

# **Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaserverstärkten Thermoplasten**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

vorgelegt von

**Dipl.-Math. Victoria Dutschk**

an der Fakultät Maschinenwesen

der Technischen Universität Dresden

Dresden, 2000

**Tag des Rigorosums**

24. Mai 2000

**Tag der Verteidigung**

24. Mai 2000

**Promotionskommission**

Vorsitzender

Prof. Dr.-Ing. habil. G. Zouhar

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Pompe

Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Lunkwitz

Prof. Dr. rer. nat. habil. Yu. Gorbatkina

Mitglieder

Prof. Dr.-Ing. habil. V. Ulbricht

PD Dr. rer. nat. habil. W. Kreher



Prof. Hans-Jörg Jacobasch in Dankbarkeit gewidmet

## Dank

Die allseitige Unterstützung, die ich vom leider viel zu früh verstorbenen Prof. Hans-Jörg Jacobasch erhielt, ermöglichte es mir, meinen eigenen Weg in der Wissenschaft zu finden. Aus heutiger Sicht bin ich froh, dass ich mich für die Oberflächenchemie entschieden habe. Ich hatte das seltene Glück, die von Derjaguin begründete russische theoretische Schule „von innen“ kennen zu lernen: in Moskau lernte ich bei Prof. Nikolai Churaev und Dr. Inessa Sergeeva die Grundzüge der Kolloidchemie und konnte so mehr Klarheit über Teilprobleme meiner Arbeit gewinnen.

In der experimentellen „Benetzungs“-Phase wendete ich mich an Dr. Hans-Joachim Schulze, der die Arbeitsgruppe Kolloide und Grenzflächen an der TU Bergakademie Freiberg leitet. Mit Rat und Tat wurde ich von ihm und seinen Mitarbeitern unterstützt.

Ohne die erstaunliche Erfindungsgabe und die stete Hilfsbereitschaft von Dr. Konrad Schneider hätte ich die direkten Messungen der Oberflächenkräfte gar nicht durchführen können.

In der „mikromechanischen“ Phase meiner Arbeit arbeitete ich mit Dr. Serge Zhandarov und Dr. Elena Pisanova zusammen. Ich bin Ihnen dankbar für ihre Hilfe und Kooperation.

Dr. Edith Mäder und Dr. Frank Simon, die die vorläufige Fassung des Manuskripts durchsahen, verdanke ich Verbesserungsvorschläge.

Dr. Roland Dutschk war stets ein guter und geduldiger Zuhörer – und ein unerbittlicher Kritiker, wenn er meinte, ich hätte etwas nicht hinreichend klar formuliert.

Wegen des chronischen Mangels an Laboranten und Studenten führte ich fast alle experimentellen Arbeiten selbst durch; um so mehr freute ich mich über die Unterstützung von Frau Ursula Schwarz (Einzelfaserauszugsversuch) und Herrn Dipl.-Phys. Dieter Pleul (Photoelektronenspektroskopie).

Prof. Wolfgang Pompe griff mir in der letzten Phase des Schreibens unter die Arme. Ich muss gestehen, ich war manchmal ungehalten, wenn ich wieder einmal eine lange Liste mit Änderungsvorschlägen und kritischen, nüchternen Bemerkungen erhielt. Heute bin ich überzeugt, dass es dem Manuskript gut getan hat, dass er mir so zugesetzt hat.

Dr. Rolf Schmidt stand mir stets zur Seite. Lange Diskussionen, fruchtbarer Gedankenaustausch und tatkräftige Hilfe beim Umgang mit ANSYS bleiben für immer in Erinnerung.

Für die freundliche Aufnahme in das Graduiertenkolleg *Kontinuumsmechanik inelastischer Festkörper* bin ich Prof. Herbert Balke und Prof. Volker Ulbricht dankbar. Es war eine gute Schule, in der ich lernte, meine Ideen und Ergebnisse darzustellen und zu verteidigen.

All dies wäre nicht möglich gewesen ohne die finanzielle Unterstützung, die ich von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Max-Buchner-Stiftung* und dem *Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* erhielt. All diesen Institutionen bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Victoria Dutschk

31. Juli 2000

# Inhaltsverzeichnis

## 1 Einordnung und Gegenstand

1.1 Von GRIFFITH bis SCHULTZ. Problemstellung.....	10
1.2 Zielsetzung.....	17

## Theoretische Grundlagen und Methoden

### 2 Phänomen der Adhäsion

2.1 Begriffe.....	19
2.1.1 Adhäsion und Haftung.....	19
2.1.2 Adhäsion und Festigkeit.....	21
2.2 Bildung und Zerstörung eines adhäsiven Kontakts.....	22
2.2.1 Mechanismen der Kontaktbildung. Bindungsbildung. Rolle der Oberflächenkräfte.....	23
2.2.2 Mechanismen der Kontaktzerstörung. Bindungsbruch. Rolle der Kräfte der elektrischen Doppelschicht.....	25

### 3 Oberflächenkräfte zwischen Festkörpern

3.1 Typen der Wechselwirkungen.....	28
3.1.1 VAN-DER-WAALS-Kräfte.....	29
3.1.2 Elektrostatische Kräfte.....	33
3.1.3 Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen.....	34
3.2 „Direkte“ Messung der Oberflächenkräfte.....	37
3.2.1 Erste Untersuchungen der Oberflächenkräfte.....	38
3.3 Einige Aspekte der Adhäsionsmechanik.....	39
3.3.1 JOHNSON-KENDALL-ROBERTS-Konzept .....	39
3.3.2 DERJAGUIN-MULLER-TOPOROV-Hypothese.....	42
3.3.3 Verallgemeinerte MULLER-YUSCHENKO-DERJAGUIN-Theorie.....	43
3.3.4 Modelle von MAUGIS und BARQUINS .....	45

## 4 Benetzung

4.1	Allgemeines.....	46
4.1.1	Oberflächenspannung und Oberflächenenergie.....	46
4.2	Theoretische Konzepte und Messmöglichkeiten.....	47
4.2.1	YOUNG-Gleichung.....	47
4.2.2	Wasseradsorptionsfilm. FRUMKIN-DERJAGUIN-CHURAEV-Theorie...	48
4.2.3	DUPRÉ-YOUNG-Gleichung.....	49
4.2.4	OWENS-WENDT-Ansatz.....	51
4.2.5	Kritische Oberflächenenergie. ZISMAN-Postulat.....	51
4.2.6	FOWKES- und GOOD-Theorien.....	52
4.2.7	Randwinkelmessungen. Randwinkelhysterese.....	55

## 5 Destruktive Tests als Quelle von Informationen über die Adhäsion

5.1	Mikromechanische Methoden.....	56
5.2	Konzept der lokalen Adhäsionsfestigkeit.....	59

## Ergebnisse und Diskussion

### 6 Experiment

6.1	Messung der Oberflächenkräfte mit MASIF.....	62
6.1.1	Material.....	62
6.1.1.1	Glas. Chemie der Glasoberfläche. Wasseradsorption...	62
6.1.1.2	Polymer.....	66
6.1.2	Messprinzip.....	69
6.1.3	Messprozess.....	74
6.1.4	Probenpräparation.....	76
6.1.5	Untersuchungen der Oberflächentopographie.....	79
6.1.6	Bestimmung des Kugelradius.....	81
6.1.7	Auswertung der Rohdaten.....	81
6.1.8	Messung. Interpretation der Ergebnisse.....	82
6.2	Benetzungsmessungen.....	89
6.2.1	Randwinkel und Heterogenität der Oberfläche.....	89
6.2.2	Randwinkel und Adhäsionsarbeit.....	91

6.3	Mikromechanische Untersuchungen.....	94
6.3.1	Material.....	95
6.3.2	Tropfenabscherversuch.....	96
6.3.3	Faserauszugstest.....	96
6.3.4	Bruchverhalten an der Grenzfläche.....	97
6.3.5	Grenzflächenfestigkeit.....	101
6.3.6	„Scheinbare“ und lokale Adhäsionsfestigkeit.....	103
6.3.7	Bestimmung der lokalen Adhäsionsfestigkeit aus experimentellen Daten.....	106
6.3.8	Interpretation der experimentellen Daten unter dem Blickwinkel der lokalen Adhäsionsfestigkeit.....	107
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	
7.1	Adhäsionsarbeit, Adhäsionsfestigkeit, Adhäsionsspannung.....	110
7.2	Rolle der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der „fundamentalen“ und „praktischen“ Adhäsion.....	114
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>118</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>121</b>

## Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styren
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid

# 1 Einordnung und Gegenstand

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist die Adhäsion, die dafür verantwortlichen Wechselwirkungskräfte und deren Widerspiegelung sowohl in der thermodynamischen Adhäsionsarbeit als auch in der Festigkeit adhäsiver Verbindungen. Den Schwerpunkt bildet dabei das Aufzeigen einer Beziehung zwischen den beiden Größen sowie die Demonstration der besonderen Rolle der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zur Aufklärung dieser Beziehung.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen beschränken sich auf das System Glas-thermoplastisches Polymer.

## 1.1 Von GRIFFITH bis SCHULTZ. Problemstellung

Unfortunately, those of us who are interested in the fundamental interfacial forces responsible for adhesion can get little, if any, information from destructive tests...<sup>1</sup>

N.A. DE BRUYNE

Den ersten Versuch, zwischenmolekulare Kräfte für die quantitative Beschreibung eines Bruchprozesses einzubeziehen, unternahm GRIFFITH 1920 in seiner Publikation *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*, indem er das Energiegleichgewicht für einen von außen belasteten elastischen Körper mit Riss aufstellte. Die Senkung der potentiellen Energie wurde mit der Freisetzung der im Körper gespeicherten elastischen Energie und der Arbeit, die durch die äußere Belastung verrichtet wird, in Verbindung gebracht. Die zum Bilden der Oberflächen benötigte Energie wurde erklärt durch Vorhandensein und Wachstum des Risses: „*In the formation of a crack in a body composed of molecules which attract one another, work must be done against the cohesive forces of the molecules on either side of the crack. This work appears as potential surface energy, and if the width of the crack is greater than the very small distance called the ‚radius of molecular action‘, the energy per unit area is a constant of the material, namely, its surface tension*“.

Seine Ideen wurden später von IRWIN und OROWAN (vgl. RABOTNOV (1987), SÄHN, GÖLDNER (1993)) durch Einbeziehung plastischer Verformungen an der Rißspitze weiterentwickelt. Sie bildeten die Grundlage der damals jungen Disziplin Bruchmechanik, welche heutzutage, unterstützt durch Arbeiten von RICE und

CHEREPANOV (vgl. RABOTNOV (1987), SÄHN, GÖLDNER (1993)) ihren festen Platz in der Werkstoffwissenschaft gefunden hat.

Der GRIFFITH-Gedanke von der Notwendigkeit der Überwindung von Kohäsionskräften in einem Festkörper wurde von BARENBLATT (1962) in seiner mathematischen Theorie der Rissbildung für sprödes Bruchverhalten weiterentwickelt. Er postulierte, dass in einer kleinen Zone vor der Reißspitze die dort wirkenden molekularen Kohäsionskräfte ein Auseinanderklaffen der neuzubildenden Reißufer verhindern: *„For developing an adequate theory of cracks it is necessary to consider molecular forces of cohesion acting near the edge of a crack, where the distance between the opposite faces of the crack is small and the mutual attraction strong.“* Dabei setzte er voraus, dass die Ausdehnung der Kohäsivzone unabhängig von der Belastung ist. Das gilt unter der Bedingung, dass die Spannungen infolge der molekularen Kräfte sehr viel größer sind als die Lastspannungen.

Die Rolle dieser molekularen Wechselwirkungskräfte bei der Rissbildung wurde später besonders in Arbeiten von CLARKE, LAWN & ROACH (1986), LAWN, ROACH & THOMSON (1987) sowie HORN (1990) betont.

Andererseits wurde durch die rasante Entwicklung der Adhäsionslehre in den letzten vierzig Jahren die Frage nach einem Zusammenhang zwischen der durch Zerstörung gemessenen Haftkraft und den zwischen Oberflächen wirkenden molekularen Kräften herauskristallisiert.

Eine Möglichkeit, Grenzflächeneffekte in metallischen Systemen kontinuumsmechanisch zu erfassen, wurde in Arbeiten von POMPE gezeigt (vgl. POMPE, BOBETH (1998)). Atomistische Simulationen liefern dabei adequate Beschreibungen der Grenzflächenphänomene im Nanometerbereich.

Gegenwärtig wird das Phänomen der Adhäsion in breitem Umfang in der Technik genutzt. Beschichten von Metallen mit Polymeren zum Zweck des Korrosionsschutzes, Lackieren, Kopieren und Drucken sind einige Beispiele dafür. Vom Bau bis zum Büro wird immer öfter geleimt und geklebt. Ist unser tägliches Leben ohne doppelseitiges Klebeband, ohne selbstaftende Folie, ohne selbstklebende Brieftaschen und vor allem ohne gelbe Haftzettel überhaupt vorstellbar?

---

<sup>1</sup> in: *Adhesion and Cohesion*, edited by P. WEISS, Elsevier Publishing Company 1962, S. 46

Unbestritten ist auch die Rolle der Adhäsion bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen: Adhäsionserscheinungen auf molekularem Niveau nehmen während der Kontaktbildung zwischen den Verbundpartnern Einfluss auf die Gestalt der Grenzfläche, genauer gesagt, der Grenzschicht<sup>2</sup>, indem sie zum Beispiel eine orientierte Kristallisation der Matrix (LIPATOV (1980), DEVAUX, GÉRARD et al. (1993), KLEIN, MAROM et al. (1995), WU, CHEN & KARGER-KOCSIS (1998), CLARK, CRAVEN & KANDER (1999), CLARK, KANDER & SAUER (1999)) oder – im Falle einer heterogenen Matrix – eine bevorzugte Adsorption niedermolekularer Ketten an der Oberfläche des Verstärkungsmaterials (CHABERT, NEMOZ (1985), DELONG, HOOK et al. (1990)) initiieren. Die Ausbildung der Grenzschichtstrukturen bestimmt in hohem Maße auch die Gebrauchseigenschaften des Verbundes, wie Zugfestigkeit, Scherfestigkeit, Schlagfestigkeit oder Bruchzähigkeit (FINK, MCCULLOUGH (1999)).

Die Entwicklung neuer polymerer Verbundwerkstoffe mit vorgegebenen mechanischen Eigenschaften gehört zu den aktuellen Aufgabenstellungen der modernen Werkstoffwissenschaft. Um diese Entwicklung gewährleisten zu können, ist es notwendig, die Steuerung der adhäsiven Wechselwirkungsmechanismen an der Grenzfläche Verstärkungsmaterial-Polymer zu beherrschen. Hierzu sind die Kenntnisse der Mechanismen sowohl der Bildung eines adhäsiven Kontakts als auch dessen Zerstörung erforderlich.

Die Adhäsionslehre selbst ist etwa 200 Jahre alt. Im Laufe der Jahre wurde zur Aufklärung dieses Phänomens eine Menge geleistet. Einerseits gibt es viele theoretische Beschreibungen der Adhäsionserscheinungen (vgl. BERLIN, BASSIN (1974), ALLEN (1993)): mechanische<sup>3</sup>, thermodynamische, kinetische, elektrische, elektronische, rheologische. Es wurden auch neue Materialien entwickelt – faserverstärkte Polymerwerkstoffe, welche erfolgreich in Autoindustrie, Weltraumforschung, Luftfahrzeugtechnik eingesetzt werden. Andererseits werden in der Fachliteratur immer wieder Fragen gestellt. „Was steckt hinter Adhäsion?“ (DIECKHOFF, HENNEMANN (1995)). „Wird Adhäsion endlich messbar?“ (HÄSSLER, JACOBASCH (1994)). „Fast die Hälfte aller Kunststoffe lässt sich nicht kleben. Warum lassen sie sich nicht kleben?“ (vgl. Kleben & Dichten. Adhäsion (1993)). „*Critical*

---

<sup>2</sup> deren Dicke je nach den beteiligten Stoffsystemen von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern betragen kann (GESANG (1998))

<sup>3</sup> Eine dauerhafte Verbindung von Werkstoffen mit relativ glatten Oberflächen (z.B. Glas) kann damit nicht erklärt werden. Inzwischen ist bekannt, dass die einfache mechanische Verhakung in der Grenzschicht nicht ausreichend ist für die Erklärung der Verbundfestigkeit (SPRINGER, FÖRSTER (1984)). Es müssen also noch andere Faktoren in der Grenzschicht wirken (vgl. PACKHAM (1992)).

*Discussion... Does it measure adhesion?*“ (BECKERT, LAUKE (1997)). Und nach der Aufforderung, bei einem Sachkundigen um Rat zu fragen – „*Call in an adhesives expert!*“ – die verzweifelte Frage „*What is an adhesives expert?*“ (ADAMS (1983)).

Eine qualitative und quantitative Erfassung der adhäsiven Bindungen ist insbesondere in Polymerverbundwerkstoffen wegen der Vielfältigkeit der Polymere und deren komplexer Struktur nach wie vor sehr problematisch, ebenso die direkte experimentelle Ermittlung sowohl der thermodynamisch reversiblen Adhäsionsarbeit als auch der Adhäsionsfestigkeit.

Wir wissen über die Adhäsion noch nicht alles. Und was wir im speziellen nicht wissen, ist, wie die Adhäsion die mechanische Festigkeit adhäsiver Verbindungen beeinflusst.

Zur Charakterisierung der Adhäsion wird traditionell die thermodynamische Adhäsionsarbeit  $W_A$  verwendet. Das ist die Arbeit, die notwendig ist, um zwei in Kontakt befindliche Körper auf reversiblen Weg zu trennen.

Als Charakteristik der Haftung kann die Arbeit einer äußeren Kraft dienen, die zum irreversiblen Versagen der adhäsiven Verbindung durch Bruch notwendig ist. In der englischsprachigen Literatur wird sie (aber auch Festigkeitswerte wie die Scherfestigkeit) *practical adhesion* genannt. Im Gegensatz zur *practical adhesion* wird die thermodynamische Adhäsionsarbeit als *theoretical* oder auch *fundamental adhesion* bezeichnet. Die thermodynamische Adhäsionsarbeit (*fundamental adhesion*) hängt nur indirekt mit der Brucharbeit (*practical adhesion*) zusammen. Zahlreiche zusätzliche Faktoren wie thermische Spannungen, Spannungsgradienten, plastische Verformungen, überbrückende Molekülketten usw.<sup>4</sup> haben zwar wenig mit der eigentlichen Adhäsion zu tun, tragen jedoch (zum Teil nicht unerheblich) zur Brucharbeit mit bei. All diese zusätzlichen Faktoren „verhüllen“ die Wirkung der „reinen“ Adhäsion, was manche Autoren zu der Auffassung führte, dass man aus zerstörenden makroskopischen (DE BRUYNE (1962)) und mikroskopischen (BECKERT (1995), BECKERT, LAUKE (1997)) Untersuchungen kaum Informationen über die Adhäsion und die dafür verantwortlichen Wechselwirkungskräfte gewinnen kann.

Nun sind die meisten Eigenschaften makroskopischer Körper, die tatsächlich messbar sind – Elastizitätsmodul, Oberflächenspannung, Magnetisierung usw. – in

---

<sup>4</sup> Im Folgenden werden diese unter dem Begriff „Deformationskomponente“ zusammengefasst (vgl. Abschnitt 5.2).

Wirklichkeit das kumulative Resultat der Wirkung einer riesigen Anzahl von Molekülen. Jede Kontaktzerstörung einer adhäsiven Verbindung ist nichts anderes als ein Bindungsbruch auf molekularem Niveau (seien es nun kovalente Bindungen, Donator-Akzeptor-Bindungen bedingt durch Säure-Base-Eigenschaften oder zwischenmolekulare Bindungen infolge von VAN-DER-WAALS-Kräften). Außerdem existiert eine Reihe von Anzeichen aus destruktiven mikromechanischen Versuchen, welche auf eine Beziehung zwischen der physikalischen und chemischen Struktur der Oberflächen einerseits und den gemessenen Festigkeitswerten andererseits hinweisen. Die mikromechanischen Testmethoden reagieren sehr sensibel auf Änderungen des Oberflächenzustandes sowie auf Variationen der technologischen Bedingungen der adhäsiven Kontaktbildung (elektrische Felder, Temperatur, Druck, Medium) (vgl. PISANOVA, ZHANDAROV & DOVGUALO (1994), RAGHAVENDRAN, WATERBURY et al. (1997)).

Gleichermaßen stellt die thermodynamische Adhäsionsarbeit eine Funktion der Oberflächencharakteristika der beiden Haftpartner (Topographie, Oberflächenenergie, chemische Funktionalität) dar. So liegt folgende Schlussfolgerung von MITTAL (1976, 1995) und PACKHAM (1996)

$$\text{practical adhesion } W_F = \hat{f}(\text{fundamental adhesion } W_A \text{ \& andere Faktoren})$$

auf der Hand.

In der Literatur findet man zwei unterschiedliche Auffassungen zum Typ dieser funktionalen Abhängigkeit. Lange Zeit wurde folgender Zusammenhang vermutet:

$$W_F = \psi + W_A ,$$

wobei  $\psi$  einen dissipativen<sup>5</sup> Anteil (viskoelastische bzw. plastische Verformungen) darstellt und von der Adhäsionsarbeit  $W_A$  abhängt.

Neueste Untersuchungen sprechen mehr zugunsten der Grundgedanken von ANDREWS und KINLOCH (1976) von einer direkten Proportionalität zwischen  $W_A$  und  $W_F$ :

$$W_F = \phi \cdot W_A ,$$

---

<sup>5</sup> In der modernen molekularen Auffassung von der Materie ist die z.B. durch Reibung „verlorene“ mechanische Energie nichts anderes als ein Energietransfer von der makroskopischen Bewegung in die statistische zufällige Bewegung der Moleküle (LEGGETT (1989)).

wobei  $\phi$  eine Funktion ist, die mechanische Verluste ausdrückt und nicht mehr von  $W_A$  abhängig ist. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Adhäsionsarbeit  $W_A$  und der Scherfestigkeit  $\tau_d$  im System Faser-Polymer<sup>6</sup> wurde 1984 von SCHULTZ und Mitarbeitern (SCHULTZ, LAVIELL & SIMON (1984)) postuliert und von NARDIN und SCHULTZ 1993 beschrieben:

$$\tau_d = \delta \cdot \sqrt{\frac{E_m}{E_f}} \cdot W_A,$$

wobei  $\delta$  von keinem der untersuchten Stoffsysteme abhängt. Der reziproke Wert von  $\delta$  ist für alle Systeme ungefähr 0,5 nm und entspricht somit in etwa dem Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Körpern, die miteinander durch Oberflächenkräfte wechselwirken. Einerseits macht dieses Modell gewisse Hoffnungen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Festigkeit und den grenzflächenenergetischen Zustandsgrößen existiert. Das heißt, dass ein durch Optimierung der Oberflächeneigenschaften erhaltenes „ideales“ Paar Verstärkungsmaterial-Matrix dann auch die erwartete Festigkeit aufweisen würde<sup>7</sup>. Andererseits taucht trotz der guten Übereinstimmung mit dem Experiment eine Reihe von Fragen auf, die unbedingt beantwortet werden müssen, bevor man weitergehende Schlussfolgerungen zieht:

- (i) Entspricht die Scherfestigkeit  $\tau_d$  (experimentell erhalten durch Mittelung der maximalen Zugkraft über der Kontaktfläche) dem kritischen Wert, der für den Bindungsbruch verantwortlich ist? Oder gehen in diese Größe noch zusätzliche Faktoren ein, die mit der eigentlichen Adhäsion nichts zu tun haben?
- (ii) Ist die Festigkeit  $\tau_d$  (experimentell erhalten durch *Scherbelastung* der Grenzfläche) mit der Arbeit  $W_A$  (der zur Trennung zweier in Kontakt befindlicher Körper erforderlichen Arbeit gegen zwischen ihren Oberflächen wirkende *Normalkräfte*) vergleichbar?
- (iii) Ist der reziproke Wert von  $\delta$  wirklich für alle Systeme ungefähr 0,5 nm oder nur für die untersuchten eher unpolaren Polymere?

<sup>6</sup> allerdings nur für eher unpolare Polymere wie Polyolefine

<sup>7</sup> „Eine gute Adhäsion kann genauso wenig vorausberechnet werden wie das Wetter oder die Aktienkurse.“ (HUSSAIN, PFLUGBEIL (1994))

- (iv) Eine weitere Frage ist die nach der Gestalt der Abhängigkeit: gibt es wirklich eine direkte Proportionalität zwischen  $\tau_d$  und  $W_A$ , also eine Abhängigkeit der Form  $\tau_d = k \cdot W_A$ , oder eher einen linearen Zusammenhang der Form  $\tau_d = k \cdot W_A + b$ ? Und falls das letztere zutrifft: welche physikalische Bedeutung hat dann die Konstante  $b$ ?

Auf das Modell von NARDIN und SCHULTZ wird später noch eingegangen (vgl. Abschnitt 7.1).

In den letzten Jahren wurden von JACOBASCH und Mitarbeitern (JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1996), SIMON, PLEUL et al. (1996)) sowie von KAMMER und Mitarbeitern (BELLMANN (1980), PIŁOWSKI, KAMMER & DEFÈR (1981)) verschiedene Experimente in Angriff genommen, um die Beziehungen zwischen grenzflächenenergetischen Parametern von Polymeren und Kohlenstofffasern und der Scherfestigkeit aus mikromechanischen Versuchen zu klären. Darüber hinaus wurde die Rolle der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der Adhäsion analysiert; dabei wurde ähnlich wie bei NARDIN und SCHULTZ eine Korrelation zwischen den thermodynamischen Oberflächenparametern der Polymere und Fasern, die mit Hilfe unterschiedlicher experimenteller Verfahren ermittelt worden sind, und der Scherfestigkeit ihrer adhäsiven Verbindungen festgestellt.

Dennoch ist die Frage nach dem Typ der funktionalen Abhängigkeit zwischen der thermodynamischen Adhäsionsarbeit und der Festigkeit noch nicht beantwortet. Die Aufklärung dieses Zusammenhangs ist nicht nur von großem praktischen Interesse, sondern auch eine der grundlegenden Fragen der modernen Werkstoffwissenschaft. Einer der Väter der modernen Adhäsionslehre, KENDALL, schrieb 1994 in seinem Artikel *Cracks at adhesive interfaces* zu GRIFFITH's 100. Geburtstag: „*Griffith's theory provides the main link between adhesion measurements and our knowledge of interface structure and chemistry, which may be quantified by the thermodynamic work of adhesion, describing the molecular bond energies across the interface. Our aim is therefore to find the link between adhesion force and work of adhesion.*“ 3 Jahre später formulierte er diese Problemstellung noch präziser (KENDALL (1997)): „*The problem is explaining the connection between molecular attraction and mechanical measurements.*“

## 1.2. Zielsetzung

Die Irrtumsgefahr erweist sich als um so geringer, je umfangreicher und vielfältiger die Erscheinungen sind und je einfacher das ihnen gemeinsame Prinzip ist, auf das sie zurückgeführt werden können.

Einfach ist hier in dem wohl nur in der deutschen Sprache prägbaren wörtlichen Sinne gemeint. Bisher getrennte Gebiete ordnen sich in „ein Fach“.<sup>8</sup>

KARL LANIUS

Wie oben skizziert, ist in den letzten Jahren von unterschiedlichen Wissenschaftlern in verschiedenen Ländern erkannt worden, dass bei scheinbar ungleichartigen Erscheinungen, wie der Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit und dem Widerstand einer adhäsiven Verbindung bei äußerer Belastung bis hin zum Bruch, verschiedene Manifestationen desselben ihnen zugrunde liegenden Effekts vorliegen – des Wirkens von Molekularkräften zwischen Oberflächen. Diese Kräfte werden oft als Oberflächenkräfte bezeichnet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen der durch Zerstörung gemessenen Kraft einerseits und den grenzflächenenergetischen Zustandsgrößen andererseits im System Glas-thermoplastisches Polymer zu klären.

Für eine vergleichende Analyse scheint der molekular-kinetische Zugang aus folgenden Gründen am sinnvollsten:

- Adhäsionsarbeit und Festigkeit sind gleichen physikalischen Ursprungs – beide werden durch die an der Grenzfläche erreichten Bindungen bestimmt.
- Es eröffnet sich die Möglichkeit, durch die Wahl unterschiedlicher Polymere mit verschiedener chemischer Struktur alle für die Adhäsion verantwortlichen Typen von Oberflächenkräften zu erfassen.
- Im Falle der Bildung von lokalen Donator-Akzeptor-Bindungen kann deren Anzahl und ihr Energiegehalt abgeschätzt werden.

Wenn man davon ausgeht, dass die Haftung auf molekulare Wechselwirkungskräfte zwischen den Oberflächen zurückzuführen ist, ergibt sich die Frage nach der Art, der Reichweite und der Stärke dieser Kräfte. Es ist weitgehend unklar, welche Oberflächenkräfte an der Kontaktbildung realer Stoffsysteme beteiligt sind (vgl.

---

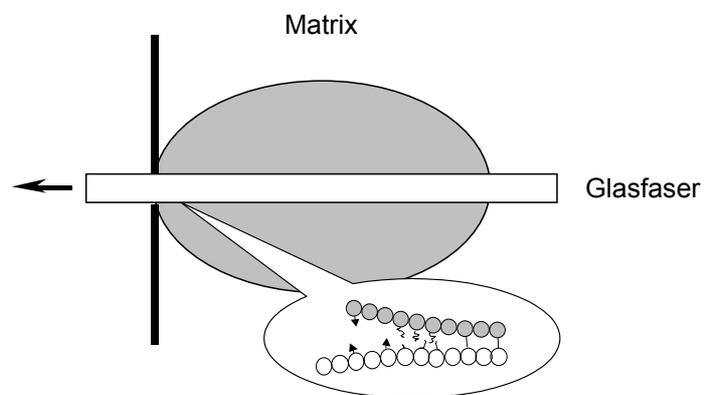
<sup>8</sup> in: *Mikrokosmos. Makrokosmos. Das Weltbild der Physik*, Urania-Verlag, Leipzig-Jena-Berlin 1988, S. 117

SPRINGER, FÖRSTER (1984)). Die Beiträge einzelner Wechselwirkungsmechanismen zur Adhäsion an der Grenzfläche sind bisher kaum untersucht worden.

So ergibt sich als Teilaufgabe die direkte Messung der Oberflächenkräfte zwischen zwei Festkörpern und daraus dann die Ermittlung der thermodynamischen Adhäsionsarbeit (*fundamental adhesion*).

Außer der direkten Messung der Oberflächenkräfte sollen aus Benetzungsmessungen und mit Hilfe der Invers-Gas-Chromatographie (IGC) auch Informationen über den Haftmechanismus erhalten werden, welche sowohl die vergleichende Bestimmung der thermodynamischen Adhäsionsarbeit als auch die Separation der Beiträge einzelner Wechselwirkungen ermöglichen.

Bild 1: Kontaktzerstörung in einem mikroskopischen Modellverbund Glasfaser-Polymermatrix als Bindungsbruch auf molekularem Niveau (vgl. Abschnitt 5.1 und 6.3.2).



Eine weitere Teilaufgabe besteht darin, die Adhäsionsfestigkeiten (*practical adhesion*) der in Frage kommenden Systeme unter Verwendung von zerstörenden mikromechanischen Testmethoden an Modellverbunden Glasfaser/thermoplastisches Polymer zu bestimmen.

Weiterhin soll eine Analyse existierender Verfahren sowohl zur Bestimmung der thermodynamischen Adhäsionsarbeit als auch zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit in Modellverbunden durchgeführt werden, und zwar im Hinblick auf die wirkenden Oberflächenkräfte.

Daran schließt sich ein Vergleich der durch Zerstörung ermittelten Adhäsionsfestigkeit mit den grenzflächenenergetischen Zustandsgrößen Oberflächenenergie und thermodynamische Adhäsionsarbeit an. Dabei sollen die oben gestellten Fragen bezüglich des Modells von NARDIN und SCHULTZ diskutiert werden.

## 2 Phänomen der Adhäsion

Es gibt nicht viele Erscheinungen in der Natur, die derart vielfältig sind, wie all die Phänomene, welche unter dem Begriff Adhäsion zusammengefasst werden.

### 2.1 Begriffe

Der schönste Kunstgriff des menschlichen Geistes, die Erfindung von Begriffen, ist die Quelle fast all seiner Irrtümer.

ANTOINE RIVAROL

#### 2.1.1 Adhäsion und Haftung

Wenn man zwei glatte feste Körper genügend nahe aneinander bringt, beobachtet man Anziehung zwischen ihnen. Diese Anziehung nimmt mit weiterer Annäherung stark zu. In diesem Fall spricht man von *Adhäsion* zwischen den Körpern.

Die Ursache hierfür bezeichnet man durch den Begriff „Wirken von Oberflächenkräften“. Dazu gehören u.a. die molekularen Wechselwirkungskräfte, die zwischen den Festkörperoberflächen sowohl in Form von Tangentialkräften als auch in Form von Normalkräften in Bezug auf die Berührungsflächen auftreten. Die Normalkräfte sind für die Anziehung der Körper und die Verformung im Bereich der Berührungsstelle in Abwesenheit einer äußeren Belastung verantwortlich.

Nach Berührung der Körper treten Abstoßungskräfte auf, die der weiteren Anziehung entgegenwirken. Zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften stellt sich ein Gleichgewicht ein<sup>9</sup>. Die beiden Körper haften aneinander. Um sie voneinander zu trennen, benötigt man eine mechanische Kraft, die oft als *Adhäsionskraft*<sup>10</sup> bezeichnet wird.

Wenn beide Körper (bzw. einer der beiden) relativ klein sind<sup>11</sup>, sind die Oberflächenkräfte zwischen ihnen gegenüber den Volumenkräften nicht mehr zu vernachlässigen, und man spricht von *kolloidalen* Größen.

---

<sup>9</sup> Hier werden zuerst nur anziehende Oberflächenkräfte und abstoßende BORN-Kräfte betrachtet. Näheres dazu in Abschnitt 3.1

<sup>10</sup> auch *pull-off force*, *tearing off force*, Abreißkraft, Haftkraft

<sup>11</sup>  $10^{-2}$  bis  $10^{-7}$  cm (vgl. FRIEDRICHSBERG (1984))

Adhäsion tritt nicht nur zwischen zwei festen Körpern auf. Auch Benetzungsvorgänge – darunter versteht man den Kontakt von Flüssigkeiten mit festen Oberflächen – sind auf das Wirken von Oberflächenkräften zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper zurückzuführen.

Was ist nun Adhäsion?

„Eine Analyse des bisherigen Erkenntnisstandes auf dem Gebiet der Adhäsionsforschung zeigt, dass der Begriff Adhäsion oft nicht streng definiert und demzufolge auch recht unterschiedlich angewendet wird.“ - schrieben 1983 BISCHOFF und POSSART in ihrem ausgezeichneten Buch *Adhäsion. Theoretische und experimentelle Grundlagen*, einem der wenigen existierenden über die Adhäsion in deutscher Sprache. Von ihnen wurde auch folgende Definition vorgeschlagen:

„Adhäsion ist der Zustand einer sich zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausbildenden Grenzflächenschicht. Der Zustand zeichnet sich wesentlich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, welcher durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird.“

Im deutschen etymologischen Wörterbuch findet man unter „Adhäsion“ folgendes: „Aneinanderhaften von Stoffen; Verwachsung von Geweben.“

Das Wort „Adhäsion“ leitet sich vom lateinischen Verb „haerere“ (an etwas fest hängen) ab. Die Vorsilbe „ad“ bedeutet: an, hin, zu. So bedeutet Adhäsion das Anhaften, was von der Semantik her eher auf einen *Vorgang* schließen lässt.

In diesem Zusammenhang wird im Rahmen dieser Arbeit folgende Definition der Adhäsion bevorzugt (vgl. WEISSMANTEL, LENK et al. (1982)):

„Unter Adhäsion versteht man die Wechselwirkung eines festen Körpers mit größeren Partikeln oder kompakten flüssigen oder festen Phasen, die zu einer *Haftung* der Partikel oder Phasen an der festen Oberfläche führt.“

Der Begriff *Wechselwirkung* wird hier als die Fähigkeit (das Vermögen) verstanden, den Zustand einer oder mehrerer Phasen zu verändern.

Um die beiden Körper (fest oder flüssig) voneinander zu trennen, muss eine mechanische Kraft aufgebracht werden, die als Adhäsionskraft bezeichnet wird. Bei der Trennung der Körper verrichtet diese Kraft die dazu erforderliche Arbeit, wobei zwei „neue“ Oberflächen entstehen und die Grenzfläche verschwindet.

Im reversiblen Grenzfall wird diese Arbeit als thermodynamisch reversible *Adhäsionsarbeit* bezeichnet und durch die DUPRÉ-Gleichung beschrieben:

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad . \quad (2.1)$$

$\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  bezeichnen die freie Energie je Flächeneinheit der neu gebildeten Oberflächen der Phasen 1 bzw. 2,  $\gamma_{12}$  die *spezifische Grenzflächenenergie* zwischen diesen Phasen. Bestehen die Körper aus dem gleichen Material, so reduziert sich die DUPRÉ-Gleichung auf

$$W_K = 2\gamma \quad , \quad (2.2)$$

wobei  $W_K$  als (ebenfalls reversible) *Kohäsionsarbeit* bezeichnet wird.

BISCHOFF und POSSART definieren Adhäsion eher im Sinne von Haftung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Adhäsion und Haftung jedoch keine Synonyme mehr. Es wird zwischen der Adhäsion (Wechselwirkung) und der Haftung (Ergebnis dieser Wechselwirkung) unterschieden.

### **2.1.2 Adhäsion und Festigkeit**

Analog zur Problematik beim Gebrauch der Begriffe *Adhäsion* und *Haftung* gibt es sowohl in der englisch- als auch in der deutschsprachigen Literatur immer noch eine gewisse Unstimmigkeit beim Gebrauch der Begriffe *Adhäsion*, *Haftung* und *Festigkeit*.

1978 wurde von MAUGIS und BARQUINS folgende Trennung der englischen Begriffe *adhesion* und *adherence* vorgeschlagen: Das Wort *adhesion* soll für die Kräfte verwendet werden, welche zwei Körper (Phasen) aneinander pressen, und zwar unabhängig von der Natur dieser Kräfte. Damit wird also die thermodynamische Adhäsionsarbeit (*fundamental adhesion*) gemeint. Der Begriff *adherence* soll dagegen für die Kraft benutzt werden, die notwendig ist, zwei in Kontakt befindliche Körper (Phasen) wieder zu trennen. Damit definieren MAUGIS und BARQUINS die *practical adhesion*. Bedauerlicherweise hat ihr Vorschlag kein Echo unter den Forschern gefunden. Ein Literaturstudium zeigt, dass immer noch ein Wirrwarr bei der Verwendung der Begriffe herrscht.

Aus dem bisher Gesagten folgt, dass man auf dem Gebiet der Adhäsionsforschung grundsätzlich zwischen zwei Vorgängen unterscheiden sollte: Bildung eines adhäsiven Kontakts und seine Zerstörung. Im ersten Fall sind die Bedingungen und

die Kinetik der Annäherung der Körper (Phasen) von Bedeutung; im zweiten Fall ist das quantitative Maß der erreichten Haftung wichtig, welches wiederum wesentlich vom Verlauf der Kontaktbildung abhängt.

Die *Festigkeit* einer adhäsiven Verbindung ist aber eine komplexe Größe, welche nicht nur den Charakter der Wechselwirkungen zwischen den Haftpartnern, sondern auch ihre Deformationseigenschaften wiedergibt. Mit anderen Worten: die zur Zerstörung eines adhäsiven Kontakts notwendige Arbeit wird nicht nur für den Bruch der Bindungen an der Grenzfläche aufgewendet, sondern (im Falle polymerer Verbundwerkstoffe) auch zur Deformation der Matrix in der Nachbarschaft des Verstärkungsmaterials – je stärker die Bindungen zwischen Verstärkungs- und Matrixmaterial an der Grenzfläche, desto größer die Deformationskomponente der Festigkeit (vgl. BERLIN, BASSIN (1974)).

Bei der Messung der Grenzflächenfestigkeit bzw. der Festigkeit einer Grenzschicht in Mikroverbunden wird grundsätzlich die *globale* oder *effektive Festigkeit* bestimmt. Diese lässt aber nur bedingt Rückschlüsse auf die für die Haftung verantwortlichen (zum größten Teil molekularen) Wechselwirkungsmechanismen zu, da weder die Anzahl der Kontaktstellen pro Flächeneinheit (mit anderen Worten, die Anzahl der adhäsiven Bindungen) noch die Art der wirkenden Anziehungskräfte bekannt sind.

Der Beitrag der Deformationskomponente zu dieser globalen Größe hängt von den mechanischen Eigenschaften des Stoffsystems ab und ist im Allgemeinen unbekannt. Letzteres erschwert die Suche nach einem Zusammenhang zwischen den während der Bildung einer adhäsiven Verbindung wirkenden Wechselwirkungskräften und der gemessenen Festigkeit dieser Verbindung. Einer der möglichen Wege zur Lösung des Problems liegt in der Verwendung eines hypothetischen Parameters, der die Festigkeit einer adhäsiven Verbindung (die Adhäsionsfestigkeit) als Grenzwert von experimentell ermittelten Verbundfestigkeiten charakterisiert, wenn die Einbettlänge<sup>12</sup> gegen Null geht. Dieser Parameter wird im folgenden als *lokale Adhäsionsfestigkeit* bezeichnet.

## **2.2 Bildung und Zerstörung eines adhäsiven Kontakts**

Die Haftung zwischen zwei Substanzen in Polymerverbunden (Verstärkungsmaterial-Polymermatrix) wird von der Art und der Vorbehandlung der beiden Werkstoffe sowie den Bedingungen beeinflusst, unter denen der Prozess des Zusammenfügens

abläuft. Die Festigkeit eines Mikroverbundes hängt stark von der Art und Weise der Kontaktbildung, aber auch von der Art und der Intensität der Belastung ab. Ihre exakte quantitative Erfassung ist jedoch ein bisher ungelöstes Problem.

Der Prozess der Kontaktbildung bestimmt den Typ und die Stärke der Wechselwirkungen an der Grenzfläche. Die Unterschiede in der erreichten Haftung sind durch die chemische Zusammensetzung der beiden Haftpartner und des Mediums (Vakuum, Gas, Flüssigkeit) bedingt, in dem die Kontaktbildung stattfindet. Geometrische Form der beiden Körper, äußere Bedingungen (Temperatur, Zeit), Art der Kontaktbildung (aus der Schmelze, aus der Lösung oder durch Anziehung fester Partikel) und molekulare Wechselwirkungen beeinflussen die Kontaktbildung.

Dieselben Haftpartner können unterschiedliche Festigkeiten aufweisen, und zwar in Abhängigkeit davon, wie viel und welche Bindungen während der Kontaktbildung geschaffen wurden. Die Anzahl der Bindungen (und somit die reale Kontaktfläche) hängt davon ab, ob die Kontaktbildung aus der Schmelze oder aus der Lösung erfolgte. Bei der Kontaktbildung aus der Schmelze wird die Kontaktfläche infolge der hohen Viskosität der Schmelze und der damit zusammenhängenden nicht-vollständigen Benetzung des Verstärkungsmaterials durch die Schmelze im Gegensatz zur Kontaktbildung aus der Lösung relativ klein (vgl. LIPATOV (1980)). Die Adhäsionsfestigkeit in realen Systemen ist somit nicht nur thermodynamisch, sondern auch kinetisch bedingt: es wird nur ein Teil der möglichen Bindungsbildungen realisiert (vgl. LIPATOV (1980)).

