat als Basispolymer, jeweils 7:3 mit den drei Testharzen Hz2-Hz4 gemischt. Für dieses Polyacrylat mit einem mittleren Polymerisationsgrad von $P_{Ac} = 500$ beträgt der Entropiebeitrag $T \Delta S_{mix}^{Acr} = -3 \text{ J mol}^{-1}$ (bei 20 °C). Die Wechselwirkungsparameter χ_{12} wurden über Oberflächenenergien γ_{12} aus Kontaktwinkelmessungen an Harzfilmen bestimmt.

Harz		$\frac{M_n}{\text{g mol}^{-1}}$	P	$\chi_{\text{Harz, Ac}}$	$\frac{\Delta H_{mix}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{T \Delta S_{mix}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_{mix}}{\text{kJ mol}^{-1}}$
Hz2	aliph. C ₅	1300	18	4,0	2,0	0,0	2,0
Hz3	arom. C ₈ /C ₉	800	7,6	1,8	0,9	0,1	0,8
Hz4	arom. C ₉	520	4,3	0,1	0,0	0,2	-0,2

Das unpolare aliphatische C₅-Kohlenwasserstoffharz weist den größten χ -Wert auf, woraus ein entsprechend hoher Enthalpiewert resultiert. Gleichzeitig besitzt dieses Harz den höchsten Polymerisationsgrad, wodurch der Entropiegewinn durch das Mischen gering ist. In diesem Fall ist demnach eine völlige Entmischung beider Komponenten wahrscheinlich.

Die Wechselwirkungsparameter der aromatischen Kohlenwasserstoffharzen hingegen sind deutlich geringer. Außerdem sind die Monomereinheiten schwerer und damit der Polymerisationsgrade kleiner, so daß auch der Entropieterm an Relevanz gewinnt. Auf Grund der breiten Molekulargewichtsverteilung kann daher vermutet werden, daß Teile der Harze in Polyacrylaten löslich sind.

4.1.2 Probenpräparation und rheologische Charakterisierung

4.1.2.1 Vergleich unterschiedlicher Harztypen

Die Mischbarkeit der ausgesuchten Harze wurde an einem klebtechnisch einsetzbaren Polyacrylat untersucht. Dazu wurden für die rheometrische Charakterisierung Modellklebmassen mit einem Polymer/Harz-Verhältnis von 7 : 3 hergestellt, indem die in Benzin gelösten Harze mit in Aceton gelöstem Polymer vereinigt wurden. Die Lösungen wurden auf einem Streichbalken ausgestrichen und eine Stunde getrocknet, danach für 10 Minuten bei 100 °C getempert, vor allem um Lösemittelreste auszutreiben. Die so erhaltenen Filme waren 0,1 mm dick. Der Film des aliphatischen Harzes war erwartungsgemäß trüb, während die Filme der aromatischen Harze klar waren. Durch Übereinanderschichten dieser Filme werden Probenkörper von 1 mm Dicke hergestellt und anschließend der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse unterworfen.

In Abbildung 4.2 sind die rheologischen Eigenschaften dieser Polymer-Harz-Mischungen dargestellt.

- Der trübe Film des aliphatischen Kohlenwasserstoffharzes zeigt die Überlagerung der mechanischen Eigenschaften von Polymer und Harz: Während sich die T_g -Region des Acrylates kaum ändert, erscheint etwa 20 K oberhalb der Erweichungstemperatur des Harzes von 85 °C ein weiteres Relaxationsgebiet. Die Additivität der mechanischen Größen liegt darin begründet, daß der Probenkörper aus zwei unterschiedlichen Materialien besteht, die räumlich voneinander getrennt vorliegen. Für die Messung macht es keinerlei Unterschied, ob die Phasen des Probenkörpers eine Einheit bilden oder ineinander verteilt sind. Die Erweichungstemperatur des Harzes kann als statische Glas temperatur angesehen werden; bei

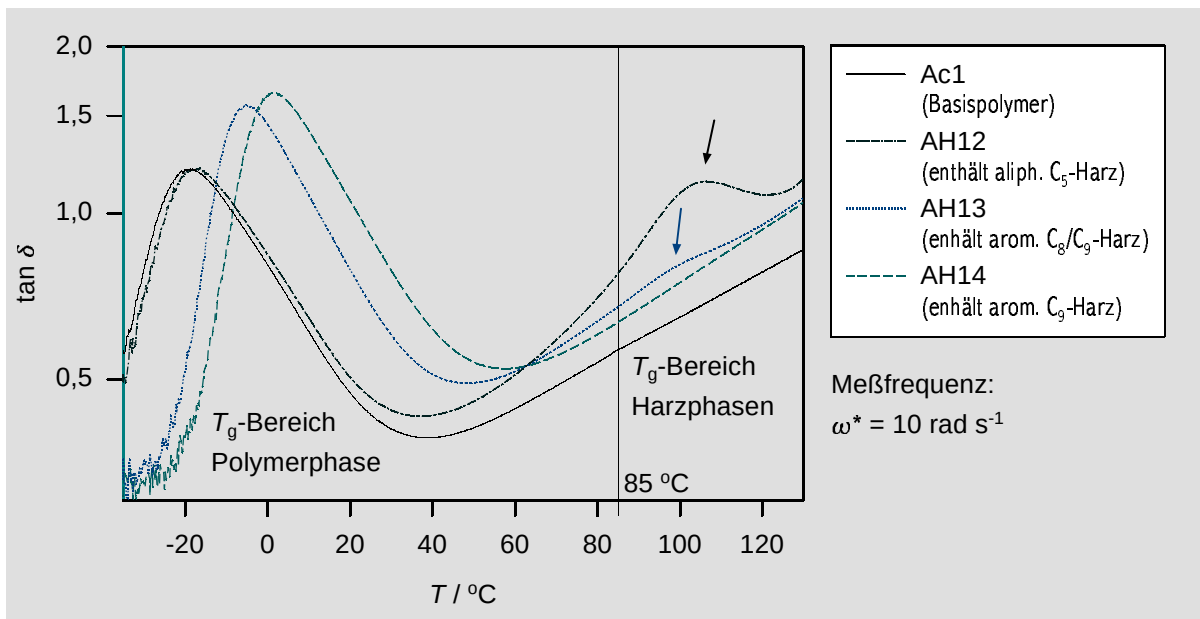


Abbildung 4.2: Rheologisches Verhalten von Acrylat/Harz-Mischungen. Das Basispolymer Ac1 wurde im Verhältnis 7 : 3 mit den drei unterschiedlichen Harzen Hz2, Hz3, Hz4 gemischt, deren Erweichungstemperatur jeweils 85 °C beträgt. Die Mischung mit Hz2 führt zu einem Zweiphasengemisch, und die mechanischen Eigenschaften setzt sich additiv aus dem Verhalten von Polymer und Harz zusammen. Die Erweichungsgebiete von Polymer und Harz sind jeweils durch ein deutliches Maximum gekennzeichnet. Die Mischungen mit aromatischen Harzen sind teilkompatibel; in der Folge verschiebt sich die T_g -Region des Polymers deutlich zu höheren Temperaturen. Die Erweichungsgebiete dieser Harze sind kaum oder gar nicht zu erkennen.

dynamischen Meßmethoden werden abhängig von der Meßfrequenz entsprechend höhere Glastemperaturen gemessen.

In den Diagrammen der Modellklebmassen mit aromatischen Kohlenwasserstoffharzen zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Glasübergangstemperatur des Polymers hin zu höheren Temperaturen. Die Harze sind also zumindest teilweise mit dem Grundpolymer kompatibel.

- Das C₈/C₉-Harz mit dem höheren Polymerisationsgrad erhöht die Glastemperatur des Polymers um 15 K und zeigt etwa 10 K über der Erweichungstemperatur eine Schulter. Hier liegt demzufolge Teilinkompatibilität vor: Teile des Harzes lösen sich in der Polymermatrix, andere Anteile bilden eine eigene Phase.
- Das C₉ mit dem niedrigeren Polymerisationsgrad verschiebt den Glasübergang stärker als das C₈/C₉-Harz und zeigt im Bereich seiner Erweichungstemperatur

kein eigenes Maximum; hier ist die Löslichkeitsgrenze bei einer 30 %igen Mischung noch nicht erreicht.

4.1.2.2 Vergleich unterschiedlicher Harzkonzentrationen

Da ein besonderes Interesse dem Übergang von kompatiblen zu inkompatiblen Mischungen gilt, wurden auch rheologische Untersuchungen an höher und niedriger konzentrierten Abmischungen des niedermolekularen aromatischen Harzes durchgeführt. Eine Meßreihe an Proben zwischen 10 % und 50 % zeigt gut den Übergang von völliger Verträglichkeit zu deutlicher Mehrphasigkeit. Die Proben dieser Meßreihe wurden zusätzlich *vernetzt*. Durch Vernetzung der Polymermoleküle untereinander wird das Fließen bei hohen Temperaturen stark gehemmt; der Anstieg des $\tan \delta$ im Hochtemperaturgebiet wird dadurch weitgehend zurückgedrängt[72]. Lokale Maxima in dieser Region können nun besser erkannt werden.

Abbildung 4.3 zeigt, daß sich das T_g -Maximum des Polymers bei steigender Harzkonzentration stetig zu höheren Temperaturen verschiebt. Das Polymer ist also auch bei einer Steigerung des Harzanteils von 40 % auf 50 % noch in der Lage, Teile des Harzes aufzunehmen. Diejenigen Anteile, deren Löslichkeitsgrenze erreicht ist, bilden eine zweite Phase, die sich ab einer Harzkonzentration von 30 % durch ein eigenes Maximum bemerkbar macht.

Anhand der Verschiebung der Glasübergänge läßt sich sogar zeigen, *welche* Anteile des Harzes nicht im Polymer löslich sind. Das Dämpfungsmaximum der Harzdomänen verschiebt sich mit steigendem Harzanteil zu immer niedrigeren Temperaturen. Bei niedriger Harzkonzentration wird demnach zuerst die Löslichkeit der Substanzen mit hoher Glastemperatur überschritten, also der höhermolekularen Bestandteile des Harzes.

Nach Fox[76] sollte die Glastemperatur mit steigendem Harzanteil immer stärker ansteigen. Dies ist jedoch nicht der Fall: Die Glastemperatur scheint einem Grenzwert entgegenzustreben. Auch dieses Verhalten spricht dafür, daß immer weniger niedermolekulares Material in der Polymerphase gelöst wird, deren Glastemperatur dadurch immer langsamer ansteigt.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß das $\tan \delta$ -Niveau trotz Vernetzung in der Hochtemperaturregion mit dem Harzanteil ansteigt. Dies hat zwei Ursachen: Zum einen wird das Harz mit steigender Temperatur fließfähig, wodurch G' stärker fällt als G'' . Zum anderen bedeutet ein erhöhter Harzanteil in der Polymer/Harz-Lösung, daß immer

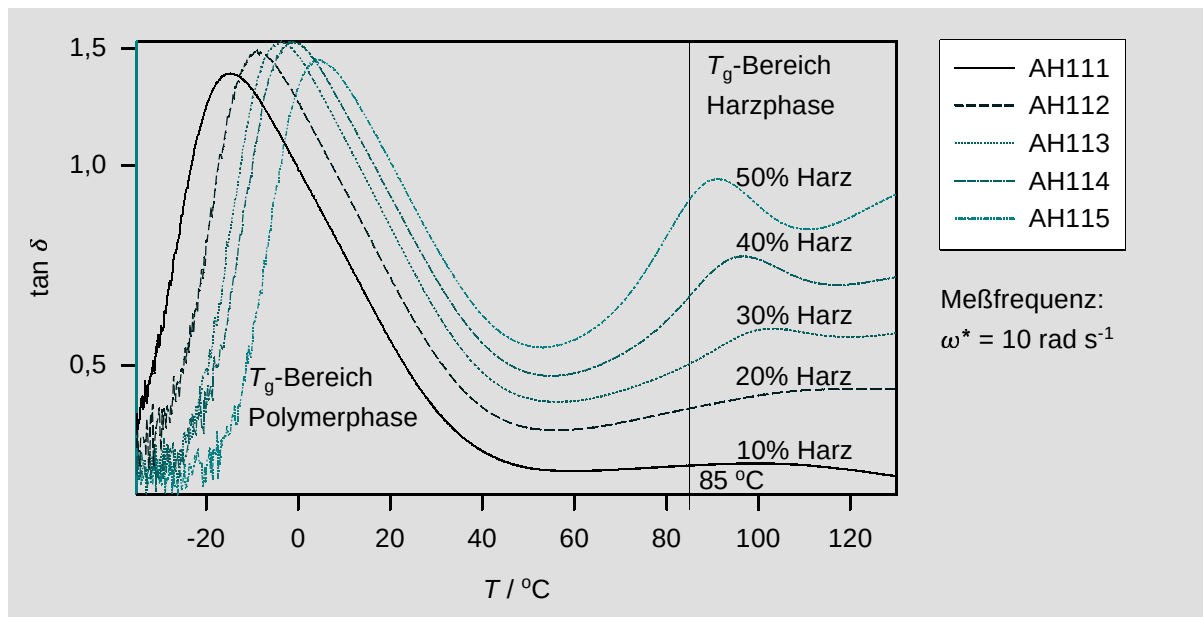


Abbildung 4.3: Mechanische Eigenschaften teilinkompatibler Acrylat/Harz-Mischungen. Durch Steigerung des Harzanteils verschiebt sich die T_g -Region des Polymers stetig zu höheren Temperaturen. Eine Steigerung des Harzanteils führt demnach bei jeder Probe zu einer höheren Harzkonzentration in der Polymermatrix. Bei einem Harzanteil von 30 % erscheint bei 100 °C ein weiteres lokales Maximum, das der sich bildenden Harzphase zugeordnet werden kann. Mit steigender Harzkonzentration verschiebt es sich zu niedrigeren Temperaturen. Da die Glasübergangstemperatur dieser Harzdomänen mit steigendem Harzanteil sinkt, ist anzunehmen, daß zuerst die Löslichkeit hochmolekularer Anteile mit hoher Glasübergangstemperatur überschritten wird. Erst bei größerer Harzkonzentration wird dann auch die Löslichkeit niedermolekularen Materials überschritten, dessen Erweichungstemperatur niedriger liegt. Das $\tan \delta$ -Niveau der Hochtemperaturregion steigt stetig an; die Proben werden also mit steigendem Harzanteil immer fließfähiger.

weniger Polymermoleküle zueinander Kontakt haben und für eine Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehen. Der Vernetzungsgrad nimmt daher mit steigender Harzzugabe ab, und der Haftklebstoff bleibt bei hohen Temperaturen fließfähiger.

Die Proben zeigen also sehr unterschiedliches mechanisches Verhalten; trotzdem lassen sich keinerlei Aussagen über die Morphologie der Mehrphasigkeit treffen. Diese Lücke läßt sich gut mit der Rasterkraftmikroskopie schließen.

4.1.3 Polyacrylat mit aliphatischem Harz

Ausgehend von den vorhandenen technischen Proben, die den rheologischen Messungen dienten, bestand eine Möglichkeit zur Charakterisierung der Morphologie der Phasen in der Abbildung der sehr glatten Oberflächen dieser Filme. Der Präparationsprozeß ist zudem der Herstellung technischer Heftklebeprodukte in Bezug auf die Konzentrationsverhältnisse sowie das Tempern und Vernetzen ähnlich. Da die Proben auf anti-adhäsiven Unterlagen präpariert wurden, ließ sich diese Filme umkaschieren, so daß sowohl die Ober- als auch die Unterseite mikroskopischen Untersuchungen zugänglich waren. Abbildung 4.4 zeigt die Unterschiede beider Filmseiten.

Die Harzdomänen der Ober- und der Unterseite dieser Probe sind von sehr unterschiedlicher Größenverteilung. Da die Mischbarkeiten beider Komponenten ineinander sehr gering sind, übersteigt die Harzkonzentration die Löslichkeit während des Trocknens noch bei geringer Viskosität, so daß es schon in einem frühen Stadium des Trocknens zur Ausbildung von Harzdomänen kommt. Diese können nahe der Oberfläche nicht über lange Zeit weiterwachsen, weil dort die Lösemittelkonzentration viel schneller sinkt als im Innern des Films. Dort bleibt die Viskosität über längere Zeit niedrig genug, so daß die Domänen die Möglichkeit haben weiterzuwachsen.

Weiterhin fällt auf, daß die Topographie-, Adhäsions- und Nachgiebigkeitsbilder vor allem der Filmoberseite nicht deckungsgleich sind: Einige Harzdomänen sind lediglich im Bild der Nachgiebigkeit zu sehen, nicht aber in Adhäsion und Topographie. Zudem erscheinen die Harzdomänen im Bild der Nachgiebigkeit deutlich größer als in Topographie und Adhäsion; dies läßt sich gut am vergrößerten Bildausschnitt der Filmoberseite erkennen. Die Adhäsion steigt von den Harzdomänen zum Acrylat hin sprunghaft an, während das Bild der Nachgiebigkeit ein Übergangsgebiet von etwa 100 nm zeigt. Die Ursache dieses Übergangs liegt in der größeren Probentiefe, aus der die Nachgiebigkeit wie auch die Phasenverschiebung einen Mittelwert bildet. Unter einer dünnen Acrylatschicht ist in den Randzonen der Domänen demnach noch Harz vorhanden. Der Vergleich der verschiedenen Materialeigenschaften und der Topographie legt damit nahe, daß die Harzdomänen nicht scheibenförmig auf der Oberfläche liegen, wie es aus Topographie und Adhäsion allein zu schließen wäre. Vielmehr nehmen die Domänen sphäroide Gestalt an und stehen nur zu einem Teil aus der Oberfläche hervor.

Einige der Harzdomänen der Filmoberseite zeigen überdies einen sehr weichen Rand,

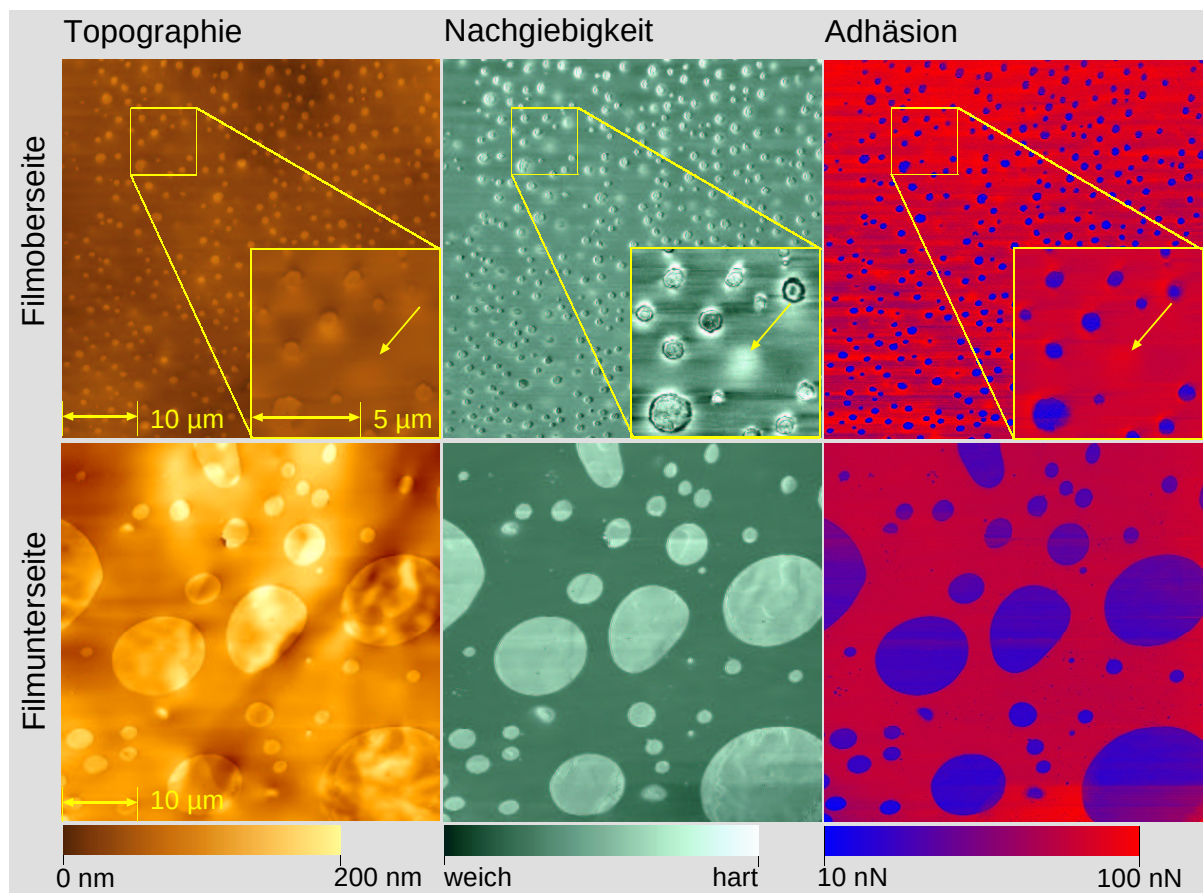


Abbildung 4.4: Acrylatfilm mit aliphatischem Kohlenwasserstoffharz. Filmoberfläche der Probe AH14, einer Mischung aus Polyacrylat Ac1 und dem aliphatischen Kohlenwasserstoffharz Hz4 im Verhältnis 7:3. Die Schichtdicke des Films beträgt 0,1 mm. Beide Komponenten sind praktisch nicht ineinander löslich, daher bildet sich eine Phasenstruktur aus: Hochadhäsiv die deutlich weichere Acrylatmatrix und niedrigadhäsiv die glasartigen Harzdomänen. Der Pfeil markiert eine dicht unter der Oberfläche liegende Harzdomäne, die nicht in Topographie und Adhäsion, wohl aber in der lokalen Nachgiebigkeit zu sehen ist. Die Phasenstruktur der Filmoberseite ist deutlich feiner als die der Filmunterseite.

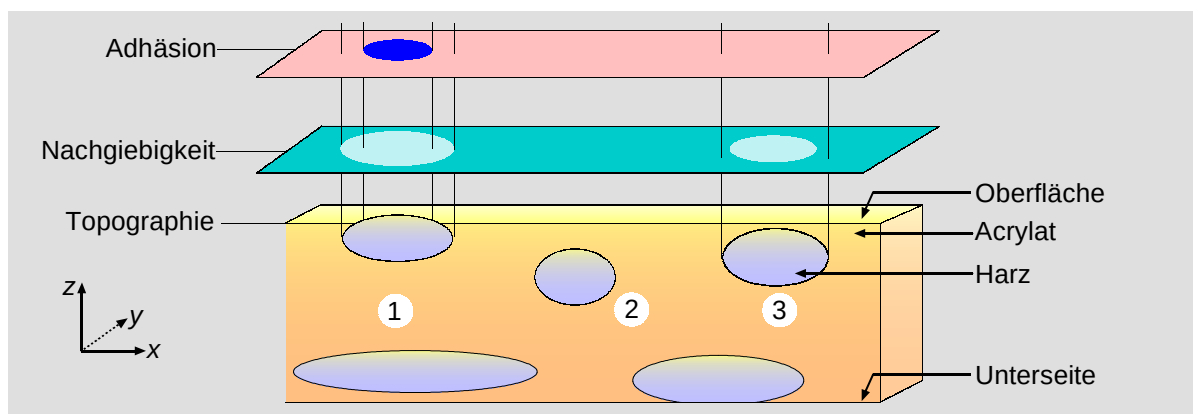


Abbildung 4.5: Abbildung mehrphasiger Acrylat-Harz-Blends. Schauen die Harzdomänen aus der Oberfläche hervor, so sind sie in der Topographie und den Materialeigenschaften zu erkennen. Wegen der sphäroiden Gestalt erscheinen die Domänen in Topographie und Adhäsion kleiner als im Bild der Nachgiebigkeit (1). Liegen die Domänen weit genug unter der Oberfläche, können sie gar nicht detektiert werden (2). Dicht unter der Oberfläche können die Domänen gelegentlich nur um Nachgiebigkeitsbild erscheinen (3).

bei dem es sich wahrscheinlich um niedermolekulares Harz handeln muß.

4.1.4 Polyacrylat mit aromatischen Harzen

Die rheologische Analyse der Modellklebmassen mit aromatischen Harzen weist darauf hin, daß es sich um Systeme mit Mischungslücken handelt. Daher soll im folgenden die konzentrationsabhängige Ausbildung der Phasenstruktur beobachtet werden.

Die Präparation von Haftklebstofffilmen, wie sie zur dynamisch-mechanische Thermoanalyse herangezogen werden, liefert allerdings – wie gezeigt – Proben mit ausgesprochen heterogener Phasenstruktur. Größe, Form und Anzahl der Domänen variieren offensichtlich mit der Filmtiefe, so daß von der Oberfläche aus kein repräsentatives Bild über die gesamte Probe gewonnen werden kann.

Aus diesem Grund wurde hier ein anderer Weg zur Präparation gewählt. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung sehr dünner Filme (im Bereich von $1\ \mu\text{m}$), denn nun besteht quasi der gesamte Film aus Oberfläche. Ein Verfahren zur Herstellung solch dünner Schichten ist das sogenannte „Spincoating“.

4.1.4.1 Probenpräparation durch Spincoating

Zur Präparation dünner Filme durch Spincoating werden stark verdünnte Lösungen auf einen rotierenden Träger getropft. Die Filmdicke kann durch die Konzentration der Lösung sowie die Drehzahl des Trägers beeinflusst werden. Als optimale Parameter erwies sich die Verwendung von 4%igen Klebmassenlösungen bei einer Drehzahl von 28 U s^{-1} . Als Lösungsmittel wurde Toluol verwandt, weil darin sowohl die klebtechnisch relevanten Polymere (sowohl Acrylate als auch Natur- und Kunstkautschuke wie Polyisoprene) als auch Harze gleichermaßen gut löslich sind. Als Träger wurden Glasobjektträger für die Lichtmikroskopie eingesetzt.

Um die Morphologie der Phasigkeiten konzentrationsabhängig beobachten zu können, wurden Filme von Polymer/Harz-Mischungen im Verhältnis 9:1, 7:3, 5:5 und 3:7 hergestellt (Proben AH131-AH137 und AH141-147). Alle so hergestellten Klebmassenfilme sind vollkommen klar.

4.1.4.2 Rasterkraftmikroskopische Messungen

Die Oberflächen der durch Spincoating hergestellten Filme sind, frisch bereitet, vollkommen glatt und homogen; eine Phasigkeit ist nicht zu erkennen. Obwohl Toluol einen hohen Siedepunkt (bei 111°C) hat und nur verhältnismäßig langsam verdampft, ist die Trocknungszeit während des Spincoatings offensichtlich zu kurz, als daß das System eine zweite Phase ausbilden könnte. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die disperse Phase deutlich kleiner als 100 nm ist, dem für gewöhnlich erzielten Auflösungsvermögen des Mikroskops.

Auch durch Tempern (12 Minuten bei 150°C) werden die Filme nicht trüb. Unter dem Rasterkraftmikroskop ist aber nun bei einigen Proben eine Phasenstruktur zu erkennen, wie in den Abbildungen 4.6 und 4.7 gezeigt. Dieser Vorgang läßt sich gut anhand eines Dreiecks- bzw. Phasendiagramms (Abbildung 4.8) verstehen: Zu Beginn der Präparation ist die Polymer/Harz-Lösung einphasig und reich an Lösungsmittel (A). Mit abnehmender Lösemittelkonzentration wandert das System in das Zweiphasengebiet. Ist die Viskosität der Lösung zu diesem Zeitpunkt zu hoch, kann keine Entmischung mehr stattfinden, und das System bleibt in einem thermodynamisch metastabilen Zustand (B) „eingefroren“.

Wird die Viskosität allerdings durch Erwärmen während des Temperns erniedrigt, so kann das System seine mehrphasige Struktur ausbilden. Beim raschen Abkühlen bleibt ein Zustand erhalten, der bei hohen Temperaturen eingenommen wurde. Die nun sicht-

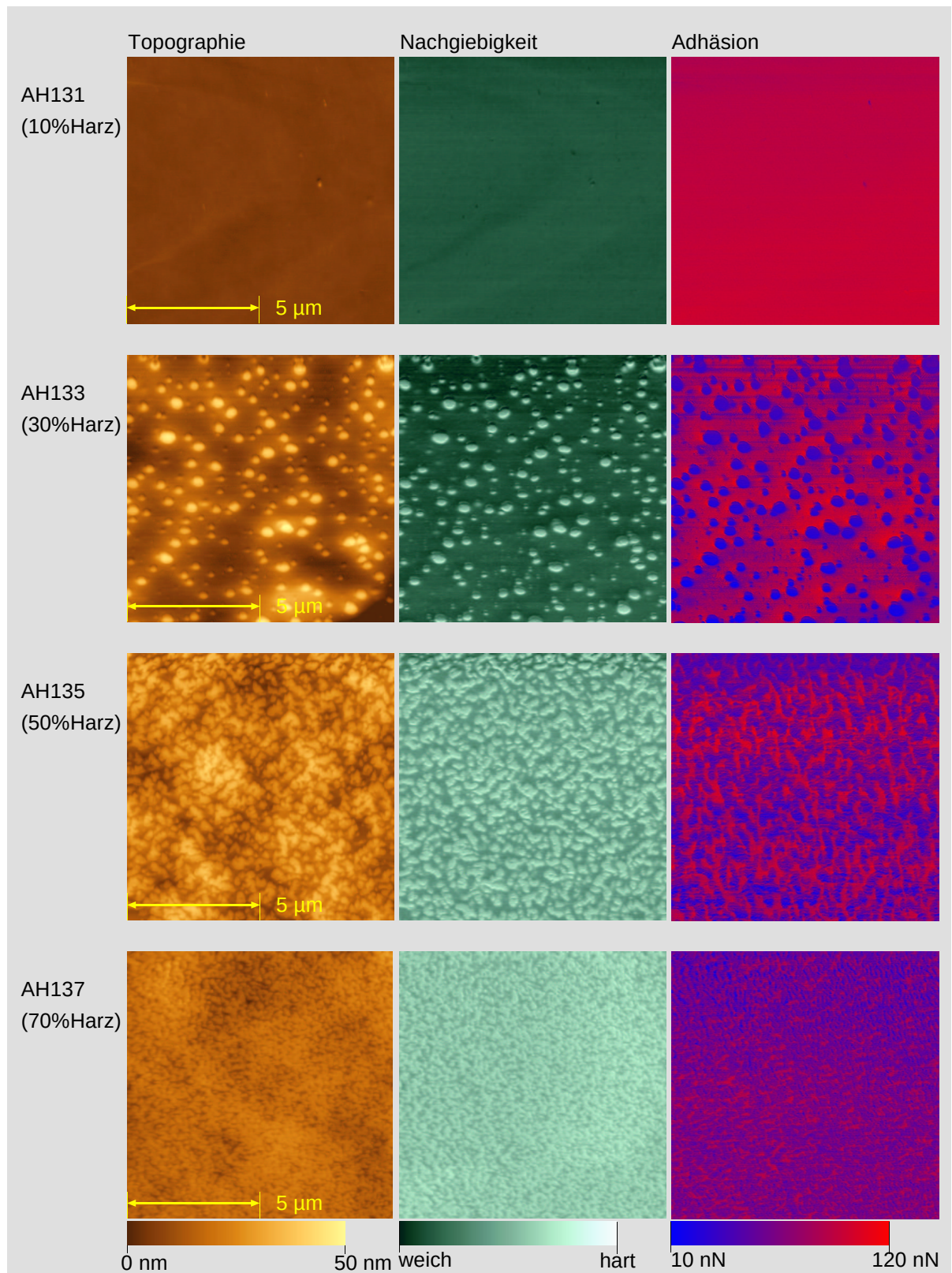


Abbildung 4.6: Entmischungen der Probenreihe AH131-137. Mischungen des Acrylats Ac1 mit dem C₈/C₉-Kohlenwasserstoffharz Hz3. Die Proben wurden 12 Minuten bei 150°C getempert.