## **2.2.1 Mechanismen der Kontaktbildung. Bindungsbildung.**

### **Rolle der Oberflächenkräfte**

Welche Bindungen werden während der Kontaktbildung geschaffen? Die Art und Weise der Kontaktbildung bestimmt den Typ der Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen (der Oberflächenkräfte). Das Wirken der Oberflächenkräfte hängt von der chemischen Natur der Haftpartner und von deren Abstand ab. Diese Wechselwirkungen spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Bindungen (zwischenmolekulare Bindung, Ionenbindung, kovalente Bindung). Die Art der Bindungen und deren Anzahl werden durch kinetische Einwirkungen bestimmt: Zeit, Temperatur, Geschwindigkeit der Bindungsbildung, Zugänglichkeit funktioneller

---

<sup>12</sup> Kontaktlänge Faser-Matrix

Gruppen. Den Einfluss der Kinetik kann man anhand von zwei Beispielen veranschaulichen:

- Kontaktbildung aus der Polymerlösung

Hierbei handelt es sich um Adsorption von Makromolekülen eines Polymers auf der festen Oberfläche eines Verstärkungsmaterials. In diesem Fall ist die Kontaktfläche sehr groß, aber die Haftung, d.h., die Stärke der Verbindung, ist relativ klein. In der Polymerlösung existieren Knäuel von Makromolekülen, die nur einige wenige Bindungen mit der Festkörperoberfläche bilden können (LIPATOV (1980)). Derartige Adsorptionsschichten haben eine geringe Dichte und wenig Bindungen zum Verstärkungsmaterial.



Bild 2: Adsorption von Makromolekülen aus einer Polymerlösung auf der Festkörperoberfläche

- Kontaktbildung aus der Polymerschmelze

In der Schmelze bewegen sich die Moleküle relativ schnell und können dabei sehr viele Bindungen eingehen. Dafür brauchen sie aber genügend Zeit. Die Bewegung der Makromoleküle in der Nähe der Festkörperoberfläche ist aber durch ihre Größe erschwert; somit hängt die Anzahl der möglichen Bindungen von der Zeit, der Temperatur und den Konformationseinschränkungen ab. Kinetische Faktoren spielen also bei einer solchen Art der Kontaktbildung eine größere Rolle als bei der Kontaktbildung aus der Lösung. Aus diesem Grund wird ein thermodynamisches Gleichgewicht beim Erstarren der Schmelze nicht erreicht. Man spricht von „eingefrorenen“ Nichtgleichgewichtszuständen. Die reale Kontaktfläche wird infolge der hohen Viskosität der Schmelze und der damit zusammenhängenden nichtvollständigen Benetzung der Festkörperoberfläche im Gegensatz zur Polymerlösung relativ klein (LIPATOV (1980)). Die hohe Haftung kann in diesem Fall durch die Optimierung der technologischen Bedingungen (Temperatur, Zeit) erreicht werden.

## **2.2.2 Mechanismen der Kontaktzerstörung. Bindungsbruch.**

### **Rolle der Kräfte der elektrischen Doppelschicht**

Die Zerstörung einer adhäsiven Verbindung hat lokalen Charakter und stellt einen Bindungsbruch dar, der an der schwächsten Stelle der Verbindung erfolgt.

Gemäß der kinetischen Konzeption der Festigkeit nach ZHURKOV (vgl. PRIVALKO (1986), BRONNIKOV, VETTERGEN & FRENKEL (1996)) setzen die durch eine äußere Belastung hervorgerufenen mechanischen Spannungen die Aktivierungsenergie zwischenmolekularer Bindungen herab, aktivieren den Prozess des Bindungsbruches und erschweren bzw. verhindern Prozesse zur Rekombination der gespaltenen Bindungen. Der Prozess der Kontaktzerstörung verläuft nicht gleichzeitig entlang der gesamten Grenzfläche, sondern fängt dort an, wo strukturelle Mikrodefekte vorhanden sind. An solchen Stellen überschreiten die lokalen Spannungen beträchtlich die mittlere Grenzflächenspannung.

Zahlreiche detaillierte Untersuchungen der Dauerfestigkeit von Polymeren verschiedenartiger chemischer Struktur haben gezeigt, dass der Prozess der Mikrozerstörung im Polymerinnern in folgende drei Stadien unterteilt werden kann (PEGEL, SLUTZKER & TOMASCHEVSKI (1974)):

- (i) Infolge der äußeren Zugbelastung wird ein Teil der Bindungen an defekten Stellen überspannt, was zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Atomen in den Hauptketten führt. Folgerichtig sinkt die Bindungsenergie, und die geschwächten Bindungen werden durch thermische Fluktuationen<sup>13</sup> zerrissen.
- (ii) Nach der Bindungsspaltung in einem Makromolekül entstehen Endradikale, die aktiv mit den benachbarten Makromolekülketten wechselwirken. Dies schwächt wiederum die angrenzenden Bindungen, woraus deren Bruch mit der Bildung neuer Endradikale resultiert.
- (iii) Einer Lawine ähnlich, führt die Anhäufung von Brüchen in den makromolekularen Ketten (lokalisiert infolge der eingeschränkten thermischen Beweglichkeit der Makromoleküle an anderen Stellen des Materials) zur Entstehung von Mikrorissen. Diese Submikrorisse weisen bei ihrer Entstehung eine bestimmte Größe auf, welche praktisch bis hin zum makroskopischen

---

<sup>13</sup> In der Natur kommen selbständige Abweichungen vom Gleichgewicht vor, die allerdings sehr geringfügig sind und nur sehr kurzzeitig auftreten. Man bezeichnet sie als Fluktuationen.

Versagen unverändert bleibt, während die Konzentration der Submikrorisse allmählich bis zu einem bestimmten Grenzwert zunimmt. Das hat dann die makroskopische Zerstörung zur Konsequenz.

„Die dargelegten Vorstellungen sind somit eine Weiterentwicklung der Ideen von GRIFFITH (vgl. Abschnitt 1.1) über die fundamentale Rolle von Mikrorissen bei der mechanischen Festigkeit der Materialien, und zwar unter kinetischen Gesichtspunkten“, schreibt PRIVALKO (1986) in seinem Buch *Molekulare Struktur und Eigenschaften der Polymere*.

Die von außen durch die mechanische Belastung zugeführte Energie wird für den Bindungsbruch zwischen den zwei Körpern (Adhäsionsbruch<sup>14</sup>) oder innerhalb eines Körpers (Kohäsionsbruch) aufgewendet. Ein Kohäsionsbruch tritt dann auf, wenn die Bindungen an der Grenzfläche stärker sind, als im Innern eines der beiden Körper.

Insbesondere wird Energie zur Überwindung von elektrostatischen Kräften der elektrischen Doppelschicht benötigt. Diese Kräfte können beträchtlich zur Hinderung der Kontaktzerstörung beitragen. DERJAGUIN (vgl. DERJAGUIN, KROTOVA & SMILGA (1973)) hat postuliert, dass beim Kontakt zwischen Glas und polarem Polymer durch die anfangs bestehende Potentialdifferenz zwischen den beiden eine Ladungsträgerdiffusion stattfindet. Damit wird die lokale elektrische Neutralität des Systems gestört, und es kommt zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht<sup>15</sup>. Ihre Zerstörung führt zur Polarisation der beiden Oberflächen. DERJAGUIN und Mitarbeiter haben gezeigt, dass die zur Überwindung der elektrostatischen Kräfte notwendige Energie im System Glas-Polystyren um 2 bis 3 Ordnungen größer ist, als die zur Zerstörung von zwischenmolekularen Bindungen und sogar von einigen chemischen Bindungen erforderliche. Das hängt allerdings wesentlich von der Geschwindigkeit der Kontaktzerstörung ab.

Als Bestätigung dieser Hypothese werden elektrische Erscheinungen bei der Zerstörung eines derartigen Verbundes gewertet, wie die Emission geladener Teilchen und Oberflächenladung (vgl. DERJAGUIN, KROTOVA & SMILGA (1973), BISCHOF, BAUER et al. (1989), DEKHTYAR, KAWAGUCHI & ARNAUTOV (1997)). Riss-schließung und höhere Festigkeitswerte können die Folge sein. Die direkte

---

<sup>14</sup> Nach der rheologischen Theorie von BICKERMANN (vgl. BASSIN (1981)) hat der Bruch einer adhäsiven Verbindung immer kohäsiven Charakter. Die Wahrscheinlichkeit eines adhäsiven Bruchs ist äußerst gering (1 zu 59000).

<sup>15</sup> Der Begriff „elektrische Doppelschicht“ wurde von HELMHOLTZ eingeführt.

experimentelle Untersuchung der Grenzfläche bzw. Grenzschicht in Polymerverbundwerkstoffen ist nur schwer möglich; man ist also auf die Trennung der Kontaktstelle durch Bruch mit anschließender Analyse der auf den freigesetzten Oberflächen verbliebenen Ladungen angewiesen. Dieses Vorgehen bietet unkontrollierten äußeren Einflüssen breiten Raum, welche in der Vergangenheit zu teilweise widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen und zur Unterschätzung der elektrischen Theorie der Adhäsion nach DERJAGUIN führten (vgl. KRUPP, SPERLING (1966)).

Es gibt mehrere Mechanismen der Bildung einer elektrischen Doppelschicht. Ein im Falle der organischen Stoffe wichtiger Mechanismus geht auf die Theorie der Adsorptionspotentiale von FRUMKIN (vgl. BASSIN (1981)) zurück. Danach werden während der Kontaktbildung Moleküle eines Polymers an der Phasengrenze in einer bestimmten Art und Weise mit ihren geladenen Gruppen orientiert. Diese Orientierung führt zur Entstehung eines Sprungs des Adsorptionspotentials an der Phasengrenze. Die Stärke des Adsorptionspotentials hängt sowohl von der chemischen Struktur der Moleküle, die die Oberflächenschicht bilden, als auch von ihrer Ausrichtung an der Oberfläche ab. Die Lage der funktionellen Gruppen und Doppelbindungen in einem Molekül sind für den Potentialsprung entscheidend.

### **3 Oberflächenkräfte zwischen Festkörpern**

Blasen Sie eine Seifenblase aus und betrachten Sie diese: Sie können mit diesem Studium Ihr ganzes Leben verbringen und daraus immer neue Lehren für die Physik ziehen.<sup>16</sup>

LORD KELVIN

„Das Studium der Spannung der zarten Oberflächen von Seifenblasen hilft beim Erkennen der Gesetze von der Wirkung der Kräfte zwischen Partikeln – jener Kohäsionskräfte (Haftkräfte), ohne die es auf der Welt nichts geben würde außer feinstem Staub.“ – schrieb 1913 fasziniert von der „Werkstatt der Natur“ PERELMAN (vgl. PERELMAN (1989)).

### 3.1 Typen von Wechselwirkungen

Reale Körper wechselwirken miteinander und mit ihrer Umgebung. Die Grenzfläche dient dabei als „Bühne“, wo alle Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen „inszeniert“ werden. Besonders groß ist die Bedeutung dieser Kräfte in dispersen und kolloiden Systemen infolge der sehr großen Oberflächen. Unter Oberflächenkräften versteht man Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen fester und flüssiger Phasen; dazu gehören molekulare VAN-DER-WAALS-Kräfte, elektrostatische Kräfte, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen, die zur Bildung chemischer Bindungen führen können. Anziehende Oberflächenkräfte sind für die Adhäsion zwischen zwei Festkörpern, aber auch einem Festkörper und einer Flüssigkeit, verantwortlich.

Für eine Vielzahl technischer Prozesse – Flotation, Waschvorgang, Kleben verschiedenartiger Materialien – ist die Kenntnis der Oberflächenkräfte von entscheidender Bedeutung.

Auf der Wirkung von Oberflächenkräften beruht auch die Bildung von größeren Partikeln aus winzig kleinen Pulverteilchen. In diesem Fall ist die Wirkung der Oberflächenkräfte besonders groß. Die anziehenden Kräfte werden wegen der kleinen Kontaktfläche zwar kleiner; die Wirkung anderer Kräfte auf diese Teilchen (wie der Schwerkraft) nimmt mit abnehmender Teilchengröße jedoch noch stärker ab.

Die Existenz zwischenmolekularer Wechselwirkungen wurde seit langem vermutet. Vor 200 Jahren wurde in Arbeiten von CLAIRAULT und LAPLACE die Vorstellung über die Gesetzmäßigkeit, wonach zwischenmolekulare Kräfte mit wachsendem Abstand abnehmen, entworfen. NEWTON war wohl der erste, der angenommen hat, dass zwischenmolekulare Anziehungskräfte keine mechanische Natur haben, sondern mit der Gravitation, elektromagnetischer Wechselwirkung oder gar noch unbekanntem Wechselwirkungen zu tun haben müssen. 1730 schrieb er u.a. (vgl. PACKHAM (1992)): *„There are therefore agents in nature able to make the particles of bodies stick together by very strong attractions. And it is the business of experimental philosophy to find them out.“* Es mussten 200 Jahre vergehen, bis seine Worte ihr Ziel erreichten: alle nennenswerten Ergebnisse auf dem Gebiet der zwischenmolekularen Oberflächenkräfte wurden im 20. Jahrhundert erhalten.

---

<sup>16</sup> in: *Unterhaltsame Physik*, J.I. PERELMAN, Verlag MIR Moskau, Fachbuchverlag Leipzig, 1989

### 3.1.1 VAN-DER-WAALS-Kräfte

Die Kräfte vom VAN-DER-WAALS-Typ sind elektrostatischen Ursprungs, universell und nichtlokal. Sie wirken zwischen allen Molekülen und makroskopischen Körpern. Die Intensität dieser Wechselwirkung hängt vom Abstand zwischen den Molekülen bzw. Körpern ab. Diese Wechselwirkung ist von der chemischen zu unterscheiden, die zur Molekülbildung führt und die Eigenschaft der Sättigung aufweist: zwei Moleküle, die sich aufgrund der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung anziehen, sind imstande, noch weitere Moleküle anzuziehen.

Da molekulare Oberflächenkräfte auf den Kräften zwischen einzelnen Molekülen beruhen, scheint es sinnvoll, diese Kräfte näher zu betrachten.

VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen Molekülen hängen von der Polarisierbarkeit der Moleküle ab, d.h., vom Ausmaß der möglichen Ladungsverschiebungen im Molekülinneren<sup>17</sup>. Moleküle unterschiedlicher Verbindungen lassen sich in polare Moleküle, an deren Enden elektrische Ladungen konzentriert sind, und unpolare Moleküle unterteilen. Ein polares Molekül, welches kontinuierlich zwei Pole besitzt, wird Dipol (auch permanenter Dipol) genannt; die elektrischen Eigenschaften der Dipole werden durch ihre Dipolmomente charakterisiert<sup>18</sup>.

1912 hat REINGANUM, später KEESOM, zwischenmolekulare Wechselwirkungen als elektrostatische Wechselwirkungen von Dipolen betrachtet. Auf Grund ihrer unsymmetrischen Ladungsverteilung verfügen polare Moleküle über die Fähigkeit, andere polare Moleküle anzuziehen oder abzustößen sowie sich im elektrischen Feld anderer Dipole in einer bestimmten Art und Weise zu orientieren. Die Anziehung zwischen permanenten Dipolen heißt *Orientationswechselwirkung* (auch Dipol – Dipol-Wechselwirkung oder KEESOM-Kräfte) und führt zu einer bevorzugten gegenseitigen Orientierung der Moleküle. Mit Hilfe dieses Mechanismus kann man die Anziehung zwischen Molekülen polarer Gase bei mehr oder minder hohen Temperaturen erklären, nicht aber bei sehr hohen Temperaturen, wo die Energie der Wechselwirkung annähernd Null werden müsste (vgl. BARASCH (1988)). Davon ausgehend, hat DEBYE, später FALKENHAGEN, den *Induktionsmechanismus* der

---

<sup>17</sup>Moleküle sind keine starren Gebilde. In einem zweiatomigen Molekül, etwa H<sub>2</sub>, schwingen die beiden Wasserstoffkerne gegeneinander, wobei der Schwerpunkt des Moleküls in Ruhe bleibt. Während der Schwingung ändert sich periodisch die Ladungsverschiebung. Nach den Vorstellungen der MAXWELL'schen Theorie sollte das Molekül wie ein schwingender elektrischer Dipol strahlen (LANIUS (1989)).

<sup>18</sup>Es wurde festgestellt, dass Polymere, die polare Moleküle mit großen Dipolmomenten besitzen, über hervorragende Adhäsionseigenschaften verfügen (BASSIN (1981)).

Wechselwirkung erkannt (auch Dipol – induzierte Dipol-Wechselwirkung oder DEBYE-Kräfte). Danach induziert das elektrische Feld, welches durch das Dipolmoment des ersten Moleküls erzeugt wird, ein Dipolmoment beim zweiten Molekül und umgekehrt. Als Ergebnis hängt die mittlere Energie der Wechselwirkung nicht mehr von der Temperatur ab. Induktions- und Orientationswechselwirkung hängen mit der Existenz permanenter Dipol- oder höherer Momente zusammen. Edelgasatome haben eine symmetrische Ladungsverteilung und sind daher ungeladen. Zwischenmolekulare Wechselwirkung tritt hier jedoch ebenso in Erscheinung und ist nicht weniger wichtig als Wechselwirkung infolge von Induktion oder Orientation. Fluktuationen des elektrischen Feldes bewirken Verschiebungen der Elektronenwolke gegenüber dem Kern. Aus diesem Grund treten auch in unpolaren Molekülen fluktuierende Dipolmomente auf, welche ihrerseits eine Ladungsverschiebung im Nachbarn induzieren. Obwohl der mittlere Wert dieses Dipolmoments gleich Null ist, ist der mittlere Wert für das Quadrat des Dipolmoments von Null verschieden. Die Berücksichtigung dieses Umstandes hat zu einer verallgemeinerten Theorie der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen und zum Begriff der *Dispersionskräfte* (auch induzierte Dipol – induzierte Dipol-Wechselwirkung oder LONDON-Kräfte) geführt.

Die Energie der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung folgt aus quantenmechanischen Berechnungen und ist gleich

$$U_{vdw}(d) = -\frac{B}{d^6}, \quad (3.1)$$

wobei  $d$  der Abstand zwischen den Molekülen und  $B$  eine charakteristische Konstante ist. Das negative Vorzeichen zeigt die anziehende Wirkung des Potentials.

Bei größeren Entfernungen tritt infolge der elektromagnetischen Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkung der sogenannte Verzögerungseffekt auf, was zur Verminderung der Anziehung führt.

Tab. 3.1: Bindungsenergien atomarer und molekularer Bindungen (vgl. GUTOWSKI (1991))

Typ	Reichweite, nm	Energie	
		kJ/mol	eV
I. Zwischenatomare Bindung			
• Ionenbindung	0,15 – 0,24	335 – 1050	3,5 – 10,9
• Kovalente Bindung	0,15 – 0,24	63 – 920	0,65 – 9,6
• Metallische Bindung	0,26 – 0,30	110 – 350	1,14 – 3,6
II. Zwischenmolekulare Bindung			
• KEESOM-Kräfte		4,0 – 21	0,04 – 0,22
• DEBYE-Kräfte		~2,0	~0,02
• LONDON-Kräfte	0,5 – 10	4,0 – 42	0,44

Bei kleinen Abständen überwiegen abstoßende Kräfte. Quantenmechanisch betrachtet, überlappen sich hier die Wellenfunktionen, und die Elektronen können auch die Zustände von Elektronen der Nachbaratome annehmen. Sind freie Zustände vergleichbarer Energie verfügbar, dann führt diese Überlappung zu einer Absenkung der Gesamtenergie. Sind keine freien Zustände vorhanden, dann können die Elektronen nur unbesetzte Zustände höherer Energie einnehmen. Dadurch wird die Gesamtenergie höher, woraus eine abstoßende Kraft resultiert. Empirisch benutzt man das BORN-MAYER-Potential

$$U_B(d) = \frac{A}{d^{12}}, \quad (3.2)$$

wobei die Konstante  $A$  die Potentialstärke charakterisiert. Dieser Ausdruck stellt eine gute Näherung dar, denn wesentlich ist nur der rasche Anstieg mit abnehmendem Abstand. Addiert man zum abstoßenden Potential das anziehende VAN-DER-WAALS-Potential, so erhält man

$$U(d) = \frac{A}{d^{12}} - \frac{B}{d^6} = 4\epsilon \left( \left( \frac{s}{d} \right)^{12} - \left( \frac{s}{d} \right)^6 \right), \quad (3.3)$$

was als LENNARD-JONES-Potential<sup>19</sup> bezeichnet wird. Hierbei ist  $s$  der Gleichgewichtsabstand und  $\epsilon$  die Tiefe der Potentialmulde im Gleichgewichtszustand.

<sup>19</sup>In den dreißiger Jahren, als das Potential von LENNARD-JONES noch nicht in den Lehrbüchern stand, rätselten die Wissenschaftler noch über die Potenz des Abstandes beim Anziehungspotential. LENNARD-JONES war wohl der erste, der die Potenz 6 „erraten“ hat (vgl. TOMLINSON (1928)).

Um nun die VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen zwei Festkörpern aus den zwischenmolekularen Beiträgen zu berechnen, müssen geeignete Annahmen getroffen werden. Traditionell wird das Konzept von BRADLEY (1932) und HAMAKER (1937) der Additivität von Paarwechselwirkungen angewendet, wodurch man über Summation bzw. Integration zur gesuchten Wechselwirkungskraft gelangt. Diese mikroskopische Theorie berücksichtigt jedoch die Mehrteilchen-Wechselwirkungen nicht, deren Auswirkung im Falle der kondensierten Medien beträchtlich sein kann (BARASCH (1988)). Durch die Arbeiten von DERJAGUIN und ABRIKOSOWA 1956 (vgl. BARASCH (1988)) wurde die Nichtadditivität dieser Kräfte experimentell bestätigt.

Das zweite theoretische Konzept zur Ermittlung der Dispersionskräfte<sup>20</sup> zwischen zwei makroskopischen Körpern wurde von LIFSCHITZ, später auch von DZYALOSHINSKII und PITAEVSKII (vgl. DZYALOSHINSKII, LIFSHITZ & PITAEVSKII (1961)) entwickelt. Ausgehend von der Annahme, dass die Kraftwirkung zwischen zwei makroskopischen Körpern von den Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes erzeugt wird, berechneten die Autoren die Wechselwirkungskraft ohne Rückgriff auf atomare Parameter. In dieser quantenmechanischen Beschreibung geht die Additivität verloren. Jedes neu in das System eingebrachte Teilchen beeinflusst die bereits vorhandenen auf vielfältige Weise. Dennoch liefert die Theorie von BRADLEY und HAMAKER, welche paarweise Additivität und konstante Dichte über dem Gesamtvolumen annimmt, eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LIFSCHITZ und Mitarbeitern, die einen von vornherein kontinuierlichen Ansatz verwendeten. Diese Übereinstimmung gilt allerdings nur für sehr kleine Abstände. Da wir uns auf die Auswirkung der VAN-DER-WAALS-Kräfte auf die Adhäsion beschränken wollen, d.h., sehr kleine Abstände zwischen den Körpern vorliegen, genügt uns die Betrachtung der Dispersionskräfte als Potenzfunktion des Abstandes gemäß BRADLEY und HAMAKER.

---

<sup>20</sup>Diese sind im allgemeinen viel größer als die KEESOM- und DEBYE-Kräfte.

Tab. 3.2: VAN-DER-WAALS-Kraft pro Flächeneinheit bzw. Oberflächendruck  $\sigma(d)$  in Pa für einige Materialien, berechnet nach der LIFSCHITZ-Theorie (SWIRIDENOK, CHISCHIK & PETROKOWEZ (1990))

Material	Abstand zwischen Oberflächen $d$ , nm				
	0,5	1	5	10	100
Glas – Glas	$5,4 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^{-1}$
Glas – PTFE	$4,9 \cdot 10^7$	$6,2 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^{-1}$
PTFE – PTFE	$4,7 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^{-1}$
PTFE – PE	$1,1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	1,1	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
PE – PE	$5,2 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$

### 3.1.2 Elektrostatische Kräfte

Elektrisch geladene Teilchen oder Körper üben Kräfte aufeinander aus. Solche elektrostatischen Kräfte gehören ebenso wie die VAN-DER-WAALS-Kräfte zu den langreichweitigen Oberflächenkräften. Da die elektrostatische Komponente der Oberflächenkräfte bei ihrer direkten Messung nur schwer von der VAN-DER-WAALS-Komponente zu trennen ist und aus diesem Grund bei der Berechnung der thermodynamischen Adhäsionsenergie in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde, wird hier nur kurz auf mögliche Auswirkungen elektrostatischer Kräfte im allgemeinen eingegangen und auf die Spezialliteratur verwiesen (ROBERTS (1977), DERJAGUIN, MULLER et al. (1987), MULLER, ALENIKOVA et al. (1989), ADADUROV (1995), HAYS (1995)).

Der Beitrag der elektrostatischen Kräfte auf die Adhäsion ist besonders groß bei der Wechselwirkung zwischen einem Polymer und einem Metall (oder einem anderen leitenden Material) sowie zwischen zwei Polymeren.

Diese sollten relativ weit voneinander entfernt in der tribologischen Reihe (vgl. HENNIKER (1962)) von Polymeren stehen; je weiter die Polymere in der HENNIKER-Reihe voneinander entfernt sind, desto größer ist die entsprechende Potentialdifferenz und damit die Anziehungskraft.

In Abhängigkeit vom Medium wirken unterschiedliche Kraft-Abstand-Gesetze:

- Anziehung zweier ungleichnamiger elektrischer Ladungen oder Abstoßung zweier gleichnamiger Ladungen an der Luft, welche bekanntlich umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung  $d$  abfallen (COULOMB-Gesetz):

$$F_{coul}(d) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{d^2}.$$

Hier sind  $q_1$  und  $q_2$  die Ladungen der Oberflächen und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante.

- Anziehende bzw. abstoßende Kraft in Elektrolyten als eine Exponentialfunktion des Abstands (auch in reinem Wasser oder bei Vorhandensein eines adsorbierten Wasserfilms):

$$F_{DLVO}(d) = 2\pi R \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot \kappa \Psi_0^2 e^{-\kappa d}.$$

Dabei sind  $\kappa^{-1}$  die DEBYE-Länge,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Mediums,  $\psi_0$  das Grenzflächenpotential Material–Medium und  $R$  der Radius der reduzierten Krümmung (vgl. z.B. ISRAELACHVILI (1991)). Die letzte Gleichung gilt in der angegebenen Form allerdings nur für zwei Oberflächen aus demselben Material.

### 3.1.3 Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen

Gemäß der Theorie von FOWKES (1987) kann die thermodynamische Adhäsionsarbeit als Summe zweier Komponenten dargestellt werden:

$$W_A = W_A^d + W_A^{ab}, \quad (3.4)$$

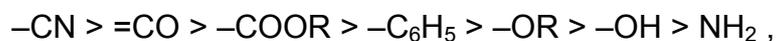
wobei  $W_A^d$  die von den *unspezifischen* VAN-DER-WAALS-Kräften (hauptsächlich von Dispersionskräften) geleistete Arbeit und  $W_A^{ab}$  die von den *spezifischen* Wechselwirkungen (sogenannten Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen) geleistete ist.

Im Gegensatz zu der von den *nichtlokalen* Dispersionskräften verrichteten Arbeit wird die Komponente  $W_A^{ab}$  der Adhäsionsarbeit durch die Bildung der *lokalen* Donator-Akzeptor-Bindungen an der Grenzfläche bedingt. Infolge ihres lokalen Charakters kann eine solche Wechselwirkung nur bei einem unmittelbaren Kontakt der beiden Körper auftreten. Ferner wird die Adhäsion eher unpolarer Polymere, wie z.B. Polyolefine oder Fluoroplaste, allein durch die Wirkung von VAN-DER-WAALS-Kräften verursacht. Der Beitrag der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zur gesamten

Adhäsionsarbeit polarer Polymere kann dagegen 70 bis 80 % betragen (NARDIN, SCHULTZ (1993)).

Die Entstehung einer elektrischen Doppelschicht im Kontaktbereich zweier Festkörperoberflächen infolge der Bildung von Donator-Akzeptor-Bindungen zwischen ihnen ist der Gegenstand der halb-empirischen elektrischen Theorie der Adhäsion von DERJAGUIN. Danach findet im Kontakt Elektronenaustausch statt, der auf unterschiedliche elektronische Strukturniveaus der kontaktierenden Materialien zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 2.2.2).

In gleicher Weise, wie funktionelle Gruppen im Innern eines Polymers – Hydroxylgruppe OH, Carboxylgruppe COOH, Benzolring, Nitrilgruppe CN, Aminogruppe NH<sub>2</sub> – seine mechanischen Eigenschaften bestimmen<sup>21</sup>, agieren sie an der Polymeroberfläche als Träger seiner Adhäsionsaktivität. Die Beziehung zwischen dem Vorhandensein funktioneller Gruppen und der Klebfähigkeit einiger polymerer Materialien ist gewiss kein Zufall. Von KROTOVA und Mitarbeitern (vgl. JACOBASCH, FREITAG (1979)) wurde aus am System Halbleiter-Polymer durchgeführten Untersuchungen die nachfolgend aufgeführte Reihenfolge der Donator-Akzeptor-Eigenschaften der in Polymeren enthaltenen funktionellen Gruppen aufgestellt:



wobei sich die Donator-Akzeptor-Eigenschaften von links (Donor) nach rechts (Akzeptor) ändern.

Überdies wurde von den gleichen Autoren geschlossen, dass im Vakuum die elektrostatische Kraftkomponente dominierend für die Adhäsion von Polymeren ist. Die Frage nach der Gültigkeit dieser Feststellung für reale Haftsysteme, d.h., für die Kontaktbildung in feuchter Atmosphäre (wobei eine Ableitung der Ladungsträger möglich ist), wurde von JACOBASCH (1984) gestellt und bleibt immer noch offen.

Überhaupt können funktionelle Gruppen in Polymeren nach ihren Donator-Eigenschaften in Reihen aufgestellt werden. Jedes vorhergehende Reihenglied fungiert als Elektronenpaar-Donor bezüglich des darauffolgenden Gliedes, welches in diesem Fall als Elektronenpaar-Akzeptor agiert.

Kombiniert man Polymere, die adhäsiv miteinander wechselwirken sollen, nach dem Donator-Akzeptor-Prinzip unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Wahr-

scheinlichkeit einer unsymmetrischen Elektronendichte-Verteilung in der Kontaktzone desto größer ist, je weiter die funktionellen Gruppen in einer Reihe voneinander entfernt sind, dann kann man für die Adhäsion folgende empirische Regel ableiten: um eine gute Adhäsion, also große Adhäsionsfestigkeiten, zu erreichen, muss man zielgerichtet Polymere so miteinander kombinieren, dass ihre funktionellen Gruppen in einer Donator-Akzeptor-Reihe möglichst weit voneinander entfernt sind.

Die Oberfläche eines festen Körpers muss laut GUTMANN (1971) mindestens durch drei Parameter – Dispersionsanteil der Oberflächenenergie  $\gamma_d$ , Aziditätskonstante  $K_A$  und Basizitätskonstante  $K_B$  – charakterisiert werden.

Der Dispersionsanteil der Adhäsionsarbeit wird dabei nach dem Ansatz von OWENS und WENDT (1969) wie folgt definiert:

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_f^d \cdot \gamma_m^d}, \quad (3.5)$$

wobei die Indizes  $f$  und  $m$  dem Verstärkungsmaterial (Faser) bzw. der Matrix entsprechen.

Die Azidität und Basizität einer Oberfläche wird durch die Anwesenheit von polaren Gruppen bedingt, welche Elektronen aufnehmen bzw. abgeben können. Gegenwärtig können die Konstanten  $K_A$  und  $K_B$  mit Hilfe der Invers-Gas-Chromatographie<sup>22</sup> (IGC) bestimmt werden (NARDIN, SCHULTZ (1993), JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1996)); entsprechende Werte für mehrere Polymere und Fasern sind in der Literatur angegeben. Die Kenntnis dieser Konstanten ermöglicht es, den Beitrag der mit den Donator-Akzeptor-Bindungen verbundenen Energie an der gesamten Adhäsionsarbeit zu berechnen. Dabei ergibt sich nach der Theorie von FOWKES (1987) folgende Beziehung:

$$W_A^{ab} = -f \cdot \Delta H^{ab} \cdot n^{ab}, \quad (3.6)$$

---

<sup>21</sup> Z.B. bedingt das Vorhandensein von COOH, OH oder NH<sub>2</sub>-Gruppen, die mit polaren Gruppen benachbarter Ketten wechselwirken, eine höhere mechanische Festigkeit des Polymers.

<sup>22</sup> Diese sensitive Methode wurde erstmals in den achtziger Jahren in Frankreich zur Analyse von Festkörperoberflächen eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen einem festen Körper und der Gasphase niedermolekularer Modellflüssigkeiten. An Hand von Messdaten kann man die Adsorptionenthalpie einschätzen und dann sowohl den dispersiven Anteil als auch den Anteil der thermodynamischen Adhäsionsarbeit ermitteln, der durch die spezifischen Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen verursacht wurde. Analog zur gewöhnlichen Gas-Chromatographie liefert die IGC keine absoluten Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eines Festkörpers; die Daten müssen mit den nach spektroskopischen Methoden ermittelten Werten korreliert werden.

wobei  $f$  eine Proportionalitätskonstante zwischen der Enthalpie und der freien Energie und annähernd gleich 1 ist (FOWKES (1987)) und  $-\Delta H^{ab}$  die Enthalpie der Wechselwirkung zwischen Matrix und Faser mit:

$$-\Delta H^{ab} = K_{Af} \cdot K_{Bm} + K_{Am} \cdot K_{Bf}. \quad (3.7)$$

$n^{ab}$  ist die Anzahl der möglichen Säure-Basen-Bindungen (Donator-Akzeptor-Paare) pro Oberflächeneinheit. Nach unterschiedlichen Einschätzungen (FOWKES (1983), NARDIN, SCHULTZ (1993)) ist diese Größe nahezu unabhängig von der chemischen Natur der beiden Komponenten und beträgt etwa  $6 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/m}^2$  ( $3,6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ ).

### 3.2 „Direkte“ Messung der Oberflächenkräfte

Dass sich zwei gewöhnliche (wenn auch sehr kleine) makroskopische Körper ohne Einwirkung von außen anziehen können und dass diese unsichtbaren Kräfte experimentell spürbar sind, ist eine Interesse weckende Aussage.

Außer dem Interesse an der Sache selbst ist eine wichtige Motivation für das Studium solcher Kräfte die Hoffnung, dass es zu einigen Einsichten in die Beziehung zwischen den Oberflächeneigenschaften und den mechanischen Eigenschaften adhäsiver Verbindungen führen wird.

In den bis jetzt entwickelten Theorien zur Haftung deformierbarer elastischer, beliebig gekrümmter Festkörper wurden zwar die Oberflächenkräfte vom VAN-DER-WAALS-Typ als Ursache für die Adhäsion angenommen, jedoch nur indirekt durch die Angabe der freien Adhäsionsenergie berücksichtigt (vgl. JOHNSON, KENDALL & ROBERTS (1971), DERJAGUIN, MULLER & TOPOROV (1975)). In allen derartigen Modellen wurde eine thermodynamische Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen gewählt, die von der freien Energie der Haftung ausgeht und keine Aussage über den Einfluss einzelner Komponenten der Oberflächenkräfte macht.

In den letzten Jahren wurden Methoden zur „direkten“ Messung der Oberflächenkräfte entwickelt, welche aber hohe apparative Anforderungen stellen und eine bestimmte Oberflächenform und -beschaffenheit voraussetzen (zylindrische oder kugelförmige Proben mit ideal glatten und „sauberen“ Oberflächen) (ISRAELACHVILI (1992), PARKER (1992, 1994)). Neueste Untersuchungen auf diesem Gebiet haben die prinzipielle Möglichkeit gezeigt, die Adhäsionsarbeit zwischen zwei unterschiedlichen Polymeren direkt zu bestimmen (MERRILL, POCIUS et al. (1991), MANGIPUDI, TIRRELL & POCIUS (1994), MANGIPUDI (1995)). Allerdings können zur Zeit

nur Messungen zwischen festen Oberflächen bei Raumtemperatur durchgeführt werden – der Einfluss der Temperatur auf die Kontaktbildung kann noch nicht berücksichtigt werden.

Vergleicht man die durch Messungen der Oberflächenkräfte gewonnenen Werte für die Adhäsionsenergie und für die daraus ermittelte Oberflächenenergie mit den entsprechenden Werten, welche aus Benetzungsmessungen erhalten wurden, so kann für einige polymere Systeme gute Übereinstimmung festgestellt werden (MANGIPUDI (1995)). Die dennoch existierenden Unterschiede deuten darauf hin, dass die Art der Kontaktbildung eine große, manchmal sogar entscheidende, Rolle spielt.

### 3.2.1 Erste Untersuchungen der Oberflächenkräfte

Die ersten Versuche mit zwei Quarzfäden (zwei Zylinder mit zueinander orthogonalen Achsen) führte 1928 TOMLINSON durch, wobei starke Kohäsion festgestellt wurde. 4 Jahre später kam BRADLEY mit zwei Quarzkugeln zum gleichen Ergebnis. In seiner Publikation veröffentlichte er 1932 drei wichtige Ergebnisse, welche die Entwicklung der Adhäsionswissenschaft vorangetrieben haben:

- Er stellte eine Formel für die Adhäsionskraft zwischen zwei Kugeln auf und
- bestätigte seine Hypothese experimentell. In seinen Versuchen mit zwei Quarzkugeln beobachtete er eine kleine Abflachung im Kontaktbereich infolge der Wirkung der Anziehungskräfte.
- Ausgehend vom LENNARD-JONES-Potential errechnete er die VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen zwei Kugeln durch Integration aller paarweisen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen (1937 verallgemeinerte HAMAKER<sup>23</sup> das Additivitätskonzept auf beliebig gekrümmte Festkörper – vgl. Abschnitt 3.1.1).

Die erste mathematische Beschreibung des Anziehungsmechanismus lieferte DERJAGUIN 1934, indem er eine Theorie zur Adhäsionsmechanik beliebig gekrümmter fester Körper für zwei verschiedene Fälle entwickelte. Im ersten Fall wurden die Festkörper als nicht deformierbar angenommen. Die Adhäsionskraft zwischen zwei Kugeln errechnet sich dann zu:

$$F_A = 2\pi \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} W_A, \quad (3.8)$$

---

<sup>23</sup> Gegenwärtig trägt diese sogenannte mikroskopische Theorie ungerechtfertigterweise nur seinen Namen.

wobei  $r_1$  und  $r_2$  die Radien der beiden Kugeln sind. Diese Formel ist identisch mit dem Ausdruck von BRADLEY. Für zwei zylindrische Körper, deren Achsen den Winkel  $\varphi$  einschließen, erhält man

$$F_A = 2\pi \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{\sin \varphi} W_A.$$

Im zweiten Fall wurde angenommen, dass sich die Festkörper unter der Wirkung der molekularen Anziehungskräfte deformieren. Es wurde eine Berichtigung in die von HERTZ (1882) gelöste Kontaktaufgabe der Elastizitätstheorie eingeführt, indem die Anziehungskräfte zwischen den kontaktierenden Oberflächen berücksichtigt wurden. Das prinzipielle Ergebnis bestand darin, dass die elastischen Deformationen bei thermodynamischer Reversibilität die Adhäsionskraft nicht erhöhen dürften.

### 3.3 Einige Aspekte der Adhäsionsmechanik

Die mathematische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Oberflächen zweier realer Festkörper in Kontakt führt im allgemeinen zur Lösung einer transzendenten Gleichung  $F = F(d)$ .  $F$  ist die Oberflächenkraft und  $d$  der Abstand zwischen den beiden Körpern. Dabei wird der Abstand  $d$  durch eine Funktion  $d = f(g, m, p, F)$  beschrieben, wobei  $g$  den geometrischen Parameter (Krümmung) der Oberflächen,  $m$  ihre mechanischen Eigenschaften (z.B. Elastizitätsmodul),  $p$  die äußere Belastung und  $F$  die Oberflächenkraft darstellt. Das heißt, man muss die Kontaktaufgabe deformierbarer Körper (Berechnung der Druckspannungen und der Abplattung im Kontaktbereich infolge einer äußeren Belastung) unter Berücksichtigung der zwischenmolekularen Wechselwirkung (Berechnung der zusätzlichen Zugspannungen und des vergrößerten Kontaktradius) betrachten.

#### 3.3.1 JOHNSON-KENDALL-ROBERTS-Konzept

Auf dem HERTZ'schen Berührungsproblem basiert auch die neuere und heute am meisten zitierte Theorie von JOHNSON<sup>24</sup>, KENDALL und ROBERTS (1971), in der Literatur JKR-Theorie genannt. Ausgehend davon, dass sich an der Abplattung der Berührungsstelle nicht nur die äußere Kraft, sondern auch die Oberflächenkräfte

---

<sup>24</sup>Die eigentlichen Berechnungen der Zugspannungen infolge der Wirkung der Oberflächenkräfte hat JOHNSON (1958) schon einmal 13 Jahre zuvor durchgeführt und ist dabei zu dem verblüffenden Ergebnis gekommen, dass die Adhäsion zwischen gekrümmten Festkörpern physikalisch unmöglich ist: *"The stress at the periphery of the contact area is shown to be tensile and infinite, so that adhesion is physically impossible; the spheres would peel apart."*

beteiligen, wurde die Energiebilanz zwischen der gespeicherten elastischen Energie, der Arbeit der äußeren Kraft und dem Verlust der Oberflächenenergie bei Annäherung der gekrümmten Festkörper aufgestellt.

Bei Vorhandensein einer äußeren Belastung  $F$  und Nichtberücksichtigung der Oberflächenkräfte platten sich die Oberflächen zweier Körper an der Kontaktstelle ab (Theorie von HERTZ), und die resultierende Kontaktfläche ist in erster Näherung durch eine Ellipse mit den Halbachsen  $a$  und  $b$  begrenzt. Die Voraussetzungen von HERTZ (1882) beinhalten insbesondere die Forderung, dass das Berührungsgebiet klein ist und dass sich die Gleichung der unverformten Fläche in der Umgebung der Berührungsstelle mit hinreichender Genauigkeit in der Gestalt  $z = Ax^2 + 2Bxy + Cy^2$  darstellen lässt. Die Formeln von HERTZ drücken die relative Verschiebung der Körper und die äußere Belastung durch den Radius der Berührungsfläche aus. Die Verteilung der Normalspannungen im Berührungsgebiet im Fall zweier Kugeln ist durch die Gleichung

$$\sigma_z(r) = \frac{3F}{2\pi a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2}$$

beschrieben.

JOHNSON hat zu den HERTZ'schen Normalspannungen die Spannungen hinzugefügt, die durch die Oberflächenkräfte hervorgerufen werden. Diese zusätzlichen Spannungen werden durch folgende Funktion beschrieben:

$$\sigma_z(r) = F_1 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{-1/2}.$$

Der Ausdruck für die Kraft  $F_1$  kann durch Minimierung der Gesamtenergie ermittelt werden.

Für die gesamte Spannungsverteilung erhält man dann folgende Gleichung:

$$\sigma_z(r) = \frac{3F}{2\pi a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} - \left(\frac{E}{1-\nu^2} \cdot \frac{W_A}{\pi r}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{-1/2},$$

wobei  $W_A$  die Adhäsionsarbeit darstellt.

Die von JOHNSON abgeleitete Spannung hat am Rand der Kontaktfläche singuläre Punkte und deshalb in unmittelbarer Nähe zum Rand sehr große (negative) Werte.

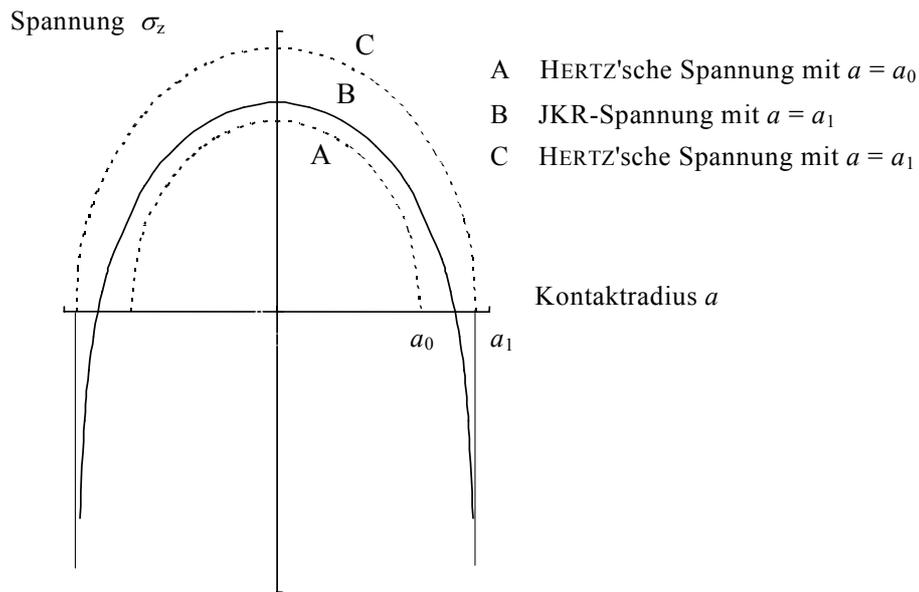


Bild 3.1: Spannungsverlauf nach der HERTZ'schen und der JKR-Theorie

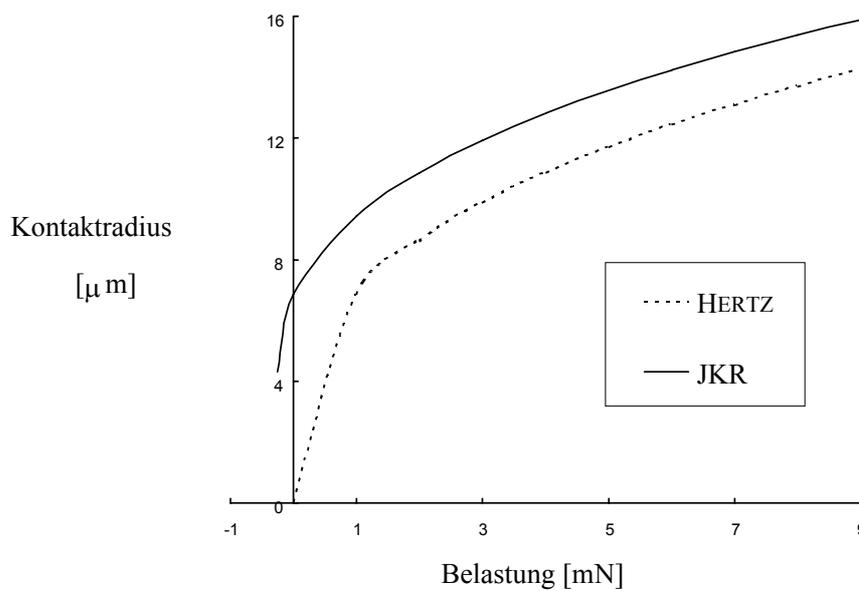


Bild 3.2: Kontaktradius in Abhängigkeit von der äußeren Belastung nach der HERTZ'schen und der JKR-Theorie

Der Radius der Kontaktfläche  $a$  errechnet sich aus:

$$a^3 = \frac{3(1-\nu^2)R}{2E} \left[ F + 3\pi R W_A + \left( 6\pi R W_A F + (3\pi R W_A)^2 \right)^{1/2} \right].$$

Das JKR-Modell sagt also eine größere Kontaktfläche voraus als die Theorie von HERTZ. Ohne äußere Belastung nimmt der Kontaktradius infolge der Anziehung einen von Null verschiedenen Wert an:

$$a^3 = \frac{9(1-\nu^2)}{E} W_A \pi R^2.$$

Gemäß der JKR-Theorie ergibt sich für die Adhäsionskraft folgende Beziehung:

$$F_A = \frac{3}{2} \pi R W_A. \quad (3.9)$$

$F_A$  ist die minimale Kraft, die erforderlich ist, beide Oberflächen voneinander zu trennen. Sie hängt nur von der Adhäsionsenergie der Festkörper und den Krümmungen der Oberflächen im undeformierten Zustand ab. Die Materialeigenschaften spielen dabei keine Rolle. Dieses Ergebnis bestätigt die prinzipielle Aussage für die Adhäsionskraft von DERJAGUIN.

In gleicher Weise wie die Autoren der JKR-Theorie, allerdings 7 Jahre zuvor, hat in Deutschland SPERLING in seiner Dissertation und Veröffentlichungen (SPERLING (1964), KRUPP, SPERLING (1966)) eine Theorie der Haftung kleiner Teilchen vorgestellt. Sein Name wird in der neueren Literatur berechtigterweise neben den Autoren der JKR-Theorie erwähnt; hin und wieder taucht der Name J-K-R-S (vgl. JOHNSON, POLLOCK (1994), BUSNAINA (1995)) auf.

### 3.3.2 DERJAGUIN-MULLER-TOPOROV-Hypothese

Ähnlich sind DERJAGUIN, MULLER und TOPOROV 1975 an die Untersuchung des Einflusses von Oberflächenkräften auf die Adhäsion herangegangen<sup>25</sup>. Dabei wurde im Gegensatz zur JKR-Theorie angenommen, dass diese Kräfte auch außerhalb der Kontaktfläche wirken und schon vor der Berührung lokale Deformationen hervorrufen können.

Die Adhäsionskraft gemäß der DMT-Theorie errechnet sich dann zu:

---

<sup>10</sup> Die Idee stammt von DERJAGUIN, der auch die grundlegenden Berechnungen dazu durchgeführt hat. Schon 1934 hat er den Einfluss nicht nur elastischer, sondern auch plastischer Deformationen untersucht und in deutscher Sprache veröffentlicht. In ihrer Publikation von 1975 schrieben die Autoren „...the same thermodynamic method referred to as an approximate theory was used in a recent paper, the authors probably were unaware of the earlier work (DERJAGUIN (1934)). The object of the present work is to clarify this matter.“ Außerdem offenbarten die Autoren der DMT-Theorie, dass „the earlier work (DERJAGUIN (1934)) considered the general case of a contact between any convex surfaces, which resulted in deriving rather cumbersome formulas. In view of this, now we shall limit ourselves to the simplest case of contact between a spherical particle of a radius  $R$  and a plane surface.“

$$F_A = 2\pi RW_A. \quad (3.10)$$

Die nach JKR ermittelte Adhäsionskraft beträgt nur 3/4 von dem nach dieser Theorie berechneten Wert.

Eine kritische Diskussion über die Unterschiede zwischen den beiden Modellen (DMT und JKR) sowie ihre Vor- und Nachteile hat in den siebziger Jahren zwischen den Autoren der DMT-Theorie und TABOR (1977) stattgefunden.

### 3.3.3 Verallgemeinerte MULLER-YUSCHENKO-DERJAGUIN-Theorie

Die experimentellen Ergebnisse für die Adhäsionskraft an unterschiedlichen Systemen (verschiedene Materialeigenschaften und Geometrien) (TABOR (1977), LODGE (1983), MERRILL, POCIUS et al. (1991)) sprechen zugunsten sowohl der DMT-Theorie als auch der JKR-Theorie. Das heißt, dass der gemessene Wert in Abhängigkeit vom Stoffsystem entweder nahe dem von der JKR-Theorie vorausgesagten liegt oder sich in Richtung des nach der DMT-Theorie berechneten Wertes verschiebt. Unter Experimentatoren gibt es sogar die Faustregel: für harte Proben mit kleinen Radien ist die DMT-Theorie anzuwenden, und für weiche Proben mit großen Radien ist die JKR-Theorie heranzuziehen („weich“ und „hart“, „groß“ und „klein“ sind dabei qualitativ dehnbare Begriffe).

Es gibt ein weiteres Modell von MULLER, YUSCHENKO und DERJAGUIN (1979), welches JKR- und DMT-Theorie miteinander versöhnt, indem diese als Grenzfälle des sogenannten verallgemeinerten MYD-Konzepts erhalten werden, welches auch den Experimentatoren die Entscheidung für eine von den beiden erleichtert.

Dieses Konzept postuliert nicht mehr die HERTZ'sche Gestalt der in Kontakt befindlichen Körper, sondern geht von der grundlegenden Gleichung für Deformationen elastischer Körper in der Theorie der Kontaktmechanik aus. Danach gilt für den  $i$ -ten Körper

$$w_i(r) = \theta_i \int \frac{\sigma(\rho) dS}{R^*(r, \rho, \psi)},$$

wobei  $\theta_i = \frac{1-\nu_i^2}{\pi E_i}$  ist.  $R^* = (r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos\psi)^{1/2}$  ist der Abstand zwischen dem

Oberflächenelement  $dS$  und dem Oberflächenpunkt, in welchem die Deformation definiert ist.  $E_i$  ist der Elastizitätsmodul,  $\nu_i$  die Poissonzahl und  $\sigma(\rho)$  der Oberflächendruck, der auf das Oberflächenelement  $dS$  ausgeübt wird.

Die auf zwei Festkörper wirkende Gesamtkraft kann durch das folgende Integral ausgedrückt werden:

$$F = \int_{v_1} \int_{v_2} \rho_1 \rho_2 f(d) dv_1 dv_2, \quad (3.11)$$

wobei  $f(d)$  die Wechselwirkungskraft zwischen zwei Molekülen als Funktion des Abstandes zwischen ihnen ist.  $\rho_1$  bzw.  $\rho_2$  sind die Moleküldichten der Festkörper 1 bzw. 2. Das Integral (3.11) wird unter der Annahme berechnet, dass die molekulare Wechselwirkungskraft nicht von  $\rho_1$  und  $\rho_2$  abhängt. Diese Voraussetzung entspricht der Additivitätshypothese von BRADLEY und HAMAKER: die Gesamtkraft kann durch die Summation der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen und Molekülen errechnet werden. Desweiteren wird angenommen, dass  $\rho_1$  und  $\rho_2$  für jeden Körper konstant bleiben, d.h., dass die Moleküldichte im Volumen und in der Oberflächenschicht gleich ist.

Die Verwendung der Formel (3.11) macht nur dann Sinn, wenn das Integral in Elementarfunktionen ausgedrückt werden kann. Dies ist aber nicht immer möglich, wie z.B. im Falle zweier deformierbarer Körper. Infolge der schroffen Abnahme der Wechselwirkungskraft  $f(d)$  mit dem Abstand  $d$  zwischen den Molekülen und wegen des Faktes, dass der Wechselwirkungsbereich  $\sim 1$  nm beträgt, führt die numerische Integration zu erheblichen Fehlern (vgl. ARGENTO, JAGOTA & CARTER (1997)). Möglicherweise zur Vermeidung dieser Fehler hat DERJAGUIN (1934) eine Methode vorgeschlagen, welche statt der Integration über die Volumina der beiden Körper eine Integration über Flächen ermöglicht. Danach kann ein von zwei festen Körpern ausgehendes intensives Molekularkraftfeld in dem engen Zwischenraum zwischen ihren Oberflächen resultierend aus der Integration einzelner molekularer Wechselwirkungen als *Oberflächendruck*  $\sigma(d)$  dargestellt werden. Dies hat so lange seine Berechtigung, wie die Dicke des Zwischenraumes wesentlich kleiner ist als die Abmessungen der Körper. Wird angenommen, dass die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen durch das LENNARD-JONES-Potential beschrieben werden, dann ergibt sich für den Oberflächendruck  $\sigma(d)$ :

$$\sigma(d) = \frac{8\gamma}{3s} \left[ \left( \frac{s}{d} \right)^9 - \left( \frac{s}{d} \right)^3 \right], \quad (3.12)$$

wobei  $\gamma$  die spezifische Wechselwirkungsenergie zweier paralleler Oberflächen im Kontaktbereich,  $d$  der Abstand zwischen den beiden Oberflächen und  $s$  der Gleichgewichtsabstand ist.

Im Rahmen dieser Theorie wird die Gestalt der beiden Körper (sowohl innerhalb der Kontaktzone als auch außerhalb) und die Oberflächenkraft aufgrund des LENNARD-JONES-Potentiales berechnet. Dabei kann die Gestalt  $z(r)$  der Kontaktzone im Falle zweier Kugeln durch eine Integralgleichung (DERJAGUIN, CHURAEV & MULLER (1985)) beschrieben werden, die allerdings nur numerisch gelöst werden kann. Der wichtigste Parameter der Wechselwirkung, der in der Integralgleichung vorkommt, ist

$$\mu = \frac{4\varphi}{\pi s} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \sqrt{\frac{R}{s}},$$

wobei  $\varphi$  die Tiefe der Potentialmulde, durch welche die spezifische Wechselwirkungsenergie charakterisiert wird,  $R$  der Radius der reduzierten Krümmung und  $\nu_i$  bzw.  $E_i$  die Poissonzahlen bzw. Elastizitätsmoduli der Kugeln sind. Bei  $\mu \ll 1$  wird das System als „hart“ und bei  $\mu \gg 1$  als „weich“ bezeichnet.

### 3.3.4 Modelle von MAUGIS und BARQUINS

Die von MAUGIS und BARQUINS 1978 entwickelte Theorie vereinigt Oberflächenphysik und Bruchmechanik und stellt Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen für die Adhäsionsmechanik fester Körper auf. Hierfür wurde ein Vergleich der zum Bilden von Oberflächen benötigten Energie mit der beim Risswachstum freiwerdenden elastischen Energie zugrundegelegt. In ihren analytischen Untersuchungen betrachten die Autoren alle oben vorgestellten Modelle der Adhäsionsmechanik unter dem Blickwinkel der Ausbreitung eines „Quasi“-Risses während der Trennung der Körper auf reversiblen Weg.

Außerdem wurde von MAUGIS (1996) ein Modell vorgeschlagen, welches raue Oberflächen berücksichtigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird allerdings auf diese Modelle nicht näher eingegangen und auf MAUGIS und BARQUINS (1978), POLLOCK, MAUGIS & BARQUINS (1978), BARQUINS (1983) und MAUGIS (1995) verwiesen.

## 4 Benetzung

### 4.1 Allgemeines

Im Gegensatz zu direkten Oberflächenkraftmessungen, wo die Kontaktbildung durch Anziehung zweier Körper im festen Zustand erfolgt, findet die Kontaktbildung bei Benetzungsmessungen aus der Schmelze oder aus der Lösung statt. Die meisten in der Praxis verwendeten thermoplastischen Polymere haben einen relativ hohen Schmelzpunkt, eine hohe Erweichungstemperatur und eine hohe Viskosität der Schmelze. Dies kann zu einer nichtvollständigen Benetzung des Verstärkungsmaterials durch die Schmelze führen und somit die Kontaktbildung beeinträchtigen, und zwar dadurch, dass die reale Kontaktfläche nach dem Erstarren der Schmelze relativ klein wird (je größer die geschaffene Kontaktfläche, desto stärker die Haftung). Für eine umfassende Analyse der Grenzflächeneigenschaften bestimmter für die Praxis relevanter Systeme sind Benetzungsmessungen als zusätzliche Informationsquelle jedoch unentbehrlich.

Vor etwa einhundert Jahren hat GIBBS (1906) die Grundlagen der thermodynamischen Theorie der Kapillarität ausgearbeitet; seine Arbeit *On the equilibrium of heterogeneous substances* wurde allen späteren theoretischen und experimentellen Arbeiten zur Benetzung zugrunde gelegt. Seitdem wurde unermüdlich daran gearbeitet, das Benetzungsverhalten heterogener Systeme zu beschreiben, dadurch Oberflächenenergien flüssiger und fester Körper zu bestimmen und damit auch das Adhäsionsverhalten vorauszusagen. Im Laufe der Jahre wurde bergeweise Literatur zu dieser Problematik angesammelt, wo verschiedene Messmethoden und unterschiedliche Auswertungsmöglichkeiten (inklusive Kritik dieses oder jenes Berechnungsalgorithmus bzw. Grundgedankens) vorgeschlagen wurden. Bezüglich der Adhäsion von Verbunden sind sich die Autoren allerdings einig: eine gute Benetzbarkeit der Faseroberfläche durch die Polymermatrix ist lediglich *notwendig* für ein gutes Adhäsionsverhalten, nicht jedoch *hinreichend* für eine hohe Festigkeit des Verbundes.

Nachfolgend werden die grundlegenden Ergebnisse umrissen.

#### 4.1.1 Oberflächenspannung und Oberflächenenergie

Es ist eine wohlbekanntة Tatsache, dass im Innern einer Flüssigkeit ein Molekül eine andere Gleichgewichtslage durch die Nachbarn erfährt als an der Oberfläche und

dass, um dieses Molekül in die Oberfläche zu befördern, eine Arbeit aufgewendet werden muss. Dabei wird die Oberfläche um dieses Molekül größer, welches nun eine um den Betrag dieser Arbeit erhöhte potentielle Energie hat. Die dadurch bedingte Energiezunahme, auf die Flächeneinheit bezogen, heißt *spezifische Oberflächenenergie*. Die auf die Längeneinheit bezogene Kraft, die zur Verrichtung dieser Arbeit notwendig ist, heißt *Oberflächenspannung*. In den meisten Lehrbüchern wird angenommen, dass Oberflächenspannung und spezifische Oberflächenenergie einander gleich sind<sup>26</sup>.

## 4.2 Theoretische Konzepte und Messmöglichkeiten

### 4.2.1 YOUNG-Gleichung

Ob eine Flüssigkeit einen Festkörper benetzt oder nicht, hängt von der Oberflächenspannung des Festkörpers  $\gamma_{SV}$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_L$  und der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit  $\gamma_{SL}$  ab. Diese Größen sind mit dem Randwinkel  $\theta$  verbunden durch die YOUNG'sche Gleichung, in welche der Randwinkel als Gleichgewichtswinkel beim niedrigsten Energiezustand eingeht:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad . \quad (4.1)$$

Da die Größen  $\gamma_{SV}$  und  $\gamma_{SL}$  im Gegensatz zu  $\gamma_L$  im Allgemeinen experimentell unzugänglich sind, wird die YOUNG'sche Gleichung oft zur Lösung der inversen Aufgabe benutzt: zur Bestimmung der Differenz ( $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ ), welche die *Benetzungsspannung* oder *Haftspannung* genannt wird, anhand der experimentellen Werte für  $\theta$  und  $\gamma_L$ . Das ist die freie Energie, die gewonnen wird, wenn eine Einheit der Festkörperoberfläche benetzt wird, ohne dass die Größe der Flüssigkeitsoberfläche dabei geändert wird. Die Benetzungsfähigkeit ist direkt abhängig von der Grenz- und der Oberflächenspannung: je größer die Grenzflächenspannung, desto geringer die Benetzung.

---

<sup>26</sup>Strenggenommen sind diese Begriffe jedoch nicht identisch. Während der Begriff *Oberflächenspannung* (Maßeinheit: Kraft pro Länge, wobei die Kraft durch Angabe von Betrag und Richtung festgelegt wird) aus der klassischen Mechanik stammt, entstand der Begriff *Oberflächenenergie* (Maßeinheit: Energie pro Fläche, dabei wird die Energie durch Angabe einer Zahl vollständig erfasst) aus dem energetischen Zugang bei der Lösung physikalischer Probleme (POINCARÉ (1983)). Bei der thermodynamischen Beschreibung der Oberfläche eines realen, also deformierbaren Körpers ist der tensorielle Charakter der Oberflächenspannung zu berücksichtigen, welche im allgemeinen Fall eine Funktion nicht nur der Oberflächenenergie ist (HERRING (1953), PODSTRIGACH, POVSTENKO (1985)).

#### 4.2.2 Wasseradsorptionsfilm. FRUMKIN-DERJAGUIN-CHURAEV-Theorie

Die Berechnung des Randwinkels unter Zuhilfenahme der YOUNG'schen Gleichung wird zusätzlich dadurch erschwert, dass die Festkörperoberfläche Wasserdampf aus der Luft adsorbieren kann. Die Werte für  $\gamma_{SV}$  hängen von der Dicke des Adsorptionsfilms ab. Adsorptionsschichten können die Grenzflächeneigenschaften verändern, indem sie die Adhäsion infolge der Adsorption von Elektrolytionen beeinflussen. Da auch „reines“ Wasser eine schwache Elektrolytlösung ist und unter normalen Bedingungen oft einen Film auf „trockenen“ Oberflächen als Adsorptionsschicht bildet, kommt den Untersuchungen der Beziehungen zwischen Oberflächenpotentialen oder -ladungen von Festkörpern bei Vorhandensein eines adsorbierten

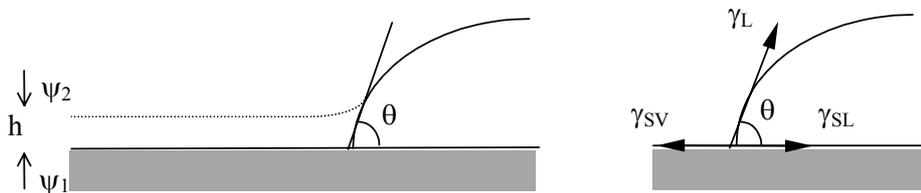


Bild 4: Schematische Darstellung einer Festkörperoberfläche mit (links) und ohne (rechts) einen dünnen Benetzungsfilm;  $\psi_1$  und  $\psi_2$  sind hier die Grenzflächenpotentiale fest-flüssig und flüssig-gasförmig (vgl. Abschnitt 3.1.2)

Wasserfilms einerseits und ihren Adhäsionseigenschaften andererseits eine besondere Bedeutung zu. Arbeiten in dieser Richtung wurden u.a. von JACOBASCH in die Wege geleitet (JACOBASCH, WEIDENHAMMER (1996), WEIDENHAMMER, JACOBASCH (1997), WEIDENHAMMER (1997)). In dem Zusammenhang scheint die Benetzungstheorie auf der Grundlage der Oberflächenkräfte von FRUMKIN, DERJAGUIN und CHURAEV (CHURAEV (1995a, 1995b)) am geeignetsten zu sein.

Im Rahmen dieser Theorie werden die Beziehungen zwischen geladenen Oberflächen (Glas als Verstärkungsmaterial gehört dazu) und molekularen Wechselwirkungskräften betrachtet. Variiert man die Balance der Oberflächenkräfte, so kann das Benetzungsverhalten gezielt gesteuert werden. 1938 hat FRUMKIN den Begriff *Filmspannung*  $\gamma_f$  eingeführt, welcher dem Begriff Oberflächenspannung des Festkörpers  $\gamma_{SV}$  äquivalent ist und von der Filmdicke  $h$  abhängt (DERJAGUIN, CHURAEV & MULLER (1985)):

$$\gamma_f = \gamma_{SV}(h) \cdot$$

Bei sehr großem<sup>27</sup>  $h$  gilt  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L$ . Unter der Annahme, dass bei der Bestimmung der freien Energie von Flüssigkeitsfilmen nicht von der „trockenen“ Festkörperoberfläche ausgegangen wird, sondern von einem sehr dicken Flüssigkeitsfilm mit  $\gamma_f = \gamma_{SL} + \gamma_L$ , hat FRUMKIN die Abhängigkeit  $\gamma_f = \gamma_f(h)$  analysiert. Daraus wurde die Möglichkeit metastabiler Zustände der Flüssigkeitsfilme bei nichtvollständiger Benetzung erhalten:  $\gamma_f < (\gamma_{SL} + \gamma_L)$  sowie die Bedingung einer vollständigen Benetzung definiert:  $\gamma_f \geq (\gamma_{SL} + \gamma_L)$ . An dieser Stelle ist die postulierte mögliche Existenz von  $\gamma_f$ -Werten zu betonen, welche den Wert  $\gamma_L + \gamma_{SL}$  überschreiten. Eine solche Möglichkeit wurde in der YOUNG'schen Gleichung nicht vorgesehen.

### 4.2.3 DUPRÉ-YOUNG-Gleichung

Die Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper wird durch die DUPRÉ-YOUNG-Gleichung beschrieben:

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \theta) . \quad (4.2)$$

Die Oberflächenenergie des Festkörpers lässt sich, zumindest als Orientierungswert, durch die Messung des Randwinkels ermitteln. Er kann im Schnittpunkt des Flüssigkeitsprofils mit der Festkörperoberfläche bestimmt werden. Der Oberflächenzustand zum Zeitpunkt der Messung spielt dabei eine entscheidende Rolle. Bei eigenen Untersuchungen mit Wasser an ebenen, mit PS beschichteten Glasoberflächen wurden deutliche Unterschiede bei den Randwinkeln in Abhängigkeit vom Molekulargewicht und der Art (Schmelze oder Lösung) der Beschichtung festgestellt (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Eine möglichst vollständige Benetzung ( $\theta = 0$ ) durch die Polymerschmelze ist aber nur eine notwendige Bedingung für eine gute Haftung zwischen Verstärkungsmaterial und Polymer. Es kann vom Randwinkel nicht direkt auf die Adhäsionsfestigkeit eines Verbundes geschlossen werden: man weiß nicht, welche molekularen Wechselwirkungskräfte an der Kontaktbildung beteiligt waren.

Beispielsweise benetzt eine PP-Schmelze die Faseroberfläche; die Adhäsions

---

<sup>27</sup> einige Hundert Nanometer und mehr

festigkeit eines solchen Verbundes ist jedoch sehr niedrig (MÄDER, JACOBASCH et al. (1996)). Im System Aramidfaser-Polysulfon dagegen werden trotz schlechter Benetzung hohe Festigkeitswerte registriert (PISANOVA, ZHANDAROV (1995)). Zudem kann die Vorbehandlung der Faseroberfläche mit einer Schlichte zur Erhöhung der Haftung führen, ohne das Benetzungsverhalten zu ändern.

Polymere besitzen im Gegensatz zu Metallen und Gläsern niedrige Oberflächenenergien, was eigentlich zu einer vollständigen Benetzung der Faser durch Polymerschmelzen führen sollte. Das ist aber nicht immer so – infolge hoher Viskositäten der Schmelzen liegen die Randwinkel zwischen Polymerschmelzen und Glasfasern zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$  (ZABORSKAYA, DOVGYALO & YURKEVICH (1995)). Ausgehend von der DUPRÉ-YOUNG-Gleichung sollte die Adhäsionsarbeit auch etwa gleich sein, während sich die Adhäsionsfestigkeiten stark unterscheiden können. Eine mögliche Erklärung dafür sind Unterschiede bei der Kontaktbildung: Benetzungsmessungen werden oft während der Kontaktbildung aus der Schmelze vorgenommen, während die Festigkeit erst nach dem Erstarren der Schmelze gemessen wird. Aus diesem Grund wurde vorgeschlagen (LIPATOV, MYSHKO (1974)), in der DUPRÉ-YOUNG-Gleichung (4.2)  $\gamma_L$  durch die Oberflächenspannung  $\gamma_m$  eines festen Polymers zu ersetzen. Die auf diese Weise berechnete Adhäsionsarbeit korreliert in einigen Fällen mit der Adhäsionsfestigkeit, aber die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Benetzung und Haftung bleibt nach wie vor offen. Aus der DUPRÉ-YOUNG-Gleichung (4.2) ist ersichtlich, dass die Adhäsionsarbeit nicht größer sein kann, als die doppelte Oberflächenenergie des Polymers, d.h., seine nach dieser Gleichung berechnete Kohäsionsenergie. Wenn  $W_A \leq 2\gamma_m$ , dann erfolgt der Bruch entlang der Grenzfläche, und man hat es mit einem Adhäsionsbruch zu tun. Wenn  $W_A > 2\gamma_m$ , dann erfolgt der Bruch innerhalb des Körpers, und es liegt ein Kohäsionsbruch vor. Da die Oberflächenenergie von Polymeren zwischen 25 und 40  $\text{mJ/m}^2$  liegt, kann die so berechnete Adhäsionsarbeit nicht größer als 80  $\text{mJ/m}^2$  werden. Wenn die tatsächlich gemessenen Werte oberhalb dieser Grenze liegen, muss man mit einem Kohäsionsbruch rechnen und diesen mit in die Betrachtung einbeziehen.

Aus dem oben Gesagten folgt, dass sowohl der Randwinkel als auch die DUPRÉ-YOUNG-Gleichung (4.2) in ihrer traditionellen Form keine ausreichenden Informationen über die Adhäsion in Systemen Matrix-Faser liefern können.

#### 4.2.4 OWENS-WENDT-Ansatz

Eine andere Möglichkeit, die Adhäsionsarbeit zu bestimmen, besteht darin, die Oberflächenenergie als Summe zweier Komponenten darzustellen: der dispersiven Komponente  $\gamma_i^d$  (Wirkung der LONDON'schen Dispersionskräfte) und der polaren Komponente  $\gamma_i^p$  (infolge von Kräften anderer Art).

Dabei sollten wenigstens zwei Testflüssigkeiten (eine polare und eine nicht polare) verwendet werden. Diese Methode basiert auf dem Ansatz von FOWKES (1987), der später von OWENS und WENDT (1969) in folgende Form gebracht worden ist:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} .$$

Für die Adhäsionsarbeit ergibt sich dann:

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + 2\sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} . \quad (4.3)$$

Für die Berechnung der Oberflächenspannung von Festkörpern kann die YOUNG'sche Gleichung (4.1) verwendet werden. Allerdings ist die Grenzflächenspannung  $\gamma_{SL}$  oder  $\gamma_{12}$ , welche die eigentlichen Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Festkörper widerspiegelt, der direkten experimentellen Bestimmung in einem Benetzungsexperiment nicht zugänglich. Man hat also eine Gleichung mit zwei Unbekannten: Messungen des Randwinkels können nicht direkt ausgewertet werden.

#### 4.2.5 Kritische Oberflächenenergie. ZISMAN-Postulat

Es gibt allerdings Ansätze, die das Problem zu umgehen versuchen. Da der Zustand der Oberflächen ihr Benetzungsvermögen zu beeinflussen vermag, hat ZISMAN (vgl. SPRINGER, FÖRSTER (1984)) den Begriff der *kritischen Oberflächenspannung*  $\gamma_c$  eingeführt. ZISMAN postulierte eine lineare Beziehung der Form

$$\cos \theta = a - b \cdot \gamma_L$$

bei verschiedenen Testflüssigkeiten.  $\gamma_c$  ergibt sich dann durch lineare Extrapolation:

$\gamma_c = \lim_{\theta \rightarrow 0} \gamma_L$  . Durch Messungen mit unpolaren Flüssigkeiten kann die disperse Komponente  $\gamma_i^d$  , durch Messungen mit polaren Flüssigkeiten die polare Komponente  $\gamma_i^p$  ermittelt werden.

#### 4.2.6 FOWKES- und GOOD-Theorien

FOWKES hat die Möglichkeit der Aufspaltung der Oberflächenenergie in vier Terme vorgeschlagen: in die schon erwähnten  $\gamma_i^d$  und  $\gamma_i^p$  sowie zusätzlich  $\gamma_i^i$  und  $\gamma_i^H$  (jeweils für LONDON-, DEBYE-, KEESOM- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen<sup>28</sup>). Für die Ermittlung der dispersiven Komponente der Adhäsionsenergie führte die FOWKES-Idee zum GOOD-GIRIFALCO-Ansatz<sup>29</sup>:

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} . \quad (4.4)$$

Beim Benetzen von eher unpolaren Polymeren wie Teflon, PP oder PE mit unpolaren Flüssigkeiten wie Alkanen ist die Oberflächenenergie nur durch die VAN-DER-WAALS-Kräfte bestimmt:  $\gamma_{\text{unpolar}} = \gamma^d$ . Außerdem hat FOWKES darauf hingewiesen, dass „polare“ Kräfte (Orientations- und Induktionskräfte) kaum einen Beitrag zur Adhäsionsarbeit leisten, wenn die Kontaktbildung zwischen einer polaren Flüssigkeit (wie Wasser) und einer unpolaren Flüssigkeit oder Festkörperoberfläche erfolgt. Für die Bestimmung der Oberflächenenergie von Polymeren braucht man dann zwei Flüssigkeiten, welche eine möglichst hohe Oberflächenenergie und eine möglichst kleine Neigung zur Bildung von Donator-Akzeptor-Bindungen haben: beispielsweise Diiodmethan ( $\gamma = \gamma^d = 50,8 \text{ mJ/m}^2$ ) und  $\alpha$ -Bromnaphthalen ( $\gamma = \gamma^d = 44,4 \text{ mJ/m}^2$ ). Der Beitrag von KEESOM- und DEBYE- Kräften zur Adhäsionsarbeit ist laut FOWKES verschwindend klein, so dass die gesamte Adhäsionsarbeit als Summe zweier Komponenten dargestellt werden kann:  $W_A^d$  und  $W_A^{ab}$  (vgl. Abschnitt 3.1.3).

FOWKES wurde für diese Vorstellungen von BERG (1993) als Vordenker<sup>30</sup> bezeichnet und für die Entwicklung seiner Theorie sowie ihrer Anwendungen bei praktischen Problemen der Benetzung und Adhäsion hoch geehrt (vgl. BERG (1993)).

Die FOWKES-Idee von der Notwendigkeit der Berücksichtigung der spezifischen Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen wurde von GOOD (vgl. GOOD, VAN OSS (1991), GOOD (1993)) mit der Annahme weiterentwickelt, dass  $\gamma^{ab}$  wiederum in zwei Komponenten analog der  $K_A$ - und  $K_B$ -Konstanten (vgl. Abschnitt 3.1.3) zerlegt

<sup>28</sup>Später wurde von FOWKES statt „H“ der Index „ab“ (für *acid-base*) benutzt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind ein spezieller Fall der Donator-Akzeptor-Bindungen.

<sup>29</sup>Dieser resultiert aus den Berechnungen nach der LIFSCHITZ-Theorie.

<sup>30</sup>im Original *pioneer*

werden kann:  $\gamma^+$  (*acidic surface parameter* oder LEWIS-Säure-Komponente) und  $\gamma^-$  (*basic surface parameter* oder LEWIS-Base-Komponente).

- (i) Wenn beide Komponenten  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  einer Substanz vernachlässigbar klein sind, wird diese Substanz als *unpolar* oder *inert* bezeichnet (z.B. Diiodmethan).
- (ii) Wenn eine der beiden Komponenten dominierend ist, wird diese Substanz als *monopolar* oder *monofunktional* definiert (z.B. Ether).
- (iii) Ist keine der beiden Komponenten vernachlässigbar, wird diese Substanz *bipolar* oder *bifunktional* genannt (z.B. Wasser).

Tab. 4: Hamaker-Konstanten und Oberflächenenergien einiger Materialien, berechnet und experimentell bestimmt (ISRAELACHVILI (1991)).

Substanz	Hamaker-Konstante $\times 10^{-20} \text{J}$	Oberflächenenergie theoretisch (LIFSCHITZ-Theorie) $\gamma, \text{mJ/m}^2$	Oberflächenenergie experimentell $\gamma, \text{mJ/m}^2$
PS	6,6	32,1	33,0
PTFE	3,8	18,5	18,3
H <sub>2</sub> O	3,7	18,0	73,0
Glyzerin	6,7	33,0	63,0

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass für Wasser und Glyzerin erhebliche Unterschiede zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert für die Oberflächenenergie bestehen.

Für die Oberflächenenergie des Wassers (einer polaren Flüssigkeit) resultiert folgendes (vgl. BERG (1993)):

$$\gamma^p + \gamma^i = 1,4 \text{ mJ/m}^2 \quad \text{und} \quad \gamma^d = 21,1 \text{ mJ/m}^2.$$

Die experimentell ermittelte Oberflächenenergie des Wassers beträgt 73,0 mJ/m<sup>2</sup>. Daraus folgt, dass der Anteil der spezifischen Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in der gesamten Oberflächenenergie des Wassers

$$\gamma^{ab} = 73,0 - (21,1 + 1,4) = 50,5 \text{ mJ/m}^2$$

beträgt. Bei Wasser sind die beiden Komponenten  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  gleich groß (BERG (1993)):

$$\gamma^+ = \gamma^- = 25,25 \text{ mJ/m}^2.$$

Die Oberflächenenergie von Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und die des unpolaren Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$  sind etwa gleich ( $\gamma = 29 \text{ mJ/m}^2$ ), die Adhäsionsarbeit zu Wasser dagegen unterschiedlich:

$$W_A (\text{CHCl}_3 / \text{H}_2\text{O}) = 68,3 \text{ mJ/m}^2 \quad \text{und} \quad W_A (\text{CCl}_4 / \text{H}_2\text{O}) = 54,7 \text{ mJ/m}^2.$$

Die Differenz  $13,7 \text{ mJ/m}^2$  kommt durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Chloroform und Wasser zustande:  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$  – und kann entsprechend diesen Vorstellungen erklärt werden (vgl. GOOD, VAN OSS (1991)).

Polystyren ist monopolar und seine Oberflächenenergie kann entsprechend diesem Ansatz folgendermaßen dargestellt werden (BERG (1993)):

$$\gamma^d = 42,0 \text{ mJ/m}^2; \quad \gamma^+ = 0; \quad \gamma^- = 1,1 \text{ mJ/m}^2.$$

Die Literaturwerte für die Oberflächenenergie von PS können Tabelle 6.7 (vgl. Abschnitt 6.1.8), der experimentell bestimmte Wert mit MASIF kann dem Abschnitt 6.1.8, S. 80 entnommen werden.

Weiterhin wurden signifikante nicht dispersive Beiträge zur Oberflächenenergie für PMMA, PVC, PET und Nylon (PA 6) und keine für Teflon, PE und Paraffin gefunden (BERG (1993)).

Zur Bestimmung der sauren und basischen Anteile der Adhäsionsarbeit sind bereits drei Flüssigkeiten notwendig. Ein neuer Berechnungsalgorithmus wurde dafür 1997 von GOOD und HAWA als Weiterentwicklung der eigenen Arbeiten in *Acid/base components in the molecular theory of adhesion* vorgeschlagen. Darin werden anhand von drei polaren Flüssigkeiten auf drei Festkörperoberflächen die Akzeptor-Parameter  $\gamma^+$  und die Donor-Parameter  $\gamma^-$  als Lösung eines Systems von neun Gleichungen für neun Unbekannte berechnet.

Die Adhäsionsarbeit  $W_A$  kann dann so berechnet werden:

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \cdot \gamma_2^-} + 2\sqrt{\gamma_1^- \cdot \gamma_2^+}.$$

Im folgenden soll kurz dargestellt werden, mit welchen Methoden die Randwinkel in dieser Arbeit bestimmt worden sind.

#### 4.2.7 Randwinkelmessungen. Randwinkelhysterese

Zur Charakterisierung von Polymeren haben sich zwei Methoden – die Methode des liegenden Tropfens und die WILHELMY-Plattenmethode (WILHELMY (1863)) – als nützlich erwiesen. Bei der Methode des liegenden Tropfens wird ein Tropfen der Testflüssigkeit oder der Schmelze auf den Festkörper gebracht. Nach Einstellen des Gleichgewichtes wird der Randwinkel an einer vergrößerten Abbildung des ruhenden Tropfens abgelesen (HARTWIG, POSSART & HENNEMANN (1993)).

Bei der WILHELMY-Plattenmethode wird ein Probenkörper mit genau bekannter Geometrie in die Testflüssigkeit eingetaucht (JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1996)). Aus den dabei auftretenden Kraftänderungen wird dann der Randwinkel ermittelt. Diese Methode ist besonders zur Charakterisierung der Kinetik bei der Benetzung von Fasern mit Polymerschmelze bei hohen Temperaturen geeignet. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Benetzung der Faser durch die Polymerschmelze können direkt verfolgt werden; der rheologische Aspekt bei der Charakterisierung der Festigkeitseigenschaften realer Verbundwerkstoffe kann somit berücksichtigt werden.

Mit dem Ziel, eine genauere Beschreibung der Oberflächenenergie zu erhalten, kommen zunehmend Messungen eines Fortschrittswinkels  $\theta_a$  und eines Rückzugswinkels  $\theta_r$  zum Einsatz. Der Unterschied zwischen dem Fortschritt- und dem Rückzugswinkel wird als *Randwinkelhysterese* ( $\theta_a - \theta_r$ ) bezeichnet. Die Hysterese liefert zusätzliche Informationen über die Oberflächenmorphologie und die chemische Zusammensetzung (HUSSAIN (1996), GOOD (1993)) sowie die Rauigkeit einer Oberfläche (HUSSAIN (1996)). Es ist aber zu beachten, dass mittels Randwinkelmessungen nur Veränderungen gegenüber einem Standard festgestellt werden können (in diesem Punkt sind sich die Wissenschaftler einig). Es ist nur in Ausnahmefällen möglich, aus Randwinkeländerungen direkt auf die Art der Veränderungen der Oberfläche (Rauigkeit, chemische Unterschiede, Ladungen, ...) zu schließen. Dafür sind spektroskopische Methoden, wie Photoelektronen- und Infrarotspektroskopie, heranzuziehen (HUSSAIN, PFLUGBEIL (1994), DIECKHOFF, HENNEMANN (1995), KRANZ, HARTWIG & HENNEMANN (1995)).

Aus thermodynamischer Sicht – die Adhäsionsarbeit ist per definitionem *reversibel* (vgl. Abschnitt 2.1.1) – sollten Benetzungs- und Entnetzungsvorgänge, wenn genügend Zeit zur Einstellung des Randwinkels vorhanden ist, identisch sein. Es

dürfte keine Hysterese geben, wenn außer den (immer vorhandenen) VAN-DER-WAALS-Kräften (vgl. Abschnitt 3.1.1) zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Festkörperoberfläche keine zusätzlichen Kräfte an der Kontaktbildung beteiligt wären. Eine Randwinkelhysterese kann somit wichtige Informationen über die an der Grenzfläche ablaufenden molekularen Prozesse liefern (Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen). Hiermit hängt ein weiteres Problem bei den dynamischen Randwinkelmessungen zusammen: die Interpretation des Rückzugswinkels.

## **5 Destruktive Tests als Quelle von Informationen über die Adhäsion**

Aus Schaden wird man klug.

Sprichwort

### **5.1 Mikromechanische Methoden**

Das gemeinsame Prinzip der mikromechanischen Versuchsmethoden besteht darin, einen für den realen Werkstoff repräsentativen Einzelfaser-Modellverbund bis zum Versagen der Grenzfläche zu belasten. Es existiert eine Vielzahl von Varianten, wobei Bild 5 die Probengeometrien und Belastungsarten der gebräuchlichsten Methoden darstellt.

Die mikromechanischen Methoden reagieren sehr „sensibel“ auf Oberflächenbehandlung der Fasern sowie auf technologische Bedingungen der Kontaktbildung (elektrische Felder, Temperatur, Zeit, Druck, Medium). Deshalb eignen sich diese Methoden sehr gut sowohl zur Kontrolle und Regulierung molekularer Wechselwirkungen als auch zur Steuerung von Eigenschaften (optimale Temperatur, Zeit, Druck u.a.). Die destruktiven Tests sind bisher die wichtigste (und praktisch einzige) Informationsquelle zur Einschätzung der Grenzflächenfestigkeit faserverstärkter polymerer Werkstoffe.

Man muss sich aber darüber im Klaren sein, dass die mikromechanischen Methoden keine unmittelbare quantitative Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen geben können. Die Adhäsion zwischen Matrix und Faser in Verbunden kann auf diese Weise nur indirekt charakterisiert werden, da die Kontaktbildung bei der Herstellung faserverstärkter Polymerverbunde aus der Polymerschmelze erfolgt und

die Zahl der adhäsiven Bindungen an der Grenzfläche somit zeit- und temperaturabhängig ist (vgl. Abschnitt 2.2).

Zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix in puncto Festigkeit wurden einige experimentelle Verfahren wie Faserauszugstest (*pull-out*), Tropfenabscherversuch (*microbond*), Fragmentierungsversuch (*fragmentation*) u.a. erarbeitet (ausführlich beschrieben z.B. in VERPOEST, DESAEGER & KEUNINGS (1990), HERRERA-FRANCO, DRZAL (1992), HOECKER (1996)).