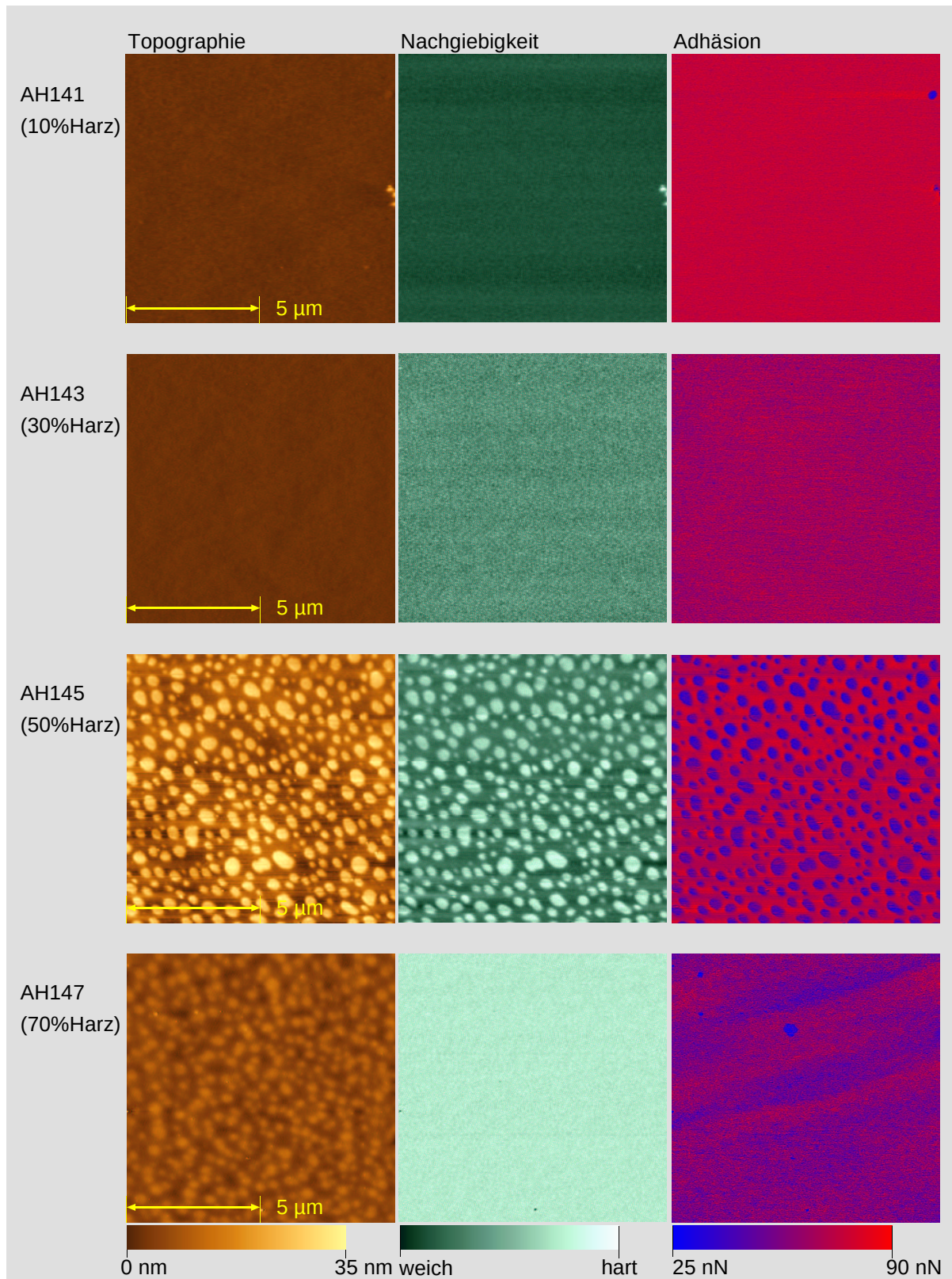


Abbildung 4.7: Entmischungen der Probenreihe AH141-147. Mischungen des Acrylats Ac1 mit dem C₉-Kohlenwasserstoffharz Hz4. Die Proben wurden 12 Minuten bei 150°C getempert.

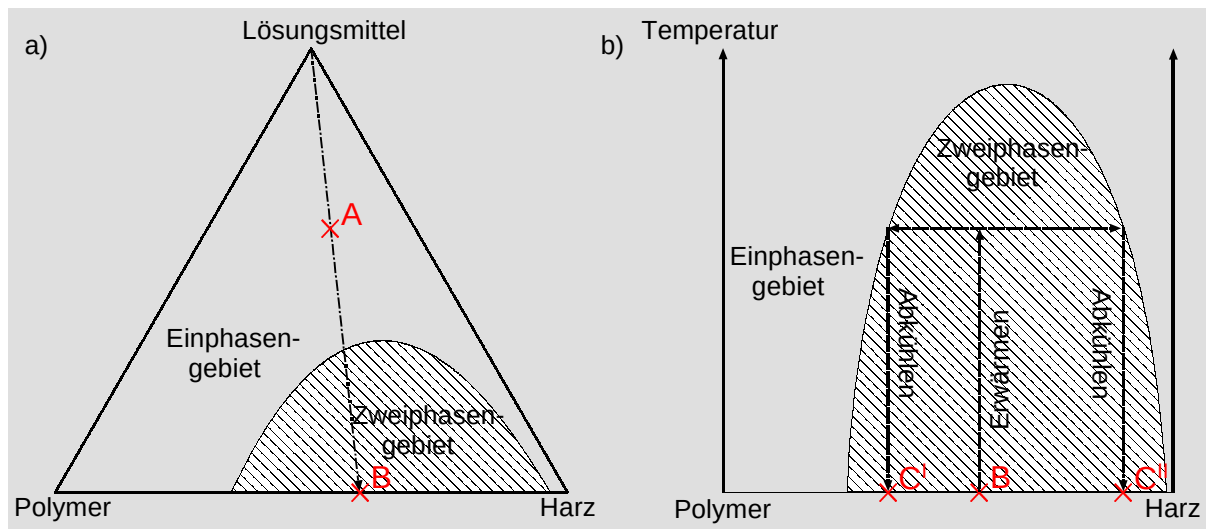


Abbildung 4.8: Entmischungsprozesse im Dreiecks- bzw. Phasendiagramm.

baren Phasen (C^I und C^{II}) entsprechen daher ebenfalls nicht völlig den thermodynamischen Bedingungen bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.6 zeigt die Filmoberflächen der mit hochmolekularem Harz abgemischten Modellklebmassen. Diese Konzentrationsreihe zeigt bei einem Harzanteil von 10 % noch keine Entmischung. Harz und Polymer sind demnach teilverträglich. Phasenbildung tritt erst bei 30 % ein, und das Harz bildet die dispergierte Phase: Es hebt sich gegenüber der Polymermatrix als hart und von geringer Adhäsion ab. Die Domänen sind deutlich kleiner als $1\mu\text{m}$. Wird der Harzanteil weiter gesteigert, so zeigen die Phasen einen Übergang zu co-kontinuierlichen Strukturen. Der Materialkontrast im Nachgiebigkeitsbild läßt immer weiter nach, da die Polymerphase mit zunehmendem Harzanteil immer härter wird. Demnach lösen sich auch nach der Ausbildung einer zweiten Phase immer noch Anteile des Harzes im Polymer.

Erwartungsgemäß zeigen sich bei den Abmischungen des niedermolekularen Harzes Hz4 in Abbildung 4.7 erst später die Anzeichen für eine Inkompatibilität: Eine Phasentrennung ist bei einem Harzanteil von 30 % noch nicht erkennbar, übereinstimmend mit den rheologischen Ergebnissen. Erst wenn der Anteil auf 50 % gesteigert wird, bleibt die Mischung nicht mehr verträglich und es bildet sich eine zweiphasige Struktur aus. Der Harzanteil in der Polymermatrix ist dabei bereits so hoch, daß über weite Strecken durch an der Cantileverspitze anhaftendes Probenmaterial die Bildqualität in Topographie und Materialeigenschaften negativ beeinflusst wird.

Eine weitere Steigerung des Harzanteils führt nun nicht zu co-kontinuierlichen Struktu-

ren, sondern die Domänen werden wieder kleiner. Im Dreiecksdiagramm dieser Komponenten nähert man sich also auf der (lösemittelfreien) Harz/Polymer-Seite dem Ende des Zweiphasengebietes. Diese Beobachtung zeigt, daß es sich bei den Komponenten nicht um Reinstoffe im chemischen Sinne handeln kann: Bei Reinstoffen ist die Zusammensetzung der beiden Phasen eines Zweistoffgemisches immer die gleiche. Solange die Mischung der beiden Komponenten zweiphasig ist, kann durch Variation der Zusammensetzung nur das Volumenverhältnis der Phasen verändert werden, nicht die Zusammensetzung der Phasen selbst. Die Veränderung des Harzanteils von 50 % auf 70 % von Probe AH145 zu AH147 zeigt jedoch klar, daß sich die Materialeigenschaften der kontinuierlichen Acrylat- und der dispersen Harzphase einander angleichen. Sie sind praktisch nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Phasen spiegeln damit ihre Zusammensetzungen wieder, die sich an der Grenze des Zweiphasengebietes zur homogenen Mischung immer weiter aneinander annähern.

Es war bereits auf Grund der rheometrischen Messungen festgestellt worden, daß die niedermolekularen Harzbestandteile besser als die hochmolekularen im Polymer löslich sind. In der harzreichen Probe AH147 übernehmen sie offensichtlich die Funktion eines Lösungsvermittlers, der die Löslichkeit der hochmolekularen Harze in der Polymerphase verbessert.

4.1.5 Zusammenfassung: Mehrphasige Acrylat/Harz-Blends

- Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Morphologie phasenentmischter klebtechnischer Polyacrylat/Harz-Mischungen gut mit der Rasterkraftmikroskopie im Pulsed Force Mode dargestellt werden kann.
 - Die Phasenstruktur ist eng mit der Präparation der Mischung verbunden: Je schneller bei der Herstellung aus Lösung das Solvens entzogen wird, desto kleiner ist die Phasenstruktur. Durch schlagartiges Verdampfen kann die Phasenentmischung praktisch vollkommen unterdrückt werden.
 - Diese Beobachtung zeichnet in der Praxis vorkommende Produktveränderungen nach, die bislang nur durch aufwendige Lagertests erkannt werden können. Als Ursache für die Änderung der Klebeigenschaften konnten Harzseparationen bisher nur vermutet, aber in den seltensten Fällen nachgewiesen werden.
 - Durch Tempern kann solchen metastabilen Systemen die Ausbildung der Phasenentmischung ermöglicht werden. Es kommt wie bei Polymer/Polymer-Mischungen zu den Strukturtypen
 - Harz dispergiert in Polymer;
 - Harz und Polymer in verschlungener (co-kontinuierlicher) Struktur.
 - Die Ausbildung eines Typs, in dem das Polymer die disperse Phase in einer Harzmatrix bildet, konnte nicht beobachtet werden. In teilinkompatiblen Mischungen können Anteile der Harze als Lösungsvermittler dienen, die die Entstehung dieser Struktur verhindern.
 - Die Polymer/Harz-Mischungen folgen in ihrer Kompatibilität der FLORY-HUGGINS-Theorie: Je kleiner der Polymerisationsgrad und je geringer der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter ist, desto besser sind Polymer und Harz ineinander löslich.
 - Die rasterkraftmikroskopischen Ergebnisse decken sich mit den Befunden der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse und erlauben zudem noch eine genaue Beschreibung der Morphologie der Phasigkeiten.
-

4.2 Acrylat/Naturkautschuk-Blends

Haftklebstoffe lassen sich auf der Basis unterschiedlicher Grundpolymere formulieren, wobei jedes Polymer unterschiedliche Eigenschaften in das Produkt mit einbringt. Naturkautschuk zeichnet sich durch seine Scherfestigkeit aus, während sich mit Acrylaten im allgemeinen höhere Klebkraft und bessere Langzeitstabilität erzielen lassen. Von der Kombination dieser beiden Systeme erhofft man sich, die positiven Eigenschaften der einzelnen Polymere auf das Gesamtsystem zu übertragen.

Naturkautschuk und Polyacrylat sind sehr unterschiedliche Polymere und daher nicht ineinander löslich: Kautschuk hat ein typisches Molekulargewicht von $M_w \approx 1 \cdot 10^6$ und ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, also eine sehr unpolare Verbindung. Die polymerisierten Ester der Acrylsäure sind dagegen recht polar, und die inhärent klebrigen Vertreter liegen mit ihrem Molgewicht mindestens eine Zehnerpotenz darunter. Die Mischung dieser Polymere sollte damit zweiphasige Systeme ergeben.

4.2.1 Präparation der Acrylat/Naturkautschuk-Blends

Ein klebtechnisches Polyacrylat Ac2 und Naturkautschuk NR1 wurden im Verhältnis 2:1, 1:1 und 1:2 miteinander zunächst in einem Banbury-Innenmischer zu einem sog. „Batch“ verarbeitet (Proben AN21, AN22, AN23). Während des dreiminütigen Mischens erwärmte sich die Masse dabei auf ca. 85 °C. Ein Teil dieser Masse wurde danach einem Laborknetter zugeführt. Die Knetzeit betrug 15 Minuten bei einer Temperatur von 70 °C. Während des zweiten Verarbeitungsschritts wurde mit Stickstoff gespült, um Oxidationsreaktionen am Kautschuk zu vermeiden.

Für die rheologischen Messungen wurden davon Presslinge von ca. 1 mm Dicke erstellt. Die klebtechnischen Anwendungstests wurden an auf Polyester beschichteten Mustern durchgeführt. Dazu werden die Polymerblends auf Polyester beschichtet, wie in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Schichtdicke dieser Muster betrug 35 µm.

4.2.2 Mechanische und klebtechnische Eigenschaften

Die Ac/NR-Blends wurden zunächst hinsichtlich ihrer mechanischen und klebtechnischen Eigenschaften untersucht. Die Preßlinge wurden dazu dynamisch-mechanisch vermessen, und die auf Polyester beschichteten Muster wurden den folgenden Standardtests zur Bestimmung der Scherstandzeit und der Klebkraft unterzogen.

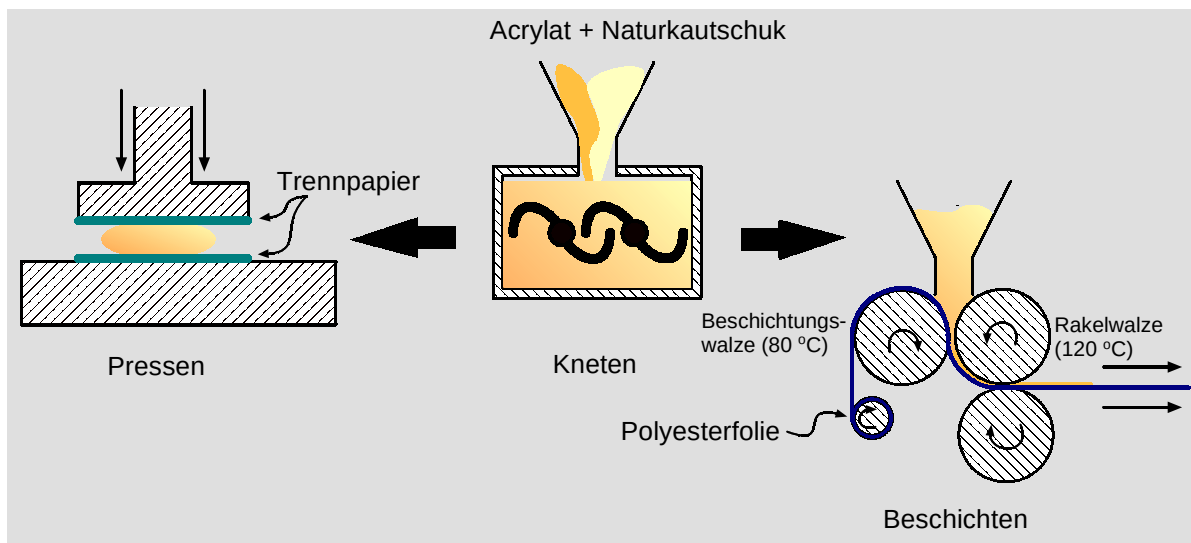


Abbildung 4.9: Präparation von Ac/NR-Blends. Acrylat und Naturkautschuk werden vorgemischt dem Knetter zugeführt, in dem die Mischung (Batch) 15 Minuten bei 70 °C geknetet wird. Danach wird das Blend zwischen zwei Trennpapieren zu ca. 1 mm dicken Preßlingen verarbeitet bzw. mit einer Schichtdicke von 35 μm auf Polyester beschichtet.

Meßmethoden.

- Die dynamisch-mechanischen Daten wurden in einem Temperaturbereich zwischen -50 °C und 100 °C bei einer Scherrate von $\omega = 100 \text{ rad s}^{-1}$ aufgenommen.

Die folgenden Messungen wurden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte durchgeführt:

- Zur Bestimmung der Klebkraft auf Stahl wurden 2 cm breite Streifen der zu testenden Muster auf eine Stahlplatte geklebt. Diese wurden in einem Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von $0,3 \text{ m min}^{-1}$ wieder abgezogen und die Abzugskraft gemessen. Es wurde über 3 Messungen und eine Abzugstrecke von je 20 cm gemittelt.
- Die Scherstandzeiten wurden ermittelt, indem 1,3 cm breite Streifen der Muster zu einer Länge von 2 cm an eine Stahlplatte geklebt und mit einer Kraft von 10 N belastet werden. Die Zeit vom Beginn der Belastung bis zum Versagen der Verklebung wurde gemessen.

Diese Messungen wurden durchgeführt an den Ac/NR-Blends sowie am Reinacrylat. Klebtechnische Eigenschaften des reinen Naturkautschuks können nicht bestimmt werden, da dieser nicht klebrig ist.

Ergebnisse. Die rheologischen Daten zeigen einen Übergang der charakteristischen Eigenschaften vom Naturkautschuk zum Acrylat: Besonderes Merkmal des Kautschuks ist das gummielastische Plateau oberhalb der Glas temperatur, in welchem sich der Speichermodul G' kaum ändert. Polyacrylate hingegen werden mit zunehmender Temperatur immer weicher und fließfähiger. Die Blends beider Polymere zeigen einen Übergang zwischen beiden Verhaltensweisen.

Die Glas temperaturen der beiden Polymere liegen 60 K weit auseinander und sollten daher auch in der Mischung als eigene Relaxationsgebiete erkennbar bleiben. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr existiert nur ein einziges, sehr breites Erweichungsgebiet. Die Mehrphasigkeit dokumentiert sich also lediglich in der außergewöhnlichen Breite des Erweichungsgebietes.

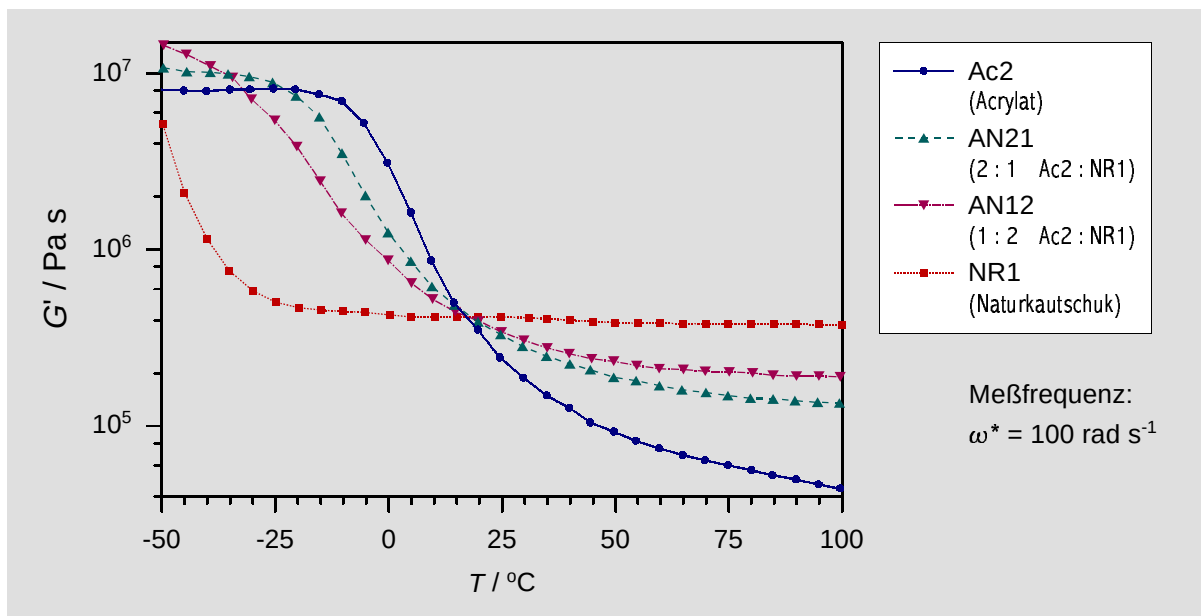


Abbildung 4.10: Temperaturabhängiger Speichermodul G' der Ac/NR-Blends. Im Verlauf des Speichermoduls des Naturkautschuks kann gut das nach dem Glasübergang (der für die Meßfrequenz von $\omega^* = 100 \text{ rad s}^{-1}$ bei -45°C liegt) folgende gummielastische Plateau erkannt werden. Im Gegensatz dazu wird das Reinacrylat mit steigender Temperatur immer weicher. Die Blends der beiden Polymere zeigen einen verbreiterten Glasübergang, der sich mit steigendem Naturkautschuk-Anteil zu höheren Temperaturen verschiebt.

Auch die Klebkraft- und Scherstandzeitmessungen spiegeln die charakteristischen Eigenschaften der beiden Polymere wieder: Die Scherstandzeit wird positiv durch einen hohen Anteil an Naturkautschuk beeinflusst. Das acrylatreichste Blend (Mischverhältnis 2:1 (Acrylat zu Naturkautschuk)) hingegen zeigt die niedrigste Scherstandzeit, und das

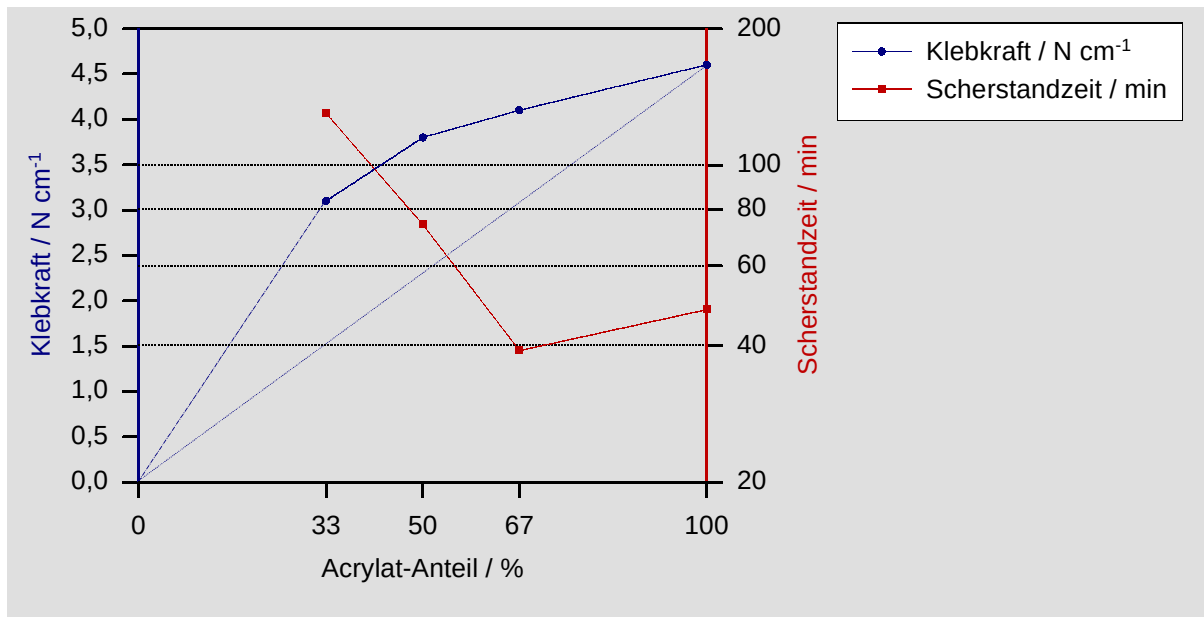


Abbildung 4.11: Klebkräfte und Scherstandzeiten der Ac/NR-Blends. Eingezeichnet ist der - nicht real meßbare - Wert für die Klebkraft des reinen Naturkautschuks sowie eine Hilfslinie, die einem linearen Anstieg der Klebkraft mit dem Acrylatgehalt entspricht. Versuchsparameter nach Beiersdorf-Standard.

Reinacrylat weist wieder eine geringfügig höhere Scherstandzeit auf. Die Mischungen von Acrylat und Kautschuk verhalten sich demnach wie eine Lösung der beiden Polymere ineinander, denn die logarithmische Auftragung der Scherstandzeiten gegen die Volumenanteile einer Polymermischung ergeben nach den Gleichungen (2.18, 2.19) eine Gerade.²

Bei den Klebkräften verhält es sich umgekehrt: Hohe Naturkautschukanteile führen zu niedrigen Klebkräften. Dieses Verhalten läßt sich auf zwei unterschiedliche Effekte zurückführen:

Die Klebkraft wird auf die Verklebungsbreite b bezogen, da sie proportional zu b ansteigt. Oberflächenareale des Acrylat/Kautschuk-Blends, an denen Kautschuk die Oberfläche des Beschichtungsmuster bildet, können zur Klebkraft keinen Beitrag leisten, da Naturkautschuk nicht inhärent klebrig ist. Die Klebkraft muß sich demnach aus zwei Faktoren

$$F_{\text{Klebkraft}} \langle x_{\text{Ac}} \rangle = A_{\text{eff}} \langle x_{\text{Ac}} \rangle \cdot F_{\text{sp}} \langle x_{\text{Ac}} \rangle \quad (4.2)$$

²Das Verhalten des Reinacrylates fügt sich nicht in die Reihe der Mischungen ein. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß auch das Polyacrylat während der Mastikation Veränderungen unterliegt, die die Kohäsion beeinflussen. Das Reinacrylat wurde aber keiner Mastikation unterzogen.

zusammensetzen, in dem $0 \leq A_{\text{eff}} \langle x_{\text{Ac}} \rangle \leq 1$ die effektive Verklebungsfläche (also Oberflächenbedeckung mit Acrylat) darstellt und $F_{\text{sp}} \langle x_{\text{Ac}} \rangle$ die spezifische Klebkraft. Beide hängen von der Zusammensetzung, hier geschrieben als Acrylatanteil $0 \leq x_{\text{Ac}} \leq 1$, ab. Welcher dieser beiden Parameter die Klebkraft dominiert, kann aus den klebtechnischen Daten allein nicht erschlossen werden. Es ist demnach nicht möglich zu entscheiden, ob Bulkphase oder Oberfläche für den überproportionalen Anstieg der Klebkraft mit dem Acrylatgehalt verantwortlich ist. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ist es möglich, ein Bild von der Oberflächenmorphologie zu gewinnen und sich so dieser Frage zu nähern.

4.2.3 Phasenstruktur der Oberfläche

Zur Charakterisierung der Phasenstruktur bietet es sich an, zuerst einen Blick auf die leicht zugängliche Oberflächen der Beschichtungsmuster zu werfen. Auch wenn diese möglicherweise nicht repräsentativ für Bulk-Morphologie ist, tritt sie doch mit der zu verklebenden Oberfläche in direkte Wechselwirkung und hat somit einen besonderen Anteil am Vorgang der Verklebung. Insbesondere können Areale, an denen die Oberfläche mit Naturkautschuk bedeckt ist, keinen Beitrag zur Gesamtklebkraft liefern.

Die rasterkraftmikroskopische Abbildung der Oberfläche (Abbildung 4.12 auf der nächsten Seite) weist eine überproportional hohe Bedeckung mit der hochadhäsiven Acrylatphase auf. Das Verhältnis von Acrylat zu Naturkautschuk spiegelt sich an der Oberfläche kaum wieder, und selbst bei einem Anteil von nur 33 % Acrylat im Blend ist die Oberfläche schon zu etwa 98 % mit dem synthetischen Polymer bedeckt. Das Acrylat ist demnach fähig, in der Hitze alle während der mechanischen Verarbeitung entstehenden Kautschukoberflächen nahezu vollständig zu benetzen.

Da die Morphologie der Oberfläche der Beschichtungsmuster unabhängig ist von der Zusammensetzung der Blends

$$x_{\text{Ac}} \geq 0,33 \longrightarrow A_{\text{eff}} \langle x_{\text{Ac}} \rangle \approx 0,98 \quad ,$$

muß demzufolge die Bulkphase für die unterschiedlichen Klebeigenschaften verantwortlich sein.

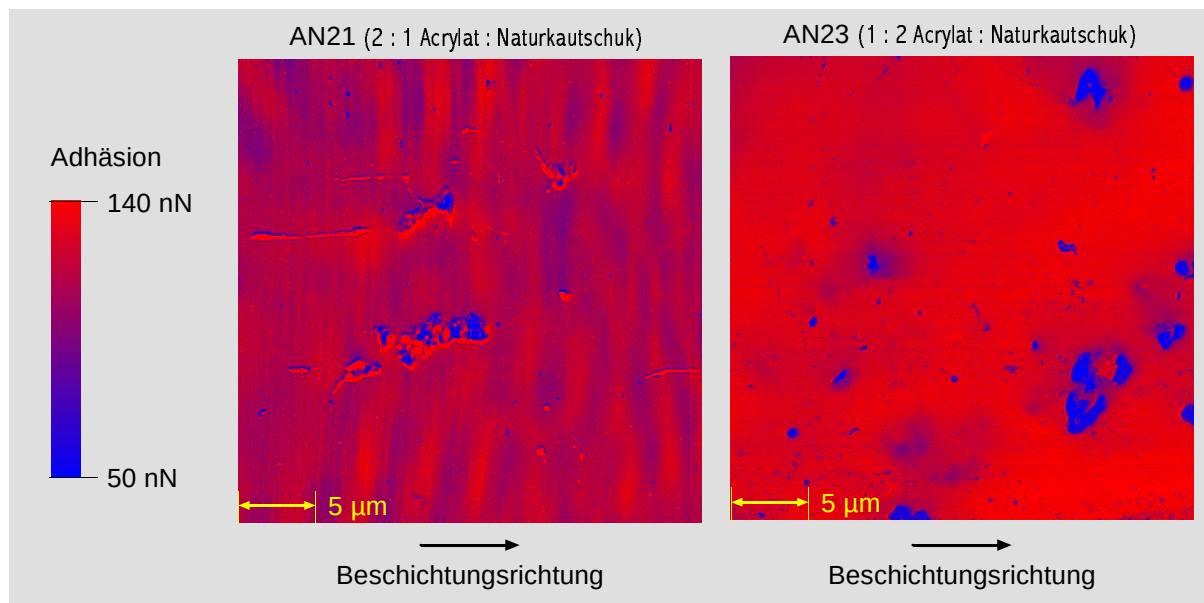


Abbildung 4.12: RKM-Abbildungen der Oberflächen der Beschichtungsmuster. Die Oberflächen zeigen eine zweiphasige Morphologie und sind, unabhängig von der Zusammensetzung der Blends, im Mittel zu etwa 98 % mit Acrylat (hochadhäsiv) bedeckt. Das in der linken Abbildung auftretende Wellenmuster ist ein Meßartefakt und stellt Interferenzen des Lasers dar.

4.2.4 Bulk-Phasenverhalten

Zur Beurteilung der Morphologie im Innern der Blends wurden verschiedene Präparations- und Abbildungstechniken eingesetzt. Die auf Polyester beschichteten Muster wurden unter Kryobedingungen geschnitten und sowohl rasterelektronenmikroskopisch als auch rasterkraftmikroskopisch untersucht. Darüberhinaus wurden auch Querschnitte der Preßlinge angefertigt und mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet.