In den ersten zwei Fällen wird die Faser aus der Matrix herausgezogen. Dabei wird die dafür notwendige Kraft registriert. Der zweite zu messende Parameter ist die

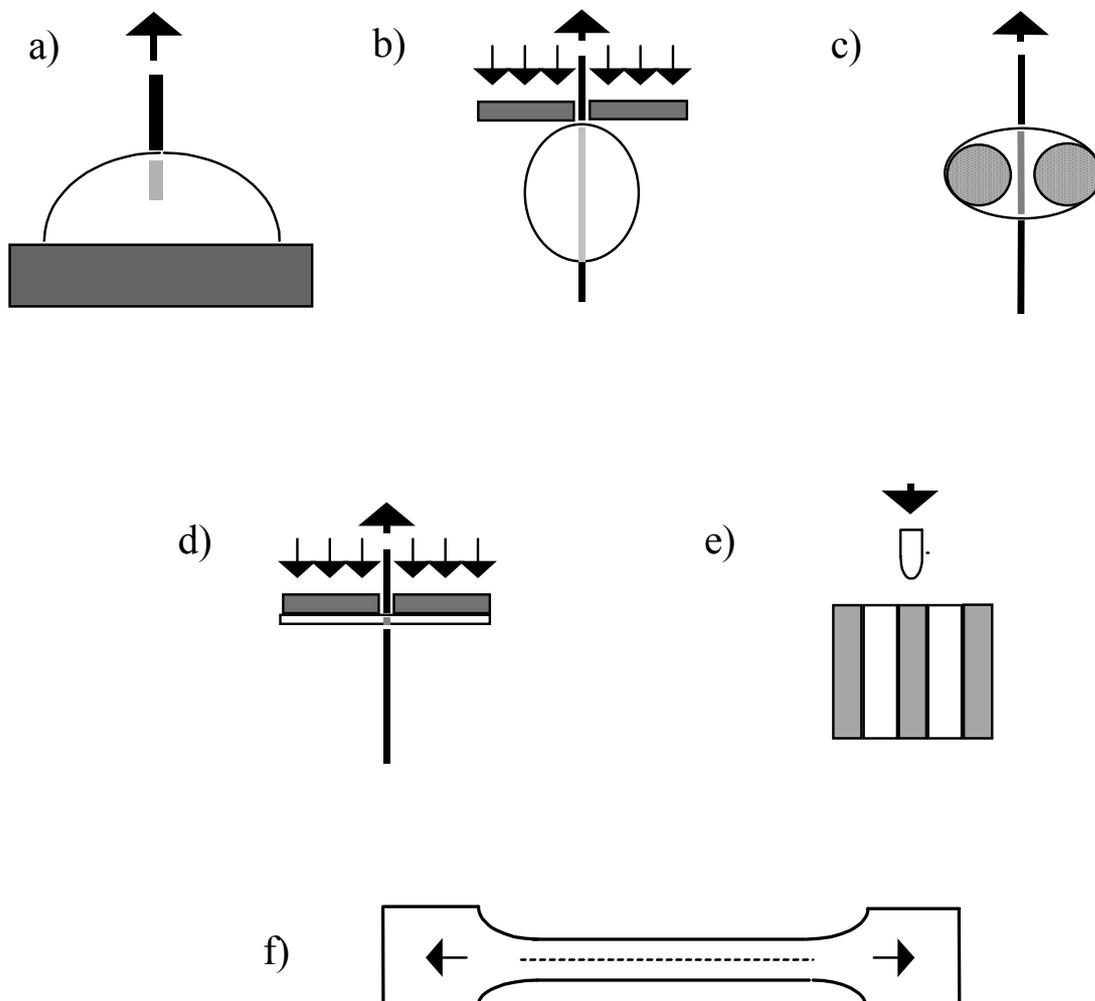


Bild 5: a) Faserauszugstest (*pull-out*); b) Tropfenabscherversuch (*microbond, droplet*); c) Dreifaserauszugstest (*three-fiber*); d) Filmabscherversuch (*microbond, film*); e) Fasereindrück-/durchdrückversuch (*mikroindentation, push-in, push-through, microcompression*); f) Fragmentierungsversuch (*fragmentation*)

Länge der Kontaktstelle. Experimentell gesehen ist das Ganze eine sehr komplizierte Arbeit, da man manchmal Hunderte von Proben braucht, die unter dem Mikroskop ausgemessen, geprüft und anschließend erneut unter dem Mikroskop untersucht werden müssen. Die registrierte Kraft  $F_d$  (in der Größenordnung von 10 – 500 mN, je nach System und Geometrie) wird auf die Kontaktfläche  $S$  normiert; das Ergebnis wird als *Grenzflächenfestigkeit*  $\tau$  der Haftpartner bezeichnet:

$$\tau = \frac{F_d}{S} = \frac{F_d}{\pi l_e d}, \quad (5)$$

wobei  $d$  der Durchmesser der Faser und  $l_e$  die Länge der Kontaktstelle ist. Der Fragmentierungsversuch verläuft anders: hier wird die Matrix, in die eine Faser eingebettet ist, belastet. Durch Übertragung von Schubspannungen in der Faser-Matrix-Grenzfläche bauen sich in der Faser Zugspannungen auf, die bei Erreichen des kritischen Wertes zum Bruch der Faser führen. Der zu messende Parameter ist in diesem Fall die Längenverteilung der Fragmente. Um die Grenzflächenfestigkeit bestimmen zu können, muss man die Festigkeit der Faser auf einer mittleren Länge des Fragmentes kennen; dazu sind bruchstatistische Betrachtungen erforderlich.  $\tau$  wird ähnlich wie in den ersten zwei Fällen bestimmt:

$$\tau = K \sigma_m \frac{d}{2l_m}$$

(KELLY-TYSON-Gleichung), wobei  $l_m$  die mittlere Länge des Fragments und  $\sigma_m$  die mittlere Bruchfestigkeit ist. Die Matrix wird dabei als plastisch angenommen.

Bei den mikromechanischen Versuchen wird die Größe  $\tau$  bestimmt. Dies ist eine effektive physikalische Größe, welche die Fähigkeit der Grenzfläche, eine Spannung zu übertragen, charakterisiert. Es wäre nicht richtig, zu behaupten, dass  $\tau$  die gesuchte adhäsive Festigkeit ist, da in realen Systemen sehr oft ein kohäsiver Bruch in der Nähe der Grenzfläche auftritt. Für praktische Zwecke jedoch ist  $\tau$  eine sehr wichtige und brauchbare Größe. In Verbindung mit der Kontrolle der Bruchstelle liefert sie Informationen über die schwächste Stelle eines Verbundwerkstoffs, welche es dann gestatten, diese Stelle gezielt zu stärken.

Die korrekte experimentelle Bestimmung der Adhäsionsfestigkeit ist sehr problematisch, da diese Größe nur indirekt aus mikromechanischen Tests bestimmt werden kann. Es fehlt auch ein geeignetes physikalisches Modell, welches die

Vorgänge an der Faser-Matrix-Grenzfläche in Mikroverbunden bei mechanischer Belastung beschreibt. Mit anderen Worten, es ist immer noch nicht klar, wie man die Deformationskomponente von der eigentlichen Adhäsionsarbeit in mikro-mechanischen Tests trennen kann. Es gibt zwar in der Literatur eine Schar von Modellen, welche den Bruchprozess in einer mechanisch belasteten Probe mit Hilfe einer numerischen Analyse des Spannungszustandes an der Grenzfläche mit der Methode der Finiten Elemente (FE) beschreiben (WU, CLAYPOOL (1991), CHEN, YOUNG (1991), DAOUST, VU-KHANH et al. (1993), MAROTZKE (1993), BECKERT, LAUKE (1997), FEIH, SCHWARTZ (1997)). Alle FE-Modelle, die auf der Grundlage der Linear-Elastischen-Bruchmechanik (LEBM) realisiert sind, haben jedoch denselben Mangel: die Haftung wird als ideal vorausgesetzt. Dabei wird vergessen, dass es die gesuchte Größe sein sollte. Die LEBM berücksichtigt keine Mikrostruktur, in unserem Fall also keine Oberflächenkräfte, welche letztendlich die Haftung bedingen. BAO und SUO (1992) wiederholen in einer kritischen Betrachtung zu Vorteilen und Grenzen der LEBM wie eine Beschwörung: „*No microscopic details are mentioned.*“ In einem Standardwerk der Bruchmechanik warnt ANDERSON (1991): „*Fracture mechanics has also been used (and sometimes abused) in the characterization of composite materials.*“ Man darf nicht aus den Augen verlieren, dass Verbundwerkstoffe heterogene Systeme sind mit sehr vielen Grenzflächen (Tausende  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ). Ähnlich wie in kolloidalen Systemen sind hier die Oberflächeneigenschaften genauso wichtig wie die Volumeneigenschaften (vgl. FRIEDRICHSBERG (1984)).

## 5.2 Konzept der lokalen Adhäsionsfestigkeit

Die Grenzflächenfestigkeit  $\tau$  charakterisiert die Haftung nur indirekt: sie spiegelt nicht nur die Art der Oberflächenkräfte wider, welche an der Kontaktbildung beteiligt waren, sondern auch zahlreiche zusätzliche Faktoren, die unter dem Begriff Deformationskomponente der Adhäsionsfestigkeit zusammengefasst werden. Die Deformationskomponente hängt ab von mechanischen Eigenschaften der beiden Haftpartner, geometrischen Parametern der Verbindung, der Art der Belastung, Spannungsfeldern in belastetem Zustand, gegebenenfalls Eigenspannungen. Folglich charakterisiert  $\tau$  nicht das Adhäsionsvermögen eines bestimmten Systems Faser-Matrix, sondern einer konkreten Verbindung dieses Systems. Aus diesem Grund wird sie oft als „scheinbare“ Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{app}$  („app“ für *apparent* = scheinbar) bezeichnet. Man kann also nicht allgemein behaupten, dass ein bestimmtes Paar Polymermatrix-Faser eine schwache oder starke Festigkeit

aufweist. Die Überlagerung verschiedener Einflussfaktoren ist die Ursache dafür, dass unterschiedliche Testverfahren unterschiedliche Resultate liefern, die teilweise nicht vergleichbar sind (PITKETHLY, FAVRE et al. (1993)). Grundsätzlich sollte aber für ein Faser-Matrix-System ein charakteristischer Parameter existieren, der dann bei der theoretischen Modellierung des makroskopischen Verhaltens des Verbundmaterials als *input*-Parameter zugrunde gelegt werden kann. Mit der Kenntnis dieses mikromechanischen Parameters sollte es möglich sein, das makroskopische Verhalten vorauszusagen sowie zielgerichtet die relevanten mechanischen Eigenschaften zu ändern (DÉSARMOT, FAVRE (1991), HOECKER, FRIEDRICH et al. (1995)).

GORBATKINA (1992) hat vorgeschlagen, die *lokale Adhäsionsfestigkeit*  $\tau_{ult}$  als einen solchen universellen Parameter zu benutzen.

Voraussetzung der Methode zur Bestimmung der lokalen Adhäsionsfestigkeit ist die Existenz eines Gebietes erhöhter, aber endlicher Spannungskonzentration in der Nähe der Krafteinleitung. Nur Defekte in diesem Bereich mit einer charakteristischen Ausdehnung  $l^*$  und einem charakteristischen endlichen Wert der Grenzflächen-spannung zwischen Faser und Matrix  $\tau^*$  sind kritisch für den Beginn der letztlich zum Versagen führenden Rissausbreitung entlang der Grenzfläche. Das heißt, dass die Grenzflächenfestigkeit im Moment der Defektaktivierung durch den Wert  $\tau^*$  charakterisiert wird. Unter der Annahme, dass Defekte aus dem Bereich  $l^*$  erst beim Erreichen der Peaklast der Kraft-Verschiebungskurve aktiviert sind, kann die „scheinbare“ Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{app}$ <sup>31</sup> als Verhältnis der Peaklast zur Größe der eingebetteten Faser-Matrix-Grenzfläche zur Ermittlung der lokalen Adhäsionsfestigkeit herangezogen werden:  $\tau_{app}$  wächst mit abnehmender Kontaktlänge  $l$ , bis diese mit der Ausdehnung des Gebietes erhöhter Spannungskonzentration vergleichbar wird:

$$\tau^* = \lim_{l \rightarrow l^*} \tau_{app} \quad .$$

Unter der lokalen Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  wird dann  $\tau^*$  bei  $l^* \approx \delta$  verstanden, wobei  $\delta$  eine charakteristische Größe wie etwa die Segmentlänge ist. Für die praktische Ermittlung von  $\tau_{ult}$  existieren mindestens zwei Möglichkeiten:

---

<sup>31</sup> Hier und im folgenden wird mit  $\tau_{app}$  die Grenzflächenfestigkeit bezeichnet.

- die Extrapolation der gemessenen Grenzflächenfestigkeit als Funktion der Kontaktlänge auf Null nach GORBATKINA (1992);
- die Berechnung nach dem Modell von ZHANDAROV und PISANOVA (1997), welches elastische und thermische Spannungen berücksichtigt.

Im Gegensatz zu  $\tau_{app}$  spiegelt  $\tau_{ult}$  die Intensität der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche wider. Mit anderen Worten,  $\tau_{ult}$  charakterisiert die Haftung quantitativ, da die Deformationskomponente in diese Größe nicht mehr eingeht:  $\tau_{ult}$  hängt weder von der Geometrie, noch von der Art der Belastung, noch von der Spannungsverteilung ab – jedenfalls, wenn davon ausgegangen wird, dass keine von der Matrix verschiedene Grenzschicht vorliegt. Dieser Fall muss noch einer genaueren Untersuchung unterzogen werden.

## 6 Experiment

Das wissenschaftliche Experiment unterscheidet sich von der Alltagserfahrung dadurch, dass es von einer mathematischen Theorie geleitet ist, die eine Frage stellt und fähig ist, die Antwort zu deuten<sup>32</sup>.

C.F.v.WEIZSÄCKER

Um die Frage nach einem Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Adhäsionsarbeit  $W_A$  und der Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  beantworten zu können, wurden folgende experimentelle Untersuchungen durchgeführt:

Tab. 6.0: Überblick über experimentelle Arbeiten

Methoden	System	gemessen	berechnet
Direkte Messung der Oberflächenkräfte (mit MASIF)	Glas-PS PS-PS	Adhäsionskraft $F_A$	<i>fundamental adhesion</i> • thermodynamische Adhäsionsarbeit $W_A$
Benetzung (liegender Tropfen)	Glas-PS Glas-PS Glas-PP	Randwinkel $\theta$	<i>fundamental adhesion</i> • thermodynamische Adhäsionsarbeit $W_A$
Mikromechanik ( <i>pull-out, microbond</i> )	Glas-PS Glas-PP Glas-ABS	Debondingkraft $F_d$	<i>practical adhesion</i> • scheinbare Adhäsionsfestigkeit $\tau_{app}$ , • lokale Adhäsionsfestigkeit $\tau_{ult}$ , • Adhäsionsarbeit $W_A$

<sup>32</sup> in: *Die Tragweite der Wissenschaft*, Stuttgart 1976

Die *fundamental adhesion* wurde mit der *practical adhesion* verglichen. Die eigenen experimentellen Daten wurden mit Literaturdaten vervollständigt, um verallgemeinernde Aussagen treffen zu können. Zum Vergleich wurde auch die in der Literatur vorhandene Informationen (IGC) über die Säure-Base-Eigenschaften der entsprechenden Oberflächen herangezogen.

## **6.1 Messung der Oberflächenkräfte mit MASIF**

Die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Oberflächenkräfte erlauben zur Zeit Messungen an festen Proben, seien es zwei zylindrische Festkörper mit zueinander orthogonalen Achsen (SFA<sup>33</sup>), zwei Kugeln (MASIF<sup>34</sup>) oder eine Kugel und eine ebene Fläche (AFM<sup>35</sup>). Für die Auswertung der Ergebnisse sind weitere Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften erforderlich. Die Bestimmung der Oberflächentopographie – die Proben müssen sehr glatt sein – kann mit AFM durchgeführt werden.

### **6.1.1 Material**

#### **6.1.1.1 Glas. Chemie der Glasoberfläche. Wasseradsorption**

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Materialien untersucht werden, die auch in realen Verbundwerkstoffen Verwendung finden. Aus Glas hergestellte hochmodulige Fasern werden oft zur Verstärkung unterschiedlicher Polymerwerkstoffe verwendet, welche heute in steigendem Maße zum Beispiel in der Autoindustrie eingesetzt werden. Glas wird zudem durch seine Eigenschaften (amorph, isotrop, im festen Zustand „ideal glatt“) für direkte Messungen der Oberflächenkräfte als geeignetes Standardmaterial angesehen (PARKER, YAMINSKY & CLAESSON (1993)). Als anorganisches Material wurde deshalb Glas benutzt.

Die Kenntnis von Struktur und Eigenschaften der Festkörperoberflächen ist für das Verständnis der Grenzflächenphänomene von großer Bedeutung. Das Vorhandensein bestimmter Adsorptionsschichten an der Oberfläche kann eine Aussage über den Einfluss einzelner molekularer Wechselwirkungsmechanismen erschweren bzw. verfälschen. So ist allgemein bekannt, dass Wasseradsorptionsschichten auf der Glasoberfläche das Adhäsionsvermögen verringern

---

<sup>33</sup> *Surface Force Apparatus*

<sup>34</sup> *Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*

<sup>35</sup> *Atomic Force Microscope*

oder anderweitig beeinflussen (WOO, PIGGOTT (1987), YI (1988), GORBATKINA, IVANOVA-MUMJIEVA (1996)), wobei die Erklärung dieses Phänomens sowie der ihm zugrunde liegenden Mechanismen heute als ein grundlegendes Problem der Adhäsionsforschung angesehen wird.

Gläser sind Festkörper, die durch rasches Abkühlen ihrer Schmelzen hergestellt werden. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Viskosität der Schmelze drastisch zu; unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  erfolgen die strukturellen Umwandlungen dann so langsam, dass die Struktur „eingefroren“ wird. Für geschmolzenes Quarz (oder Quarzglas) liegt  $T_g$  bei 1450 K, für „Fensterglas“ bei 800 K.

Zahlreiche experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die chemischen Eigenschaften von Glasoberflächen von denen des Glasinnern unterscheiden. Verschiedene Faktoren können zur Änderung der Oberflächeneigenschaften beitragen: mechanische Vorbehandlung, Einlagerung von „fremden“ Partikeln infolge thermischer Behandlung, Adsorption von Ionen und Molekülen aus dem angrenzenden Medium.

Da die Oberflächenkräfte zwischen zwei Festkörpern (wie der Name besagt) stark von den Eigenschaften der beiden Oberflächen abhängen, scheint es zweckmäßig, diese näher zu betrachten.

Beim Aufbau der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche (Glas oder Quarzglas) im Schmelzprozess kommt es zum Auftreten ungesättigter Siliziumatome an der Oberfläche. Beim Kontakt mit Wasser oder Wasserdampf werden Wassermoleküle an diese angebunden; dies führt zur Bildung von Silanolgruppen ( $\text{SiOH}$ ). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von amorphen  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen hängen von Anzahl und Verteilung der Silanolgruppen ab. Eine unporöse vollständig silanolisierte  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche besitzt in der Regel 4 bis 5  $\text{SiOH}$ -Gruppen auf  $1 \text{ nm}^2$  (UNGER (1979)). Im diesem Fall ist jedes Siliziumatom mit einer Hydroxylgruppe ( $\text{OH}$ ) versehen. Die Adsorption von Wasser wird als Resultat der Wechselwirkung von Wassermolekülen mit den an der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen betrachtet (KISELEV (1965), KLIER, SHEN & ZETTLEMOYER (1973), HAIR (1977), KLIER, ZETTLEMOYER (1977), BARRACLOUGH, HALL (1978), PASHLEY, KITCHENER (1979)). In zahlreichen Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei der Wasseradsorption mindestens drei Typen von

Wechselwirkungen der H<sub>2</sub>O-Moleküle mit der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche auftreten (SERGEEVA (1986)):

- physikalische Adsorption von Wasser; H<sub>2</sub>O-Moleküle sind relativ schwach mit der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche gebunden. Solche Wasserschichten werden schon bei T=150-200 °C praktisch vollständig von der Oberfläche entfernt.
- H<sub>2</sub>O-Moleküle, die mit den an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche vorhandenen OH-

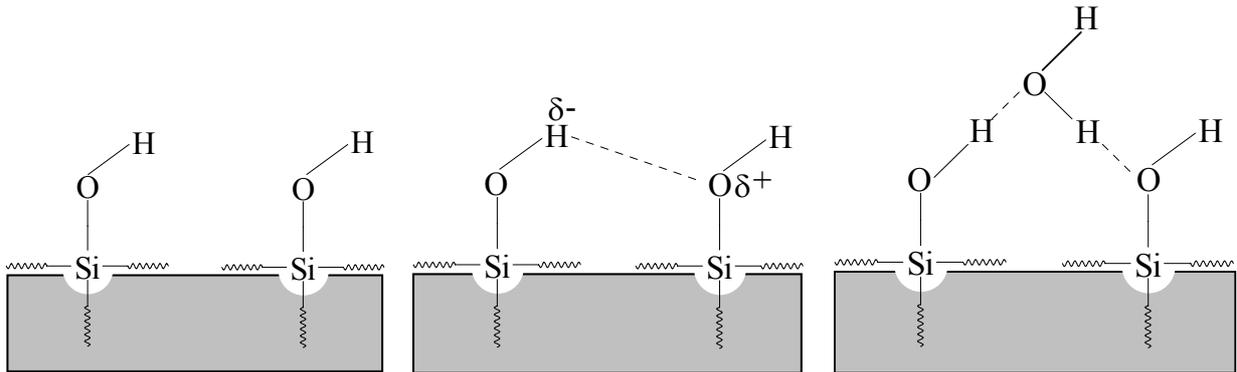


Bild 6.1: Schematischer Aufbau unterschiedlicher Typen von Hydroxylgruppen an einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche

Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Diese können erst bei Temperaturen um 400 °C entfernt werden.

- freie Hydroxylgruppen, welche erst bei T=1100-1200 °C entfernt werden können. Die Entfernung von freien Hydroxylgruppen wird durch die Bildung von Siloxangruppen begleitet (YOUNG (1958), UNGER (1979)):



die weniger polar sind, als Silanolgruppen, und deshalb weniger funktionsfähig.

Untersuchungen der Wasseradsorption auf SiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit unterschiedlicher Dichte der Silanolgruppen (KLIER, SHEN & ZETTLEMOYER (1973), KLIER, ZETTLEMOYER (1977)) haben ergeben, dass zunächst einzelne H<sub>2</sub>O-Moleküle an die Oberfläche angebunden werden, wobei das Sauerstoffatom zur Oberfläche gerichtet ist. Danach werden Wassercluster gebildet, die 5-6 Wassermoleküle enthalten.

Durch den Grad der Hydroxylierung der Glas- bzw. Quarzglasoberfläche wird der Charakter ihrer Wechselwirkung mit Wasser bestimmt, d.h., der Grad der Hydrophilie

der Oberfläche. Eine vollständig silanolisierte Oberfläche, die eine Dichte von 4-5 OH-Gruppen pro 1 nm<sup>2</sup> aufweist, ist vollständig hydrophil.

Bei einer Konzentration der OH-Gruppen von 45% und höher infolge der Adsorption von Wasserdampf aus der Luft wird auf der Quarzoberfläche eine monomolekulare Wasserschicht gebildet, welche dann gute Benetzungseigenschaften gewährleistet (CHURAEV (1996)). Allerdings findet nicht immer eine vollständige Bedeckung statt, weswegen die Oberfläche von geschmolzenem Quarz normalerweise mit Wasser nicht vollständig benetzbar ist (CHURAEV (1996)).

Neben den optischen und mechanischen Eigenschaften ist die hohe chemische Beständigkeit von Gläsern ein wichtiges Auswahlkriterium für den Werkstoff Glas. Eine Vielzahl von Autoren beschäftigte sich mit dem chemischen Angriff auf Gläser (PRILLER (1998)).

Tab. 6.1: Chemische Zusammensetzung von DURAN-Glas

Hauptbestandteile	ca. Gewichts %
SiO <sub>2</sub>	81
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2

Für die Herstellung der kugelförmigen Proben wurde DURAN-Glas verwendet. DURAN ist gegen Wasser, neutrale und saure Lösungen, starke Säuren und deren Mischungen sehr beständig. Bei der Einwirkung von Wasser und Säuren werden nur geringe Mengen, vorwiegend einwertige Ionen, aus dem Glas gelöst. Dabei bildet sich auf der Glasoberfläche eine sehr dünne, porenarme Kieselschicht, die den weiteren Angriff hemmt<sup>36</sup>.

Der Grad der Hydrophilie des DURAN-Glases wurde mit der Methode des liegenden Tropfens an speziell dafür hergestellten Platten bestimmt. Die Reinigung der Platten erfolgte in diesem Fall (wie auch bei allen anderen Untersuchungen an Proben aus DURAN-Glas bzw. Quarzglas) nach folgender Rezeptur:

Zuerst wurden die Proben einer 15minütigen Reinigung mit leicht vorgeheizter 95%iger Chromschwefelsäure unterzogen, danach kurz mit Wasserstoffperoxid

<sup>36</sup> in: Datenblatt Schott-Rohrglas GmbH, Bayreuth

abgespült, anschließend gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und schließlich etwa 5 Minuten an der Luft getrocknet.

In der Literatur findet man mehrere Möglichkeiten zur Reinigung von Gläsern, Quarzgläsern und Quarz. Eine zurzeit sehr beliebte Methode ist die Reinigung mit Piranha-Lösung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch die oben beschriebene Prozedur bevorzugt. Der Reinigungsgrad einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche kann mit Hilfe von elektrokinetischen Messungen überprüft werden, indem man die Werte des sogenannten Zetapotentials vergleicht (SERGEEVA, SOBOLEV & CHURAEV (1981), CHURAEV, SERGEEVA et al. (1981)): je größer der absolute Betrag des Zetapotentials, desto reiner die Oberfläche. Der Wert des Zetapotentials von Quarzglas liegt im Intervall von  $-140$  bis  $-80$  Millivolt und hängt bei gleichbleibenden anderen Bedingungen (Elektrolytkonzentration, Ionensorte) von der Reinigungsprozedur ab.

Von SERGEEVA (vgl. SERGEEVA, SOBOLEV & CHURAEV (1981)) wurde mit Hilfe der kapillaren Elektrokinetik festgestellt, dass die mit Chromschwefelsäure und Wasserstoffperoxid gereinigten Quarzglasoberflächen die höchsten Zetapotential-Werte lieferten. Außerdem gibt es begründete Bedenken, dass  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen durch Piranha-Lösung irreversibel beschädigt werden, worauf Risse in dünnen (einige Dutzend nm) Benetzungsfilmen hindeuten<sup>37</sup>.

Die Benetzungsuntersuchungen mit Wasser an den gereinigten DURAN-Glasplatten ergaben Randwinkelwerte von  $3-5^\circ$ . Wurden die Platten weitere 15-20 Minuten an der Luft liegen gelassen, so wurden höhere ( $10-15^\circ$ ) Randwinkelwerte gemessen; es erfolgte also eine Hydrophobierung der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche aus der Luft.

#### **6.1.1.2 Polymer**

Als Polymere sind für Messungen mit MASIF Thermoplaste zu bevorzugen, da die vorwiegende Wirkung von VAN-DER-WAALS-Kräften eine relativ schwache Haftung (im Vergleich beispielsweise zu Epoxidharzen) an der Glasfaser gewährleisten müsste. Somit müssten die Messergebnisse mit den Ergebnissen der zerstörenden mikromechanischen Tests vergleichbar sein. Dies sollte letzten Endes zum Verständnis der Rolle der Oberflächeneigenschaften (Oberflächenenergie, thermodynamische Adhäsionsarbeit) bei der Festigkeit adhäsiver Verbindungen führen.

---

<sup>37</sup>SCHULZE, TU Bergakademie Freiberg, private Mitteilung; eigene Beobachtungen bei der Messung dünner wäßriger Benetzungsfilme mit Hilfe der Mikrointerferometrie

Für die Herstellung von Polymerverbundwerkstoffen werden zunehmend Thermoplaste wie PEEK, PPS, PC, PP, PA, PS eingesetzt, deshalb wurde für die Messung der Oberflächenkräfte neben Glas Polystyren verwendet. Dieses Polymer ist gut untersucht und aufgrund seiner glatten Oberfläche (ataktisches Polystyren ist amorph) als Probenmaterial für Messungen der molekularen Wechselwirkungen sehr gut geeignet.

Tab. 6.2: Physikalische Eigenschaften von PS 148 H (BASF)

Material	Molekulargewicht, g/mol			Glasübergangstemperatur, $T_g$ , °C	Zug-E-Modul, $E$ , GPa	therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ , $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Zug-Festigkeit, $\tau$ , MPa
	Mn	Mw	Mz				
PS148 H	140000	280000	440000	104	3,24	40	53

Ein Makromolekül des Polystyrens enthält  $n$  Monomere;  $n$  ist dabei der Polymerisationsgrad. Jedes Monomer enthält einen Benzolring – eine Baueinheit aus 6 C-Atomen. Pro C-Atom ist ein Valenzelektron gewissermaßen überzählig. Die 6 Valenzelektronen (sogenannte  $\pi$ -Elektronen) sind symmetrisch über den Sechsering verteilt, wobei sie ringförmige Elektronenwolken bilden, die beiderseits über die

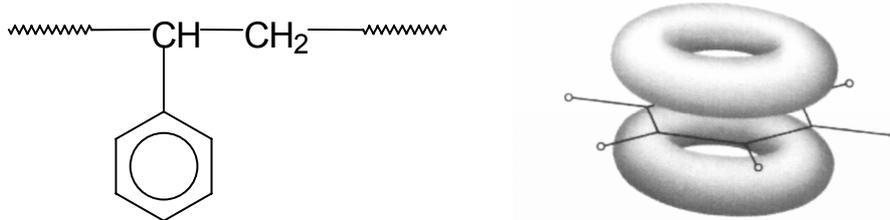


Bild 6.2: Strukturformel von Polystyren (links); Benzolring (vgl. ARNI (1998)) (rechts)

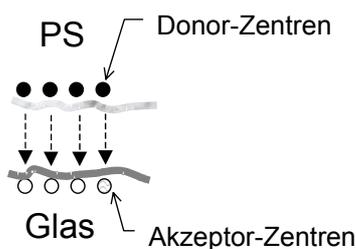
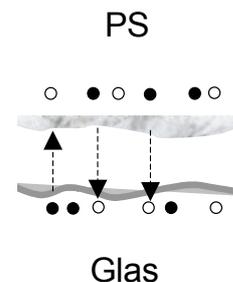


Bild 6.3: Schematische Darstellung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen im System PS-Glas; ideal (links) und real (rechts)



Ringebene ragen. Beim Kontakt Glas-Polystyren verschiebt sich die Elektronendichte vom Polystyren zum Glas, bis ein neuer, energetisch günstigerer Zustand erreicht ist.

Man spricht von der Bildung von Donator-Akzeptor-Bindungen zwischen den beiden Oberflächen.

Die Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen können mit der LEWIS'schen Säure-Base-Theorie beschrieben werden (vgl. auch Abschnitt 3.1.3). Danach fungiert ein Reaktionspartner als Elektronenpaar-Donator (LEWIS-Base), der andere als Elektronenpaar-Akzeptor (LEWIS-Säure). Auf den Oberflächen existieren geladene Donor- und/oder Akzeptorzentren. Die Existenz solcher Zentren verleiht den Oberflächen das Vermögen sowohl zu Donator- als auch zu Akzeptoraktivitäten. Polystyren ist monopolar (vgl. Abschnitt 4.2.6) und fungiert hauptsächlich als Donator. Es hängt allerdings immer vom gegebenen Bezugssystem ab, ob ein Material sich monopolar oder bipolar verhält. Unpolare Substanzen sind immer inert, unabhängig vom Bezugssystem.

Die Theorie der Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen für Polymere ist noch in der Entwicklung, deshalb wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf diese Art der Wechselwirkung nicht näher eingegangen und auf die Spezialliteratur verwiesen (GUTMANN (1971, 1983)).

Außer Polystyren wurden für die direkte Messung der Oberflächenkräfte auch Polystyrenderivate verwendet. Frühere Untersuchungen haben ergeben, dass sowohl die Elektronenpaar-Donator-Eigenschaft als auch das Ionisationspotential durch die Donator-Substituenten beeinflusst werden (AUGSBURG (1998)). Beispielsweise führt der OH-Substituent zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung von 28,3 mJ/m<sup>2</sup> auf 44,1 mJ/m<sup>2</sup>. Dieses Verhalten kann mit der Polarität der OH-Gruppe erklärt werden. Bei den Polystyrenderivaten mit CH<sub>3</sub>- und OCH<sub>3</sub>-Gruppen konnten jedoch keine deutlichen Unterschiede festgestellt werden. Von AUGSBURG (1998) wurden systematische Polaritätsuntersuchungen mit der Adsorption solvatochromer Farbstoffe durchgeführt. Die Substituenten zeigten einen starken Einfluss auf die Verschiebung der längstwelligsten Adsorptionsbande der am Polymer adsorbierten Farbstoffe und damit auf die errechneten Polaritätsparameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und AN (Akzeptorzahl, vgl. GUTMANN (1983)). Die errechneten Akzeptorzahlen sinken mit wachsender Polarität der in den Polystyrenderivaten erhaltenen funktionellen Gruppen. So konnte die nachfolgend aufgeführte Reihe von Donator-Akzeptor-Eigenschaften für einige Derivate aufgestellt werden:



wobei sich die Donator-Akzeptor-Eigenschaften von links (Akzeptor) nach rechts (Donor) ändern. In den eckigen Klammern stehen die entsprechenden AN-Zahlen.

Tab. 6.3: Eigenschaften der mit MASIF untersuchten Polystyrenderivate

Substituent	Molekulargewicht, g/mol			Glasübergangs- temperatur
	Mw	Mn	Mw / Mn	$T_g, ^\circ\text{C}$
OH	55000	27000	2,0	65
OCH <sub>3</sub>	327000	164000	2,0	111
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	70000	77000	1,1	–
H (PS Nr.1)	185500	92850	2,0	–
H (PS Nr.2)	1800000	1800000	1,0	–

### 6.1.2 Messprinzip

Die Messungen der Oberflächenkräfte erfolgten mit Hilfe einer Kraftmessapparatur vom Typ MASIF (Measurement and Analysis of Surface and Interaction Forces, Anutech Pty, Australien).

Das Meßprinzip geht auf die sogenannte *jump*-Methode zurück, welche von SPARNAY und JOCHEMS (vgl. LODGE (1983)) Anfang der 60-er Jahre konzipiert, später von TABOR und WINTERTON (1969) mit großem Erfolg umgesetzt und von ISRAELACHVILI

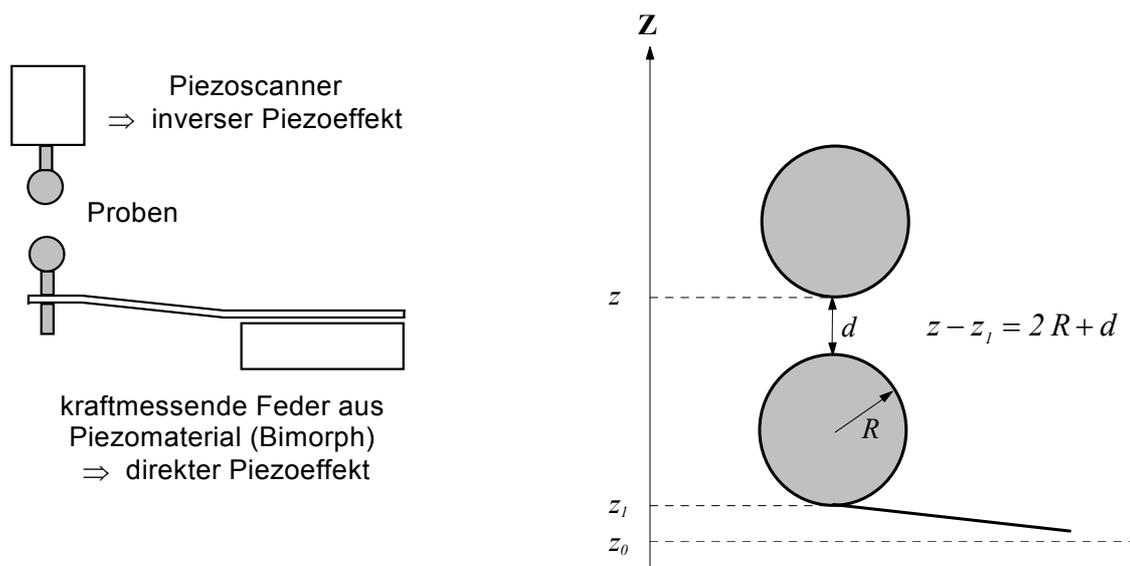


Bild 6.4: *Jump*-Prinzip (links); Schematischer Aufbau des Geräts (rechts)

(ISRAELACHVILI, ADAMS (1978), ISRAELACHVILI (1991)) weiterentwickelt wurde.

Diese Methode beruht im Wesentlichen auf dem Gleichgewicht dreier Kräfte: der Anziehungskraft zwischen den beiden Festkörperoberflächen, der Abstoßungskraft, welche nach Berührung der Körper der weiteren Anziehung entgegenwirkt, und der Kraft einer Feder.

Die von PARKER (1992, 1994) entwickelte Methode zur Kraftdetektion unterscheidet sich jedoch von der in der klassischen *Surface-Force-Apparatur* (SFA). Sie beruht nicht auf Interferometrie wie bei der SFA, sondern nutzt den direkten piezoelektrischen Effekt aus. Die untere der beiden kugelförmigen Proben sitzt auf einem piezoelektrischen Biegebalken (Bimorph). Die Auslenkung (Deformation) desselben infolge der Wirkung der Oberflächenkräfte erzeugt elektrische Ladungen, die über einen hochempfindlichen Ladungsverstärker in eine elektrische Spannung gewandelt werden (vgl. STEWART (1995)). Die Kraft, die den (elastischen) Biegebalken in seine Ursprungslage zurückzieht, ist proportional zur Auslenkung. Durch Eichung kann ein in guter Näherung linearer Zusammenhang zwischen der Spannung am Ausgang des Ladungsverstärkers und der auf den Biegebalken wirkenden Kraft hergestellt werden.

Zusätzlich lässt sich die untere Probe in horizontaler Richtung über zwei Mikrostellglieder positionieren. Die obere Probe lässt sich mittels eines Piezoscanners in vertikaler Richtung (z-Richtung) bewegen.

Das Messprinzip, die *jump*-Methode, beruht auf der mechanischen Instabilität des Systems (vgl. ISRAELACHVILI, ADAMS (1978), LODGE (1983)). Um die Kräfte zwischen den Oberflächen messen zu können, müssen die beiden Körper durch Bewegen der oberen Probe zunächst in Kontakt gebracht werden. Wenn sich die Oberflächen im Wirkungsbereich der Anziehungskräfte befinden, werden sie voneinander angezogen, und der Biegebalken erzeugt proportional seiner Auslenkung ein elektrisches Signal, woraus die wirkende Kraft berechnet werden kann. In einem bestimmten Moment „springt“ dann die untere Kugel, daher der Name: *jump*.

Die untere Kugel sitzt fest auf dem Biegebalken, dessen Auslenkung  $z_1 - z_0$  eine bestimmte Spannung erzeugt, welche gemessen werden kann (d.h., bei Vorgabe von  $z$  wird  $z_1$  gemessen).

Nach dem Schnittprinzip werden jetzt alle Kräfte betrachtet, die auf die untere Kugel einwirken (Kräfte, die in positiver z-Richtung wirken, sind negativ, und Kräfte, die „nach unten“ wirken, sind positiv).

Da ist zunächst die Anziehung  $F_a$  („a“ für *attractive force*) zwischen den beiden Oberflächen:  $F_a = -C_a / d^n$  (im Falle zweier Kugeln ist  $n = 2$ ). Des Weiteren die Abstoßung  $F_r$  („r“ für *repulsion force*) zwischen den beiden Oberflächen, die nach Berührung der Kugeln der weiteren Anziehung entgegen wirkt:  $F_r = C_r / d^m$  (im Falle zweier Kugeln ist  $m = 8$ ). Schließlich die Kraft  $F_b$ , die den Biegebalken in seine Ausgangslage zurückzieht:  $F_b = k(z_1 - z_0)$ . Alle diese Kräfte müssen sich im Gleichgewicht befinden:

$$F_{res} = F_r + F_a + F_b = 0$$

oder (wegen  $z - z_1 = 2R + d$ )

$$\frac{C_r}{d^m} - \frac{C_a}{d^n} = k(d + 2R + z_0 - z).$$

Mit  $d$  als Argument beschreibt der linke Term dieser Gleichung eine Funktion, die die Gestalt des bekannten LENNARD-JONES-Potentials hat. Der rechte Term beschreibt eine einfache Gerade. Die zu einem vorgegebenen  $z$  der oberen Kugel gehörigen Gleichgewichtslagen  $z_1$  der unteren Kugel entsprechen dann genau den  $d$ -Koordinaten der Schnittpunkte dieser beiden Kurven.

Bei der Auslenkung  $\delta d$  der unteren Kugel aus einer solchen Gleichgewichtslage ändert sich die resultierende Kraft  $F_{res}$  um  $\delta F_{res}$ . Wenn bei  $\delta d > 0$  (Auslenkung nach unten) auch  $\delta F_{res} > 0$  ist (nach unten wirkende Kraft wird größer), dann ist die Gleichgewichtslage instabil; ebenso, wenn bei  $\delta d < 0$  auch  $\delta F_{res} < 0$  ist. Instabile Gleichgewichtslagen sind also durch

$$\frac{\partial F_{res}}{\partial d} > 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \left( \frac{C_r}{d^m} - \frac{C_a}{d^n} \right)}{\partial d} > k$$

gekennzeichnet. Analog sind stabile Gleichgewichtslagen durch

$$\frac{\partial F_{res}}{\partial d} < 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \left( \frac{C_r}{d^m} - \frac{C_a}{d^n} \right)}{\partial d} < k$$

gekennzeichnet. Von messtechnischer Bedeutung sind jedoch die Gleichgewichtslagen (d.h., Schnittpunkte der Funktion  $F_1(d) = F_r + F_a$  mit der von  $z$  abhängigen Geraden  $F_2(d) = -F_b$ ), in denen

$$\frac{\partial F_{res}}{\partial d} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \left( \frac{C_r}{d^m} - \frac{C_a}{d^n} \right)}{\partial d} = k$$

gilt (d.h., in denen  $F_1$  und  $F_2$  denselben Anstieg haben). Wird in einer solchen Gleichgewichtslage der Abstand  $d$  bei der Annäherung der beiden Kugeln nur geringfügig kleiner, dann wird die Gleichgewichtslage instabil, und die untere Kugel springt in die nächste stabile Gleichgewichtslage – man spricht von einem Sprung in Kontakt (*jump-in*). Analog springt sie nach unten (*jump-out*), wenn bei der Separation der Kugeln in einer Gleichgewichtslage mit  $\frac{\partial F_{res}}{\partial d} = 0$   $d$  nur geringfügig größer wird. In

Bild 6.5 ist die dabei auftretende Hysterese gut zu sehen. Außerdem sieht man, dass der Biegebalken einerseits weich genug sein muss, um bei bestimmten Lagen  $z$  der oberen Kugel zwei Gleichgewichtslagen der unteren Kugel zu ermöglichen, so dass *jump-in* und *jump-out* auftreten können, und andererseits steif genug, um *jump-in*

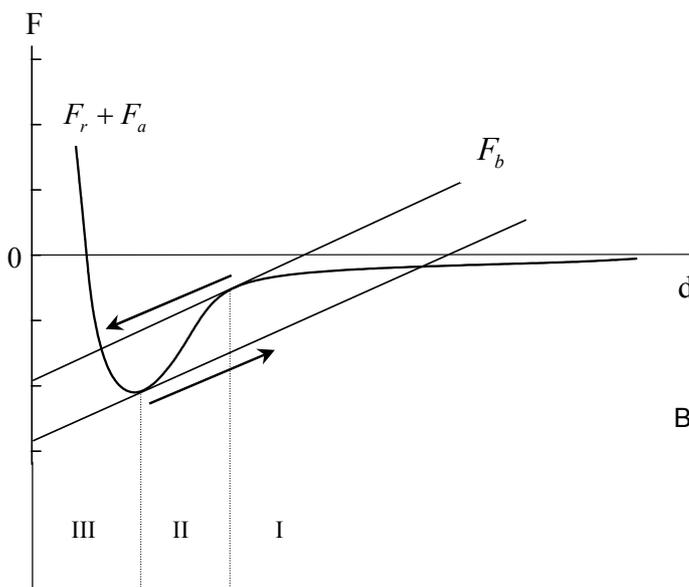


Bild 6.5: *Jump*-Methode; Oberflächenkräfte in den Bereichen I und III messbar, im Bereich II wegen Instabilität nicht messbar

und *jump-out* bereits bei den vom Gerät verwirklichtbaren kleinen Auslenkungen  $z_1 - z_0$  zu ermöglichen.

*Welche relevanten physikalischen Größen können mit MASIF gemessen werden?*

- Die elektrische Spannung  $U_1$  des Piezoscanners in mV in Abhängigkeit von der Zeit;
- gleichzeitig auch die durch diese Spannung verursachte Ausdehnung bzw. Kontraktion des Piezoscanners, also der Weg; allerdings nur indirekt;
- und die elektrische Spannung  $U_2$  des piezoelektrischen Biegebalkens, welche infolge der Wirkung der Oberflächenkräfte durch seine mechanische Auslenkung erzeugt wird; ebenfalls in mV und in Abhängigkeit von der Zeit.

*Wie bekommt man aus den Rohdaten Kraft-Abstandskurven?*

- Die Kraft, die den Biegebalken in seine Ursprungslage  $z_0$  zurückzieht, ist proportional zur Auslenkung  $z_1 - z_0$ ; der Proportionalitätsfaktor ist die Federkonstante  $k > 0$ .

Die Federkonstante ist im Allgemeinen unbekannt. Sie ändert sich mit der Längenänderung des freien Endes des Biegebalkens und muss dementsprechend nach jeder Messreihe neu bestimmt werden. Ist die Federkonstante bekannt, kann die Kraft aus der gemessenen elektrischen Spannung errechnet werden:  $U_2$  [mV]  $\rightarrow$   $F$  [N].

- Die durch die vorgegebene elektrische Spannung verursachte Ausdehnung bzw. Kontraktion des Piezoscanners ist ebenfalls im Allgemeinen nicht bekannt. Um die erst vorgegebene und dann registrierte elektrische Spannung in den entsprechenden Weg umrechnen zu können, muss regelmäßig eine Eichung des LVDT (des linear transformatorischen induktiven Wegaufnehmers) vorgenommen werden. Ist die Proportionalitätskonstante zwischen der elektrischen Spannung und der Ausdehnung (der Eichungsfaktor) bekannt, kann der Weg bestimmt werden:  $U_1$  [mV]  $\rightarrow$   $\Delta z$  [nm].

Fazit: Zur erfolgreichen Durchführung derartiger Experimente sind mindestens noch zwei weitere Messungen notwendig – die der Federkonstante des Biegebalkens und die des Eichungsfaktors des LVDT.

*Welche Informationen können daraus gewonnen werden und welche nicht?*

Aus den so erhaltenen Kraft-Abstandskurven können zweierlei Arten von Informationen entnommen werden:

- Bei der Annäherung zweier Körper können die anziehenden bzw. abstoßenden Oberflächenkräfte gemessen werden (bis zum *jump-in*); die Messung erfolgt integral über die gesamte Probenoberfläche. Die Beiträge einzelner Wechselwirkungsmechanismen auf die Adhäsion (VAN-DER-WAALS-Kräfte, elektrostatische Kräfte, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen) bleiben nach wie vor unbekannt. Ohne eine zusätzliche Einrichtung zur Bestimmung der absoluten Entfernung  $d$  zwischen den beiden Oberflächen gehen diese Informationen einfach verloren.

Im Falle eines „negativen“ Abstandes zwischen den Ausgangsflächen hat man eine Verformung im Bereich der Berührungsstelle, für die allein die Oberflächenkräfte (in Abwesenheit einer äußeren Belastung!) verantwortlich sind. Auch hier gilt: quantitative Aussagen zu dieser Verformung können ohne genaue Kenntnis von  $d$  nicht gemacht werden.

- Beim Separieren der Körper, wofür eine mechanische Kraft benötigt wird, misst man die Adhäsionskraft. Die Adhäsionskraft kann auf der Basis der oben genannten Theorien der Adhäsionsmechanik in die Oberflächenenergie bzw. Adhäsionsarbeit umgerechnet werden (vgl. Abschnitt 3.3).

### **6.1.3 Messprozess**

Messungen mit MASIF unterscheiden sich von Messungen mit SFA dadurch, dass man die absoluten Entfernungen zwischen den Oberflächen nicht messen kann. Bis zu einem bestimmten Moment kann man einen Spalt zwischen den Kugeln mit einem optischen Mikroskop beobachten. Danach misst man „blind“: man versucht so langsam, wie möglich, d.h. mit kleinen Schritten, die obere Kugel der unteren anzunähern. Da man im Allgemeinen nicht weiß, ob die Kugeln in Kontakt gekommen sind oder nicht, führt man eine Zwischenmessung durch, die aus einem Zyklus „Annäherung – Separation“ (= Ausdehnung – Kontraktion des Piezoscanners) besteht. Dann schaut man sich die erhaltene Kurve (Bimorph-Signal gegen LVDT-Signal) an. Wenn das Ergebnis noch nicht dem erwünschten entspricht (vgl. Bild 6.6d), ändert man die Ausgangsposition der oberen Probe für den Messzyklus

„Annäherung – Separation“ mit Hilfe des z-Mikrostellgliedes in weiteren sehr kleinen Schritten.

Der Messprozess kann in folgende Stadien unterteilt werden:

0. Kugeln sind „unendlich“ weit voneinander entfernt. Die Verbindungskurven der Messpunkte (Messkurven) sind annähernd Geraden, die parallel zur LVDT-Achse liegen.
1. Die Messkurven haben immer noch die Gestalt von Geraden, bilden jetzt jedoch mit der LVDT-Achse einen Winkel  $\neq 0$ : die Oberflächen der beiden Körper „spüren“ die gegenseitige Existenz, der Bimorph lenkt sich nach oben aus.
2. Die Messkurven sind gekrümmt, wobei sich bei Annäherung und Separation annähernd die gleichen Kurven ergeben: die beiden Körper ziehen sich an; es erfolgt jedoch noch kein *jump-in*.
3. Eine weitere Annäherung der oberen Kugel an die untere liefert zwei Messkurven, die sich voneinander unterscheiden. Außerdem liegen die Kurven im Kontaktbereich nahezu parallel zur Bimorph-Achse. Daraus kann man schließen, dass der molekulare Kontakt aufgrund der Rauigkeit beider Oberflächen noch nicht erreicht wurde und eine weitere Annäherung notwendig ist. In (MANGIPUDI (1995)) wurde festgestellt, dass manche Proben aneinander „gedrückt“ werden müssen, um oberflächenrelevante Werte zu bekommen.

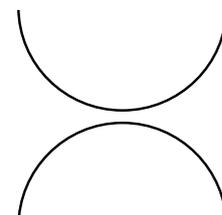
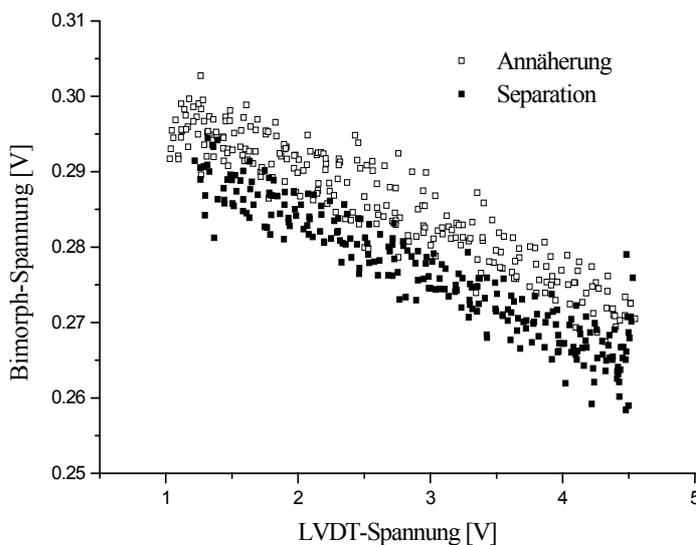


Bild 6.6a: **Schritt 1** Gestalt der Kugeln in Anwesenheit einer schwachen Anziehung zwischen ihren Oberfläche

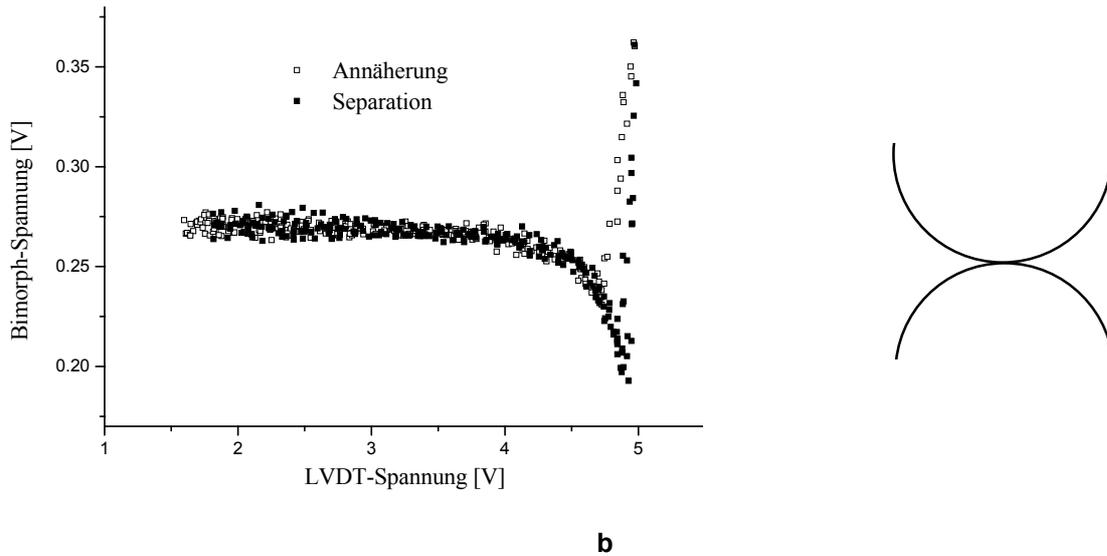


Bild 6.6b.: **Schritt 2** Kugeln berühren sich mit ihren Oberflächen

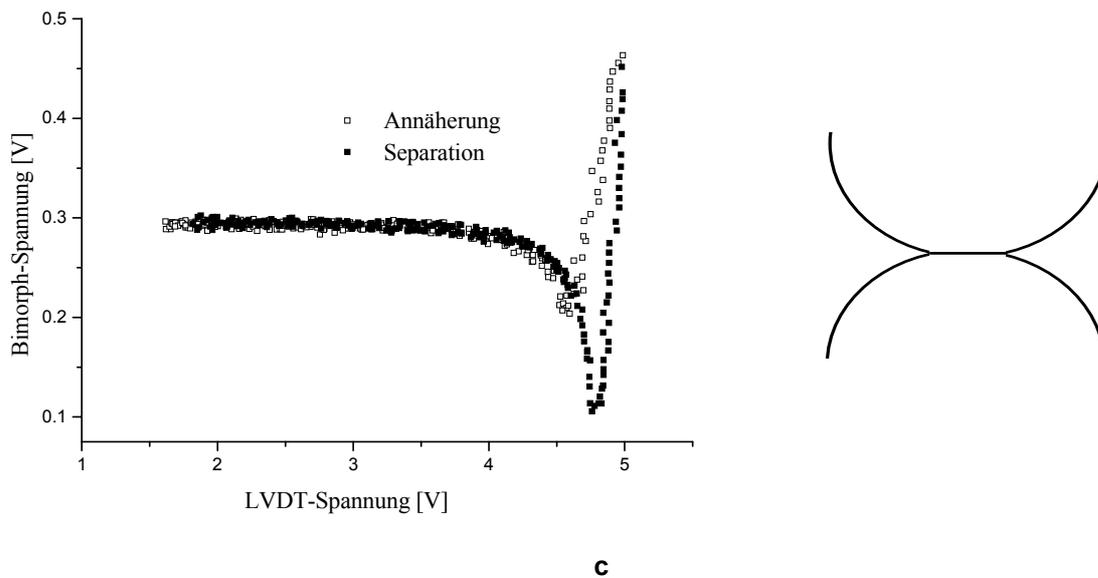
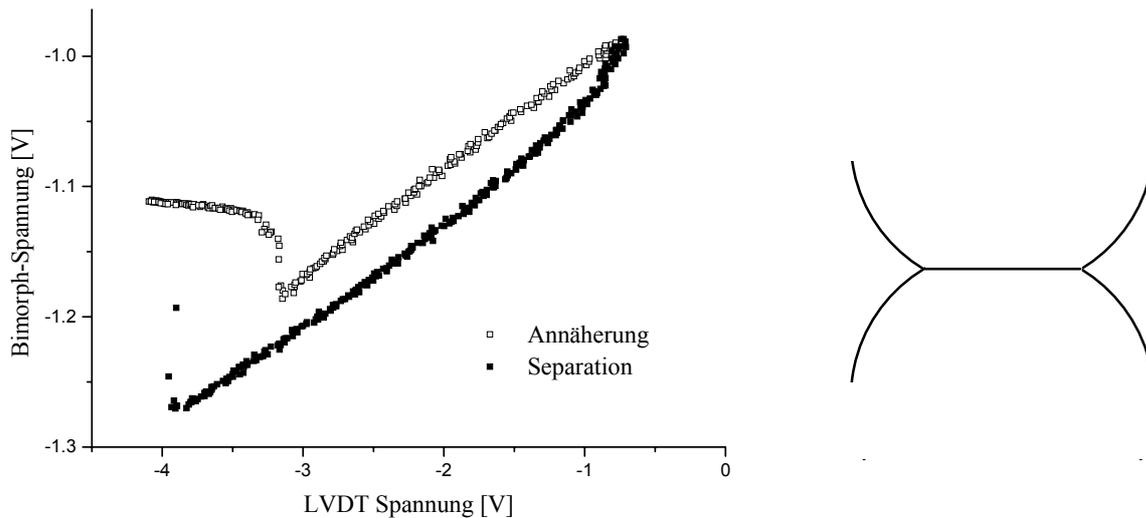


Bild 6.6c.: **Schritt 3** Kugeln deformieren sich in der Nähe der Kontaktstelle

4. Das Resultat ist zufriedenstellend. Es gibt einen deutlichen *jump-in* und einen deutlichen *jump-out*. Diese Messkurven kann man aufnehmen und auswerten.

#### 6.1.4 Probenpräparation

Das Messgerät wurde vom Hersteller ursprünglich für zwei kugelförmige Proben konzipiert. Um schlüssige Folgerungen aus den gemessenen Daten erhalten zu können, muss man sicher sein, dass sich die am Bimorph befestigte zweite Probe exakt unter der ersten Probe befindet.



d

Bild 6.6d: **Schritt 4** Deformation der Kugeln infolge der Wirkung der Oberflächenkräfte

Dies ist erforderlich, da die gesamte Auswertung auf eine Krafrichtung ausschließlich in z-Richtung hin ausgelegt ist und außerdem am Bimorph bei anderer Kraffteinleitungsrichtung störende Zusatzladungen entstehen. Eine Einrichtung, die zur Kontrolle der horizontalen Position dienen könnte, wurde vom Gerätehersteller leider nicht vorgesehen.

Das horizontale Positionierungsproblem wurde dadurch umgangen, dass eine Probenhalterung (für die obere Probe am Piezoscanner) für eine flache Probe konzipiert, realisiert und getestet wurde. Damit konnten Messungen zwischen einer Kugel und einer Ebene durchgeführt werden.

Als flache Probe wurde eine Scheibe aus geschmolzenem Quarz mit Polystyrenschicht verwendet. Um morphologisch einheitliche Oberflächen zu schaffen, wurden PS-Filme aus einer Toluol-Lösung (2%) bzw. – im Falle des Derivats mit dem Substituenten  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  – aus einer Wasserlösung (2%) auf die vorher mit Chromschwefelsäure gereinigte Quarzplatte abgeschieden. Die Filme wurden durch *spin-coating* mit einem Spincoater RC 5/8 der Firma Karl Suss (Frankreich) hergestellt. Voruntersuchungen ergaben eine optimale Filmqualität bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min und einer Zeit von 20 s (mit Ausnahme der Derivate mit der  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ -Gruppe; hierfür wurden 120 s benötigt). Die präparierten Proben wurden 2 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Für die Herstellung der zweiten Probe wurden Stäbe aus DURAN-Glas verwendet; die Proben wurden in Form eines Tropfens mit „Stiel“ durch das Schmelzen eines Stabendes angefertigt. Die Stäbe wurden vor dem Schmelzen auf einzelne 2 mm lange Stücke zugeschnitten. Der Durchmesser eines solchen Tropfens betrug 2 bis 3 mm. Die Glaskugeln wurden sowohl frisch geschmolzen gemessen<sup>38</sup> als auch vor der Messung einer Reinigung mit Chromschwefelsäure unterzogen<sup>39</sup> (vgl. Abschnitt 6.1.1.1). Die so behandelten Glasproben konnten von den beschichteten Quarzplatten im Messprozess unproblematisch wieder getrennt werden. Die frisch geschmolzenen Glaskugeln klebten dagegen an den mit Polystyren beschichteten Oberflächen der Quarzplatten so fest, dass es nicht möglich war, sie ohne weiteres

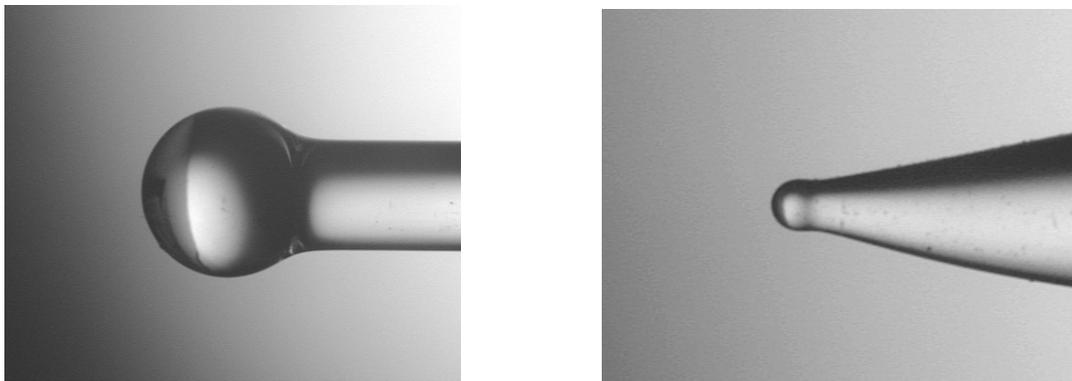


Bild 6.7: Glaskugel nach der alten Methode geschmolzen;  $R=1,5$  mm (links)  
Glaskugel nach der neuen Methode hergestellt;  $R=0,4$  mm (rechts)

wieder abzureißen.

Die Entscheidung, von Kugel-Kugel zu Kugel-Platte überzugehen, hat die Konsequenz, dass „direkte“ Kraftmessungen nicht möglich sind: der kraftmessende piezoelektrische Balken ist zu weich. Nach der Theorie von HERTZ erhöht eine solche Krümmungsänderung die Abreißkraft um den Faktor 2, d.h. es muss jetzt die doppelte Kraft aufgewendet werden, um die beiden Oberflächen voneinander zu trennen.

Es gab also die Alternative: entweder einen Bimoph mit höherer Steifigkeit zu verwenden oder die Probengeometrie derart zu ändern, dass die Kontaktfläche kleiner wird. Der Aufwand für das letztere schien geringer zu sein. So wurde eine neue Methode zur Herstellung von Glaskugeln aus denselben Glasstäben, allerdings

---

<sup>38</sup> unmittelbar (d.h. innerhalb von 10-15 Minuten) nach dem Schmelzen; die Proben befanden sich bis zu den Messungen an der Luft

<sup>39</sup> Die Gewinnung von Oberflächen mit wohldefiniertem Zustand ist im allgemeinen sehr problematisch; die Reinigung dient zur Herstellung einheitlicher Bedingungen.

mit höheren Krümmungen, entwickelt. Die Krümmungsradien betragen in dem Fall 0,3 bis 0,5 mm.

### 6.1.5 Untersuchungen der Oberflächentopographie

Jede reale Oberfläche ist charakterisiert durch eine bestimmte Oberflächengeometrie, eine bestimmte Rauigkeit und hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Oxid- bzw. Oxidhydratschicht<sup>40</sup>. Für eine verlässliche Interpretation der Ergebnisse aus den direkten Kraftmessungen ist die Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit erforderlich. Aus diesem Grunde ist die Kontrolle der Oberflächeneigenschaften (Rauigkeitsgrad, chemische Zusammensetzung, Struktur der Oberfläche, Vorhandensein von Adsorptionsschichten) von großer Bedeutung.

Die Untersuchungen der Topographie und der Morphologie der Oberflächen erfolgte mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM). Die Proben wurden mit einem piezoelektrischen Scanner relativ zu einer scharfen tetraederförmigen Tastspitze ( $R \approx 10$  nm) aus Silizium gerastert (*contact mode*).

Die Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit ermöglicht im Prinzip eine korrekte Berechnung der Kontaktfläche. Auch für mikromechanische Versuche sind derartige Untersuchungen von großer Bedeutung, da so der Einfluss der kinetischen Einwirkungen auf die reale Kontaktfläche berücksichtigt werden kann (Benetzungsprozess; vgl. Abschnitt 4.1).

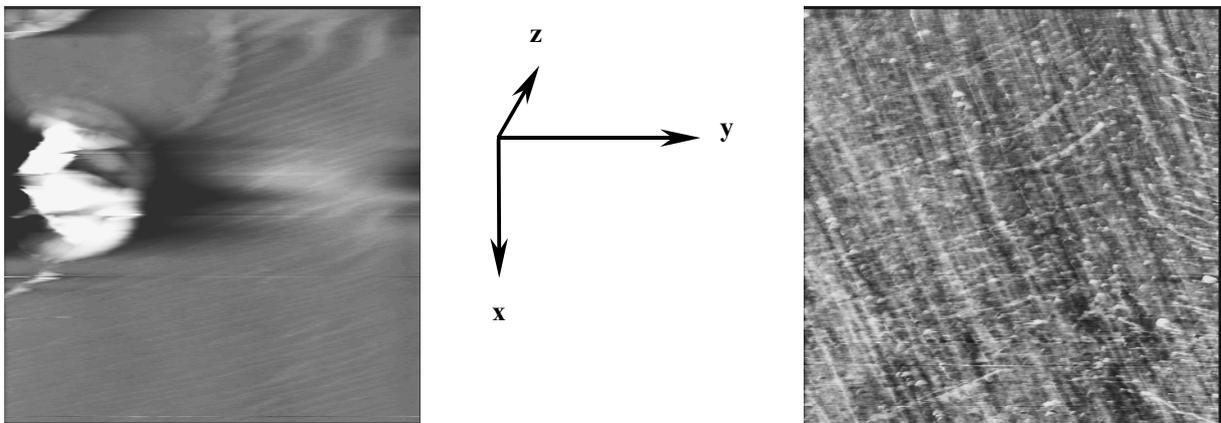


Bild 6.8: Glaskugel, geschmolzen (links); Rauigkeit an der glattesten Stelle:  $R_a \approx 8$  nm;  $R_q \approx 29$  nm; x-y-Scanbereich  $5 \mu\text{m}$  (Bildgröße), z-Auflösung 200 nm. Quarzplatte, optisch poliert (rechts); Rauigkeit:  $R_a \approx 0,7$  nm;  $R_q \approx 1,2$  nm; x-y-Scanbereich  $5 \mu\text{m}$ , z-Auflösung 40 nm.

<sup>40</sup> im Falle einer Glasoberfläche besonders wichtig

Erste Messungen mit MASIF zwischen zwei Glaskugeln ergaben eine erhebliche Streuung der Messwerte. Bei der Untersuchung der Kugeloberflächen mit AFM wurde festgestellt, dass die angeblich „molekular glatten“ Oberflächen von geschmolzenem Glas gar nicht so glatt sind. Auf der Oberfläche waren winzig kleine Bläschen zu sehen, die aller Wahrscheinlichkeit nach für die Streuung der Messwerte verantwortlich waren. Für die Existenz solcher Bläschen (manche waren gebrochen) gibt es zwei plausible Erklärungen. Die Glasstäbe waren für die industrielle Anwendung vorgesehen. In solchen Gläsern ist das Vorhandensein von Luftkanälen möglich, die dann nach dem Schmelzen kleine Bläschen zur Folge haben. Außerdem sind in Industriegläsern leichtflüssige Beimischungen enthalten, deren Verdampfung während der Probenherstellung ebenfalls solche Effekte verursachen kann. Die Oberfläche der Quarzplatten<sup>41</sup> war wesentlich glatter. In Bild 6.8 rechts ist die Polierrichtung deutlich zu sehen.

Die Analyse der AFM-Bilder von PS-beschichteten Quarzplatten zeigt, daß in allen Fällen eine gleichmäßige Schicht vorliegt. Die Oberflächenbehandlung mit PS durch *spin-coating* führt zu einer Glättung der Struktur der Quarzplatten (vgl. Tab. 6.4). Außer der Aufnahme der Topographie wurde auch eine Rauigkeitsanalyse durchgeführt. Es wurden der arithmetische (Ra) und der quadratische (Rq) Mittelrauhwert der Oberflächen ermittelt. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4: <sup>1</sup>PS mit Mn=92850 g/mol; Mw=185500 g/mol ; <sup>2</sup>PS mit der substituierten O-CH<sub>3</sub>-Gruppe; <sup>3</sup>PS mit Mn=Mw=1800000 g/mol

Probe	Behandlung	Ra, nm	Rq, nm	Rmax, nm
Glaskugel	geschmolzen (alte Technik)	8,4	29,0	161,4
Glaskugel	geschmolzen (neue Technik)	4,4	7,8	101,1
Glaskugel	beschichtet mit PS <sup>1</sup>	4,5	5,9	65,9
PS <sup>1</sup> -Kugel	geschmolzen	5,8	7,7	73,4
Objektglaträger	unbehandelt	3,9	5,3	72,0
Quarzplatte	unbehandelt	0,7	1,1	40,0
Quarzplatte	beschichtet mit PS <sup>1</sup>	0,5	0,6	11,5
Quarzplatte	beschichtet mit PS <sup>2</sup>	0,5	0,8	9,2
Quarzplatte	beschichtet mit PS <sup>3</sup>	0,3	0,4	5,7

<sup>41</sup>Die optisch polierten Quarzplatten wurden freundlicherweise von Prof. CHURAEV vom Institut für physikalische Chemie an der Akademie der Wissenschaften Russlands zur Verfügung gestellt.

### 6.1.6 Bestimmung des Kugelradius

Um aus den Rohdaten miteinander vergleichbare Kraft-Abstandskurven zu erhalten, benötigt man außer der schon erwähnten Federkonstante und dem Eichungsfaktor auch die Radien der Kugeln im Berührungsbereich. Die Glaskugeln wurden nach jeder Messreihe unter einem optischen Mikroskop untersucht. Die Bilder wurden mit einer Videokamera aufgenommen.

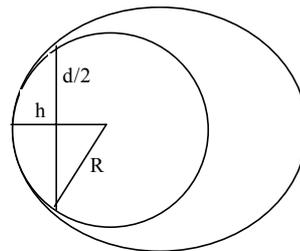
Da der Berührungsbereich sehr klein ist, kann die Umrisskurve der Probenoberfläche durch den entsprechenden Krümmungskreis ersetzt werden:  $R^2 = d^2 / 4 + (R - h)^2$ .

Der Radius  $R$  kann dann durch  $h$  und  $d$  folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$R = \frac{d^2 / 4 + h^2}{2h} \quad (6.1)$$

Die Ermittlung des Radius erfolgt dann nach folgendem Schema:

$h$	$d$	$R$
$h_1$	$d_1$	$R_1$
...	...	...
$h_5$	$d_5$	$R_5$



Die  $d_i$  und  $h_i$  wurden mit einem Lineal ausgemessen,  $R_i$  nach der Formel (6.1) berechnet. Der gesuchte Radius ist dann der Durchschnittswert der  $R_i$ , multipliziert mit dem Eichfaktor, welcher mit Hilfe eines Eichgitters oder durch Aufnahme eines Lineals bestimmt wurde.

### 6.1.7 Auswertung der Rohdaten

Für die Umrechnung der Rohdaten in Kraft-Abstandskurven  $F = F(d)$  ist die Kenntnis folgender Konstanten erforderlich: des Eichungsfaktors  $c$  des LVDT, der Federkonstante  $k$  des Bimorphs und des Krümmungsradius  $R$  der Kugel. Wenn diese bekannt sind, können die folgenden Schritte ausgeführt werden:

1. Es wird ein gerader Abschnitt (z.B. der Separationskurve) im Kontaktbereich gewählt und sein Anstieg bestimmt:  $slope = (\Delta V_{bimorph}) / (\Delta V_{LVDT})$ .
2. Danach wird die LVDT-Empfindlichkeit ermittelt:  $K = k \cdot c \cdot 10^{-6} / slope$ .
3.  $F_{pull-off}$  wird nach  $F_{pull-off} = K \cdot \Delta V_{pull-off}$  berechnet.
4. Der Abreißpunkt  $V_{LVDTcontact}$  wird gewählt.
5. Der Abstand  $d$  kann dann folgendermaßen berechnet werden:

$$d = -(V_{LVDT} - V_{LVDTcontact}) \cdot c$$

6. Die zugehörige Kraft wird aus  $F = K \cdot (V_{bimorph} - V_0)$  bestimmt.

Der Eichungsfaktor des LVDT wurde optisch bestimmt und betrug  $0,255 \mu\text{m/V}$ . Die Federkonstante des Bimorphs wurde nach jeder Messreihe neu mit Hilfe einer universellen Zugprüfeinrichtung Zwick bestimmt und lag in der Größenordnung von  $100 \text{ N/m}$ .

### 6.1.8 Messung. Interpretation der Ergebnisse

Es wurden mehrere Messreihen zwischen einer mit Polystyren beschichteten Quarzplatte und einer Glaskugel durchgeführt. Um auch den Einfluss von Wasser auf das Adhäsionsverhalten zu untersuchen, wurden innerhalb einer Messreihe jeweils drei Messungen durchgeführt:

Zuerst wurde die Glaskugel unmittelbar nach dem Schmelzen in die Messkammer eingebaut und gegen die beschichtete Quarzplatte gedrückt. Die aus den Kraft-Abstandskurven berechnete Adhäsionsarbeit betrug in dem Fall  $85,5 \text{ mJ/m}^2$  (die Berechnung der Adhäsionsarbeit aus dem *jump-out* wurde nach der Theorie von JKR durchgeführt; vgl. Gl. 3.9, Tab. 6.5). In Bild 6.11a sind deutliche Sprünge in und aus dem Kontakt zu sehen. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die verschiedenen Messungen Ergebnisse lieferten, deren Streuung im Mittel 10% beträgt, so dass die Resultate der Einzelmessungen<sup>42</sup> (an derselben Stelle) relativ ungenau sind.

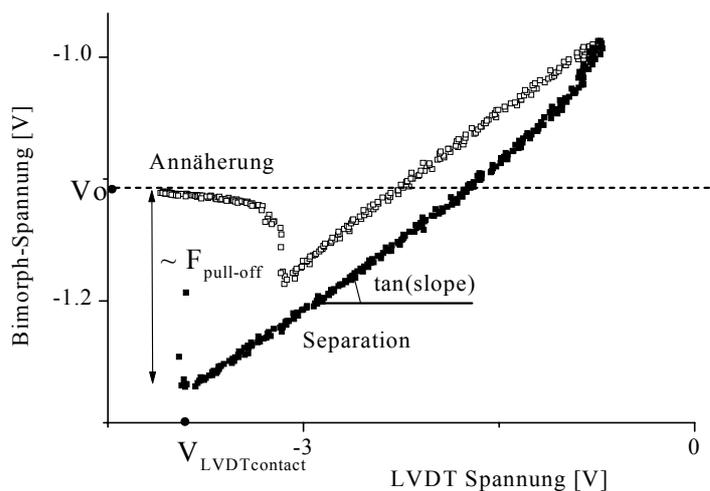


Bild 6.9: Umrechnung der Rohdaten in Kraft-Abstandskurve

<sup>42</sup> Wenn man die Oberflächenkraft mehrmals hintereinander misst, ohne die horizontale Position der unteren Probe zu ändern, so beobachtet man eine Abnahme der Oberflächenkraft. Hierbei fällt die berechnete Adhäsionsarbeit von ungefähr  $90$  bis auf  $5-6 \text{ mJ/m}^2$  ab. Nur die ersten fünf-sechs Werte sind gut reproduzierbar. Die Abnahme der Oberflächenkraft bei mehrfach wiederholten Messungen an nichterneuerten Oberflächen kann auf die Zerreibung der Oberflächen (kohäsiver Bruch) zurückgeführt werden (SCHMITT, EDERTH et al. (1999)).

Außerdem zeigten sich starke Schwankungen in Abhängigkeit von den verschiedenen Proben. Der oben angegebene Wert für die Adhäsionsarbeit im System PS-Glas ist der Maximalwert; der Durchschnittswert aus den ersten fünf gut reproduzierbaren Einzelmessungen beträgt  $75,56 \text{ mJ/m}^2$ .

Die Ergebnisse an anderen, ähnlich hergestellten Proben sind beispielsweise folgende: der Maximalwert für die Adhäsionsarbeit beträgt  $76,47 \text{ mJ/m}^2$ ; der Durchschnittswert ist  $68,78 \text{ mJ/m}^2$ .

Danach wurde die Glaskugel ausgebaut, mit Chromschwefelsäure und Wasserstoffperoxid gereinigt und gründlich mit reinem Wasser gespült (vgl. Abschnitt 6.1.1.1). Die zwischen der beschichteten Quarzplatte und der so behandelten Glaskugel gemessene Kraft war nicht mehr so groß (die Adhäsionsarbeit betrug nur  $5,4 \text{ mJ/m}^2$ ); auch wies die Kraftkurve keine Sprünge mehr auf (Bild 6.11b). Anschließend wurde vorsichtig Wasser in die Messkammer eingeführt, ohne die beiden Proben zu bespritzen. Die aus dem *jump-out* errechnete Adhäsionskraft ( $9,4 \text{ mJ/m}^2$ ) war deutlich größer, als im zweiten Fall, aber immer noch eine Größenordnung kleiner, als im ersten Fall. Zudem sind die Sprünge in der Kraftkurve wieder aufgetaucht (Bild 6.11c). Bild 6.12 zeigt schematisch die Oberflächenkräfte

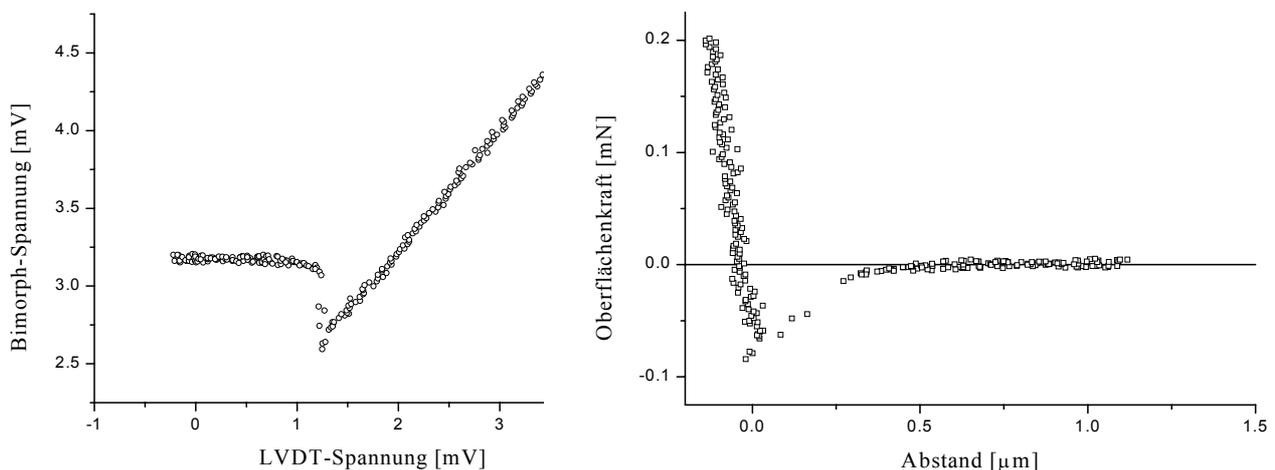
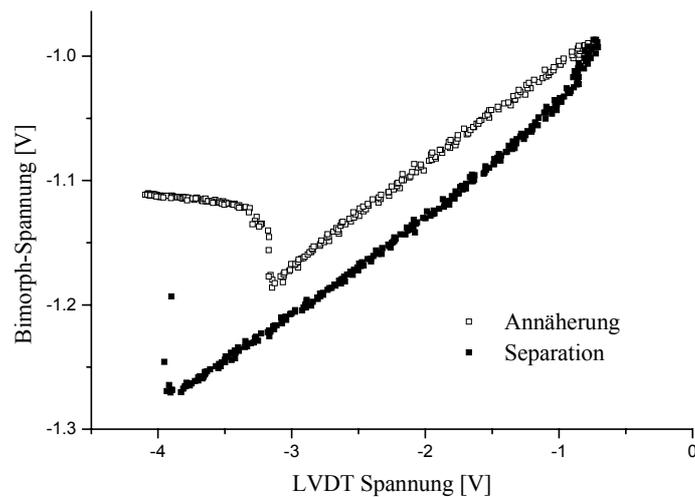


Bild 6.10: Umrechnung der Rohdaten in Kraft-Abstandskurven am Beispiel des Glaskugel-Glaskugel-Systems (Annäherungskurve)

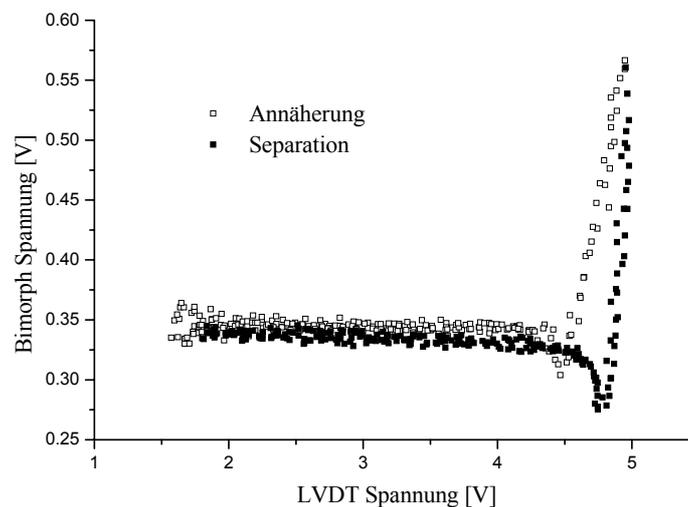
zwischen zwei festen Körpern in Abhängigkeit davon, ob es eine Elektrolytlösung zwischen diesen gibt oder nicht. Dabei spielen die Konzentration des Elektrolyts sowie die Ionensorte für den Kurvenverlauf eine entscheidende Rolle. Da auch

reines Wasser eine Elektrolytlösung ist und infolge der Reinigungsprozedur an der Glaskugeloberfläche adsorbiert wird, können die Ergebnisse folgendermaßen interpretiert werden:

Analog zur DLVO<sup>43</sup>-Theorie, wonach die Koagulation von kolloidalen Dispersionen durch das Zusammenwirken von elektrostatischen Kräften infolge der sich überschneidenden Ionendoppelschichten einerseits und von VAN-DER-WAALS-Kräften andererseits bestimmt wird, kann man das Kräftegleichgewicht zwischen den VAN-DER-WAALS- und elektrostatischen Kräften aufstellen.



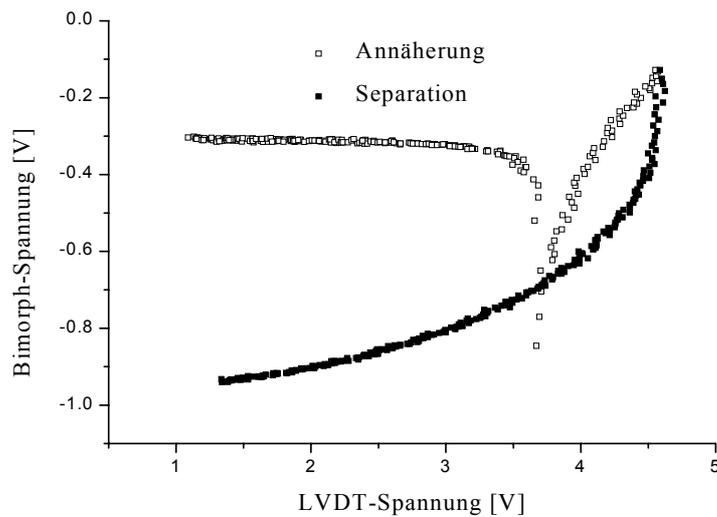
**a**



**b**

Bild 6.11: a) Glasprobe frisch geschmolzen; Quarzplatte mit PS beschichtet; b) Glasprobe „gewaschen“; Quarzplatte mit PS beschichtet;

<sup>43</sup> Die DLVO-Theorie wurde in den vierziger Jahren von DERJAGUIN und LANDAU in der Sowjetunion und von VERWEY und OVERBEEK in den Niederlanden entwickelt (vgl. FRIEDRICHSBERG (1984)).



c

Bild 6.11: c) Glasprobe „gewaschen“; Quarzplatte mit PS beschichtet; Wasserfilm zwischen den Oberflächen

Im ersten Fall, also unmittelbar nach dem Schmelzvorgang, sind wahrscheinlich nur vergleichsweise wenig OH-Gruppen an der Glasoberfläche anwesend (vgl. Abschnitt 6.1.1.1).

Man kann deshalb davon ausgehen, dass die gemessene Kraft größtenteils auf die Wirkung der VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Oberflächen zurückzuführen ist. Die in diesem Fall gemessene Kraft-Abstandskurve entspricht der Kurve 1 in Bild 6.12.

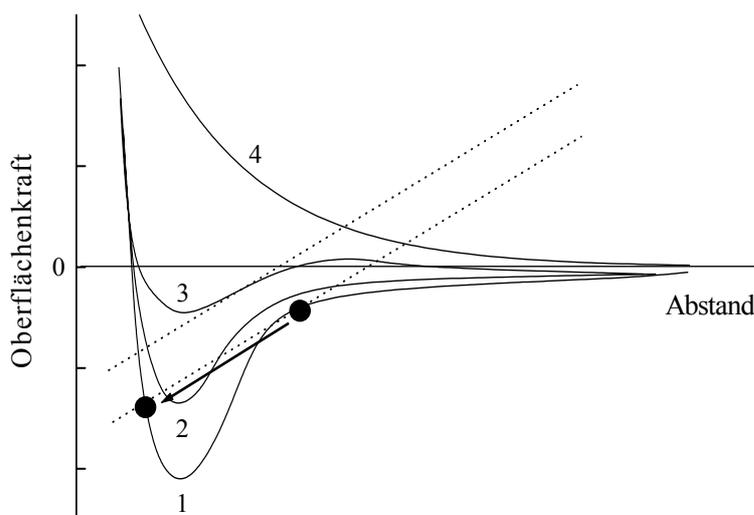


Bild 6.12: Kraft-Abstandskurven nach der DLVO-Theorie.

- 1: Grenzfall – nur VAN-DER-WAALS-Kräfte von Bedeutung, Elektrostatik kann vernachlässigt werden;
- 4: Grenzfall – nur elektrostatische Kräfte von Bedeutung, VAN-DER-WAALS-Kräfte sind vernachlässigbar klein;
- 2,3: in Abhängigkeit von der Ionensorte und der Konzentration bewegt sich die Kurve zwischen 2 Grenzfällen.

Im zweiten Fall liegt infolge der Reinigung an der Glaskugeloberfläche eine Wasser-Adsorptionsschicht vor. Hier können die Kräfte der elektrischen Doppelschicht nicht mehr vernachlässigt werden. Die Gesamtkurve ist nicht mehr so stark gekrümmt und die Kraft nicht mehr so groß, wie im ersten Fall. Die im zweiten Fall gemessene Kraft-Abstandskurve könnte der Kurve 3 in Bild 6.12 entsprechen. Der Umstand, dass die Kurve 3 weniger „wellig“ als die Kurve 1 ist, führt nicht mehr zu Sprüngen. Mathematisch gesehen, ist der Anstieg der Kraft-Abstandskurve nirgendwo größer, als der Anstieg der Federkraft (vgl. Abschnitt 6.1.2).