4.2.4.1 Kryoschnitte an beschichteten Mustern

Um die Morphologie der beschichteten Muster, an denen Klebkräfte und Scherstandzeiten gemessen wurden, beurteilen zu können, wurden diese Muster in flüssigem Stickstoff immobilisiert und dann mit einem Skalpell geschnitten. Diese Schnittkanten wurden im REM unter Kryo-Bedingungen und ohne Metallbedampfung abgebildet, um die entstandenen Oberflächen so wenig wie möglich zu beeinflussen. Rasterkraftmikroskopische Abbildungen waren nur in wenigen Fällen möglich, da die Oberfläche extreme Höhenunterschiede aufweist.

Als Beispiel sollen die Schnittkanten der Proben AN21 und AN23 diskutiert werden, in

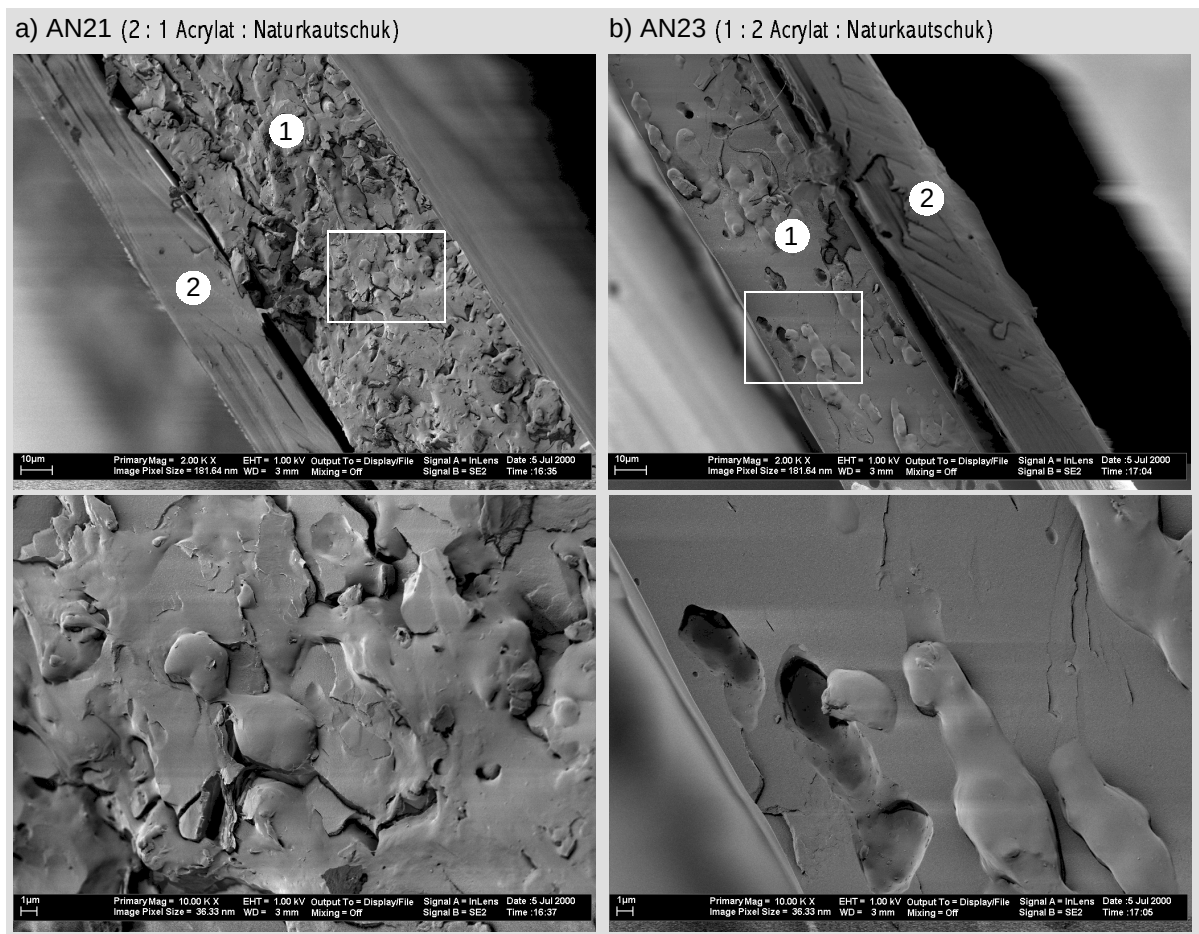


Abbildung 4.13: Ac/NR-Blendmorphologien von Beschichtungsmustern (REM) Querschnitte durch Beschichtungsmuster mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen.

denen die Polymere im Verhältnis 2:1 miteinander gemischt wurden. Abbildung 4.13 zeigt, daß sich während der Präparation die Klebmasse (1) vom Träger (2) löst und zwischen beiden ein Spalt entsteht. Der Träger weist Spliss entlang der Schnittrichtung auf. Das Innere des Polymerblends zeigt sich heterogen. Bei der naturkautschukreichen Probe AN23 in Abbildung b) sind gut einzelne Acrylat-Domänen zu erkennen, deren Oberfläche bei stärkerer Vergrößerung glatter erscheint als die Matrix. Das Acrylat liegt demnach eindeutig im Naturkautschuk dispergiert vor. Es ist außerdem erkennbar, daß bei dieser Präparationsmethode einzelne Acrylatdomänen aus der Kautschukmatrix herausfallen, wodurch die Schnittkante große Topographieunterschiede aufweist. Die acrylatreiche Probe AN21 in Abbildung a) läßt keine klaren Strukturen erkennen, und es ist nicht entscheidbar, ob die Phasenverteilung co-kontinuierlich ist oder eine

der Komponenten dispergiert in einer anderen vorliegt.

Die Abbildung dieser Schnittkanten ist mit dem Rasterkraftmikroskop wegen der großen Topographieunterschiede nur begrenzt möglich (siehe Spezifikationen im Anhang). Trotzdem lassen sich die wesentlichen Strukturelemente wiedererkennen: die hochadhäsive Klebeschicht und der niedrigadhäsive Polyesterträger sind durch einen Spalt voneinander getrennt, der so tief ist, daß er den Meßbereich des z -Scanners des RKM überschreitet. In diesem Bereich sowie neben dem Polyesterträger wird daher der Adhäsionswert 0 nN gemessen. Der Polyesterträger weist Spliss parallel zur Schnitttrichtung auf, der in Adhäsion, Nachgiebigkeit und Topographie erkennbar ist. Im Nachgiebigkeitsbild sind Acrylat und Kautschuk gut zu differenzieren; wegen des eingeschränkten lateralen Meßbereichs läßt sich aber keine Aussage über die Morphologie treffen. Im Adhäsionsbild lassen sich die Phasen des Blends nicht differenzieren, da während der Präparation offenbar - trotz Kryobedingungen - ein dünner Acrylatfilm über die gesamte Oberfläche geschmiert wird.

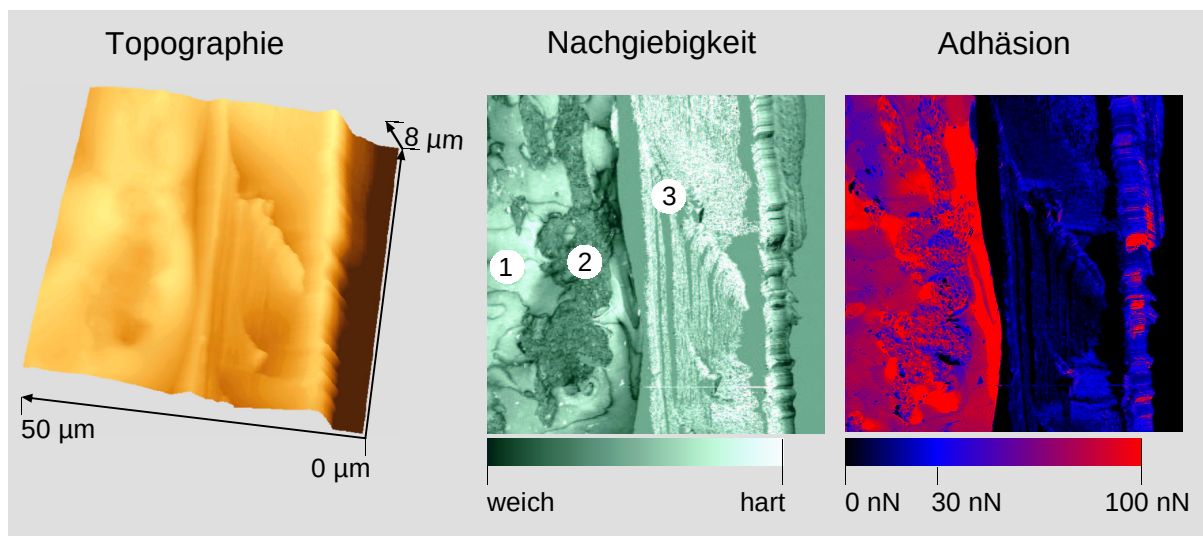


Abbildung 4.14: Ac/NR-Blendmorphologien von Beschichtungsmustern (RKM). Querschnitt durch ein Beschichtungsmuster; die Klebeschicht besteht zu gleichen Teilen aus Acrylat und Naturkautschuk. Die rasterkraftmikroskopische Abbildung läßt im Nachgiebigkeitsbild die unterschiedlichen Materialien des Komposits erkennen: Die härtere Acrylat- und die weichere Naturkautschukphase (1 und 2) sowie der sehr harte Polyesterträger (3). Im Adhäsionsbild kann nur zwischen dem niedrigadhäsiven Träger und der hochadhäsiven Klebeschicht differenziert werden.

4.2.4.2 Kryoschnitte an Preßlingen

Um weniger raue Oberflächen für die Rasterkraftmikroskopie zu erhalten, wurden Kryoschnitte der Blendpreßlinge angefertigt. Dazu wurden die Blends bei -40°C eingefroren und dann an einem Mikrotom angeschnitten (Abbildung 4.15). Diese Oberflächen zeigten einige ausreichend glatte Areale, um größere Bereiche der Proben abbilden zu können.

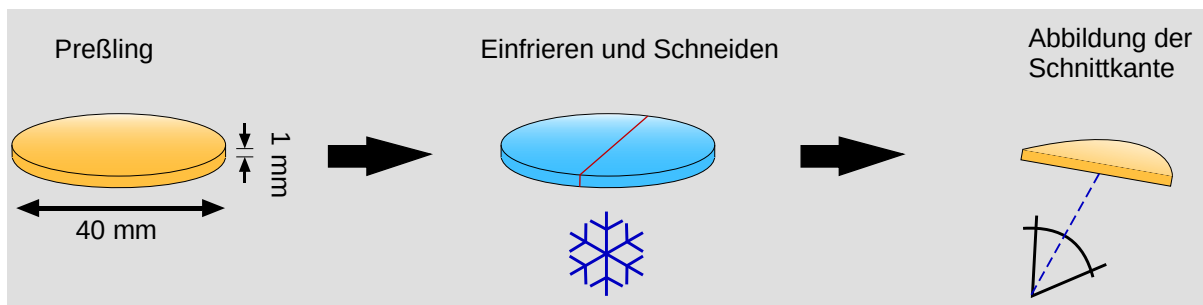


Abbildung 4.15: Präparation von Kryoschnitten.

In Abbildung 4.16 sind die Phasenstrukturen der drei verarbeiteten Blends gut zu erkennen. Das jeweils zu einem größeren Anteil vorliegende Polymer bildet die Matrix, in der die zweite Komponente dispergiert vorliegt. Die Probe, welche zu gleichen Anteilen aus Acrylat und Naturkautschuk besteht, weist eine co-kontinuierliche Struktur auf.

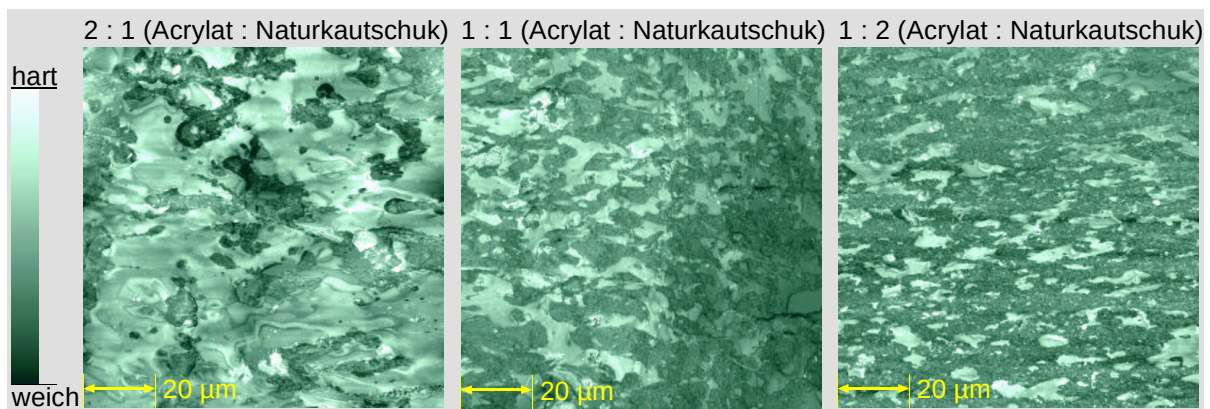


Abbildung 4.16: Ac/NR-Blendmorphologien von Preßlingen (RKM, Nachgiebigkeit).

4.2.5 Phasenverhalten bei der Zugabe von Harzen

Die oben beschriebenen reinen Acrylat/Naturkautschuk-Blends zeigen für eine lediglich aus Polymeren bestehende Klebmasse schon hohe Klebkraften und (nach Ver-

netzung) eine ausreichende Scherfestigkeit. In einem zweiten Schritt wurde daher der Frage nachgegangen, in welche Richtung sich die Klebeigenschaften unter Zusatz verschiedener Harze entwickeln. Hier tut sich nun eine weitere Besonderheit der Acrylat/Naturkautschukblends auf: Sie können einerseits aliphatische Kohlenwasserstoffharze aufnehmen, die nur mit dem Naturkautschukanteil kompatibel sind, andererseits aber auch Terpen-Phenolharze, welche sowohl acrylat- als auch kautschukverträglich sind. Damit sollte sich die Möglichkeit eröffnen, die Eigenschaften der einzelnen Phasen teilweise unabhängig voneinander zu beeinflussen.

Aufgabe der Mikroskopie ist es hier, darzustellen, inwieweit sich welche Harze in die Klebmasse einarbeiten lassen, und in welchen Phasen sie sich anreichern. Dazu sind unterschiedliche Wege beschriftet worden: Der direkte Nachweis einer Komponente durch spektroskopische Identifizierung und der indirekte Nachweis durch die Beobachtung der relativen Änderung der mechanischen Eigenschaften.

4.2.5.1 Präparation der Acrylat/Naturkautschuk/Harz-Blends.

Für die Experimente wurden Blends aus Naturkautschuk NR1 und dem Acrylat Ac3 verwandt. Dieses klebtechnische Acrylat weist im Härtebild des Pulsed Force Modes nur einen geringen Kontrast zum Naturkautschuk auf. Bei gleichen Geräteparametern kann daher bei Änderung des Materialkontrastes auf den Verbleib der nachträglich zugesetzten Harze geschlossen werden.

- Einkneten von einem Teil Acrylat Ac3 in 2 Teile mastizierten Naturkautschuks NR1 ergibt Probe ANH31.

Diesem Batch wurden nun in einem anschließenden Verarbeitungsschritt im Laborknetter zwei unterschiedliche Harze im Verhältnis 7 : 3 (Blend : Harz) zugesetzt:

- Mischen des reinen Polymerblends ANH31 mit dem phenolmodifizierten α -Terpenharz Hz0 ergibt Probe ANH310.
- Mischen des reinen Polymerblends ANH31 mit dem aliphatischen C₅-Kohlenwasserstoffharz Hz2 ergibt Probe ANH312.

Anschließend wurden die Blends sowohl im Hotmelt-Verfahren als auch lösemittelbasierend aus Toluol auf Polyester beschichtet.