Im dritten Fall wurde durch die Wasserdampfkondensation nach Einführen des Wassers in die Messkammer ein „dicker“ polymolekularer Wasserfilm zwischen den Oberflächen gebildet. Durch die zusätzliche Wirkung von Kapillarkräften erhöht sich die gesamte Adhäsionskraft. Die Kurve ist im Kontaktbereich auch keine Gerade mehr, was auf die Wirkung von Kapillarkräften beim Abreißen zurückzuführen ist. Das steht im Einklang mit der früher von DERJAGUIN und LAZAREV (1934) festgestellten Elastizität dünner Wasserschichten<sup>44</sup>, die zwischen Glasflächen eingeschlossen sind.

Eine Reihe von Untersuchungen an Glimmer-Glimmer mit SFA an trockener und feuchter Luft sowie in Anwesenheit eines großen Wassermeniskus wurde 1994 von MAUGIS und GAUTHIER-MANUEL (1994) durchgeführt, wobei der Einfluss der Kapillarkräfte auf das Adhäsionsverhalten quantifiziert wurde. Im ersten Fall entsprach die Gestalt der deformierten Halbzylinder der von JOHNSON, KENDALL und ROBERTS (1971) ausgerechneten. In feuchter Luft wurde ein Profil in der Nähe der Berührungsstelle beobachtet, welches zwischen dem HERTZ'schen und dem JKR-Profil lag. Im dritten Fall wurde nach Zugabe des Wassers ein Übergang vom JKR-Profil zum HERTZ'schen Profil beobachtet.

Als Gegenprobe wurde anschließend noch ein vierter Schritt durchgeführt: die Glaskugel wurde wieder ausgebaut und in einem Vakuumofen etwa 30 min bei 300 °C ausgeheizt. Eine Messung der so behandelten Glaskugel gegen die beschichtete Quarzplatte war jedoch nicht möglich, da sich die Proben nicht mehr voneinander trennen ließen, was für eine (wenigstens teilweise) Umkehrbarkeit des Vorgangs spricht. Dies beweist den großen Einfluss des Wassers, welches zu einer drastischen Änderung des Adhäsionsverhaltens führen kann. Warum aber trat dieser

---

<sup>44</sup> bei Dicken im Nanometer-Bereich

Effekt (das Kleben der Proben aneinander) nicht bei den frisch geschmolzenen Proben auf? Eine röntgenspektroskopische Untersuchung (ESCA) von angeschmolzenen DURAN-Glasplatten ergab, dass die Oberfläche durch den Schmelzprozess an der Luft offensichtlich kontaminiert wurde. So wurden abweichend von den Hersteller-Angaben beispielsweise 14% Kohlenstoff festgestellt (ausgehend von der chemischen Zusammensetzung des DURAN-Glases dürfte dies aber nicht sein, da DURAN keine Karbonate enthält, vgl. Tab. 6.1). Durch die Reinigungsprozedur wurde die Kontaminierung dann vermutlich beseitigt. Wurde jetzt Wasser in die Messkammer eingeführt, dann sprangen die vorher aneinander klebenden Proben sofort auseinander. Daraus folgt, dass das Wasser in den Raum zwischen den beiden trockenen Oberflächen eindringt, wobei es sie auseinander schiebt.

Dieses Eindringen in den Zwischenraum geht äußerst schnell vor sich (einige Sekunden). Außerdem wurden Messungen zwischen einer mit Polystyren beschichteten Quarzplatte und einer ebenso mit Polystyren beschichteten Glaskugel durchgeführt. Aus dem *jump-out* wurde die Kohäsionsarbeit und aus dieser die Oberflächenenergie des verwendeten Polystyrens bestimmt. Diese beträgt 34,9 mJ/m<sup>2</sup>. Aus Tabelle 6.6 ist ersichtlich, dass dieser Wert gut mit den Literaturdaten übereinstimmt.

Tab. 6.5: Adhäsionsarbeit, berechnet aus den Kraft-Abstandskurven

- <sup>1</sup> PS mit Mn=92850 g/mol und Mw=185500 g/mol
- <sup>2</sup> PS mit Mn=Mw=1800000 g/mol;
- <sup>3</sup> PS mit O-CH<sub>3</sub>-Gruppe;
- <sup>4</sup> PS mit SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>-Gruppe
- <sup>5</sup> Glas „gewaschen“, also mit H<sub>2</sub>O-Adsorptionsschichten

Material 1	Material 2	Adhäsionsarbeit $W_A$ , mJ/m <sup>2</sup>
PS <sup>1</sup>	PS <sup>1</sup>	69,8
PS <sup>1</sup>	Glas	85,5
PS <sup>1</sup>	Glas <sup>5</sup>	5,4
PS <sup>2</sup>	Glas <sup>5</sup>	13,7
PS <sup>3</sup>	Glas <sup>5</sup>	9,3
PS <sup>4</sup>	Glas <sup>5</sup>	12,2

Messungen zwischen einer mit unterschiedlichen Polystyrentypen beschichteten Quarzplatte (variiert wurden das Molekulargewicht und die chemische Funktionalität) und einer „gewaschenen“ Glaskugel wurden ebenfalls durchgeführt. Diese

Untersuchungen haben ergeben, dass die Unterschiede in den Kraft-Abstandskurven mit PS unterschiedlicher chemischer Funktionalität größer sind, als die topographiebedingten Variationen – ungeachtet des Wassereinflusses (vgl. Tab. 6.4 und 6.5). Die Werte für die Adhäsionsarbeit  $W_A$  sind für die Systeme mit den „gewaschenen“ Glasproben allerdings viel kleiner, als für die mit den frisch geschmolzenen. Einen ähnlichen Vergleich an frisch geschmolzenen Glaskugeln durchzuführen, ist leider nicht gelungen, da sich die Proben nicht voneinander trennen ließen (vgl. Abschnitt 6.1.4). Dies bestätigt indirekt die Rolle der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen: mit steigender Polarität wächst auch die Adhäsionsarbeit.

Die Kraft-Abstandskurven reagieren auch auf die Änderung des Molekulargewichts: je größer das Molekulargewicht, desto größer die Adhäsionsarbeit.

Tab. 6.6: Vergleich der Oberflächenenergien von PS nach Literaturangaben, wobei  $\gamma_S^d$  der Dispersionsteil,  $\gamma_S^p$  der polare und  $\gamma_S^{ab}$  der Säure-Base-Anteil der Oberflächenenergie ist;  $\gamma_S$  ist die gesamte nicht aufgeteilte Oberflächenenergie (Oberflächenenergie in  $\text{mJ/m}^2$ )  
Messtechnik bzw. theoretischer Ansatz:

- 1 Fortschrittswinkel (geometrisches Mittel);
- 2 OWENS-WENDT (harmonisches Mittel);
- 3 nach ZISMAN;
- 4 nach FOWKES;
- 5 OWENS-WENDT (geometrisches Mittel);
- 6 aus  $T_g$ -Wert

Oberflächenenergie	Methode						
	5	3	6	2	1	4	5
$\gamma_S^d$	26,5		26,5		42,0	44,0	40,8
$\gamma_S^p$	8,1		8,3				6,2
$\gamma_S^{ab}$					1,1		
$\gamma_S$	32,6	32,8	34,8	42,6	43,1		47,0
Quelle	JACOBASCH (1984)	KINLOCH (1987)	JACOBASCH (1984)	BERLIN, BASIN (1974)	GOOD, CHAUDHURY (1991)	KINLOCH (1987)	JACOBASCH (1984)

Ein Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit MASIF erhaltenen Werte für die Adhäsionskraft und -arbeit im System PS-Glas mit entsprechenden Literaturwerten ergab eine befriedigende Übereinstimmung. Eine Gegenüberstellung der eigenen und der Literaturwerte (auch für andere Systeme) ist Tabelle 6.7 zu entnehmen.

Tab. 6.7: Vergleich der Adhäsionskraft  $F_A$ , normiert nach dem Krümmungsradius  $R$ , und der Adhäsionsarbeit  $W_A$ , welche mit MASIF erhalten wurden, mit den Literaturangaben ( $W_A$  in  $\text{mJ/m}^2$ ;  $F_A$  in  $\text{mN}$ )

Material 1	Material 2	$F_A/R$	$W_A$	Apparatur	Quelle
PS	PS	329	69,8	MASIF	diese Arbeit
PS	PS	–	84,0	JKR	MANGIPUDI (1995)
PS	PS	415	88,0	SFA	MANGIPUDI (1995)
PS	Glas	403	85,5	MASIF	diese Arbeit
PS	Glimmer	~ 700	148,5	AFM	BIGGS, SPINKS (1998)
PUR	Glas	~ 800	170	JKR	RIMAI, DEMEJO & BOWEN (1994)
PE	PE	314	66,6	SFA	MANGIPUDI, TIRRELL & POCIUS (1994)
PET	PET	577	122,4	SFA	MANGIPUDI, TIRRELL & POCIUS (1994)
PET	PE	364	77,3	SFA	MANGIPUDI, TIRRELL & POCIUS (1994)

## 6.2 Benetzungsmessungen

### 6.2.1 Randwinkel und Heterogenität der Oberfläche

Hintergrund der im folgenden dargestellten Untersuchungen war es, durch die Variation des Molekulargewichts und der Art der Beschichtung mit chemisch identischen Polymeren Unterschiede in den Randwinkelwerten aufzuzeigen, um die Bedeutung der Kontaktbildung zu unterstreichen.

Nach dem Goniometer-Prinzip wurden Randwinkel des reinen Wassers<sup>14</sup> auf den mit PS beschichteten Glasträgern gemessen (Tab. 6.8).

Tabelle 6.8: Randwinkelwerte im System PS-Wasser; <sup>1</sup>PS mit  $M_n=92.850 \text{ g/mol}$ ;  $M_w=185.500 \text{ g/mol}$  (2%-ge PS-Lösung; Lösungsmittel: Toluol); <sup>2</sup>PS mit  $M_n=20.200 \text{ g/mol}$ ;  $M_w=20.800 \text{ g/mol}$ ; <sup>3</sup>unter Stickstoff; Jede Messreihe betrug etwa 10 Messwerte je Randwinkel(2%-ge PS-Lösung; Lösungsmittel: Toluol);

Beschichtung	Fortschreitwinkel $\theta_A$ , Grad	Rückzugswinkel $\theta_r$ , Grad	Randwinkelhysterese $\theta_A - \theta_r$	Thermische Behandlung <sup>3</sup>
Lösung <sup>1</sup>	93,9	84,5	9,4	Trocknen 80° / 2 Std.
Schmelze <sup>1</sup>	87,3	67,5	19,8	260° / 30 Min
Schmelze <sup>2</sup>	84,0	78,7	5,3	260° / 30 Min

<sup>14</sup> Für alle Experimente wurde bidestilliertes Wasser mit einer Oberflächenspannung von  $72,1 \text{ mN/m}$  verwendet.

Die Randwinkelwerte zwischen Wasser und dem aus der Polymerlösung adsorbierten PS-Film sind größer, als die zwischen dem aus der Schmelze hergestellten. Dies bedeutet wiederum, dass die Oberflächenenergie des aus der Lösung hergestellten PS niedriger ist, als die des aus der Schmelze hergestellten. Bei den Schmelzen gibt es auch Unterschiede: das PS mit dem höheren Molekulargewicht hat eine niedrigere Oberflächenenergie, als das niedermolekulare PS.

Um diese Unterschiede zu erklären, muss zuerst die Kontaktbildung PS-Glas betrachtet werden. Die makromolekularen Knäuel in der PS-Lösung können jeweils eine bzw. nur wenige Bindungen mit der Glasoberfläche eingehen. Dabei werden sie meistens mit den polaren hydrophilen OH-Endgruppen zur Glasoberfläche und nicht zur Luft gerichtet. In der Schmelze haben die Makromoleküle nicht genügend Zeit, um sich in einer bestimmten Art und Weise zu orientieren, da das Erstarren der Schmelze relativ schnell erfolgt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Das heißt, dass die Wahrscheinlichkeit des Antreffens polarer Endgruppen an der Grenzfläche zu Glas genauso groß ist, wie an der zu Luft. Zur Erklärung der Unterschiede zwischen der Lösung und der Schmelze muss noch ein Umstand berücksichtigt werden: der PS-Film aus der Schmelze wurde zwischen zwei Objektglaträgern aus einem PS-Granulatkorn hergestellt. Nach dem Erkalten der Schmelze wurden die Objektglaträger voneinander getrennt. Infolgedessen war die Oberfläche aus der Schmelze viel glatter, als die aus der Lösung: der Polymerfilm wiederholte die Topographie des Glases (vgl. Tab. 6.4).

Beim Vergleich der beiden Schmelzen hat man ein ähnliches Bild. Es ist bekannt, dass vorwiegend die kürzeren Ketten eines Hochpolymers an der Festkörperoberfläche adsorbieren – sie sind beweglicher als die längeren. Im Falle des PS mit dem höheren Molekulargewicht hat man zusätzlich zu den an die Glasoberfläche gebundenen kürzeren also eine Schicht längerer Ketten an der Grenzfläche zu Luft, beim Benetzen also zu Wasser. Nach LIPATOV (1980) lässt sich diese Beobachtung aus der erhöhten Beweglichkeit und damit schnelleren Kontaktbildung der kürzeren Ketten erklären. Da die Konzentration der Endgruppen mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, ist die Wahrscheinlichkeit des Antreffens von hydrophilen Endgruppen an der Grenzfläche in diesem Fall niedriger, als bei niedermolekularen Polymeren.

## 6.2.2 Randwinkel und Adhäsionsarbeit

Die experimentelle Ermittlung der Randwinkel wurde mit Hilfe von Benetzungsmessungen an Glasplatten und Glasfasern durchgeführt, wobei die Kontaktbildung aus der Polymerschmelze erfolgte. Es wurden die Methode des liegenden Tropfens und die WILHELMY-Methode verwendet. Die Adhäsionsarbeit wurde berechnet:

- (i) nach dem Vorschlag von OWENS und WENDT, d.h., mit Trennung der gesamten Adhäsionsarbeit in disperse und polare Komponente (Gleichung (4.3)),
- (ii) nach der DUPRÉ-YOUNG-Gleichung (Gleichung (4.2)) anhand des experimentell ermittelten Benetzungswinkels  $\theta$  zwischen Polymerschmelze und Einzelglasfaser (vgl. Tab. 6.9). Die Oberflächenenergien der untersuchten Materialien sind Literaturwerte.

Die erhaltenen Werte für  $W_A$  nach der ersten Methode für PP und PS liegen eng beieinander und können die großen Differenzen in den Adhäsionsfestigkeiten für diese Systeme, welche aus den mikromechanischen Methoden folgten, nicht erklären. Außerdem bleibt die für diese Systeme nach Gleichung (4.3) berechnete Adhäsionsarbeit konstant, während die Adhäsionsfestigkeit im Wesentlichen von der Art der Kontaktbildung abhängt.

Tab. 6.9: Oberflächenenergien  $\gamma$  und Randwinkel  $\theta$  in Systemen Glasfaser-Thermoplastmatrix

<sup>1</sup> MÄDER, JACOBASCH et al. (1996); <sup>2</sup> QIN, CHANG (1996)

Material	Oberflächenenergie	Oberflächenenergie	Oberflächenenergie	Randwinkel
	$\gamma_S$ , mJ/m <sup>2</sup>	disperser Anteil $\gamma_S^d$ , mJ/m <sup>2</sup>	polarer Anteil $\gamma_S^p$ , mJ/m <sup>2</sup>	
Glasfaser	47,1 <sup>1</sup>	15,7 <sup>1</sup>	27,4 <sup>1</sup>	–
PP	28,0 <sup>1</sup>	27,2 <sup>1</sup>	0,8 <sup>1</sup>	27
PS	38,1 <sup>2</sup>	37,5 <sup>2</sup>	0,6 <sup>2</sup>	23

In der vorliegenden Arbeit wurde die „scheinbare“ Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{app}$  an diesen Systemen untersucht; dabei wurde die Temperatur während der Probenherstellung variiert (Bild 6.13).

Tab. 6.10: Adhäsionsarbeit  $W_A$  in Systemen Glasfaser-Thermoplastmatrix

Modell	PP / Glasfaser $W_A$ , mJ/m <sup>2</sup>	PS / Glasfaser $W_A$ , mJ/m <sup>2</sup>
OWENS-WENDT	50,7	56,6
DUPRÉ-YOUNG	52,9	73,2
NARDIN-SCHULTZ	49,3	226,3

Die Unterschiede zwischen  $W_A$  und  $\tau_{app}$  sind auf zwei Gründe zurückzuführen. Erstens berücksichtigt das OWENS-WENDT-Modell (Gleichung (3.5)) die Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten nicht genau genug (vgl. Abschnitt 4.2.4, JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1996)). Zweitens gilt diese Gleichung nur im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts, während die Kontaktbildung in realen polymeren Verbunden stark durch kinetische Einwirkungen beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 2.2.1, KINLOCH (1987)).

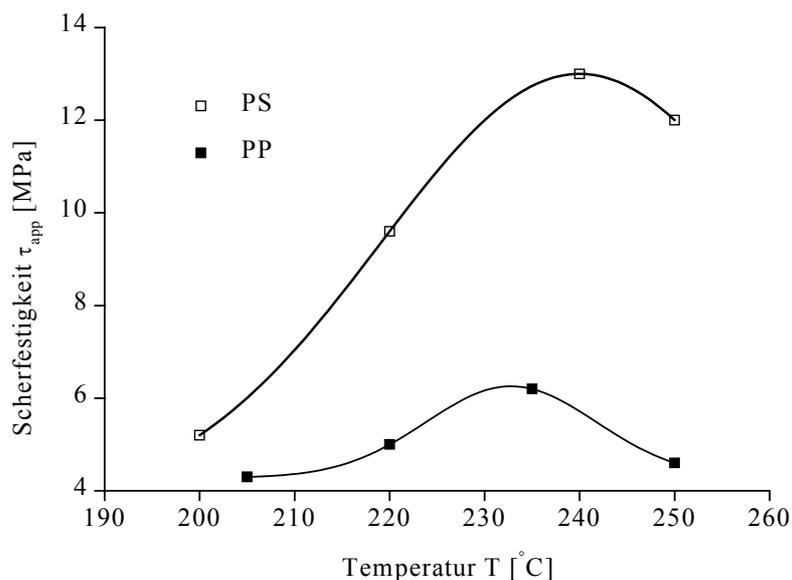


Bild 6.13: Abhängigkeit  $\tau_{app}$  von der Temperatur bei der Kontaktbildung

Die Berechnungen nach der zweiten Methode zeigen höhere Unterschiede in der Adhäsionsarbeit für PP und PS. Es ist zu beachten, dass der Randwinkel der Polymerschmelze auf einer ebenen Unterlage anders sein kann, als auf einer gekrümmten Einzelfaser<sup>45</sup>. Es wurde gezeigt (ZABORSKAYA, DOVGYALO & YURKEVICH (1995)), dass der Randwinkel äußerst empfindlich hinsichtlich der Größe des

<sup>45</sup> Dies wurde bereits von WILHELMY (1876) festgestellt.

Tropfens ist: für kleine Tröpfchen (Durchmesser  $\leq 20 \mu\text{m}$ ) ist der Randwinkel auf Fasern praktisch der gleiche ( $\sim 20^\circ\text{-}30^\circ$ ) für verschiedene Polymere mit unterschiedlicher chemischer Natur. Der Randwinkel, der sich zwischen einer Faser und kleinen Polymertropfen einstellt, ist nicht weit entfernt vom Gleichgewichtsrandwinkel. Im Gegensatz dazu nehmen auf das Spreitungsverhalten der Polymerschmelze auf einer ebenen Oberfläche Gravitations- und rheologische Erscheinungen Einfluss (KINLOCH (1987), BERLIN, BASSIN (1974)).

Polymertropfen auf ebener Unterlage haben eine komplizierte Gestalt: entlang der Kontaktlinie zwischen Polymer und Substrat können „mikroskopische“ Randwinkel beobachtet werden, welche üblicherweise viel kleiner als die „makroskopischen“ sind (BERLIN, BASSIN (1974), KINLOCH (1987), ZABORSKAYA, DOVGYALO & YURKEVICH (1995)). Der Fakt, dass die „mikroskopischen“ Randwinkel für unterschiedliche Polymere nah beieinander liegen, überrascht nicht, wenn man an die ähnliche chemische Struktur der Polymere denkt. Insbesondere für PP und PS, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, dürfte es keine nennenswerten Unterschiede im Hinblick auf die Natur der Wechselwirkungen (mit Ausnahme der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen) zwischen ihren Schmelzen und einer festen Oberfläche geben. In der Tat sind die  $W_A$ -Werte für PP fast die gleichen, ganz gleich, wie man sie berechnet (vgl. Tab. 6.10).

Die Grenzflächenenergie, die nach anderen Methoden gemessen wird (z.B. mittels IGC), ist oft größer, als der doppelte Wert der Oberflächenenergie des Polymers. In diesem Fall ist der theoretisch erwartete Wert für den Randwinkel (nach der traditionellen DUPRÉ-YOUNG-Gleichung) gleich 0; tatsächlich liegen die gemessenen Werte jedoch zwischen  $20^\circ$  und  $30^\circ$ . Die durch direkte Messung der Oberflächenkräfte ermittelte Adhäsionsarbeit (MANGIPUDI (1995)) für die eher unpolaren Polymere PP und PE stimmt mit den Werten aus den Benetzungsuntersuchungen überein. Im Falle eher polarer Polymere sind die  $W_A$ -Werte deutlich größer, als die aus den Randwinkelwerten errechneten Werte.

Ein Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch direkte Messung der Oberflächenkräfte erhaltenen Werte für die Adhäsionsarbeit  $W_A$  im System anorganisches Material – thermoplastisches Polymer hat eine hinreichende Übereinstimmung ergeben; eine Gegenüberstellung der eigenen und der Literaturwerte ist Tabelle 6.11 zu entnehmen.

Tab. 6.11: Vergleich der Adhäsionsarbeit  $W_A$ , die aus Benetzungsmessungen und direkten Messungen der Oberflächenkräfte erhalten wurde, mit Literaturdaten ( $W_A$  in  $\text{mJ/m}^2$ )

Material 1	Material 2	$W_A$ Benetzung	Quelle	$W_A$ „direkte“ Messung	Quelle
PE	PE	66,0	MANGIPUDI (1995)	66,6	MANGIPUDI, TIRRELL & POCIUS (1994)
PS	PS	82,0	MANGIPUDI (1995)	69,8	diese Arbeit
PS	Glas	73,2	diese Arbeit	85,5	diese Arbeit
PMMA	PMMA	88,0	MANGIPUDI (1995)	106,0	MANGIPUDI (1995)
PET	PET	88,0	MANGIPUDI (1995)	122,0	MANGIPUDI (1995)

### 6.3 Mikromechanische Untersuchungen

Im Laufe der Jahre entstanden vier „Typen“ von Versuchen, die sich durch die Anordnung und die Belastung der Komponenten (also durch den Spannungszustand während des Versuches) qualitativ unterscheiden.

Bisherige Bemühungen, die Ergebnisse zu vergleichen, scheiterten meist daran, dass die Streuung der Messdaten sehr groß ist (PITKETHLY, FAVRE et al. (1993), DÉSAMOT, FAVRE (1991)). Das Studium der Literatur offenbart folgende Gründe dafür:

- Die Einzelfaserverbunde wurden, insbesondere im Falle thermoplastischer Matrices, unter unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Zeit, Abkühlgeschwindigkeit) hergestellt.
- Verschiedene Messtechniken erfordern unterschiedliche Geometrien der Proben, was letzten Endes zu unterschiedlichen Spannungsverläufen an der Grenzfläche im belasteten Zustand führt (HERRERA-FRANCO, DRZAL (1992)).
- Viele experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Grenzflächenscherfestigkeit  $\tau_{app}$  von der Länge der eingebetteten Faser (Kontaktlänge)  $l_e$  abhängt, besonders für sehr kurze  $l_e$  (DÉSAMOT, FAVRE (1991), GORBATKINA (1992), MERETZ, AUERSCH et al. (1993)).

- In den meisten Fällen wurde die Grenzflächenscherfestigkeit als Durchschnittsgröße nach der Formel (5) ermittelt. Die Vor- und Nachteile dieser Größe wurden bereits diskutiert (vgl. Abschnitte 5.1 und 5.2).

Möglicherweise aufgrund der auffälligen Unterschiede bei den experimentellen Daten kamen einige Autoren zu dem Schluss, dass die mikromechanischen Tests kaum Informationen über die Adhäsion liefern können (BECKERT, LAUKE (1997), PIGGOTT, CHAN et al. (1999)).

Hintergrund der nachfolgend beschriebenen mikromechanischen Untersuchungen war es, zwei ausgewählte Techniken für ein und dasselbe System Polymermatrix-Glasfaser zu vergleichen sowie an Hand der gemessenen Daten die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  zu ermitteln.

An Systemen Thermoplast-Glasfaser wurden zwei mikromechanische Techniken angewandt: der Tropfenabscherversuch (*microtension*) und der Faserauszugstest (*pull-out*). In beiden Fällen wurden die Messungen mit am IPF Dresden entwickelten Messapparaturen durchgeführt, welche es erlauben, die für die Kontaktzerstörung notwendige Kraft zu registrieren und gleichzeitig den Bruchprozess zu beobachten.

### 6.3.1 Material

Die Proben wurden aus einzelnen Glasfasern (Durchmesser 14  $\mu\text{m}$ ) mit verschiedenen Thermoplastmatrizes – PP, ataktisches PS (BASF, Deutschland) und ABS (A. Schulman GmbH, Deutschland) – hergestellt. Die Kontaktbildung erfolgte aus der Polymerschmelze, wobei die Temperatur der Schmelze und die Prozesszeit variiert wurden. Die nachstehende Tabelle zeigt die wichtigsten physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Fasern und Matrizes.

Tab. 6.12: Eigenschaften von Faser und Matrizes sowie thermische Behandlungsbedingungen

Material	Elastizitätsmodul	Poissonzahl	Glasübergangstemperatur	therm. Ausdehnungskoeffizient	therm. Behandlung
	$E$ , GPa	$\nu$	$T_g$ , °C	$\alpha$ , $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$T$ , °C / $t$ , Min
Glasfaser	75	0,17	–	5	–
PS	3,2	0,32	100	70	220 / 15
PP	1,3	0,35	-27	150	205 / 15
ABS	2,3	0,35	100	100	250 / 60

### 6.3.2 Tropfenabscherversuch

Die Einzelfasern wurden von einem Faserbündel getrennt und waagrecht auf einen Rahmen gespannt. Zur Befestigung der Fasern auf dem Rahmen wurde ein kommerzieller Epoxidharzkleber benutzt. Die Polymerkörnchen wurden vorsichtig mit Hilfe einer Nadel auf die gespannten Fasern aufgebracht. Danach wurde das Matrix-Faser-System in einem Ofen unter Stickstoff thermisch behandelt (die Bedingungen sind Tab. 6.12 zu entnehmen).

Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug 50 K/min. Die Kontaktlänge  $l_e$  und der Tropfendurchmesser  $d$  wurden für jeden Tropfen vor dem Versuch unter dem optischen Mikroskop gemessen. Die Tropfenabscherversuche wurden mit einer universellen Zugprüfeinrichtung Zwick 1456 mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt.

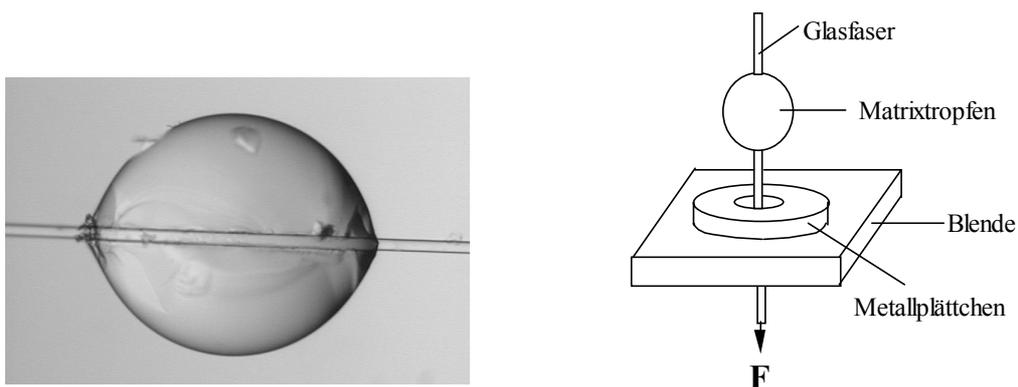


Bild 6.14: PS-Probe nach dem Tropfenabscherversuch (links); Tropfenabscherversuch; Versuchsanordnung (rechts)

Als Probenhalter wurde ein metallisches Plättchen mit einem Loch (Durchmesser 30  $\mu\text{m}$ ) benutzt. Mit einem optischen Auflichtmikroskop wurden die Versuche ständig beobachtet. Die auf die Faser aufgebrachte Kraft wurde elektronisch als Funktion der Verschiebung registriert. Aus jeder Kraft-Verschiebungskurve (Bild 6.15) wurde die maximale Kraft  $F_d$  (*debonding force*) bestimmt. Die Grenzflächenscherfestigkeit  $\tau_{app}$  wurde für jede Probe nach Gleichung (5) berechnet. Für jeden Wert  $\tau_{app}$  wurden dabei ca. 20 Proben geprüft.

### 6.3.3 Faserauszugstest

Diese Tests wurden mit einer *pull-out*-Apparatur durchgeführt, welche sehr genaue Messungen der Faserverschiebung und der Belastung sowie eine effiziente Datenhandhabung erlaubt (MÄDER, GRUNDKE et al. (1994)). Die Fasern wurden in einem separaten Mikroofen (die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug ebenfalls 50 K/min) in Matrices eingebettet. Die Versuche wurden mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,012 mm/min durchgeführt. Aus jeder Kraft-Verschiebungskurve wurden die maximale Kraft  $F_d$  und die Kontaktlänge ermittelt.

### 6.3.4 Bruchverhalten an der Grenzfläche

Durch die ständige Beobachtung des Bruchprozesses wurde festgestellt, dass es auf der gesamten Kontaktlänge in allen Fällen schlagartig zum Bruch kam. Ein solches Bruchverhalten ist charakteristisch für Tropfenabscherversuche (auch für andere Matrix-Faser-Systeme – vgl. HOECKER, FRIEDRICH et al. (1995)). In einem typischen Experiment wächst die Belastung linear mit der Verschiebung der Faser und fällt dann in einem bestimmten Moment (*debonding*) plötzlich ab. Das nachfolgende Verhalten der Proben wies dagegen prinzipielle Unterschiede auf: Der Tropfen aus elastischem ABS deformierte sich infolge der Belastung und „sprang“ schlagartig von der Faser ab. Ein Reibungsabschnitt der Kraft-Verschiebungskurve war nicht vorhanden (Bild 6.15a).

Die Glasfaser wurde nach der Kontaktzerstörung nicht *sofort* aus dem PS-Tropfen herausgezogen, wie im Falle des ABS, sondern erst *nach einiger Zeit*, wobei sie entlang der Grenzfläche „geschleppt“ wurde. Der Bruch ging zum Teil entlang der Grenzfläche, zum Teil in die Matrix (Bild 6.16 rechts). Die Rauigkeit der Faser nach dem Bindungsbruch (*post-debonding*) war vermutlich verantwortlich für die nachfolgende Grenzflächenreibung. Die zur Überwindung dieser Grenzflächenreibung notwendige Kraft wurde registriert. Der absolute Betrag dieser Reibungskraft war größer als der Betrag der zur eigentlichen Kontaktzerstörung erforderlichen Kraft (vgl. Bild 6.15b).

Ein anderer möglicher Grund dafür könnte in der Anwesenheit elektrischer Ladungen infolge der Zerstörung der elektrischen Doppelschicht liegen. Von DERJAGUIN wurde postuliert (und für den *peel-test* nachgewiesen), dass zwischen den Oberflächen nach der Zerstörung eine Ladungstrennung stattfindet, die zum Aufladen beider Oberflächen führt (vgl. Abschnitt 2.2.2).

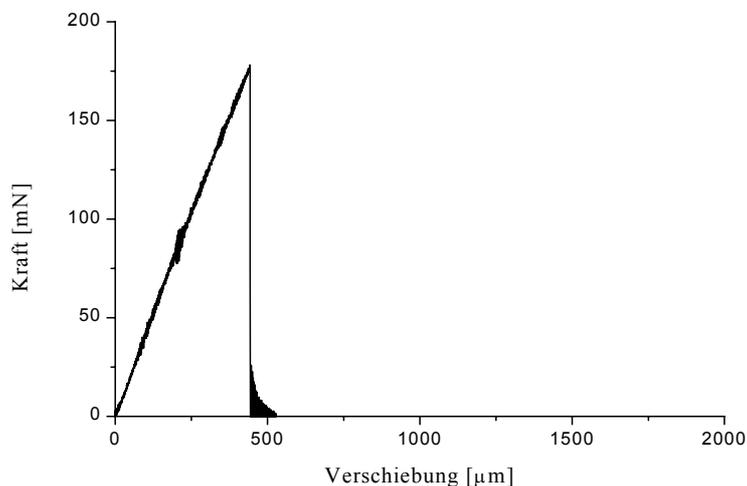
Das Prinzip einer solchen Oberflächenaufladung im System PS-Glas ist in Bild 6.17 dargestellt (DERJAGUIN, KROTOVA & SMILGA (1973), POSSART, RÖDER (1984), BISCHOF, BAUER et al. (1989)). Die Glasoberfläche lädt sich positiv auf, die PS-Oberfläche negativ.

Ähnliche elektrostatische Vorgänge finden wahrscheinlich auch bei den mikromechanischen Versuchen statt.

Die erhöhte Maximalkraft  $F_d$  und der „verzerrte“ Teil der Kraft-Verschiebungskurve beim Tropfenabscherversuch resultieren dann aus den elektrostatischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Glas und PS.

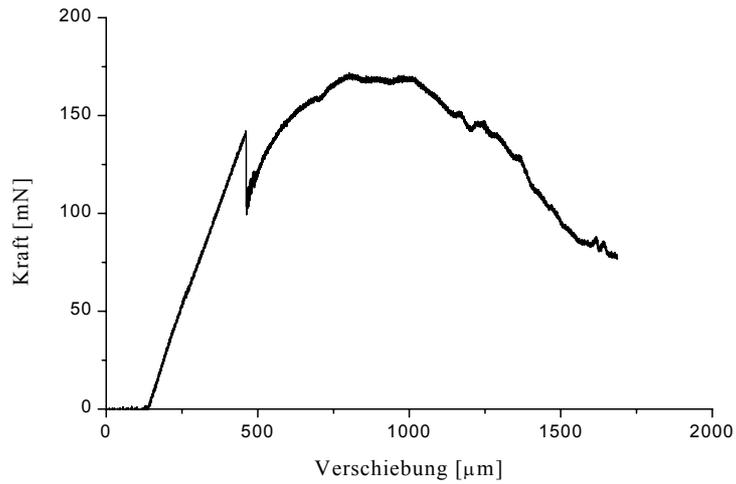
Beim Faserauszugstest wurde die Abscherung etwa 80 Mal langsamer durchgeführt, so dass genügend Zeit für die Ladungsrelaxation war. Die registrierte Maximalkraft änderte sich unwesentlich. Die qualitativen Unterschiede zwischen dem Tropfenabscherversuch und dem Faserauszugstest (vgl. Bild 6.15 und 6.19) können durch diesen Mechanismus erklärt werden.

Die Kraft-Verschiebungskurven aus den Faserauszugstests an verschiedenen Systemen unterscheiden sich von denen, die mit Hilfe der Tropfenabscherversuche an denselben Systemen erhalten wurden.



a

Bild 6.15: Kraft-Verschiebungskurven aus dem Tropfenabscherversuch; a) im System ABS-Glasfaser



**b**

Bild 6.15: Kraft-Verschiebungskurven aus dem Tropfenabscherversuch; b) im System PS-Glasfaser

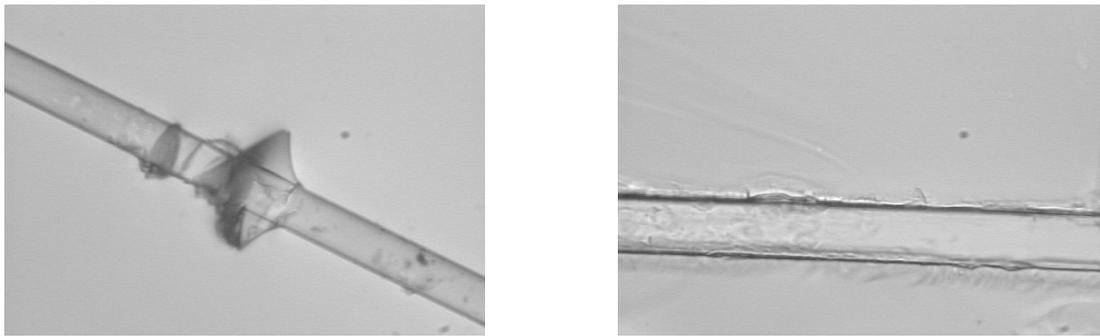


Bild 6.16: Glasfaser aus dem Tropfenabscherversuch mit abgerissemem PS-Meniskus (links); Glasfaser und Matrix nach dem Tropfenabscherversuch im System PS-Glasfaser (rechts).

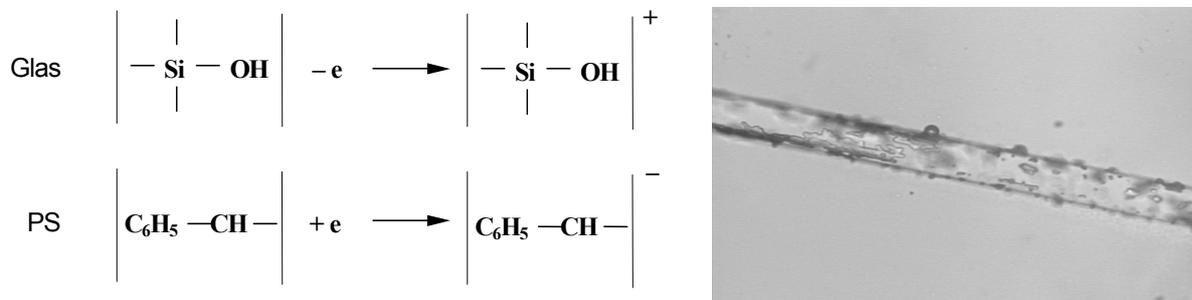


Bild 6.17: Aufladung der PS- und Glasoberflächen infolge der Zerstörung der elektrischen Doppelschicht (links); Faseroberfläche nach dem Tropfenabscherversuch („fleckiger“ Bruch nach DERJAGUIN, KROTOVA & SMILGA (1973)) (rechts)

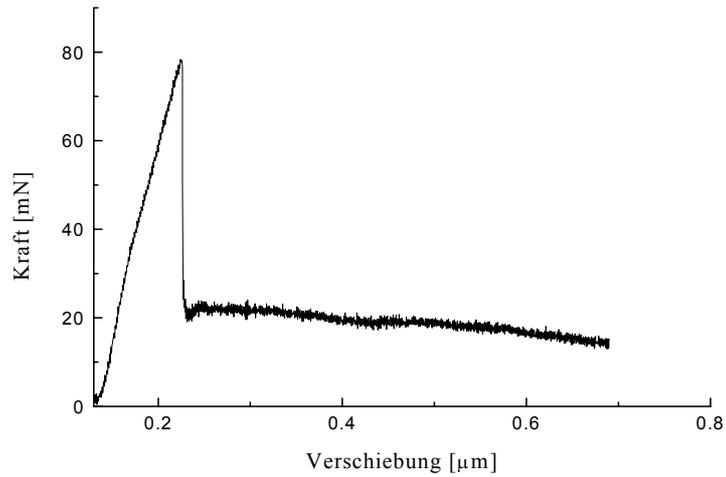
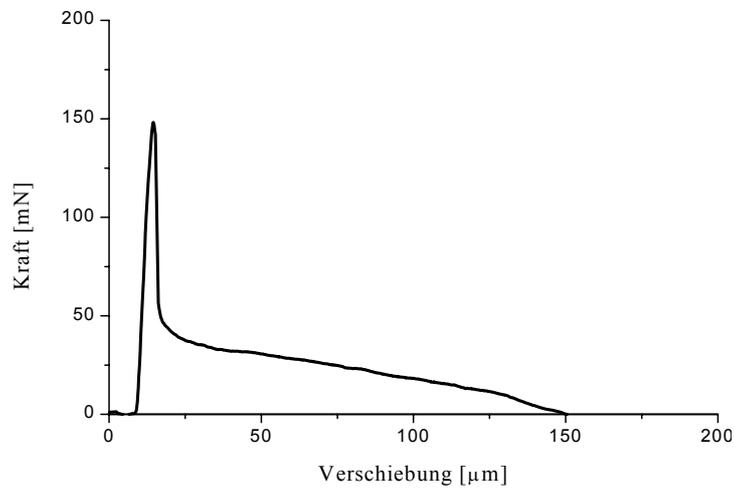
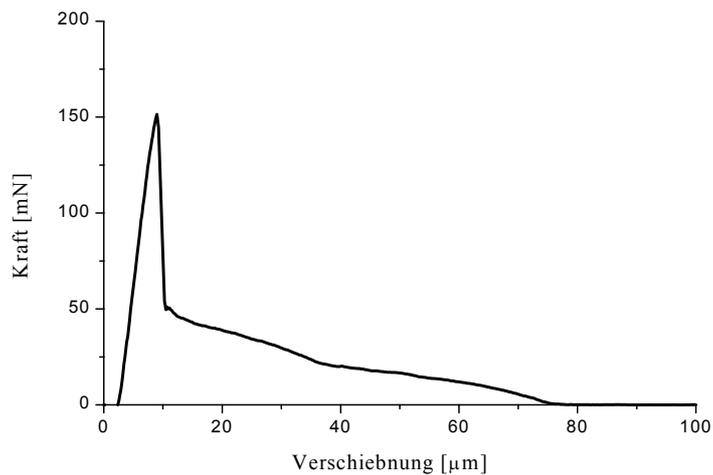


Bild 6.18: Kraft-Verschiebungskurve aus dem Tropfenabscherversuch im System Glasfaser-PP



**a**



**b**

Bild 6.19: Kraft-Verschiebungskurve aus dem Faserauszugstest; a) im System PS-Glasfaser; b) im System ABS-Glasfaser

In Bild 6.19 ist ersichtlich, dass die Kraft-Verschiebungskurven beim Faserauszugstest für zwei unterschiedliche Polymere ähnlich sind. Sie weisen auch typische Reibungsabschnitte auf. Die Reibungskraft nach dem Bindungsbruch betrug für

beide Systeme etwa 30% der Maximalkraft. Mit wachsender Faserverschiebung reduzierte sich die Reibungskraft.

### 6.3.5 Grenzflächenfestigkeit

Die Grenzflächenfestigkeit  $\tau_{app}$  wurde nach Gleichung (5) berechnet. Bild 6.20 zeigt die Abhängigkeit von  $\tau_{app}$  von der Kontaktlänge  $l_e$  beim Tropfenabscherversuch, und zwar für die Polymere PP und PS. Bild 6.21 zeigt dieselbe Abhängigkeit für die Polymere PS und ABS bei Tropfenabscherversuch und Faserauszugstest. Trotz der Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften wurde für alle untersuchten Systeme bei beiden Messtechniken eine funktionelle Abhängigkeit  $\tau_{app}$  von  $l_e$  festgestellt.