4.2.5.2 Nachweismöglichkeiten mittels Raman-Mikroskopie

Erster Schritt zur Identifizierung verschiedener Komponenten in den Naturkautschuk/Acrylat-Blends war die Darstellung der Blendstruktur mit Hilfe der orts aufgelösten Raman-Spektroskopie oder Raman-Mikroskopie. Dazu wurde die lösemittelbasierende Probe ANH31 ausgewählt, die an der Oberfläche eine deutliche Phasenstruktur aufwies. Dies hat den Vorteil, daß die Morphologie nicht unter einer Acrylatschicht verborgen ist und sich daher auch mit dem Rasterkraftmikroskop darstellen ließ. Die spektroskopischen Daten können dann im direkten Vergleich beider Abbildungstechniken besser beurteilt werden.

Spektroskopische Aspekte. Die spektroskopische Darstellung der Phasenverteilung stützt sich auf die unterschiedliche chemische Struktur der Komponenten. Kautschuk und Acrylat unterscheiden sich im Auftreten bzw. Fehlen charakteristischer Bindungstypen: Naturkautschuk ist ein Polyisopren und besitzt als solches C-C-Doppelbindungen. Da sich bei homoatomaren Schwingungen das Dipolmoment nur geringfügig ändert, ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens des Raman-Effektes hoch, und damit ergeben diese Bindungen starke Raman-Signale (Abbildung 4.17). Die Visualisierung der Kautschukphase ist damit wesentlich einfacher als die des Acrylats: Die Polymerisate der Acrylsäureester zeichnen sich gegenüber dem Polyisopren durch eine Carbonylfunktion aus, das heißt, es treten C-O-Einfachbindungen und -Doppelbindungen auf. Diese Bindungen sind sehr polar, und ihr Dipolmoment ändert sich während einer Schwingungsperiode entsprechend stark. In der Folge sind die Ramansignale schwach, und damit ist die Identifizierung der Acrylatphase problematischer.

Mikroskopische Aspekte. Die Ausnutzung des Raman-Effektes zur Spektroskopie beruht auf der Streuung von Laserstrahlung an chemischen Bindungen. Dieser Laserstrahl kann nach dem Prinzip der „Konfokalen Laser-Rastermikroskopie“ über eine Optik in einem Brennpunkt gebündelt werden, in dem die Laserleistungsdichte ein Maximum hat. In der Realität entspricht der Brennpunkt einem Ellipsoid mit einem endlichen Volumen; dieses Volumen begrenzt in x, y, z -Richtung das optische Auflösungsvermögen des Mikroskops, neben den obligatorisch zu beachtenden Parametern der Lichtmikroskopie. Der Brennpunkt rastert in x, y -Richtung eine Probenebene ab, wobei das rückgestreute Licht detektiert wird. Im Gegensatz zur reinen Laserrastermikroskopie, in der die Streuintensität als Summensignal ausgewertet wird, wird bei der

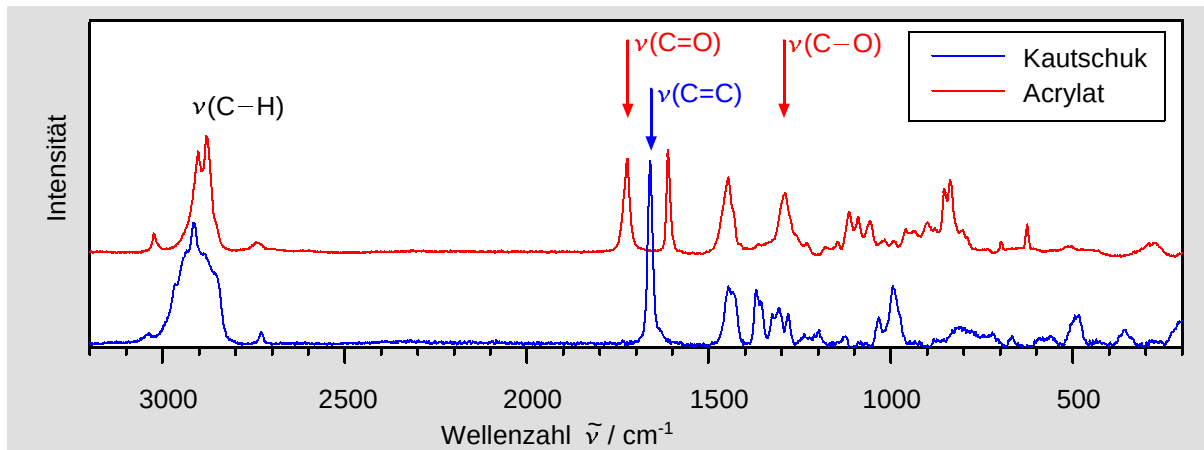


Abbildung 4.17: Raman-Spektren von Naturkautschuk NR1 und Polyacrylat Ac2. Der Naturkautschuk zeichnet sich durch seine charakteristische Valenzschwingung der C-C-Doppelbindung aus, die ein starkes Raman-Signal erzeugt. Die typischen Schwingungen des Polyacrylates ergeben nur schwache Signale im Raman-Spektrum.

Raman-Mikroskopie das rückgestreute Licht an einem Gitter spektroskopisch zerlegt. In den Experimenten zu dieser Arbeit wurde die spektroskopische Raman-Linie bei $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ auf einer Abalanche-Photo-Diode (APD) zur Bilderzeugung benutzt: Sie entspricht der C-C-Doppelbindung in den Isopreneinheiten des Naturkautschuks.

Experimente. Das aus Lösemittel hergestellte Acrylat/Naturkautschuk-Blend AN31 (Verhältnis 2:1) wurde mittels Ramanmikroskopie vermessen. Dazu wurde Laserlicht von 785 nm benutzt, und ausgewertet wurde eine Ramanbande bei $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$. Abbildung 4.18 auf der nächsten Seite zeigt das Raman-Image und eine rasterkraftmikroskopische Abbildung der Oberfläche. Man erkennt deutlich, daß eine Matrix mit hoher Ramanintensität vorliegt mit einer dispersen Phase, in der nur wenig Intensität gemessen wird. Da die Raman-Linie der C-C-Doppelbindung des Naturkautschuks gemessen wurde, läßt sich auf diesem Wege direkt nachweisen, daß die Matrix durch den Kautschuk gebildet wird.

Entsprechende Vergleichsmessungen an dieser Probe mittels Rasterkraftmikroskopie zeigen eine niedrigadhäsive Matrix. Diese ist auf Grund der Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel dem Naturkautschuk zugeordnet worden. Die ramanmikroskopischen Ergebnisse bestätigen diese Zuordnung nun auf direktem Wege.

Das Auffinden des Acrylates anhand seiner Chemie hingegen ist schwieriger; da die charakteristischen Bindungen nur schwach Raman-aktiv sind, ließen sich keine direk-

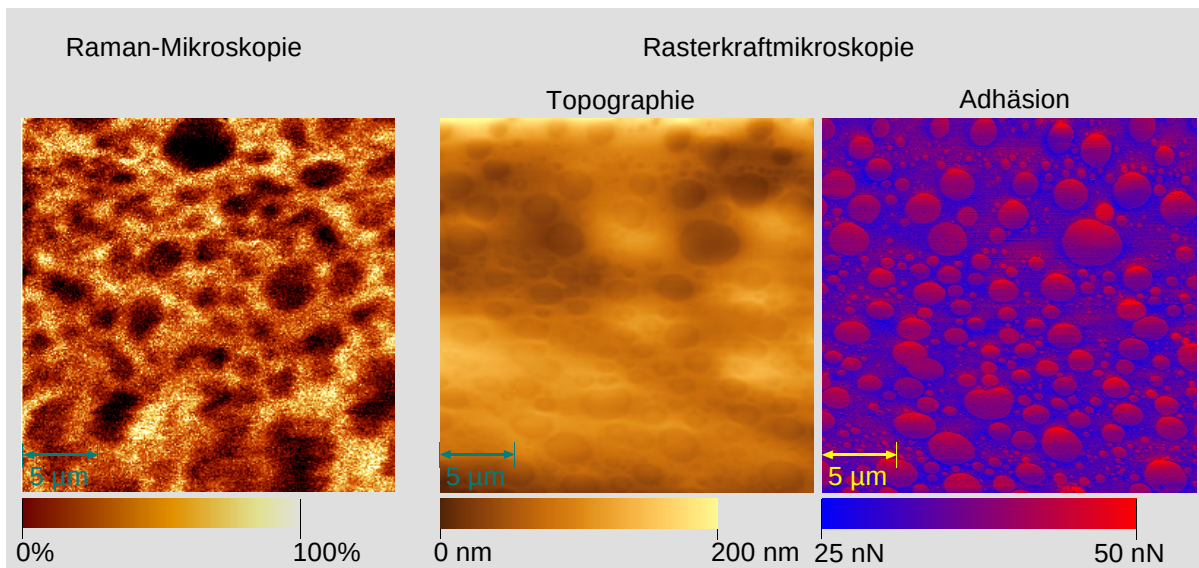


Abbildung 4.18: Raman-Image eines Acrylat/Naturkautschuk-Blends. Das bei $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommene Raman-Image der aus Lösung beschichteten Probe AN31 zeigt eine Matrix hoher Raman-Streuung und darin eine disperse Phase mit niedrigerer Streuung. Da die Wellenzahl der Schwingung der C-C-Doppelbindung im Kautschuk entspricht, können Matrix und disperse Phase damit Kautschuk und Acrylat zugeordnet werden. Diese verhalten sich im Rasterkraftmikroskop niedrig- bzw. hochadhäsiv.

ten Nachweise über das Vorhandensein von Acrylat in den kautschukarmen Domänen führen.

Als noch schwieriger stellte sich der Nachweis von Harzen in diesen Proben dar. Aliphatische Kohlenwasserstoffharze besitzen keine charakteristischen chemischen Bindungen, durch die sie sich spektroskopisch von der Umgebung absetzen könnten.

Terpen-Phenolharze enthalten stark raman-aktive aromatische C-C-Bindungen. Das Raman-Image von Probe ANH310 zeigt aber keine Anreicherungen eines solchen Harzes in einer der beiden Polymerphasen. Dies weist darauf hin, daß dieses Harz sich gleichermaßen im Polyacrylat wie im Naturkautschuk löst. Da spektroskopisch die Verteilung des phenolisch modifizierten Harzes homogen erschien, wurden auch hierzu kraftmikroskopische Messungen durchgeführt.

4.2.5.3 Nachweismöglichkeiten mittels Rasterkraftmikroskopie

Durch die Addition von Harzen verändern sich die mechanischen Eigenschaften der Klebmassen: Die Verläufe der mechanischen Größen $G^* \langle T_{\text{mess}} \rangle$ verschieben sich zu höheren Temperaturen. Dadurch können sich im Nachgiebigkeitsbild Kontrast-

veränderungen ergeben, die dargestellt und ausgewertet werden können.

Kraftmikroskopische Messungen. Die Hotmelt-beschichteten Muster der Proben ANH31, ANH310 und ANH312 wurden kraftmikroskopisch untersucht. Abbildung 4.19 zeigt, daß die Oberfläche auch dieser Proben überwiegend mit Acrylat bedeckt sind.

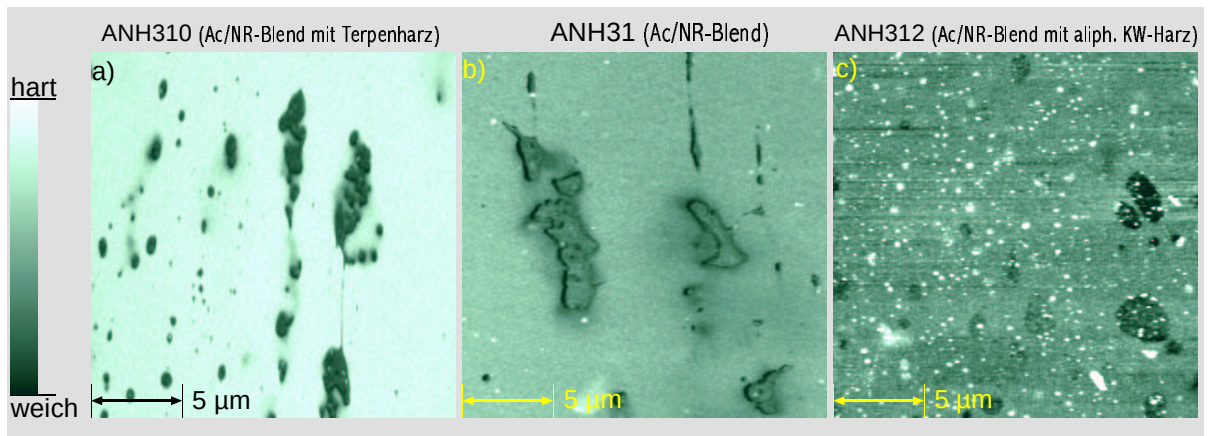


Abbildung 4.19: Acrylat/Naturkautschuk-Blend mit verschiedenen Harzen (RKM, Nachgiebigkeit). Das Ac/NR-Blend ANH31 in Bild b) wurde mit zwei verschiedenen Harzen gemischt: Blend ANH310 wurde das Terphen-Phenolharz Hz0 zugesetzt (Bild a). Blend ANH312 wurde das aliphatische Kohlenwassertoffharz Hz2 zugesetzt (Bild c).

In Bild b) ist dabei zu sehen, daß sich reines Acrylat und reiner Naturkautschuk in der Nachgiebigkeit nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Durch den Zusatz des Terphen-Phenolharzes Hz0 wird das Acrylat in Bild a) nun deutlich härter und damit harzreicher, während die Kautschukphase weicher erscheint. Beide Phasen ändern damit ihr mechanisches Verhalten. Diese Beobachtung deckt sich mit den Raman-Ergebnissen, die nahelegen, daß sich das aromatische Kohlenwassertoffharz homogen in beiden Phasen verteilt.

Der Zusatz des aliphatischen Harzes Hz2 führt zu einem Dreiphasensystem, wie in Bild c) gezeigt. Die Nachgiebigkeit der Acrylatphase ändert sich gegenüber dem reinen Polymerblend nur geringfügig, während die Naturkautschukphase wiederum dunkler, also weicher erscheinen. Schließlich sind noch viele sehr kleine, harte Partikel erkennbar. Bei diesen muß es sich um nicht gelöstes Harz handeln, das entweder im Überschuß vorliegt oder für dessen Einarbeitung wesentlich längere Knetzeiten benötigt werden. In diesem Falle scheint es vorteilhafter, zunächst Harz und Kautschuk miteinander zu mischen; so wird zudem vermieden, daß die Harzpartikel von einem regelrechten „Schutzfilm“ aus

Acrylat überzogen werden, der einen für den molekularen Lösungsprozeß notwendigen, direkten Kontakt zwischen Harz und Kautschuk verhindert.

Mechanische Besonderheiten. Schließlich bleibt noch zu klären, warum der Zusatz von Harzen Polyacrylate im allgemeinen härter, den Naturkautschuk aber weicher erscheinen läßt.

Aus der Laborpraxis weiß man, daß die Zugabe von Harzen oberhalb des Glasübergangsbereiches mit einer geringfügigen Erhöhung der Moduln G' und G'' einhergeht. Dies ist in Abbildung 4.20 a) anhand des temperaturabhängigen Speichermoduls $G'(T)$ gezeigt. Außerdem verschiebt sich der Verlauf der mechanischen Eigenschaften mit dem Harzgehalt zu höheren Temperaturen.

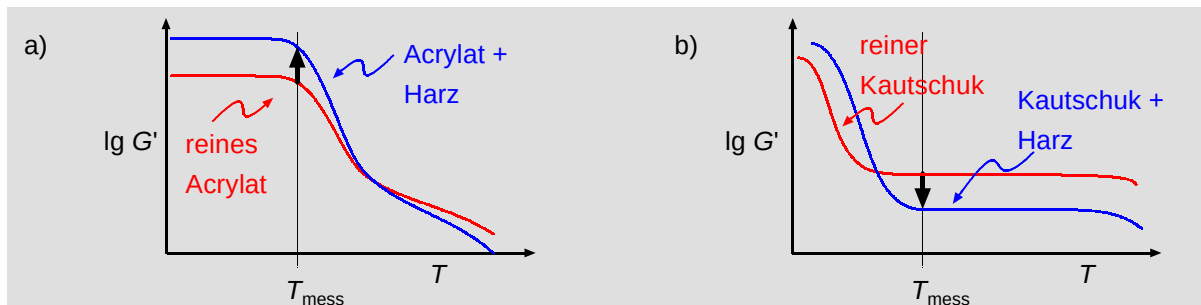


Abbildung 4.20: Einfluß von Harzen auf den Speichermodul von Polyacrylaten und Naturkautschuk. Dargestellt ist der temperaturabhängige Verlauf des Speichermodul $G'(T)$ eines Polyacrylats und von Naturkautschuk vor und nach Harzzugabe (skizziert). Auf Grund der unterschiedlichen Lage der Glasbereiche von Acrylat und Kautschuk wird im Falle des Acrylats die Probe härter, während der Naturkautschuk durch Harzzusatz weicher erscheint.

Die Verschiebung der mechanischen Eigenschaften der Polymere bewirkt daher, daß die Polyacrylate im Pulsed Force Mode durch den Harzzusatz insgesamt *härter* erscheinen. Analoges gilt für die Zugabe von Harzen zu Naturkautschuk. Der Glasübergangsbereich des Kautschuks liegt jedoch erheblich unterhalb der Meßtemperatur. Daher erfaßt der Pulsed Force Mode Eigenschaften des gummielastischen Zustandes. In diesem Bereich führt die Zugabe von Harz allerdings zu einem Absinken der Moduln. Damit erscheinen Kautschuk/Harz-Mischungen im Temperatur/Frequenz-Fenster der beim Pulsed Force Mode effektiv wirkenden Scherungen *weicher* als reiner Kautschuk.

4.2.6 Zusammenfassung: Acrylat/Naturkautschuk-Blends

In diesem Abschnitt wurde das Phasenverhalten von Acrylat/Naturkautschuk-Blends untersucht.

- Die Oberflächen dieser Polymer/Polymer-Blends spiegeln das Acrylat/Kautschuk-Verhältnis nicht wieder; sie sind überwiegend mit Polyacrylat bedeckt.
 - Im Falle eines sehr geringen Polyacrylatanteils sind Klebkraft und Scherstandzeit des Blends damit im Wesentlichen auf die Bulk-Eigenschaften des Naturkautschuks zurückzuführen. Für das Klebverhalten von Naturkautschuk ist demnach eine Modifikation der Bulk-Eigenschaften durch Harze nicht zwingend erforderlich. Die erst durch den Zusatz von Harzen entstehende Oberflächenklebrigkeit von reinem Naturkautschuk ist somit ein Oberflächenphänomen und nicht auf veränderte viskoelastische Eigenschaften der Bulkphase zurückzuführen.
 - Mit dem Rasterkraftmikroskop läßt sich durch geeignete Präparationstechniken auch die Morphologie der Bulk-Phase dieser Blends darstellen. Die Befunde decken sich mit den Ergebnissen der Raman-Mikroskopie sowie der Rasterelektronenmikroskopie.
 - Schließlich ist es möglich, mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie im Pulsed Force Mode zu beurteilen, ob sich Harze in diesen Polymerblends quantitativ lösen, und es kann verfolgt werden, in welcher der Polymerphasen sich Harze anreichern.
 - Durch Harzzugabe werden Polyacrylate im Nachgiebigkeitsbild härter, während Naturkautschuk weicher erscheint. Dies kann als indirekter Nachweis dafür verstanden werden, daß der Pulsed Force Mode Polyacrylate unterhalb der Glasübergangstemperatur abbildet. Naturkautschuk hingegen wird oberhalb des Glasbereiches abgebildet.
-



Kapitel 5

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Erkenntnisse über Zusammenhänge zwischen der im Pulsed Force Mode gemessenen Adhäsion und makroskopischen Größen wie Glastemperatur und Tack gewonnen.

Auf dieser Basis sind weitere entwicklungsbegleitende Verfahren zur Analyse von Haftklebstoffeigenschaften denkbar. Beispielsweise erlauben temperaturabhängige Adhäsionsmessungen, die Kennzahl $\alpha\phi$ nicht nur für Raumtemperatur zu bestimmen; damit wird die Charakterisierung des temperaturabhängigen Tacks ermöglicht. Hier sind bereits Experimente an neuen Haftklebstoffsystemen geplant, deren Klebverhalten durch entsprechende Umgebungstemperaturen ein- und ausgeschaltet werden können. Die Steuerung der Glastemperatur dieser Klebstoffe über das Molekulargewicht sollte zudem Einblicke in die Zusammenhänge zwischen dem Polymerisationsgrad und viskoelastischen bzw. klebtechnischen Eigenschaften gestatten.

Im Experiment konnten weiterhin metastabile Polyacrylat/Harz-Blends hergestellt werden, deren Phasenseparation erst durch Tempern einsetzte. Da harzhaltige Haftklebstoffe die Sonde des Rasterkraftmikroskops verändern, sobald beide miteinander in Kontakt kommen, ist das Auflösungsvermögen auf etwa 100 nm begrenzt. Für weitergehende Untersuchungen zur Klärung der Frage, ob auch im metastabilen Zustand bereits eine Phasenstruktur im Nanometerbereich angelegt ist, wird auf Non-Contact

Verfahren zurückgegriffen werden müssen.

Technisch werden in einem Haftklebsystem neben mehreren Harzen auch weitere Zusätze verarbeitet. Auf der Grundlage der bisherigen Ergebnisse bietet es sich an, die Wechselwirkung verschiedener Harze in einer Polymermatrix systematisch zu untersuchen. Eine weitere wichtige Rolle wird daneben auch die Kontrolle der Wirkungsungsvermittlung der Zusätze, sogenannter Compatibiliser, spielen.

Die Untersuchungen an Polyacrylat/Naturkautschuk-Blends haben gezeigt, daß die durch den Hotmelt-Prozeß hergestellten Beschichtungsmuster nahezu vollständig mit Acrylat bedeckt sind. Erste Untersuchungen haben bereits bestätigt, daß auf diese Weise die Alterungsstabilität des Haftklebstoffs deutlich erhöht wird, da der Zutritt von Sauerstoff durch das wenig oxidationsanfällige Acrylat an die Naturkautschukphasen stark gehemmt ist. Dies reduziert die notwendige Menge an Alterungsschutzmitteln und eröffnet diesem Haftklebstofftyp grundsätzlich die Möglichkeit, auch für dauerhafte Verklebungen eingesetzt zu werden. Für strukturelle Verbindungen sind diese Systeme überdies auf Grund ihrer hohen Klebkraft attraktiv. Hierfür dürfte das ausgedehnte Relaxationsgebiet, das aus der Kombination zweier sehr unterschiedlicher Polymere resultiert, mit verantwortlich sein. Zudem führt dies zu hoher mechanischer Dämpfung über einen weiten Frequenzbereich, so daß neben einer schallisolierenden Wirkung eine zusätzliche Strukturstabilisierung zu erwarten ist. Die besondere Morphologie dieser Blends eröffnet überdies die Möglichkeit, Oberflächen- und Bulkeigenschaften nahezu unabhängig voneinander zu kontrollieren, indem gezielt Harze eingesetzt werden, die ausschließlich kautschuk- bzw. acrylatlöslich sind.

Anhang A

Molekulare Theorie der linearen Relaxationserscheinung

Relaxationsprozesse lassen sich nach SCHWARZL auf molekularer Ebene als Diffusionsprozesse interpretieren[89, 72].

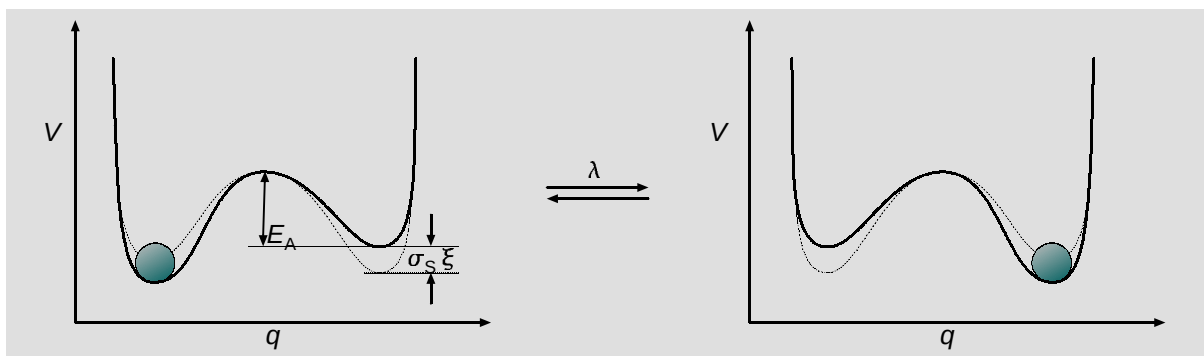


Abbildung A.1: Platzwechselmodell der Relaxation. Verlauf der potentiellen Energie $V(q)$ bei Anlegen einer Spannung τ .

Dieser Vorgang kann durch die Diffusionsgleichung von SMOLUCHOWSKI beschrieben werden[90]:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial w}{\partial q} \quad w = -\frac{1}{f} \varrho \left(\frac{dV}{dq} + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial \varrho}{\partial q} \right)$$

Hierin ist ϱ die Teilchendichte entlang der Koordinate q zum Zeitpunkt t , w der Teilchenstrom und f ein Reibungsfaktor. Eine Näherungslösung läßt sich angeben unter der Annahme, daß die Höhe des Potentialberges groß ist gegen die Energie der Moleküle $k_B T$. Daraus folgt für das Modell, daß

1. die Teilchendichte in den beiden Mulden näherungsweise einer BOLTZMANN-Verteilung folgt;
2. die Teilchendichte auf dem Potentialberg sehr klein ist;
3. der Teilchenstrom sehr klein und näherungsweise unabhängig von q ist.

Weiterhin wird angenommen, daß ein Teilchen, das von Mulde 1 in Mulde 2 diffundiert, einen Beitrag ξ_1 bzw. ξ_2 zur Länge des Probenstücks geben kann. In Mulde 1 verkürzt das Teilchen das Probenstück um den Betrag ξ_1 , in Mulde 2 verlängert es ihn um den Betrag ξ_2 ; die beiden Parameter ξ_1 und ξ_2 stellen zwei willkürliche positive und im allgemeinen verschiedene Konstanten dar. Die Längenänderung bei Anlegen einer Spannung τ vollzieht sich dann durch Diffusion, wonach sich wieder eine BOLTZMANNverteilung der Teilchen einstellt.

Aus diesem Modell folgen nun wichtige Voraussetzungen für das lineare Verhalten (hier: lineares Kriechen), die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit und die Breite der Relaxationszeitverteilung.

Lineares viskoelastisches Verhalten bedeutet, daß Relaxationszeit λ und die Scherung γ unabhängig von der Spannung τ sind. Für ein symmetrisches Modell, in dem für die Längenbeiträge gilt

$$\xi_1 = \xi_2 = \frac{1}{2} \xi$$

und die Energie des Teilchens in beiden Mulden gleich groß ist, erhält man:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 + \dots \right) \quad \tau_0 = 2 k_B T / \xi \quad (\text{A.1})$$

Nichtlineares Verhalten wird also bemerkbar, sobald die Spannung die Größenordnung der sogenannten *Linearitätsgrenze* τ_0 erreicht. Die Störung des Gleichgewichtes klingt mit der Relaxationszeit

$$\lambda_0 = \lambda_{00} \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (\text{A.2})$$

ab, worin E_A die Aktivierungsenergie und λ_{00} eine nur schwach von der Temperatur abhängige Größe darstellen.

Für die Lage des β -Prozeßes findet man in guter Übereinstimmung mit (A.2) im $\ln \lambda^{-1}$ vs. T^{-1} -Diagramm gerade Linien, aus denen sich ARRHENIUSsche Aktivierungsenergien berechnen lassen. Die Halbwertbreite ist jedoch erheblich größer als die durch das Modell vorhergesagte. Der diesem Modell zugrundeliegende Spezialfall einer einzigen Relaxationszeit wird in der Natur nur selten angetroffen; in der Regel sind hier Relaxationszeitverteilungen anzunehmen, die die Dämpfungsmaxima entsprechend stark verbreitern. Die Ursache hierfür liegt darin begründet, daß es sich bei amorphen Polymeren nicht um einen perfekten Kristall handelt, in dem alle Entfernungen über Gitterabstände wohldefiniert sind. Vielmehr weisen alle Konfigurationen und Konformationen ebenfalls breite Verteilungen auf.



Anhang B

Symbole

Abkürzungen	
$f(x)$	f ist eine Funktion von x
Ac	Polyacrylat
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
JKR	Johnson-Kendall-Roberts
NR	natural rubber, Naturkautschuk
PFM	Pulsed Force Mode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RKM	Rasterkraftmikroskop
WLF	Williams-Landel-Ferry

Variablen und Konstanten	
$\alpha\phi$	Produkt aus Nachgiebigkeit und Adhäsionsvermögen
γ	Scherung
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
γ_{12}	Grenzflächenspannung zwischen den Polymeren 1 und 2
δ	mechanische Phasenverschiebung zwischen Scherung γ und Schubspannung τ
ζ	Scheinbare Eindringtiefe des Cantilevers bei $F_{\max} = 0$ nN
η	Viskosität
η_N	Viskosität der idealen NEWTONschen Flüssigkeit
Θ	Kontaktwinkel
θ	Phasenverschiebung zwischen der Piezobewegung $z\langle t \rangle$ und dem Kraftsignal $F_{\text{lever}}\langle t \rangle$
λ	Relaxationszeit
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu(\text{C-C})$	(C-C-)Valenzschwingung
ν_{PFM}	Frequenz des PFM
ξ	Längenparameter des Platzwechselmodells
ϱ	Dichte
σ	Sensitivität des Systems Cantilever/Photodiode
σ_j	Oberflächenspannung der Komponente j
τ	Schubspannung
φ_{IU}	Verstärkungsfaktor des I/U -Konverters im RKM
χ	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter
ω	Scherrate
ω^*	Standardscherrate, 10 rad s^{-1}
ω_{char}	charakteristische Scherrate des PFM

Variablen und Konstanten (Fortsetzung)	
A	Oberfläche
a_{T^*}	Verschiebungsfaktor
a, b, c	Regressionskoeffizienten
c_1, c_2	WLF-Koeffizienten
E_t	spezifische Haftungsenergie
F	Kraft
$-F_R$	im Pulsed Force Mode gemessene Adhäsion
$F_{\max}$	Maximale Kraft des Cantilevers auf die Probe
G^*	komplexer Schubmodul
G_H	Schubmodul des HOOKEschen Körpers
ΔG_{mix}	freie Mischungsenthalpie
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie
I	Strom
i	$\sqrt{-1}$
k_B	BOLTZMANNkonstante
k_{lever}	Federkonstante des Cantilevers
l	Länge
m	Masse
P	Polymerisationsgrad
p	Druck
R	allgemeine Gaskonstante
r	Radius
ΔS_{mix}	Mischungsentropie
T	Temperatur
T^*	Referenztemperatur der Masterkurve
T_g^{dyn}	dynamische Glas-temperatur
$T_{\max}$	Temperatur des höchsten Adhäsionsanstiegs
t	Zeit
U	Spannung
u	Umfang
W_t	adhäsive Verlustarbeit
w_{12}	DUPRÉsche Adhäsionsenergie
x_j	Massenanteil einer Komponente j
x, y, z	kartesische Koordinaten
z_{Piezo}	Position des z -Piezos



Anhang C

Proben

Tabelle C.1: Grundpolymere.

Symbol	Kurzbeschreibung
Ac1	klebtechnisches Polyacrylat
Ac2	klebtechnisches Polyacrylat, härter
Ac3	klebtechnisches Polyacrylat, weicher
NR1	Naturkautschuk, technisch

Tabelle C.2: Harze.

Symbol	Kurzbeschreibung
H _z 0	Phenol-modifiziertes α -Terpenharz
H _z 1	aromatisches KW-Harz, hochverträglich
H _z 2	aliphatisches KW-Harz, C ₅
H _z 3	aromatisches KW-Harz, C ₈ /C ₉
H _z 4	aromatisches KW-Harz, C ₉

Tabelle C.3: Acrylat/Harz-Blends.