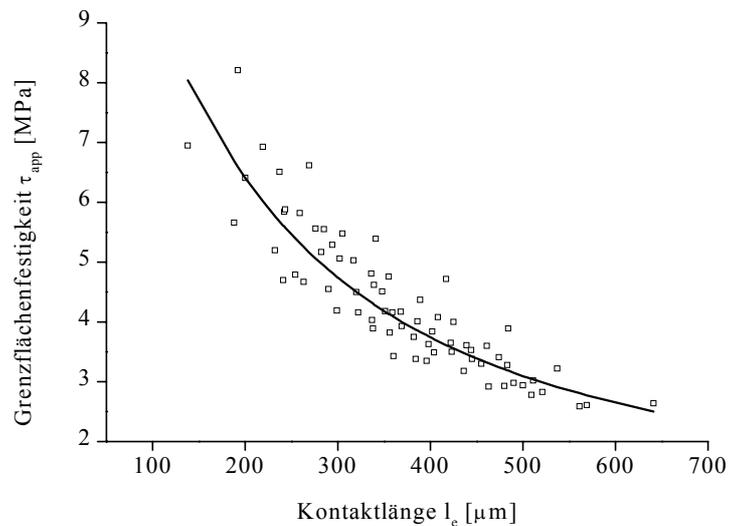
Ein Anstieg der Grenzflächenfestigkeit mit abnehmender Kontaktlänge ist charakteristisch sowohl für das PS-Glasfaser- als auch für das PP-Glasfaser-System; für das System PS-Glasfaser ist diese Abhängigkeit jedoch stärker ausgeprägt. Wegen dieser Abhängigkeit wurde von GORBATKINA (1992) vorgeschlagen, nur die Grenzflächenfestigkeitswerte zu vergleichen, die für die gleichen  $l_e$  ermittelt wurden. Von dieser Abhängigkeit (je kleiner die Kontaktlänge, desto größer die Grenzflächenfestigkeit) wurde erstmals in (GORBATKINA (1992)) berichtet. Offensichtlich ist dieser Zusammenhang verantwortlich für die Diskrepanzen der Messdaten unterschiedlicher Forscher (DESARMOT, FAVRE (1991), PITKETHLY, FAVRE et al. (1993)). In den meisten Arbeiten wurde  $\tau_{app}$  einfach über die ganze Kontaktfläche gemittelt. Als Konsequenz erhält man die große Streuung der Messdaten.

Aus Bild 6.21 ist ersichtlich, dass eine solche Abhängigkeit sowohl für den Tropfenabscherversuch als auch für den Faserauszugstest charakteristisch ist. Allerdings sind die Werte für  $\tau_{app}$  für die PS-Glasfaser- und ABS-Glasfaser-Systeme aus dem Faserauszugstest größer, als die aus den Tropfenabscherversuchen. Es ist einleuchtend, dass diese Differenz auf die kürzeren Kontaktlängen beim *pull-out*-Test im Vergleich zum *microtension*-Versuch zurückzuführen ist. Abgesehen davon liegen die experimentellen Punkte aus den beiden Versuchen recht gut aufeinander und können durch die gleiche Kurve approximiert werden, unabhängig vom Bruchverhalten (große oder kleine Bruchdehnung).

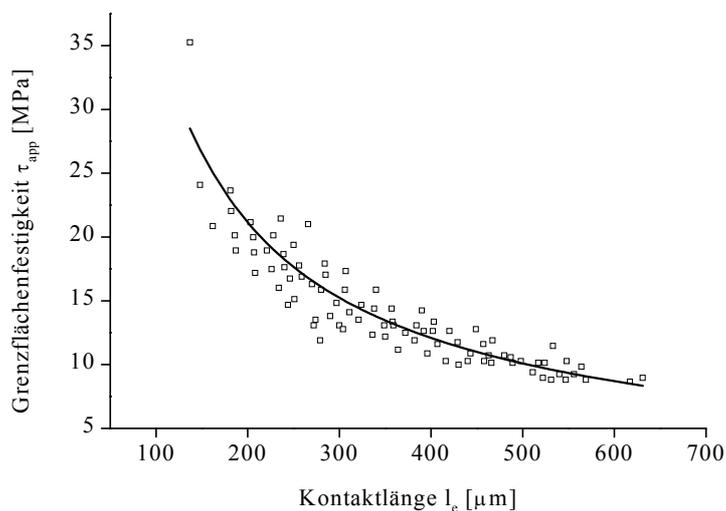
Es ist plausibel, dass die Adhäsionsfestigkeit in Polymermatrix-Faser-Systemen von den Wechselwirkungen an der Grenzfläche und der Art und Weise der

Kontaktbildung, nicht aber von der Kontaktlänge oder der Geometrie der Probe abhängt oder sich gar von Testverfahren zu Testverfahren unterscheidet.

Als ein universeller Parameter, der die an der Grenzfläche erreichten Bindungen zu charakterisieren fähig ist, kann die *lokale Adhäsionsfestigkeit*  $\tau_{ult}$  nach GORBATKINA gelten. Das ist der kritische Wert der Grenzflächenspannung zwischen Faser und Matrix, welche die Scherung in einem bestimmten Punkt der Grenzfläche hervorruft (vgl. Abschnitt 5.2).



**a**



**b**

Bild 6.20: Grenzflächenfestigkeit aus dem Tropfenabscherversuch in Abhängigkeit von der Kontaktlänge a) im System PP-Glasfaser; b) im System PS-Glasfaser

Zur Ermittlung von  $\tau_{ult}$  sind theoretische Überlegungen hinsichtlich der mikromechanischen Tests notwendig, die imstande sind, den in den Experimenten beobachteten Zusammenhang  $\tau_{app} = \tau_{app}(l_e)$  vorauszusagen.

### 6.3.6 „Scheinbare“ und lokale Adhäsionsfestigkeit

Für die Analyse der experimentellen Daten ist es in erster Linie notwendig, für einen gegebenen Modellverbund den physikalischen Sinn des gemessenen Wertes  $\tau_{app}$  zu klären. Bei seiner Bestimmung wird die maximale Kraft  $F_d$  durch die Kontaktfläche  $S$  dividiert, d.h.,  $\tau_{app}$  stellt einen Durchschnittswert dar. Dieser sollte dem Wert  $\tau_{ult}$  oder der „wahren“ Adhäsionsfestigkeit nur dann gleich sein, wenn die Spannungsverteilung entlang der Faser homogen ist. Sie ist jedoch weitgehend inhomogen. Dies ist auf zwei Mechanismen zurückzuführen.

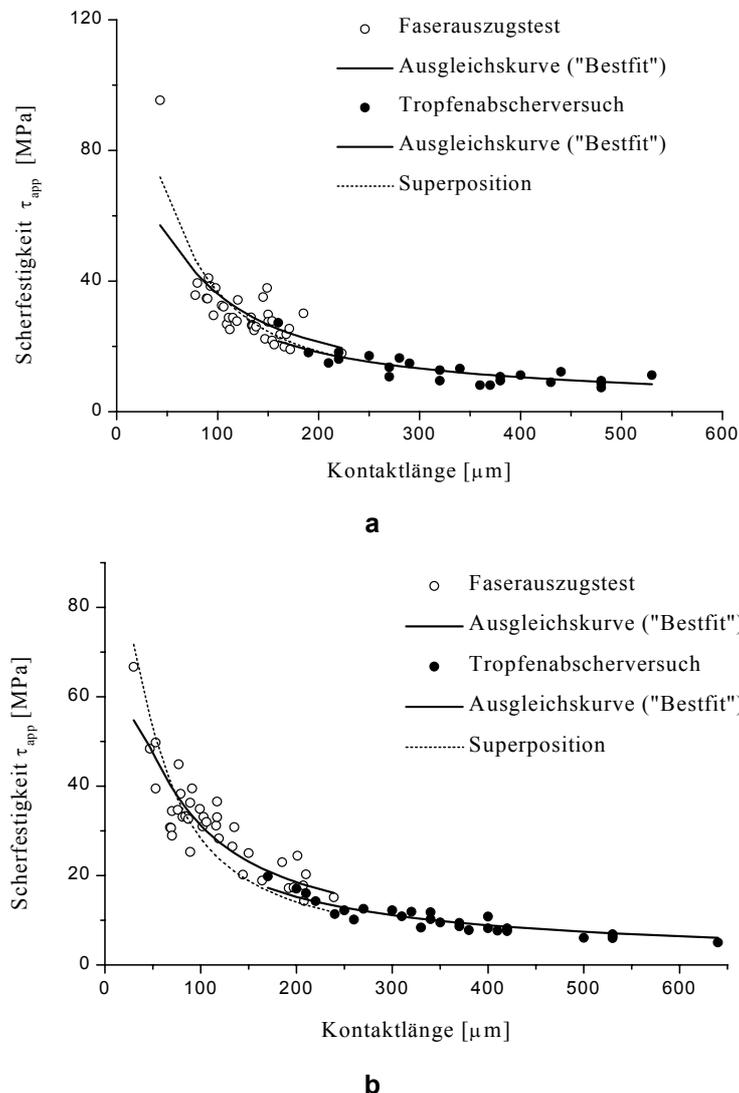


Bild 6.21: Vergleich Faserauszugstest (*pull-out*) mit Tropfenabscherversuch (*microtension*); a) für das System ABS-Glasfaser; b) für das System PS-Glasfaser

Erstens erfolgt die Spannungsübertragung von einer elastischen Faser zu einer elastischen Matrix so, dass die Matrix den größten Teil der Belastung in der Nähe des Fasereintritts erfährt. Infolgedessen nimmt sowohl die Normalspannung in der Faser als auch die Scherspannung entlang der eingebetteten Faser ab. Dieser Prozeß wurde bei GRESZCZUK (1969) beschrieben (vgl. Bild 6.22). Die Scherspannung  $\tau_e$  infolge der äußeren Belastung  $F$  ist danach durch die Gleichung

$$\tau_e(x) = \frac{F\beta}{2\pi r} [\coth(\beta l_e) \cosh(\beta x) - \sinh(\beta x)] \quad (6.1)$$

gegeben, wobei  $r$  der Radius der Faser und  $x$  die Koordinate entlang der Faser ist ( $x=0$  entspricht dem Fasereintritt). Der Parameter  $\beta$  kann aus

$$\beta^2 = \frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R/r)} \quad (6.2)$$

bestimmt werden, wobei  $E_f$  der Elastizitätsmodul der Faser,  $G_m$  der Schubmodul der Matrix und  $R$  der Radius des Matrixtropfens ist.

Zweitens sind infolge der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix an der Grenzfläche immer thermische Spannungen präsent. Sie sind symmetrisch bezüglich des Mittelpunktes der Kontaktlänge verteilt (vgl. Bild 6.22). Die thermischen Spannungen können unter Umständen sehr groß sein und manchmal zum Faserbruch in Abwesenheit einer äußeren Belastung führen (WAGNER (1994)).

Die Verteilung der thermischen Spannungen wird nach (GORBATKINA (1992)) wie folgt berechnet:

$$\tau_T = \tau_{therm} \frac{\sinh[\beta(l_e/2 - x)]}{\cosh(\beta l_e/2)}, \quad (6.3)$$

wobei

$$\tau_{therm} = \frac{E_f}{2} \beta r (\alpha_m - \alpha_f) \Delta T \quad (6.4)$$

eine Konstante ist und von elastischen und thermischen Eigenschaften der Faser und der Matrix abhängt.  $\alpha_m$  und  $\alpha_f$  sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Matrix bzw. der Faser,  $\Delta T = T_r - T$ , wobei  $T$  die Testtemperatur ist und  $T_r$  ein Referenzwert für den spannungsfreien Zustand.

Aus der Superposition der Gleichungen (6.1) und (6.3) ergibt sich eine realistischere Verteilung der Scherspannung in einem Tropfen (ZHANDAROV, PISANOVA (1997)):

$$\tau(x) = \cosh(\beta x) \left[ \frac{F\beta}{2\pi r} \coth(\beta l_e) + \tau_{therm} \tanh(\beta l_e / 2) \right] - \sinh(\beta x) \left[ \frac{F\beta}{2\pi r} + \tau_{therm} \right]. \quad (6.5)$$

Die nach den unterschiedlichen Modellen berechneten Scherspannungsverteilungen sind in Bild 6.22 zu sehen.

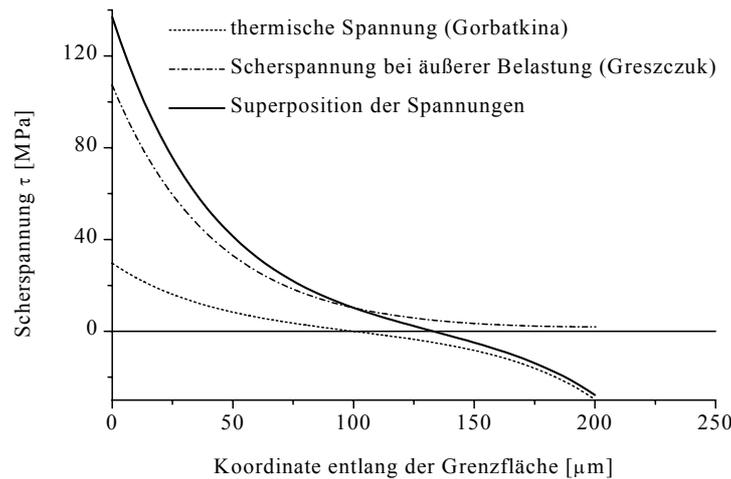


Bild 6.22: Scherspannungsverteilung  $\tau$  entlang der Grenzfläche Matrix-Faser – Vergleich unterschiedlicher Modelle für  $l_e = 200 \mu\text{m}$

Thermische Spannungen entstehen während der Abkühlung des Modellverbundes; ihre Größe hängt nicht von einer äußeren Belastung ab. Bei Erhöhung der Belastung wächst nur die elastische<sup>46</sup> Spannung. Infolgedessen verschiebt sich die resultierende Spannungskurve auf der  $\tau$ -Achse nach oben (vgl. Bild 6.23). In einem bestimmten Moment wird die lokale Belastung im Fasereintrittspunkt groß genug, um einen Bindungsbruch an dieser Stelle auszulösen (*debonding*). Diese Belastung wird als  $\tau_{ult}$  bezeichnet und als Charakteristik der Haftung zwischen Faser und Matrix verwendet (GORBATKINA (1992)). Bei der Berechnung von  $\tau_{app}$  nach Gleichung (5) wird ein eindeutig kleinerer Wert als  $\tau_{ult}$  errechnet (vgl. Bild 6.24), was durch viele experimentelle Untersuchungen bestätigt wird.

Folglich können die traditionell ermittelten Werte für die Grenzflächenfestigkeit keine ausreichenden Informationen über das tatsächliche Ausmaß der erreichten Bindungen geben. Der experimentell ermittelte Zusammenhang  $\tau_{app} = \tau_{app}(l_e)$  erlaubt es, die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  zu bestimmen. Hierfür müssen die Größen  $\tau_{app}$ ,  $\tau_{ult}$  und  $l_e$  in eine Beziehung gebracht werden.

### 6.3.7 Bestimmung der lokalen Adhäsionsfestigkeit aus experimentellen Daten

Beide Spannungen (thermische und elastische) haben ein Maximum bei  $x = 0$  und nehmen bei wachsendem  $x$  ab. Der Bruch beginnt somit am Fasereintritt, und

$\tau(0) = \tau_{ult}$ . Setzt man in Gleichung (6.5)  $x = 0$ , so erhält man

$$\tau_{ult} = \frac{F\beta}{2\pi r} \coth(\beta l_e) + \tau_{therm} \tanh(\beta l_e / 2) . \quad (6.6)$$

Andererseits erhält man  $\tau_{app}$  durch Mittelung der  $\tau(x)$  über die gesamte eingebettete Faserlänge  $l_e$ :

$$\tau_{app} = \frac{1}{l_e} \int_0^{l_e} \tau(x) dx = \frac{F}{2\pi r l_e} , \quad (6.7)$$

was mit der bekannten Gleichung (5) übereinstimmt.

Aus den beiden letzten Gleichungen kann  $\tau_{app}$  durch  $\tau_{ult}$  ausgedrückt werden:

$$\tau_{app} = \tau_{ult} \frac{\tanh(\beta l_e)}{\beta l_e} - \tau_{therm} \frac{\tanh(\beta l_e / 2) \tanh(\beta l_e)}{\beta l_e} . \quad (6.8)$$

Umgekehrt gilt

$$\tau_{ult} = \tau_{app} \frac{\beta l_e}{\tanh(\beta l_e)} + \tau_{therm} \tanh(\beta l_e / 2) . \quad (6.9)$$

Gleichung (6.9) gestattet es, für ein gegebenes Experiment die „wahre“ Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  zu berechnen, wenn die Materialeigenschaften und die Geometrie der Probe von vornherein bekannt sind. Der Parameter  $\beta$  muss aus einer Serie von Experimenten mit unterschiedlichen Kontaktlängen  $l_e$  (beispielsweise mit der Methode der kleinsten Quadrate) angepasst werden.

Die Werte für  $\tau_{ult}$ , in dieser Weise berechnet und in Bild 6.25 dargestellt, entsprechen den experimentellen Werten für  $\tau_{app}$  in demselben Bild. Die Ausgleichsgerade dieser  $\tau_{ult}$ -Werte ist parallel zur  $l_e$ -Achse. Das bedeutet, dass  $\tau_{ult}$  unabhängig von  $l_e$  ist. Demzufolge hat das Bruchkriterium für die untersuchten Matrix-Faser-Systeme seine Gültigkeit (vgl. Abschnitt 5.2).

---

<sup>46</sup> „Elastisch“ ist hier im Sinne der Elastizitätstheorie gemeint.

Die lokale Adhäsionsfestigkeit beträgt 93 MPa im Falle des PS-Glasfaser-Systems, 13 MPa für das PP-Glasfaser-System und 103 MPa für das ABS-Glasfaser-System.

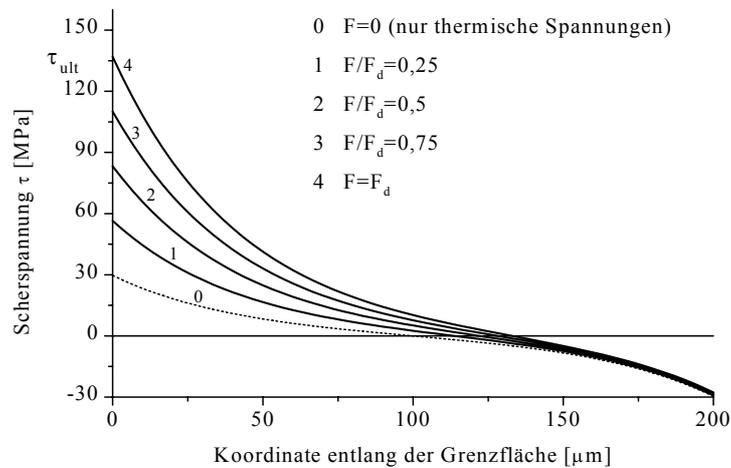


Bild 6.23: Scherspannungsverteilung entlang der Grenzfläche, berechnet nach Gleichung (6.5), für verschiedene Belastungen für  $l_e = 200 \mu\text{m}$

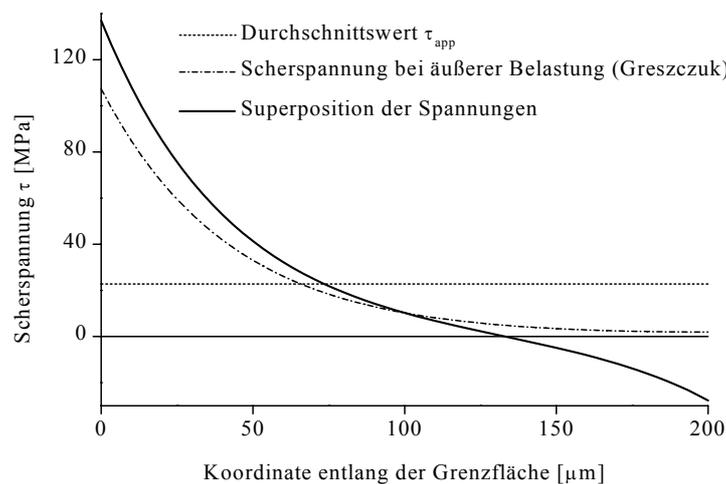


Bild 6.24: Scherspannungsverteilung entlang der Grenzfläche und gemittelte Grenzflächenfestigkeit  $\tau_{app}$

### 6.3.8 Interpretation der experimentellen Daten unter dem Blickwinkel der lokalen Adhäsionsfestigkeit

Die Abhängigkeit  $\tau_{app}(l_e)$  wurde sowohl für den Tropfenabscherversuch als auch den Faserauszugstest in Bild 6.21 dargestellt. Für jedes System liegt die *pull-out*-Kurve höher als die *microtension*-Kurve und bildet gleichsam eine „Stufe“. Die entsprechenden Werte für  $\tau_{ult}$  sind 109 und 93 MPa (PS) sowie 115 und 103 MPa (ABS). Die Diskrepanz zwischen den zwei Messtechniken hängt mit dem Problem der korrekten Bestimmung des mitbelasteten Matrixvolumens zusammen. In Gleichung (6.9) geht – wegen Gleichung (6.2) für  $\beta$  – der Tropfenradius  $R$  für den Tropfenabscherversuch

ein. Für den Faserauszugstest wird angenommen, dass dieser Radius gleich dem äußeren Radius  $R$  der Probe ist (hier 5 mm). Es ist unwahrscheinlich, dass die Polymermatrix auf einer solchen Entfernung von der Faser noch effektiv belastet wird. In einfacher Näherung lässt sich die Scherspannung der Matrix  $\tau(y)$  mit folgender Beziehung abschätzen:

$$\tau(y) = \tau_i r / y ,$$

wobei  $\tau_i$  die Grenzflächenspannung ist und  $y$  die Entfernung von der Faserachse. Für eine Faser mit 14  $\mu\text{m}$  Durchmesser fällt die Scherspannung der Matrix auf die Hälfte der Grenzflächenspannung nur 7  $\mu\text{m}$  von der Faseroberfläche entfernt ab.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde das Verhältnis  $R/r$  so bestimmt, dass die „Stufe“ verschwindend klein wird und die beiden Kurven annähernd tangential stetig ineinander übergehen. Dieses Verhältnis beträgt für alle drei untersuchten Polymermatrix-Glasfaser-Systeme etwa 4. Neuere Untersuchungen mittels der Mikro-RAMAN-Spektroskopie (GALLOTIS (1991)) zeigen, dass dieses Verhältnis in Abhängigkeit von den mechanischen Eigenschaften der untersuchten Systeme zwischen 2 und 10 liegt, was den gefundenen Wert unterstützt.

Die Näherung  $R = 4r$  ist natürlich vereinfachend, denn der effektive Matrixradius hängt von der Zugspannung in der Faser ab und kann sich entlang der Faser ändern (SHIOYA, MIKAMI & KIKUTANI (1997)). Dieser Umstand hat aber nicht zu signifikanten Fehlern bei der Bestimmung von  $\tau_{ult}$  geführt. Im Gegensatz dazu liefert die traditionelle Handhabung der experimentellen Daten aus dem *pull-out*-Test, wobei der äußere Radius der Faser als der effektive Matrixradius  $R$  behandelt wird, niedrigere  $\beta$ -Werte und als Konsequenz überhöhte  $\tau_{ult}$ -Werte.

In Tab. 6.13 sind die experimentell bestimmten Werte für  $\tau_{app}$ , gemittelt nach  $l_e$ , sowie die nach Gleichung (6.9) berechneten  $\tau_{ult}$ -Werte für die Systeme PP-Glas und PS-Glas gegenübergestellt.

Die Abhängigkeit der Grenzflächenfestigkeit von der Kontaktlänge  $l_e$  ist für das System PS-Glasfaser stärker ausgeprägt (vgl. Abschnitt 6.3.5). Die Ursache dafür sind u. a. thermische Spannungen. Der Referenzwert  $T_r$  für den spannungsfreien Zustand von PP – die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (DETASSIS, PEGORETTI et al. (1996)) – ist niedriger als die Raumtemperatur. Der zweite Term in Gleichung (6.9)

ist dann wegen Gleichung (6.4) gleich Null, während er für das PS-Glasfaser-System verschieden von Null (19 MPa) ist.

Die größeren  $\tau_{ult}$ -Werte für das System PS-Glasfaser bestätigen stärkere Wechselwirkungen zwischen Glasfaser- und PS-Oberflächen. Im Falle des eher unpolaren PP leisten nur die Dispersionskräfte einen nennenswerten Beitrag zur Haftung. Die PS-Moleküle besitzen polare Gruppen (aromatische Ringe), welche als Elektronendonoren agieren (vgl. Abschnitt 6.1.1.2). PS kann als eine LEWIS-Base betrachtet werden, während Glas wegen der OH-Gruppen an seiner Oberfläche eine LEWIS-Säure darstellt. Die Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen führen zur Bildung von lokalen Bindungen (DERJAGUIN, KROTOVA & SMILGA (1973)), woraus im Endeffekt höhere Werte der lokalen Adhäsionsfestigkeit resultieren.

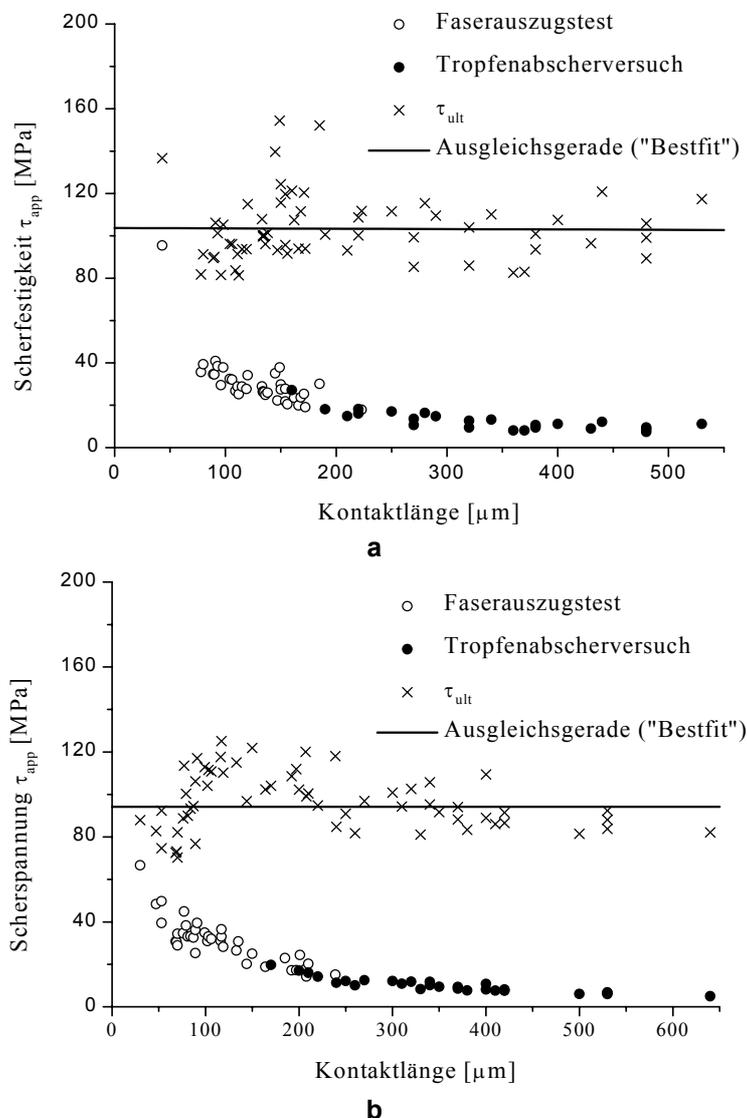


Bild 6.25: Vergleich  $\tau_{app}$  mit  $\tau_{ult}$  a) für das System ABS-Glasfaser; b) für das System PS-Glasfaser

Die Bedeutung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in Adhäsionserscheinungen ist heute unbestritten (NARDIN, ASLOUN & SCHULTZ (1990), MITTAL, ANDERSON (1991), NARDIN, SCHULTZ (1993), JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1996)).

Matrix	Bedingungen der Kontaktbildung $T$ °C/ $t$ min	Kontaktlänge $l_e$ $\mu\text{m}$	„scheinbare“ Adhäsionsfestigkeit $\tau_{app}$ MPa	lokale Adhäsionsfestigkeit $\tau_{ult}$ MPa
PP	205/15	275-325	4,9	13,6
		325-375	4,3	13,5
		375-425	3,5	12,4
		425-475	3,3	12,9
		475-525	2,9	12,5
PS	230/15	325-375	14,1	99,0
		375-425	11,0	90,6
		425-475	11,0	94,0
		475-525	9,5	92,1
		525-575	8,8	91,2

## 7 Ergebnisse und Diskussion

Jedes Problem erlaubt zwei Standpunkte: unseren eigenen und den falschen.

CHANNING POLLOCK

### 7.1 Adhäsionsarbeit, Adhäsionsfestigkeit und Adhäsionsspannung

Für eine korrekte Bestimmung der thermodynamischen Adhäsionsarbeit müssen die spezifischen Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. NARDIN und SCHULTZ (1993) haben den Beitrag der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen für unterschiedliche Polymere und Fasern mittels der IGC ermittelt. Die von ihnen berechneten Werte für die Adhäsionsarbeit  $W_A$  bewegen sich von 55  $\text{mJ/m}^2$  für PE-Glasfaser (wo nur die Dispersionskräfte<sup>47</sup> aktiv sind) bis über 240  $\text{mJ/m}^2$  für PEEK-

<sup>47</sup> Ab hier werden die Begriffe „Dispersionskraft“ und „VAN-DER-WAALS-Kraft“ nicht mehr unterschieden, da der Beitrag der KEESOM- und DEBYE-Kräfte zur Adhäsion vernachlässigbar klein ist (vgl. Abschnitt 4.2.6).

Kohlenstofffaser und Epoxidharz-Kohlenstofffaser (wo der Anteil der spezifischen Wechselwirkungen über 80% beträgt). Die Adhäsionsarbeit  $W_A$  wurde dann in Verbindung mit der Grenzflächenscherspannung  $\tau_{app}$  für diese Systeme gebracht, welche an Hand von experimentellen Daten aus dem Fragmentierungstest bestimmt wurde:

$$\tau_{app} = k \cdot W_A, \quad (7.1)$$

wobei  $k = \delta \sqrt{E_m / E_f}$ ;  $E_m$  und  $E_f$  sind die Elastizitätsmoduli der Matrix und der Faser sind.  $\delta$  ist eine konstante Größe und beträgt ca.  $2 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ , d.h., der reziproke Wert von  $\delta$  entspricht etwa dem typischen Gleichgewichtsabstand für zwei miteinander wechselwirkende Festkörper.

Gleichung (7.1) verdeutlicht, dass die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen Matrix und Faser in gewissem Grade das mechanische Verhalten der Grenzfläche bestimmen.  $k$  kann als Normierungsfaktor betrachtet werden, welcher es erlaubt, verschiedene Verbundsysteme miteinander zu vergleichen.

Die Ergebnisse für  $W_A$ , die nach NARDIN und SCHULTZ für die Systeme PP-Glasfaser und PS-Glasfaser berechnet wurden, sind in Tab. 7.1 dargestellt. Allerdings wurde anstelle der „scheinbaren“ Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{app}$  die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  verwendet.

Dies ist insofern berechtigt, daß die in Gleichung (7.1) eingehende Konstante  $\delta$  entsprechend der NARDIN-/SCHULTZ'schen Interpretation *lokalen* Charakter hat (zum lokalen Charakter von  $\tau_{ult}$  vgl. Abschnitt 6.3.6).

Interessanterweise stimmen die nach der Methode von NARDIN und SCHULTZ berechneten Werte im Großen und Ganzen mit den nach der DUPRÉ-YOUNG-Gleichung ermittelten Werten überein. Es ist anzunehmen, dass die zwischen eher unpolaren Polymeren und Glasfasern wirkenden Oberflächenkräfte dispersiv sind und mit allen drei Methoden (IGC, Benetzungsmessungen, mikromechanische Tests) gemessen werden können. Der nach NARDIN und SCHULTZ berechnete Wert  $W_A$  für das System PS-Glasfaser ( $177,7 \text{ mJ/m}^2$ ) ist dagegen viel höher als die anderen tabellierten Werte (vgl. Tabelle 7.1).

Die Unterschiede zwischen PP und PS können dadurch erklärt werden, daß PS lokale Bindungen (infolge der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen) mit der Glasoberfläche eingehen kann. Dies kann auch den stärkeren Anstieg der Scherfestigkeit  $\tau_{app}$  mit zunehmender Temperatur in diesem System erklären (vgl. Bild 6.13).

Zur Rechtfertigung eines Vergleichs von  $W_A$  und  $\tau_{ult}$  muss zunächst der physikalische Sinn der beiden Größen geklärt werden. Die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  ist eine Scherspannung, welche tangential zur Grenzfläche wirkt. Im Gegensatz dazu wird die Adhäsionsarbeit  $W_A$  gegen die normalen Kräfte verrichtet. Dessen ungeachtet können diese beiden Größen miteinander verglichen werden, wie im weiteren gezeigt werden soll.

Gemäß der dreidimensionalen Analyse des Spannungszustandes (Bilder 7.1 und 7.2) von SCHEER und NAIRN (1995) ist am Fasereintritt die Scherspannung  $\tau_z$  gleich Null und die Zugspannung an der Grenzfläche  $\sigma_r$  maximal. Die Spannungen  $\sigma_r$  (Normalspannung an der Grenzfläche),  $\sigma_z$  (Normalspannung in der Faser als Reaktion auf die äußere Belastung) und  $\tau_r$  (Scherspannung an der Grenzfläche) sind ineinander überführbar. Eine ausführliche Analyse dieses Modells im Hinblick auf die an der Grenzfläche wirkenden Oberflächenkräfte wurde von ZHANDAROV (vgl. ZHANDAROV, PISANOVA & LAUKE (1998)) durchgeführt. Er hat auch einen Algorithmus zur Berechnung der lokalen Normalspannung an der Grenzfläche  $\sigma_{ult}$  vorgeschlagen (diese Größe wurde als *Adhäsionsspannung*<sup>48</sup> bezeichnet):

- Bestimmung der äußeren Belastung  $F_d$  und der axialen Spannung  $\sigma_z$  in der Faser im Moment der Rissinitiierung;
- Berechnung der Normalspannung an der Grenzfläche  $\sigma_r$  nach dem Modell von SCHEER und NAIRN (1995) in diesem Moment;
- $\sigma_{ult} = \sigma_r$ .

Andererseits kann die Adhäsionsspannung  $\sigma_{ult}$  analog zu COX (1952) folgendermaßen berechnet werden (DUTSCHK, PISANOVA et al. (1998)):

$$\sigma_{ult} = \tau_{ult} \cdot \sqrt{\frac{E_f}{E_m}}. \quad (7.2)$$

---

<sup>48</sup> Der Begriff wurde von NARDIN und SCHULTZ bereits 1993 eingeführt.

Gleichung (7.2) stellt allerdings nur eine Näherung dar. Die exaktere Berechnungsformel nach dem Modell von SCHEER und NAIRN hat eine kompliziertere Gestalt und liefert niedrigere Werte für die Adhäsionsspannung. An dieser Stelle wird jedoch nicht näher darauf eingegangen und auf (ZHANDAROV, PISANOVA & LAUKE (1998)) verwiesen. Ein MATHEMATICA-Berechnungsprogramm, welches es erlaubt, sowohl  $\sigma_{ult}$  als auch  $\tau_{ult}$  aus experimentellen Daten zu errechnen, ist als Anhang beigefügt (vgl. Tab. 7.3).

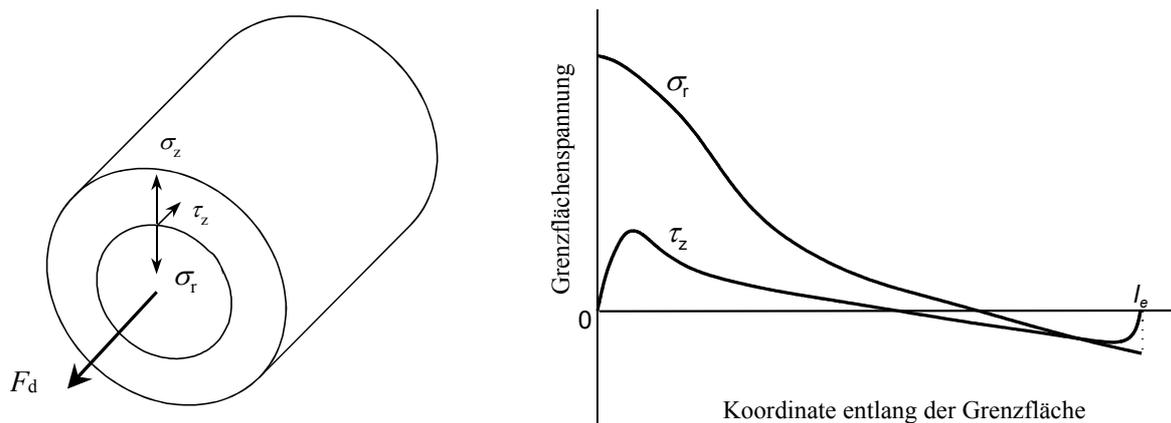


Bild 7.1: Dreidimensionale Analyse des Spannungszustandes nach SCHEER und NAIRN (1995) Bild 7.2: Normalspannung an der Grenzfläche  $\sigma_r$  und Scherspannung an der Grenzfläche  $\tau$

Aus all dem folgt, dass Adhäsionsarbeit  $W_A$  und Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  (bzw. Adhäsionsspannung  $\sigma_{ult}$ ) miteinander verglichen werden können, was die Berücksichtigung der Oberflächenkräfte – u.a. der spezifischen (lokalen) Wechselwirkungen – prinzipiell ermöglicht.  $W_A$  ist dabei die Arbeit der Oberflächenkräfte entlang der Kontaktfläche pro Flächeneinheit. Der Grund für die direkte Proportionalität zwischen der Adhäsionsarbeit und der lokalen Adhäsionsfestigkeit ist der, dass beide Größen proportional zur Bindungsenergie pro Flächeneinheit sind.

In Tabelle 7.1 sind die thermodynamische Adhäsionsarbeit  $W_A$ , ihre Dispersionskomponente  $W_A^d$ , ihre spezifische Komponente  $W_A^{ab}$  sowie die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  und die Adhäsionsspannung  $\sigma_{ult}$  für unterschiedliche Systeme Faser-Polymermatrix dargestellt.

Die Dispersionskomponente wurde nach Gleichung (3.5), die spezifische Komponente nach Gleichung (3.6) und (3.7) berechnet. In die Berechnung wurden dabei die Daten aus Tabelle 7.2 mit einbezogen. Lokale Adhäsionsfestigkeit und Adhäsionsspannung wurden mit dem MATHEMATICA-Softwarepaket berechnet.

Tab. 7.1: Vergleich der thermodynamisch reversiblen Adhäsionsarbeit  $W_A$  mit der lokalen Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  und der Adhäsionsspannung  $\sigma_{ult}$  ( $W_A$  in  $\text{mJ/m}^2$ ,  $\tau_{ult}$  und  $\sigma_{ult}$  in MPa)  
<sup>1</sup>Fragmentierungsversuch; <sup>2</sup>Faserauszugstest

Faser	Matrix	$W_A^d$	$W_A^{eb}$	$W_A$	lokale Adhäsionsfestigkeit		Adhäsionsspannung $\sigma_{ult}$
					$\tau_{ult}$	Quelle	
E-Glas	PP	65,8	4,2	70,0	13,5 <sup>2</sup>	diese Arbeit	71,4
E-Glas	PE	66,0	0,0	66,0	14,6 <sup>1</sup>	PISANOVA, ZHANDAROV (1997)	90,4
E-Glas	PS	70,1	107,6	177,7	94,0 <sup>2</sup>	diese Arbeit	279,5
E-Glas	PC	69,9	106,5	176,4	92,1 <sup>1</sup>	PISANOVA, ZHANDAROV (1997)	298,5
E-Glas	ABS	69,9	87,0	156,9	104,0 <sup>2</sup>	diese Arbeit	344,3

## 7.2 Rolle der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der „fundamentalen“ und „praktischen“ Adhäsion

In Tabelle 7.1 sind die thermodynamische Adhäsionsarbeit  $W_A$ , ihre Dispersionskomponente  $W_A^d$ , ihre spezifische Komponente  $W_A^{eb}$  sowie die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  und die Adhäsionsspannung  $\sigma_{ult}$  für unterschiedliche Systeme Faser-Polymermatrix dargestellt.

Tab. 7.2: Materialeigenschaften der Faser und Matrices sowie ihre Aziditäts- und Basizitätskonstanten

Material	Elastizitäts-Modul $E$ , GPa	$\gamma^d$ $\text{mJ/m}^2$	$K_A^*$	$K_B^*$ $\text{mJ/m}^2$	Quelle
E-Glasfaser	75	33,0	0,344	44,6	JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1992)
PS	3,2	37,2	0,085	41,0	FELIX, GATENHOLM & SCHREIBER (1993)
PP	1,3	32,8	0,012	0,5	FELIX, GATENHOLM & SCHREIBER (1993)
PE	1,0	35,0	0	0	NARDIN, SCHULTZ (1993), ULKEM, SCHREIBER (1994)
PC	2,3	37,0	0,088	40,2	PANZER, SCHREIBER (1992)
ABS	2,3	37,0	0,051	35,6	PISANOVA, MÄDER (2000)

Die Dispersionskomponente wurde nach Gleichung (3.5), die spezifische Komponente nach Gleichung (3.6) und (3.7) berechnet. In die Berechnung wurden

dabei die Daten aus Tabelle 7.2 mit einbezogen. Lokale Adhäsionsfestigkeit und Adhäsionsspannung wurden mit dem MATHEMATICA-Softwarepaket berechnet.

Tabelle 7.1 zeigt eine deutliche Korrelation zwischen  $W_A$  und  $\tau_{ult}$  bzw.  $\sigma_{ult}$ . Die niedrigsten Werte sowohl für  $W_A$  als auch für  $\tau_{ult}$  wurden für die eher unpolaren Polymere PP und PE erhalten, die maximalen Werte entsprechen den Systemen PS-Glasfaser, PC-Glasfaser und ABS-Glasfaser, in welchen die Bildung von Donator-Akzeptor-Bindungen an der Grenzfläche wahrscheinlich ist.

Bild 7.3 zeigt die Abhängigkeit der Normalspannung  $\sigma_{ult}$  von der thermodynamischen Adhäsionsarbeit  $W_A$ , Bild 7.4 die Abhängigkeit von ihrer spezifischen Komponente  $W_A^{ab}$ . Es ist ersichtlich, dass in beiden Fällen ein linearer Zusammenhang vorliegt.  $\sigma_{ult}$  ist annähernd direkt proportional zu  $W_A$  – was im Großen und Ganzen dem von NARDIN und SCHULTZ postulierten Zusammenhang entspricht (vgl. Abschnitt 1.1). Die Abhängigkeit  $\sigma_{ult}(W_A^{ab})$  hat dagegen eher die Form eines allgemeinen linearen Zusammenhangs  $y = k \cdot x + b$ .

Die thermodynamische Adhäsionsarbeit kann als Produkt der lokalen Adhäsionsspannung und der Reichweite der an der Grenzfläche wirkenden Oberflächenkraft dargestellt werden:

$$W_A = \sigma_{ult} \cdot \lambda .$$

Sowohl die Adhäsionsspannung  $\sigma_{ult}$  als auch die lokale Adhäsionsfestigkeit  $\tau_{ult}$  kann analog der Adhäsionsarbeit  $W_A$  in zwei Komponenten zerlegt werden:

$$\tau_{ult} = \tau_{ult}^d + \tau_{ult}^{ab} ; \quad (7.3)$$

$$\sigma_{ult} = \sigma_{ult}^d + \sigma_{ult}^{ab} .$$

Bekanntlich unterscheiden sich die Reichweiten  $\lambda^d$  für die Dispersionskräfte und  $\lambda^{ab}$  für die Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen. So ergibt sich als Formel für die Adhäsionsarbeit:

$$W_A = W_A^d + W_A^{ab} = \sigma_{ult}^d \lambda^d + \sigma_{ult}^{ab} \lambda^{ab} . \quad (7.4)$$

Daraus folgt dann

$$\frac{\sigma_{ult}}{W_A^d} = \frac{\sigma_{ult}^d}{W_A^d} + \frac{\sigma_{ult}^{ab}}{W_A^d} = \frac{\sigma_{ult}^d}{\sigma_{ult}^d \lambda^d} + \frac{W_A^{ab} / \lambda^{ab}}{W_A^d} = \frac{1}{\lambda^d} + \frac{W_A^{ab} / W_A^d}{\lambda^{ab}} .$$

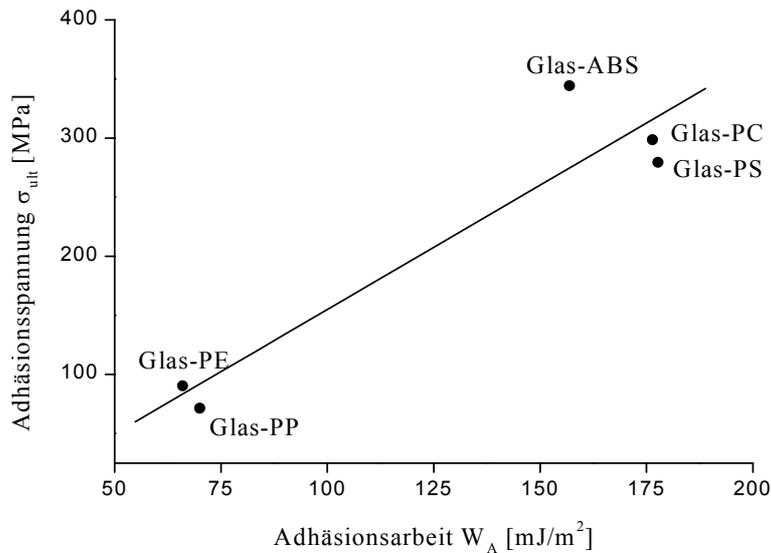


Bild 7.3: Abhängigkeit der Normalspannung  $\sigma_{ult}$  von der thermodynamischen Adhäsionsarbeit  $W_A$

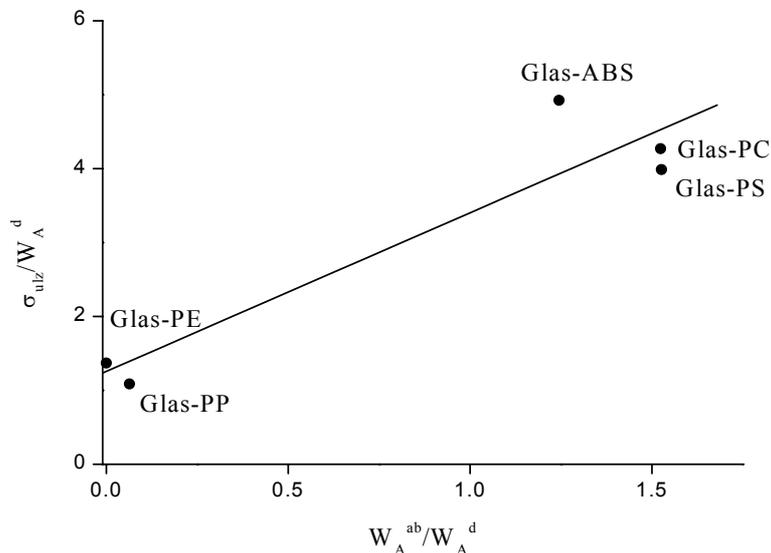


Bild 7.4: Darstellung der experimentellen Daten in Koordinaten

In diesem linearen Zusammenhang ist  $k = 1/\lambda^{ab}$  und  $b = 1/\lambda^d$ . Der reziproke Wert von  $k$  ist der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Körpern, die miteinander nur durch VAN-DER-WAALS-Kräfte wechselwirken; der reziproke Wert von  $b$  ist der Gleichgewichtsabstand beim ausschließlichen Vorhandensein von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen. Die charakteristische Reichweite der Dispersionskräfte  $\lambda^d$  errechnet sich dann zu 6,9 Å; die charakteristische Reichweite der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen  $\lambda^{ab}$  errechnet sich zu 3,9 Å. Diese Werte stimmen gut mit Literaturdaten überein (BARASCH (1988), GUTOWSKI (1991)).

Tab. 7.3: Werte für die lokale Adhäsionsfestigkeit und die Adhäsionsspannung (zur besseren Übersicht auf- bzw. abgerundet)

<b>Faser</b>	<b>Matrix</b>	$\sigma_{ult.}$	$\sigma_{ult.}^d$	$\sigma_{ult.}^{ab}$	$\tau_{ult.}$	$\tau_{ult.}^d$	$\tau_{ult.}^{ab}$
		MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
E-Glas	PP	71	62	9	14	10	4
E-Glas	PE	90	90	0	15	15	0
E-Glas	PS	280	91	189	94	31	63
E-Glas	PC	299	91	208	92	28	64
E-Glas	ABS	344	91	253	104	27	77

Es ist erkennbar, dass die Dispersionswechselwirkung immer ein minimales Niveau der Adhäsionsspannung gewährleistet (80-130 MPa), welches von der chemischen Natur der Materialien nahezu unabhängig ist. Diese Werte decken sich mit den theoretisch berechneten Werten für die Adhäsionsspannung, die durch VAN-DER-WAALS-Kräfte hervorgerufen wird (HUNTSBERGER (1967)). Die entsprechenden Werte für die lokale Adhäsionsfestigkeit betragen 15-30 MPa.

Die Erhöhung der experimentell ermittelten Werte über das Niveau von  $\tau_{ult}^d$  kann nur durch die Wirkung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen erklärt werden. Diese Werte können die Werte von  $\tau_{ult}^d$  mehrfach übersteigen. Der Anteil der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen beträgt im System PC-Glasfaser etwa 77% und im System ABS-Glasfaser etwa 79%, was auf die Wechselwirkung der polaren Gruppen (Akzeptor) auf der Glasoberfläche mit Phenyl-, Nitril- und Carbonylgruppen in den Polymermatrizes (Donor) zurückzuführen ist.

Der Standpunkt von DE BRUYNE (vgl. Abschnitt 1.1) bezüglich der destruktiven Testmethoden, die wenig, wenn überhaupt, Informationen über die "fundamentalen" Oberflächenkräfte geben können, wird also durch die eigenen Ergebnisse widerlegt: es können Informationen über die Reichweiten der VAN-DER-WAALS-Kräfte und der Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen gewonnen werden.

Tab. 7.4: Adhäsionsarbeit  $W_A$ , bestimmt mit Hilfe unterschiedlicher Methoden ( $W_A$  in  $\text{mJ/m}^2$ )

System	„direkte“ Messung		Benetzung		IGC		Mikromechanik	
	$W_A$	Quelle	$W_A$	Quelle	$W_A$	Quelle	$W_A$	Quelle
PE/PE	66,6	MANGIPUDI, TIRRELL & POCIUS (1994)	66,0	MANGIPUDI (1995)	70,0 <sup>a</sup>	NARDIN, SCHULTZ (1993), ULKEM, SCHREIBER (1994)	–	
Glas/PP	–		56,6	JACOBASCH (1984)	67,3 <sup>a</sup>	JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1992), FELIX, GATENHOLM & SCHREIBER (1993)	74,9	diese Arbeit
Glas/PE	–		57,1	JACOBASCH (1984)	68,0 <sup>a</sup>	NARDIN, SCHULTZ (1993), ULKEM, SCHREIBER (1994), JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1992)	68,8	diese Arbeit
PS/PS	69,8	diese Arbeit	82,0	MANGIPUDI (1995)	84,4 <sup>a</sup>	FELIX, GATENHOLM & SCHREIBER (1993)	–	
Glas/PS	85,5	diese Arbeit	73,2	diese Arbeit	112,1 <sup>a</sup>	FELIX, GATENHOLM & SCHREIBER (1993), JACOBASCH, GRUNDKE et al. (1992)	105,7	diese Arbeit

<sup>a</sup> berechnet aus den entsprechenden Literaturdaten

Ein Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit MASIF, mittels Benetzung, mit Hilfe der Mikromechanik und unter Zuhilfenahme von Literaturwerten aus IGC-Untersuchungen erhaltenen Werte für die Adhäsionsarbeit  $W_A$  im System Glas-thermoplastisches Polymer hat eine gute Übereinstimmung ergeben (vgl. Tab 7.4). Für das polare PS sind die Werte für die Adhäsionsarbeit mit Glas, wie erwartet, größer als für die eher unpolaren PE und PP.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der durch Zerstörung gemessenen Kraft einerseits und den grenzflächenenergetischen Zustandsgrößen andererseits im System Glas-

thermoplastisches Polymer. Es sollten aus direkten Messungen der Oberflächenkräfte, aus Benetzungsmessungen und mit Hilfe der Invers-Gas-Chromatographie (IGC) Informationen über den Haftmechanismus erhalten werden, welche sowohl die vergleichende Bestimmung der thermodynamischen Adhäsionsarbeit als auch die Separation der Beiträge einzelner Wechselwirkungen ermöglichen. Eine weitere Teilaufgabe bestand darin, die Adhäsionsfestigkeiten (*practical adhesion*) der in Frage kommenden Systeme unter Verwendung von zerstörenden mikromechanischen Testmethoden (*pull-out* und *microbond*) an Modellverbunden Glasfaser-thermoplastisches Polymer zu bestimmen.

Es wurde gezeigt, dass die direkte Messung der Oberflächenkräfte mit dem MASIF (*Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*) eine geeignete Methode ist, um die Adhäsion zwischen einem Polymer und einem anorganischen Material (Glas) zu untersuchen. Das Adhäsionsverhalten zwischen Polymer und Glas wird durch die Einwirkung von Wasser drastisch geändert. Aus den Kraft-Abstandskurven wurde die Oberflächenenergie des Polystyrens sowie die Adhäsionsarbeit zwischen Polystyren und Glas berechnet.

Außerdem wurde gezeigt, dass das von GORBATKINA vorgeschlagene Konzept der lokalen Adhäsionsfestigkeit bei der Auswertung experimenteller Daten aus den mikromechanischen Versuchen vorteilhaft ist: im Gegensatz zur „scheinbaren“ Adhäsionsfestigkeit spiegelt die lokale Adhäsionsfestigkeit die Intensität der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche wider. Es wurde ein Algorithmus zur Bestimmung der lokalen Adhäsionsfestigkeit aus experimentellen Daten vorgeschlagen.

Ein Vergleich der mit MASIF, mittels Benetzung, mit Hilfe der Mikromechanik und unter Diskussion von Literaturwerten aus IGC-Untersuchungen erhaltenen Werte für die Adhäsionsarbeit (*fundamental* und *practical*) hat eine gute Übereinstimmung ergeben. Für das polare Polystyren sind die Werte für die Adhäsionsarbeit mit Glas, wie erwartet, größer als für das eher unpolare Polypropylen.

Z u s a m m e n f a s s e n d kann man feststellen, daß es zwischen der Adhäsionsarbeit und der Adhäsionsfestigkeit für alle untersuchten Systeme einen linearen Zusammenhang gibt. Erhöhte Werte sowohl für die Adhäsionsarbeit als

auch für die Adhäsionsfestigkeit und Adhäsionsspannung sind mit der Existenz von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in den entsprechenden Systemen erklärbar, da die funktionellen Gruppen an der Oberfläche eines Materials Donator-Akzeptor-Bindungen mit den funktionellen Gruppen des anderen Materials eingehen. Somit agieren sie als Träger der Adhäsionsaktivität.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit unterschiedlichen Methoden durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Adhäsionsfestigkeit im System Polymer-Glas steigt, je polarer das Polymer ist. Dies hat folgende Konsequenzen:

Durch das bewusste Aufbringen von funktionellen Gruppen an der Glasfaseroberfläche (z.B. durch Schlichte) oder aber durch die gezielte Modifikation der Polymermatrix kann man auch inerte Systeme mit adhäsiven Eigenschaften ausstatten. Geschieht beides, kann durch Optimierung der Oberflächeneigenschaften ein "ideales" Paar Glasfaser-Polymermatrix erhalten werden. In jedem Fall kann eine gewünschte Adhäsionsfestigkeit zumindest in Modellverbunden erreicht werden.

Entwicklungen in der Kunststoffindustrie (KRÜGER (1998)) zeigen, dass "die Kunststoffe trotz gegenteiliger Meinung einiger 'Kritiker' zu den wichtigsten Werkstoffen gehören." Zukünftig werden sich die Polyolefine (also unpolare Polymere wie PE und PP) und Polyamide für viele technische Bauteile und Konsumartikel überproportional auf dem Markt behaupten, und zwar mit Mineralpulver und Glasfasern verstärkt.

Gegenwärtig gibt es keine genaue Beschreibung des komplexen Wechselspiels von Oberflächenparametern der Verbundpartner und Grenzschichtstrukturen, so dass für anwendungsrelevante teilkristalline Polymere sowie Co-Polymere noch dringend Forschungsbedarf besteht, um das Eigenschaftsniveau der Verbundwerkstoffe zu erhöhen. In diesem Zusammenhang ist die gezielte Steuerung des Prozesses der Grenzschichtausbildung und die anschließende Charakterisierung der Grenzschichtqualität der Modellverbunde von besonderer Bedeutung. Die Aussagen über die Ausdehnung einer Grenzschicht sowie den lokalen physikalischen Zustand in Bezug auf die oberflächlichen Polaritätsparameter der Verbundpartner sind bei der definierten Entwicklung von Verbundwerkstoffen durch gradierten Strukturaufbau der Grenzschichten unabdingbar.

## Literaturverzeichnis

- ADADUROV, A.F. (1995). Surface and interface charge effects in metal-polymer adhesion. *J. Adhesion Sci. Tech.* 9, No. 9, S. 1279-1289.
- ADAMS, M.E. (1983). In: *Int. J. Adhesion and Adhesives* 3, No. 2, S. 70.
- ALLEN, K.W. (1993). Some reflections on contemporary views of theories of adhesion. *Int. J. Adhesion and Adhesives* 13, No. 2, S. 67-71.
- ANDERSON, T.L. (1991). Fracture mechanics. Fundamentals and Applications. CRC Press Inc., Boca Raton, USA.
- ANDREWS, E.H., KINLOCH A.J. (1976). Mechanics of adhesive failure. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 332, S. 385.
- ARNI, A. (1998). Verständliche Chemie. Wiley-VCH, Weinheim·New-York·Chichester·Brisbane·Singapore·Toronto.
- ARGENTO, C., JAGOTA, A., CARTER, W.C. (1997). Surface Formulation for Molecular Interactions of Macroscopic Bodies. *J. Mech. Phys. Solids* 45, No.7, S. 1161-1183.
- AUGSBURG, A. (1998). Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Oberflächenpolaritäts-Eigenschaften und dem elektrostatischen Aufladeverhalten polymerer Festkörper. *Dissertation*, TU Dresden.
- BAO, G., SUO, Z. (1992). Remarks on crack-bridging concepts. *Appl. Mech. Rev.* 24, S. 355-366.
- BARASCH, JU.S. (1988). Van-der-Waals-Kräfte (russ.). Nauka, Moskau.
- BARENBLATT, G.I. (1962). The mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture. *Adv. Appl. Mechanics* 7, S. 55-129.
- BARRACLOUGH, P.B., HALL, P.G. (1978). Adsorption of water vapour by silica and effect of surface methylation. *J.Chem. Soc. Faraday Trans. I* 78, No. 6, S. 1360-1372.
- BARQUINS, M. (1983). Adhesive contact and kinetics of adherence between a rigid sphere and an elastomeric solid. *Int. J. Adhesion and Adhesives* 3, No. 2, S. 71-84.
- BASSIN, B.E. (1981). Adhäsionsfestigkeit (russ.). Moskau, Chimia.
- BECKERT, W. (1995). Modellierung des bruchmechanischen Verhaltens von Faserverbundwerkstoffen mittels der Methode der Finiten Elemente. *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.
- BECKERT, W., LAUKE B. (1997). Critical discussion of the single-fibre pull-out test: does it measure adhesion? *Comp. Sci. Techn.* 57, S.1689-1706.
- BELLMANN, C. (1980). Untersuchungen zur Adhäsion zwischen Polymeren. *Dissertation*, TU Dresden.
- BERG, J.C. (1993). Role of Acid-Base Interactions in Wetting and Related Phenomena. In: *Wettability* edited by BERG, J.C., Marcel Dekker, New York, S. 75-148.
- BERLIN, A.A., BASSIN, B.E. (1974). Grundlagen der Adhäsion der Polymere (russ.). Chimia, Moskau.

- BIGGS, S., SPINKS, G. (1998). Atomic force microscopy investigation of the adhesion between a single polymer sphere and a flat surface. *J. Adhesion Sci. Techn.* 12, No. 5, S. 461-478.
- BISCHOF, C., POSSART, W. (1983). Adhäsion. Theoretische und experimentelle Grundlagen. Akademie-Verlag, Berlin.
- BISCHOF, C., BAUER, A., POSSART, W., KAPPELLE, R., SCHULZE, R.D. (1989). Zur Adhäsion in Metall-Polymer-Grenzschichten und ihrer praktischen Nutzung. *Acta Polymerica* 40, No. 3, S. 214-221.
- BRADLEY, R.S. (1932). The Cohesive Force between Solid Surfaces and the Surface Energy of Solids. *Phil. Mag.* 7, S. 853-862.
- BRONNIKOV, S.V., VETTEGREN, V.I., FRENKEL, S.Y. (1996). Kinetics of Deformations and Relaxation in Highly Oriented Polymers. *Advanced in Polymer Science* 125, S. 105-146.
- DE BRUYNE, N.A. (1962). The Measurement of the Strength of Adhesive and Cohesive Joints. In: *Adhesion and Cohesion*, edited by P. WEISS, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, S. 46-64.
- BUSNAINA, A.A. (1995). Particle-Substrate Collisions, Particle Rebound and Removal. *J. Adhesion* 51, S. 167-180.
- CHABERT, B., NEMOZ, G. (1985). Influence of fibre surface and fibre-matrix interface on composite properties. *Proc. Symp. on High Performance Fibres, Textiles and Composites*, Manchester, S. 123-141.
- CHEN, E.J.H., YOUNG, J.C. (1991). The Microdebonding Testing System: A Method of Quantifying Adhesion in Real Composites. *Composites Sci. and Techn.* 42, S. 189-206.
- CHURAEV, N.V., SERGEEVA, I.P., SOBOLEV, V.D., DERJAGUIN, B.V. (1981). Examination of the Surface of Quartz Capillaries by Electrokinetic Methods. *J. Colloid and Interface Sci.* 84, No. 2, S. 451-460.
- CHURAEV, N.V. (1995a). The Relation between Colloid Stability and Wetting. *J. Colloid and Interfacial Sci.* 172, S. 479-484.
- CHURAEV, N.V. (1995b). Contact angles and surface forces. *Advances in Colloid and Interfacial Sci.* 58, S. 87-118.
- CHURAEV, N.V. (1996). Dünne Flüssigkeitsschichten. *Kolloid-Zeitschrift* 58, No. 6, S. 725-737.
- CLARK JR, R.L., KANDER, R.G., SAUER, B.B. (1999). Nylon 66/poly(vinyl pyrrolidone) reinforced composites: 1. Interphase microstructure and evaluation of fiber-matrix adhesion. *Composites, Part A* 30, S. 27-36.
- CLARK JR, R.L., CRAVEN, M.D., KANDER, R.G. (1999). Nylon 66/poly(vinyl pyrrolidone) reinforced composites: 2. Bulk mechanical properties and moisture effects. *Composites, Part A* 30, S. 37-48.
- CLARKE, D.R., LAWN, B.R., ROACH, D.H. (1986). The Role of Surface Forces in Fracture, *Fracture Mechanics of Ceramics*. Edited by BRADT, R.C., EVANS, A.G., HASSELMAN, D.P.H., LANGE, F.F. Plenum Press, New York 8, S. 341-350.
- COX, H.L. (1952). The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *Brit. J. Appl. Phys.* 3, S. 72-79.

- DAOUST, J., VU-KHANH, T., AHLSTROM, C., GÉRARD, J.F. (1993). A finite element model of the fragmentation test for the case of a coated fiber. *Composites Science and Techn.* 48, S. 143-149.
- DEKHTYAR, YU., KAWAGUCHI, Y., ARNAUTOV, A. (1997). Failure and relaxations of carbon fibre-reinforced plastic tested by exoemission and luminescence methods. *Int. J. Adhesion and Adhesives* 17, S. 75-78.
- DELONG, J.D., HOOK, K.L., RICH, M.J., KALANTAR, J., DRZAL, L.T. (1990). Spectroscopic characterization of fiber-polymer interphases. In: *Controlled Interphases in Composite Materials*, edited by ISHIDA, H., Elsevier Science Publishing Co., Inc., S. 87-95.
- DERJAGUIN, B.V. (1934). Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion. Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen. *Kolloid-Zeitschrift* 69, No. 2, S. 155-164.
- DERJAGUIN, B.V., LAZAREV, W. (1934). Untersuchung der äußeren Reibung an Glimmerflächen. *Kolloid-Zeitschrift* 69, No. 1, S. 11-16.
- DERJAGUIN, B.V., KROTOVA, N.A., SMILGA, V.P. (1973). Adhäsion fester Körper (russ.). Nauka, Moskau.
- DERJAGUIN, B.V., MULLER, V.M., TOPOROV, YU.P. (1975). Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. *J. Colloid and Interface Sci.* 53, No.2, S. 314-326.
- DERJAGUIN, B.V., CHURAEV, N.V., MULLER, V.M. (1985). Oberflächenkräfte (russ.). Nauka, Moskau.
- DERJAGUIN, B.V., MULLER, V.M., MIKHOVICH, N.S., YU.P. TOPOROV (1987). Influence of Contact Electrification on the Collision of Elastic Particles with a Rigid Surface. *J. Colloid and Interface Sci.* 118, No. 2, S. 553-563.
- DESARMOT, G., FAVRE, J.-P. (1991). Advances in Pull-Out Testing and Data Analysis. *Compos. Sci. Techn.* 42, S. 151-187.
- DETASSIS, M., PEGORETTI, A., MIGLIARESI, C., WAGNER, H.D. (1996). In: *J. Material Science* 31, S. 2385-2392
- DEVAUX, E., GÉRARD, J.F., BOURGIN, P. & CHABERT, B. (1993). Two-dimensional simulation of crystalline growth fronts in a polypropylene/glass-fibre composite depending on processing conditions. *Comp. Sci. Techn.* 48, S. 199-203.
- DIECKHOFF, S., HENNEMANN, O.-D. (1995). Elektronen zur Aussage bereit. *Kleben & Dichten. Adhäsion* 39, No.1-2, S. 39-42.
- DUTSCHK, V., PISANOVA, E., ZHANDAROV, S., LAUKE, B. (1998). „Fundamental“ and „practical“ adhesion in fibre-reinforced thermoplastics. *Mechanics of Composite Material* 34, No. 4, S. 431-446.
- DZYALOSHINSKII, I.E., LIFSHITZ E.M., PITAEVSKII L.P. (1961). The General Theory of Van der Waals Forces. *Advances Physics* 10, S. 165-209.
- FAFARD, M., EL-KINDI, M., SCHREIBER, H.P., DIPAOLO-BARANYI, G., HOR, A.M. (1994). Estimating surface energy variations of solids by inverse gas chromatography. *J. Adhesion Sci. Techn.* 8, S. 1383-1394.
- FAVRE, J.-P., DESARMOT, G., SUDRE, O., VASSEL, A. (1997). Were McCarry or Shiriajeva right to measure glass fibre adhesion? *Composite Interfaces* 4, No. 5, S. 313-336.

- FEIH, S., SCHWARTZ, P. (1997). FEM Analysis and Comparison of Single Fiber Pull-Out Tests. *Adv. Compos. Letters* 6, S. 99-102.
- FELIX, J.M., GATENHOLM, P., SCHREIBER, H.P. (1993). Controlled interactions in cellulose-polymer composites. *Polymer Composites* 14, S. 449-457.
- FINK, B.K., McCULLOUGH, R.L. (1999). Interphase research issues, *Composites, Part A* 30, S. 1-2.
- FOWKES, F.M. (1983). Physicochemical aspects of polymer surfaces. Edited by MITTAL, K.L., Vol. 2. New York, Plenum Press, S. 583-603.
- FOWKES, F.M. (1987). Role of acid-base interfacial bonding in adhesion. *J. Adhesion Sci. Tech.* 1, No.1, S. 7-27.
- FRIEDRICHSBERG, D.A. (1984). Kurs der kolloidalen Chemie (russ.). Chimia, Leningrad.
- GALLOTIS, C. (1991). Interfacial studies in model composites by laser Raman spectroscopy. *Compos. Sci. Techn.* 42, S. 125.
- GESANG, T. (1998). Was eine Klebung zusammenhält (Teil 2). *Kleben & Dichten. Adhäsion* 42, No. 10, S. 39-41.
- GIBBS, J.W. (1906). The scientific papers of J. Willard Gibbs. Vol. 1: Thermodynamics. New York: Longmans, Green, and Company, 1961, New York: Dover.
- GOOD, R.J., CHAUDHURY, M.K. (1991). Theory of adhesive forces across interfaces. 1. The Lifshitz-van der Waals Component of interaction and adhesion. In: *Fundamentals of Adhesion*, edited by LEE, L.-H., Plenum Press, New York.
- GOOD, R.J., VAN OSS, C.J. (1991). The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies. *Modern Approach to Wettability: Theory and Applications*. Ed. SCHRADER, M.E., LOEB, G., Plenum Press, New York, S. 1-27.
- GOOD, R.J. (1993). Contact angle, wettability, and adhesion: a critical review. *Contact angle, Wettability and Adhesion*. Ed. MITTAL, K.L., VSP, S. 3-36.
- GOOD, R.J., HAWA, A.K. (1997). Acid/Base Components in the Molecular Theory of Adhesion. *J. Adhesion* 63, S. 5-13.
- GORBATKINA, YU.A. (1992). Adhesive Strength of Fiber-Polymer Systems. Ellis Horwood, New York.
- GORBATKINA, YU.A., IVANOVA-MUMJIEVA, V.G. (1996). Adhesive strength of fiber/polymer systems upon loading in liquids: effect of liquid surface tension. *European Adhesion Conference*, Cambridge.
- GRESZCZUK, L.B. (1969). Theoretical studies of the mechanisms of the fibre-matrix interface. In: *Interfaces in Composites*, ASTM STP 452, S. 42-58.
- GRIFFITH, A.A. (1921). The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A 221.
- GUTMANN, V. (1971). Chemische Funktionslehre. Springer-Verlag, Wien, New-York.
- GUTMANN, V. (1983). The donor-acceptor approach to molecular interactions. Plenum Press, New York.

- GUTOWSKI, W. (1991). Thermodynamics of adhesion. In: *Fundamentals of adhesion*. Edited by LEE, L.-H., Plenum Press, New York, S. 87-135.
- HÄSSLER, R., JACOBASCH, H.-J. (1994). Wird Adhäsion endlich meßbar? *Kleben & Dichten. Adhäsion* 38, No. 10, S. 36-38.
- HAMAKER, H.C. (1937). The London–van der Waals attraction between spherical particles. *Physica IV*, 10, S.1058-1072.
- HAIR, M.L. (1977). Effect of surface structure on the reaction of silica surface with hydrogen-sequestering agents. *J. Colloid Interface Sci.* 60, No. 1, S. 154-161.
- HARTWIG, A., POSSART, W., HENNEMANN, O.-D. (1993). Kontaktwinkelmessungen in der Qualitätssicherung. *Kleben & Dichten. Adhäsion* 37, No. 9, S. 34-38.
- HAYS, D.A. (1995). Adhesion of charged particles. *J. Adhesion Sci. Techn.* 9, No. 8, S. 1063-1073.
- HENNIKER, J. (1962). Triboelectricity of polymers. *Nature* 196, S. 474.
- HERRERA-FRANCO, P.J., DRZAL, L.T. (1992). Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. *Composites* 23, No. 1, S. 1-27.
- HERRING, C. (1953). The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problem. In: *Structure and properties of solid surfaces*. Chicago, Univ. Chicago Press, S. 5-81.
- HERTZ, H. (1882). Über die Berührung fester elastischer Körper. *J. Reine Angew. Math.* 92, S. 156-171.
- HOECKER, F., FRIEDRICH, K., BLUMBERG, H., KARGER-KOCSIS, J. (1995). Effects of fiber/matrix adhesion on off-axis mechanical response in carbon-fiber/epoxy-resin composites. *Comp. Sci. Techn.* 54, S. 317-327.
- HOECKER, F. (1996). Grenzflächeneffekte in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit polymeren Matrices. *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.
- HORN, R.G. (1990). Surface forces and their action in ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [5], S.1117-1135.
- HUNTSBERGER, J.R. (1967). Treatise on adhesion and adhesives. Ed. PATRICK, R.L. DEKKER, M., New York, 1, S. 119.
- HUSSAIN, A., PFLUGBEIL, C. (1994). Neue Analysen bringen Oberflächen näher. *Kleben & Dichten. Adhäsion* 38, No. 9, S. 22-25.
- HUSSAIN, A. (1996). Haftungseigenschaften unter Kontrolle. *Kleben & Dichten. Adhäsion* 40, No. 9, S. 29-33.
- ISRAELACHVILI, J.N., ADAMS, G.E. (1978). Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100 nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72, S. 975-1001.
- ISRAELACHVILI, J.N. (1991). Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, San Diego.
- ISRAELACHVILI, J.N. (1992). Adhesion forces between surfaces in liquids and condensable vapours. *Surface Science Reports* 14, S. 109-159.
- JACOBASCH, H.-J., FREITAG K.-H. (1979). Zur Adhäsion von Polymeren. *Acta Polymerica* 30, Heft 8, S. 453-469.

- JACOBASCH, H.-J. (1984). Oberflächenchemie faserbildender Polymerer. Akademie Verlag, Berlin.
- JACOBASCH, H.-J., GRUNDKE, K., MÄDER, E., FREITAG, K.-H., PANZER, U. (1992). Application of the surface energy concept in polymer processing. *J. Adhesion Sci. Techn.* 6, S. 1381-1396.
- JACOBASCH, H.-J., GRUNDKE, K., UHLMANN, P., SIMON, F., MÄDER, E. (1996). Comparison of surface-chemical methods for characterizing carbon fiber-epoxy resin composites. *Composite Interfaces* 3, No. 4, S. 293-320.
- JACOBASCH, H.-J., WEIDENHAMMER, P. (1996). Beeinflussung von Grenzflächenphänomenen durch Adsorptionsvorgänge. *Chemie, Ingenieur, Technik* 68, No. 12, S. 1590-1594.
- JOHNSON, K.L. (1958). A note on the adhesion of elastic solids. *Brit. J. Appl. Phys.* 9, S. 199-200.
- JOHNSON, K.L., KENDALL, K., ROBERTS, A.D. (1971). Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 324, S. 301-313.
- JOHNSON, K.L., POLLOCK, H.M. (1994). The role of adhesion in the impact of elastic spheres. *J. Adhesion Sci. Techn.* 8, No. 11, S. 1323-1332.
- KENDALL, K. (1994). Cracks at adhesive interfaces. *J. Adhesion Sci. Techn.* 8, No. 11, S. 1271-1284.
- KENDALL, K. (1997). Adhesion and composites. *Composite Interfaces* 4, No. 5, S. 299-311.
- KINLOCH, A.J. (1987). Adhesion and Adhesives: Science and Technology. Chapman & Hall, London.
- KISELEV, A.V. (1965). Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structure with solid surfaces. *Disc. Faraday Soc.* 40, S. 205-218.
- Kleben & Dichten. Adhäsion (1993). Neue Wege, Kunststoffe zu kleben, Thema des Monats, Jahrgang 37, No. 7-8, S. 21-23.
- KLEIN, N., MAROM, G., PEGORETTI A., MIGLIARESI C. (1995). Determining the role of interfacial transcrystallinity in composite materials by dynamic mechanical thermal analysis. *Composites* 26, No. 10, S. 707-712.
- KLIER, K., SHEN, J.H., ZETTLEMOYER, A.C. (1973). Water on silica and silicate surfaces. Partially hydrophobic silicas. *J. Phys. Chem.* 77, No. 11, S. 1458-1465.
- KLIER, K., ZETTLEMOYER, A.C. (1977). Water at interface: molecular structure and dynamics. *J. Colloid Interface Sci.* 58, No. 2, S. 216-229.
- KRANZ, G., HARTWIG, A., HENNEMANN, O.-D. (1995). Charakterisierung vorbehandelter Polymeroberflächen. *Kleben & Dichten. Adhäsion* 39, No. 4, S. 31-33.
- KRÜGER, G. (1998). Kunststoffe klebbar gemacht. *Kleben & Dichten. Adhäsion* 42, No. 10, S. 12-19.
- KRUPP, H., SPERLING, G. (1966). Theory of Adhesion of Small Particles. *J. Applied Phys.* 37, No. 11, S. 4176-4180.
- LANIUS, K. (1989). Mikrokosmos. Makrokosmos. Das Weltbild der Physik. Urania-Verlag, Leipzig, Jena, Berlin.

- LAWN, B.R., ROACH, D.H., THOMSON, R.M. (1987). Thresholds and reversibility in brittle cracks: an atomistic surface force model. *J. Materials Science* 22, S. 4036-4050.
- MULLER, V.M., YUSHCHENKO, V.S., DERJAGUIN B.V. (1979). On the Influence of Molecular Forces on the Deformation of an Elastic Sphere and its Sticking to a Rigid Plane. *J. Colloid and Interface Sci.* 77, No. 1, S. 91-101.
- MULLER, V.M., ALENIKOVA, I.N., SHCHERBINA, G.I., TOPOROV, YU.P., DERJAGUIN, B.V. (1989). The influence of contact electrification on the adhesion of dielectric elastic spheres subjected to external loads before detachment. *J. Adhesion Sci. Techn.* 3, No. 2, S. 107-130.
- NARDIN, M., ASLOUN, E.M., SCHULTZ, J. (1990). In: *Controlled Interphases in Composite Materials* edited by ISHIDA, H, Elsevier, S. 285-293.
- NARDIN, M., SCHULTZ, J. (1993). Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites. *Composite Interfaces* 1, No. 2, S. 177-192.
- OWENS, D.K., WENDT, R.C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13, S. 1741-1747.
- PACKHAM, D.E. (1992). The Mechanical Theory of Adhesion – Changing Perceptions 1925-1991. *J. Adhesion* 39, S. 137-144.
- PACKHAM, D.E. (1996). Work of adhesion: contact angles and contact mechanics. *Int. J. Adhesion and Adhesives* 16, S.121-128.
- PANZER, U., SCHREIBER, H.P. (1992). On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography. *Macromolecules* 25, S. 172-192.
- PARKER, J.L. (1992). A novel method for measuring the force between two surfaces in a surface force apparatus. *Langmuir* 8, S. 551-556.
- PARKER, J.L., YAMINSKY, V.V., CLAEISSON, P.M. (1993). Surface Forces between Glas Surfaces in Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions. *J. Phys. Chem.* 97, S. 7706-7710.
- PARKER, J.L. (1994). Surface force measurements in surfactant systems, *Progress in Surface Science* 47, No. 3, S.205-270.
- PASHLEY, R.M., KITCHENER, J.A. (1979). Surface Forces in adsorbed multilayers of water on quartz. *J. Colloid and Interface Sci.* 71, No. 3, S. 491-500.
- PEGEL, V.P., SLUTZKER, A.I., TOMASCHEVSKI, E.E. (1974). Kinetische Natur der Festigkeit fester Körper. Nauka, Moskau.
- PERELMAN, J.I. (1989). Unterhaltsame Physik. Verlag MIR, Moskau, Fachbuchverlag, Leipzig.
- PIGGOTT, M.R., CHAN, M., ZHANG, A., ALIMUDDIN, M.A. (1999). Why not replace shear evaluation of interfaces with tensile measurements? 5<sup>th</sup> International Conference *Deformation and Fracture of Composites*, London.
- PIGŁOWSKI, J., KAMMER, H.W., DEFÈR, C. (1981). Untersuchungen zur Adhäsion zwischen Polymeren. *Acta Polymerica* 32, Heft 2, S. 87-91.
- PISANOVA, E.V., ZHANDAROV S.F., DOVGUALO, V.A. (1994). Interfacial adhesion and failure modes in single filament thermoplastic composites. *Polym. Composit.* 15, S. 147-155.

- PISANOVA, E.V., ZHANDAROV, S.F. (1995). Modification of polyamide fiber surfaces by microorganisms. *J. Adhesion Sci. Techn.* 9, S. 61-71.
- PISANOVA, E., MÄDER, E. (2000). Acid-Base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength. *J. Adhesion Sci. Techn.* 14, S. 415-436.
- PITKETHLY, M.J., FAVRE, J.P., GAUR, U., JAKUBOWSKI, J., MUDRICH, S.F., CALDWELL, D.L., DRZAL, L.T., NARDIN, M., WAGNER, H.D., DI LANDRO, L., HAMPE, A., ARMISTEAD, J.P., DESAEGER, M., VERPOEST, I. et al. (1993). A Round Robin Programm on Interfacial Test Methods. *Composite Science and Techn.* 48, S. 205-214.
- PODSTRIGACH, JA.S., POVSTENKO, YU.Z. (1985). Einführung in die Mechanik der Oberflächenerscheinungen deformierbarer Festkörper (russ.). Naukova Dumka, Kiev.
- POINCARÉ, H. (1983). In: Über die Wissenschaft (russ.). Nauka, Moskau.
- POLLOCK, H.M., MAUGIS, D., BARQUINS, M. (1978). The force of adhesion between solid surfaces in contact. *Appl. Phys. Lett.* 33, No. 9, S. 798-799.
- POMPE, W., BOBETH, M. (1998). Modeling of internal stresses and interfaces effects in metals. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 3, S. 269-274.
- POSSART, W., RÖDER, A. (1984). Measurement of electrical potential distribution in a polymer near the contact to a metal by means of scanning electron microscopy. *Phys. Stat. Sol. (a)* 84, S. 319-325.
- PRILLER, S. (1998). Frühstadien der Korrosion von technischen Gläsern. *Dissertation*, Clausthal.
- PRIVALKO, V.P. (1986). Molekulare Struktur und Eigenschaften der Polymere (russ.). Chimia, Leningrad.
- RABOTNOV, JU.N. (1987). Einführung in die Bruchmechanik (russ.). Nauka, Moskau, S. 15-16, 23-26.
- RAGHAVENDRAN, V.K., WATERBURY, M.C., RAO, V., DRZAL, L.T. (1997). Influence of matrix weight and processing condition on the interfacial adhesion in bisphenol-A polycarbonate/carbon fiber composites. *J. Adhesion Sci. Technol.* 11, No. 12, S. 1501-1512.
- RIMAI, D.S., DEMEJO, L.P., BOWEN, R.C. (1994). Mechanics of particle adhesion. *J. Adhesion Sci. Techn.* 8, No. 11, S. 1333-1355.
- ROBERTS, A.D. (1977). Surface charge contribution in rubber adhesion and friction. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 10, S. 1801-1819.
- SÄHN, S., GÖLDNER, H. (1993). Bruch- und Beurteilungskriterien in der Festigkeitslehre. Fachbuchverlag Leipzig-Köln, S. 126-130, 156-161.
- SCHMITT, F.-J., EDERTH, T., WEIDENHAMMER, P., CLAEISSON, P., JACOBASCH, H.-J. (1999). Direct force measurement on bulk polystyrene using the bimorph surface force apparatus. *J. Adhesion Sci. Techn.* 13, No. 1, S. 79-96.
- SCHULTZ, J., LAVIELL, L., SIMON, H. (1984). In: *Proceedings of the International Symposium 'Science and New Applications of Carbon Fibers'*, University of Toyohashi, Japan, S.125.

- SERGEEVA, I.P., SOBOLEV, V.D., CHURAEV, N.V. (1981). Potential and charge of the fused surface of thin quartz capillaries in electrolyte solutions (russ.). *Kolloid-Zeitschrift* 5, S. 918, 925.
- SERGEEVA, I.P. (1986). Grenzflächeneigenschaften von Quarz in wässrigen Elektrolytlösungen. *Dissertation*. Akademie der Wissenschaften Moskau.
- SCHEER, R.J., NAIRN, J.A. (1995). A comparison of several fracture mechanics methods for measuring interfacial toughness with microbond tests. *J. Adhesion* 53, S. 45-68.
- SHIOYA, M., MIKAMI, E., KIKUTANI, T. (1997). Analysis of single-fiber pull-out from composites using stress birefringence. *Composite Interfaces* 4, S. 429.
- SIMON, F., PLEUL, D., JACOBASCH, H.J., UHLMANN, P. (1996). Complex Surface characterization of modified carbon fibres by means of spectroscopic and thermodynamic methods. *Progress in Colloid and Polymer Science* 101, S. 184-188.
- SPERLING, G. (1964). Eine Theorie der Haftung von Feststoffteilchen an festen Körpern. *Dissertation*, Technische Hochschule Karlsruhe.
- SPRINGER, J., FÖRSTER, F. (1984). Theorien zur Haftung stromlos abgeschiedener Metallschichten auf Polymeren. Teil 1. Zusammenhang zwischen Haftung und Benetzbarkeit. *Metalloberfläche* 38, No. 11, S. 482-486.
- STEWART, A.M. (1995). The use of piezoelectric bimorphs to measure forces in colloidal systems. *Meas. Sci. Techn.* 6, S. 114-123.
- SWIRIDENOK, A.I., CHISCHIK, S.A., PETROKOWEZ, M.I. (1990). Mechanik eines diskreten friktionalen Kontakts (russ.). Nauka i Technika, Minsk.
- TABOR, D., WINTERTON, F.R.S. and R.H.S. (1969). The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proc. Roy. Soc., A* 312, S. 435-450.
- TABOR, D. (1977). Surface Forces and Surface Interactions. *J. Colloid and Interface Sci.* 58, No. 1, S. 2-13.
- TOMLINSON, G.A. (1928). Molecular Cohesion. *Phil. Mag.* 6, No. 7, S. 695-712.
- ULKEM, I., SCHREIBER, H.P. (1994). The role of interactions at interfaces of glass-fiber reinforced composites. *Composite Interfaces* 2, S. 253-263.
- UNGER, K.K. (1979). Porous silica. *J. Chromatography Library* 16, Amsterdam, Elsevier.
- VERPOEST, I., DESAEGER, M., KEUNINGS, R. (1990). Critical review of direct micromechanical test methods for interfacial strength measurements in composites. In: *Controlled Interfaces Composite Materials*, Ed. ISHIDA, H., Elsevier Science Publishing Co., Inc.
- WAGNER, H.D. (1994). Interfaces in microcomposites and macrocomposites: the issue of thermal residual stresses. *Composite Interfaces* 2, No. 5, S. 321-336.
- WILHELMY, L. (1863). Über die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Annalen der Physik und der Chemie*, Band CXIX, No. 6, S. 202, 206, 214.
- WILLIAMS, M.L. (1959). The stress around a fault or crack in dissimilar media. *Bulletin Seismological Society Amer.* 49, S. 199-204.

- WEIDENHAMMER, P., JACOBASCH, H.-J. (1997). Modification of Polymers by Adsorption Phenomena. *Macromol. Symp.* 126, S. 51-64.
- WEIDENHAMMER, P. (1997). Direkte Kraftmessungen zur Untersuchung der elektrischen Doppelschicht und ihrer Auswirkungen auf die Adhäsion an polymeren Festkörpergrenzflächen. *Dissertation*, TU Dresden.
- WEISSMANTEL, CH., LENK, R., FORKER, W., LINKE, D. (1982). Struktur der Materie. Kleine Enzyklopädie. Bibliographisches Institut, Leipzig.
- WOO, M.S.W., PIGGOTT, M.R. (1987). Water adsorption of resins and composites: II. Diffusion in carbon and glass reinforced epoxies. *J. Comp. Techn. and Research* 9, No. 4, S. 162-166.
- WU, H.F., CLAYPOOL, C.M. (1991). An analytical approach of the microbond test method used in characterizing the fibre-matrix interface. *J. Materials Science Letters* 10, S. 260-262
- WU, C.-M., CHEN, M., KARGER-KOCSIS, J. (1998). Transcrystallization in syndiotactic polypropylene induced by high-modulus carbon fibers, *Polymer Bulletin* 41, Springer-Verlag, S. 239-245.
- Yi, X.-S. (1988). Beitrag zum strukturabhängigen mechanischen Verhalten von Klebstoffschichten. *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule Paderborn.
- YOUNG, G.J. (1958). Interaction of water vapour with silica surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 13, S. 67-75.
- ZABORSKAYA, L.V., DOVGYALO, V.A., YURKEVICH, O.R. (1995). On the interaction of molten thermoplastics and fibre surfaces, *J. Adhesion Sci. Techn.* 9, No. 1, S. 61-71.
- ZHANDAROV, S.F., PISANOVA, E.V. (1997). The local bond strength and its determination by fragmentation and pull-out tests. *Composites Science and Technol.* 57, S. 957-964.
- ZHANDAROV, S.F., PISANOVA, E.V., LAUKE, B. (1998). Is there any contradiction between the stress and energy failure criteria in micromechanical tests? Part I. Crack initiation: stress controlled or energy controlled? *Composite Interfaces* 5, No. 5, S. 387-404.