Symbol	Kurzbeschreibung	Zusammensetzung / %				
		Ac1	Hz1	Hz2	Hz3	Hz4
Harzreihen						
AH12	inhomogene Polyacrylat/Harz-Mischung	70		30	0	0
AH13	inhomogene Polyacrylat/Harz-Mischung	70		0	30	0
AH14	homogene Polyacrylat/Harz-Mischung	70		0	0	30
Konzentrationsreihen						
AH111	homogene Polyacrylat/Harz-Mischung	90	10			
AH112	homogene Polyacrylat/Harz-Mischung	80	20			
AH113	homogene Polyacrylat/Harz-Mischung	70	30			
AH114	homogene Polyacrylat/Harz-Mischung	60	40			
AH115	homogene Polyacrylat/Harz-Mischung	50	50			
AH131	homogene Polymer/Harz-Mischung	90			10	
AH133	inhomogene Polymer/Harz-Mischung	70			30	
AH135	inhomogene Polymer/Harz-Mischung	50			50	
AH137	inhomogene Polymer/Harz-Mischung	30			70	
AH141	homogene Polymer/Harz-Mischung	90				10
AH143	homogene Polymer/Harz-Mischung	70				30
AH145	inhomogene Polymer/Harz-Mischung	50				50
AH147	inhomogene Polymer/Harz-Mischung	30				70

Tabelle C.4: Acrylat/Naturkautschuk-Blends.

Symbol	Kurzbeschreibung	Zusammensetzung / %				
		Ac2	Ac3	NR1	Hz0	Hz2
reine Acrylat/Naturkautschuk-Blends						
AN21	Acrylat/Naturkautschuk-Blend	67		33		
AN22	Acrylat/Naturkautschuk-Blend	50		50		
AN23	Acrylat/Naturkautschuk-Blend	33		67		
Acrylat/Naturkautschuk/Harz-Blends						
ANH31	Acrylat/Naturkautschuk-Blend		67	33	0	0
ANH310	Acrylat/Naturkautschuk/Harz-Blend		44	22	33	0
ANH312	Acrylat/Naturkautschuk/Harz-Blend		44	22	0	33



Anhang D

Geräte

Raman-Mikroskop	
Raman-Mikroskop	Fa. WiTec, Ulm
Rasterelektronenmikroskop	
Mikroskop	Gemini 1530, Fa. Leo
Elektronenquelle	HT-Feldemissionsquelle
Kryozusatz	VCT 020, Fa. Baltec
Rasterkraftmikroskop	
Rasterkraftmikroskop	Explorer, Fa. Topometrix; Scanbereich: lateral 100 μm , 10 μm in z -Richtung
Pulsed Force Mode	Universität Ulm, Experimentelle Physik
Speicheroszilloskop	Fa. Tektronix
Cantilever	FMR50 Fa. Nanosensors ($1 \text{ N m}^{-1} \leq k_{\text{lever}} \leq 5 \text{ N m}^{-1}$)
Rheometer	
Rheometer	DSR 200N, Fa. Rheometrix

Literaturverzeichnis

- [1] Rochow, T. G.; Rochow, E. G. *Resinography*; Plenum Press, New York and London: 1976.
- [2] Elias, H.-G. *Makromoleküle*; volume 1 Hüthig & Wepf Verlag: 1990.
- [3] Paul, D. R.; Newman, S. *Polymer Blends*; volume 1 Academic Press INC.: 1978.
- [4] Rauwendaal, C. *Polymer Mixing: A Self-Study Guide*; Carl Hanser Verlag: 1998.
- [5] Walsh, D. J.; Higgins, J. S.; Maconnachie, A. *Polymer Blends and Mixtures*; Martinus Nijhoff Publishers: 1984.
- [6] Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends*; Carl Hanser Verlag: 1989.
- [7] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930-933.
- [8] Rosa-Zeiser, A. *Der Pulsed Force Mode als kraftmikroskopische Untersuchungsmethode für unterschiedlich gefüllten Naturkautschuk bei linearer Deformation, Dissertation Universität Ulm*; Shaker Verlag, Aachen: 1997.
- [9] Zhong, Q.; Inniss, D.; Kjoller, K.; Ellings, V. B. *Surface Sci.* **1993**, 290, L688-L692.
- [10] Martin, Y.; Abraham, W. D.; Wickramasinghe, H. K. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 52, 1103-1105.
- [11] Marti, O.; Colchero, J.; Mlynek, J. *Nanotechnol.* **1990**, 1, 141.
- [12] Meyer, G.; Amer, N. M. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 2089.
- [13] Sarid, D. Scanning Force Microscopy. In *Oxford Series on Optical Science*; Lapp, M.; Stark, H., Eds.; Oxford University Press: 1991.

- [14] Radmacher, M.; Tillmann, R. W.; Fritz, M.; Gaub, E. H. *Science* **1992**, 257, 1900.
 - [15] van der Werf, K. O.; Putman, C. A. J.; Groth, B. G.; Greve, J. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 1195-1197.
 - [16] Burnham, N. A.; Colton, R. C. *Force Microscopy*; VCH Publishers: 1991.
 - [17] Albrecht, T. R. *J. Appl. Phys.* **1988**, 64,.
 - [18] Shaiu, W. L.; Vesenska, J.; Henderson, D.; Larson, D. D. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, 11,.
 - [19] Stenert, M. *Entwicklung binärer und ternärer Polymerblends auf der Basis von Polymethylmethacrylat, Poly(n-butylacrylat), Polystyrol und deren Diblockcopolymeren*; Dissertation, Universität Essen: 2000.
 - [20] Binnig, G.; Rohrer, H. *Spektrum der Wissenschaft* **1985**, 62-68.
 - [21] Binnig, G.; Rohrer, H. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178.
 - [22] Binnig, G.; Rohrer, H. *Phys. Bl.* **1986**, 42, 369.
 - [23] Binnig, G.; Rohrer, H. *Sci. Am.* **1985**, 40.
 - [24] Mizes, H. A.; Loh, K.-G.; Miller, R. D.; Ahuja, S. K.; Grabowski, E. F. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 2901-2903.
 - [25] Marti, O. Instrumentation for scanning force microscopy and friction force microscopy. In *Micro/Nanotribology and Its Applications (Dordrecht)*, Vol. 330; Bhushan, B., Ed.; Kluwer Academic Publishers: 1997.
 - [26] Bischof, C.; Possart, W. *Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen*; Berlin: 1983.
 - [27] Gent, A. N.; Hamed, G. R. Fundamentals of Adhesion. In *Handbook of Adhesives*, 3rd ed.; Skeist, I., Ed.; Chapman & Hall: 1996; Chapter 3, pages 39–73.
 - [28] Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. *Proc. R. Soc. London* **1971**, A 324, 301-313.
-

-
- [29] Colchero, J. *Reibungskraftmikroskopie, Dissertation*; Hartung-Gorre, Konstanz: 1993.
- [30] Dejarguin, B. V.; Muller, V. M.; Toprov, Yu. P. *Colloid Interface Sci.* **1978**, *53*, 378.
- [31] Maugis, D. J. *Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 243-269.
- [32] Dupré, A. *Theorie mécanique de la chaleur*; Gauthier-Villars, Paris: 1869.
- [33] Young, T. *Transactions, Royal Soc., London* **1865**, *95*, 65.
- [34] El Ghzaoui, A. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 1231-1233.
- [35] Creton, C. Materials Science of Pressure-Sensitive Adhesives. In *Material Science Technology. A Comprehensive Treatment*, Vol. 18: Processing of Polymers; Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J.; Meijer, H. E. H., Eds.; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim: 1997; Chapter 15, pages 706-739.
- [36] Allen, S. *Adhesion 3*; Applied Science Publ. Ltd, London: 1979.
- [37] Hüther, R. *Ein Beitrag zur Klärung der Adhäsionsmechanismen von Haftklebstoffen*; Shaker Verlag, Aachen: 1985.
- [38] Satas, D. Pressure Sensitive Adhesives and Adhesive Products in the United States. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd ed.; Satas, D., Ed.; Satas & Associates: 1989.
- [39] Gazeley, K. F.; Wake, W. C. Natural Rubber Adhesives. In *Handbook of Adhesives*, 3rd ed.; Skeist, I., Ed.; Chapman & Hall: 1996; Chapter 9, pages 167-184.
- [40] Butler, G. L. Natural Rubber Adhesives. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd ed.; Satas, D., Ed.; Satas & Associates: 1989.
- [41] Wetzel, F. H. *Rubber Age* **1957**, 291-295.
- [42] Wetzel, F. H. *ASTM Bulletin No. 221* **1957**, 64-68.
- [43] Wetzel, F. H.; Alexander, B. B. *Adhesives Age* **1964**, *28*, 3423-3438.
- [44] Hock, C. W.; Abbot, A. N. *Rubber Age* **1957**, 471-475.
-

- [45] Crosby, A. J.; Foster, M. D.; Sheller, N.; Shull, K. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1878-1881.
 - [46] Sherriff, M.; Knibbs, R. W.; Langley, P. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 3423-3438.
 - [47] Gehman, D. R. Acrylic Adhesives. In *Handbook of Adhesives*, 3rd ed.; Skeist, I., Ed.; Chapman & Hall: 1996.
 - [48] Satas, D. Acrylic Adhesives. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd ed.; Satas, D., Ed.; Satas & Associates: 1989.
 - [49] Schlademan, J. A. Tackifier Resins. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 3rd ed.; Satas, D., Ed.; Satas & Associates: 1999; Chapter 25.
 - [50] Autenrieth, J. S.; Foley, K. F. Resins for Elastomer-Based Adhesives. In *Handbook of Adhesives*, 3rd ed.; Skeist, I., Ed.; Chapman & Hall: 1996.
 - [51] London School of Polymer Technology, Polytechnic of North London *The Nature and Action of Tackifier Resins*, ; London N7, England, 1987.
 - [52] Jordan, R. Naturharze und Derivate. In *Klebharze*; Jordan, R., Ed.; Hinterwaldner-Verlag, München: 1994.
 - [53] Jordan, R. Kohlenwasserstoff-Harze. In *Klebharze*; Jordan, R., Ed.; Hinterwaldner-Verlag, München: 1994.
 - [54] Huggins, M. L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1942**, *43*, 1.
 - [55] Huggins, M. L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1943**, *44*, 431.
 - [56] Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Polym. Sci. Lett.* **1971**, *35*, 2835-2842.
 - [57] Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*; : 3rd ed.; 1989.
 - [58] Taylor, G. I. *Proc. Roy. Soc. London A* **1934**, *146*, 238.
 - [59] Grace, H. P. *Chem. Eng. Commun.* **1982**, *14*, 225-277.
 - [60] Deutsches Institut für Normung e. V. (Herausgeber), "DIN EN 1939: Klebebänder - Messung der Klebkraft auf nichtrostendem Stahl", 1996.
-

-
- [61] Deutsches Institut für Normung e. V. (Herausgeber), "DIN EN 1945: Klebebänder - Messung der Anfaßklebrigkeit", 1996.
- [62] Deutsches Institut für Normung e. V. (Herausgeber), "DIN EN 1719: Klebstoffe für Papier, Verpackung und Hygieneprodukte - Messung der Oberflächenklebrigkeit nach der Schlaufenmethode", 1998.
- [63] Deutsches Institut für Normung e. V. (Herausgeber), "DIN EN 1721: Klebstoffe für Papier, Verpackung und Hygieneprodukte - Messung der Oberflächenklebrigkeit nach der Methode *Rollende Kugel*", 1998.
- [64] Hammond, F. H. J. Tack. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 3rd ed.; Satas, D., Ed.; Satas & Associates: 1989.
- [65] Zosel, A. *Colloid & Polymer Sci.* **1985**, 263, 541-553.
- [66] Dahlquist, C. A. Creep. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*; Satas, D., Ed.; Van Nostrand Reinhold, New York: 1982.
- [67] Nielsen, L. E. *Polymer Rheology*; Dekker, New York: 1977.
- [68] Giesekus, H. *Phänomenologische Rheologie*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: 1994.
- [69] Pahl, M.; Laun, H.; Gleißle, W. *Praktische Rheologie der Kunststoffe*; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf: 1991.
- [70] Chu, S. G. Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives. In *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd ed.; Satas, D., Ed.; Satas & Associates: 1989.
- [71] McDonald, J. R., Ed.; *Impedance Spectroscopy*; John Wiley and Sons INC.: 1987.
- [72] Schwarzel, F. Das mechanische und thermische Verhalten. In *Chemie und Technologie der Kunststoffe. Bd. I: Chemische und physikalische Grundlagen der Kunststoffe*, 2nd ed.; Houwkin, R.; Stavermann, A. J., Eds.; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig: 1962.
- [73] Kreibich, U. T.; Schmid, R. Glasübergang und Nebenrelaxationen. In *Polymere Werkstoffe, Bd. I*, 1st ed.; Batzer, H., Ed.; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York: 1985; Chapter Zustände, Übergänge und Umwandlungen.
-

- [74] Wesp, A. Elektrophysik der Kunststoffe. In *Chemie und Technologie der Kunststoffe. Bd. I: Chemische und physikalische Grundlagen der Kunststoffe*, 2nd ed.; Houwkin, R.; Stavermann, A. J., Eds.; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig: 1962.
 - [75] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, New York: 3rd ed.; 1980.
 - [76] Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, .
 - [77] Class, J. B.; Chu, S. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 825.
 - [78] Gent, A. N.; Schultz, J. *Adhesion* **1972**, 3, 281.
 - [79] Hamed, G. R.; Shieh, C. H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, 21, 1415.
 - [80] Wake, W. C. *Developments in Adhesives*; volume 1 Applied Science Publ., London: 1977.
 - [81] Marti, O. "Surface Glass Temperature of Polystyrene Measured with Different with Different Scanning Force Microscopy Methodes", Vortrag, Glastag, Ulm, 1998.
 - [82] Hild, S.; Marti, O. Temperatur-Dependent Surface Properties of Thin Polystyrene Films Determined by Scanning Force Microscopy. In *Microstructure and Microtribology of Polymer Surfaces*, 1st ed.; Tsukruk, V. V.; Wahl, K. J., Eds.; American Chemical Society, Washington DC: 1999.
 - [83] Gent, A. N.; Kinloch, A. J. *J. Polym. Sci.* **1971**, 9, 659.
 - [84] Andrews, E. H.; Kinloch, A. J. *Proc. Roy. Soc.* **1973**, A332, 385.
 - [85] Andrews, E. H.; King, N. E., Eds.; *Polymer Surfaces*; John Wiley and Sons, Chichester: 1978.
 - [86] Class, J. B.; Chu, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 805-814.
 - [87] Class, J. B.; Chu, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 815-824.
 - [88] Class, J. B.; Chu, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 825-842.
 - [89] Schwarzl, F. *Kolloid-Zeitschrift* **1958**, 165, 88-96.
-

- [90] Kramers, H. A. *Physica* **1940**, 7, 284.

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen kenntlich gemacht zu haben.“

Lebenslauf

persönliche Daten

Name	Andreas Döring
Geburtstag	9. August 1972
Geburtsort	Essen an der Ruhr
Eltern	Franz-Ferdinand und Brigitte Döring, geb. Schaal
Geschwister	Christian Döring

Schul Ausbildung

1979-1983	Besuch der Grundschule Bergmühlenschule, Essen–Bochold
1983-1992	Besuch des Gymnasiums an der Prinzenstraße, Essen–Borbeck. Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

1992	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Essen
1994	Diplom-Vorprüfungen. Beginn des Hauptstudiengangs Chemie DII an der Universität Essen
1997	Diplom-Hauptprüfungen
1997	Abschluß des Studiengangs Chemie mit der Diplomarbeit „ <i>Aufbau eines Rastertunnelmikroskops und Leitfähigkeitsmessungen an Au₅₅-Clusterschichten auf IDK-Strukturen</i> “ am Institut für Anorganische Chemie, Abteilung Festkörperchemie, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Günter Schön
1998	Beginn der Promotionsarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Physik an der Universität Ulm unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Othmar Marti. Ausführung der Arbeiten im Forschungszentrum der Beiersdorf AG, Hamburg

Weitere Tätigkeiten

1991-1998	Presbyter der ev. Kirchengemeinde Essen–Borbeck
seit 2000	Mitglied des Kirchenvorstandes der ev.-luth. Kirchengemeinde Hamburg–Stellingen