

Bruchmechanismen an Polymergrenzflächen

DISSERTATION

*zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität,
Mainz*

*Cornelia Lorenz-Haas
geboren in Bingen am Rhein*

Mainz 2003

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Diffusion von Polymeren	5
2.1.1	Fick'sche Diffusion	6
2.1.2	Modelle der Polymerdiffusion	8
2.1.3	Abweichungen vom Grenzflächenprofil der Fick'schen Diffusion	14
2.2	Bruchmechanik an Polymergrenzflächen	17
2.2.1	Allgemeine Elastizitätstheorie	17
2.2.2	Lineare Bruchmechanik von Polymeren	18
2.2.3	Das Double Cantilever Beam Modell nach Kanninen	23
2.3	Röntgenkleinwinkelstreuung	26
2.3.1	Streuung an einem Elektron	27
2.3.2	Streuung am Atom	29
2.3.3	Streuung an einem mehratomigen System	31
2.3.4	Röntgenkleinwinkelstreuung	32
3	Experimente	35
3.1	Proben-System	35
3.1.1	Polymereigenschaften	35
3.1.2	Präparation	37

3.2	DCB-Apparatur	39
3.3	Charakterisierung der Bruchflächen	41
3.3.1	Mikroskopie	42
3.3.2	Höhenprofilometrie	44
3.4	Röntgenstreuexperimente	44
3.4.1	BW4-Meßplatz	45
3.4.2	ID13-Meßplatz	49
4	Bruchstabilität der Grenzfläche	55
4.1	Double Cantilever Beam Tests	55
4.2	Mikroskopie und Höhenprofilometrie der Bruchflächen	58
4.2.1	Struktur der Bruchflächen	58
4.2.2	Rauhigkeit der Bruchflächen	60
4.3	Diskussion der Ergebnisse	61
5	Scanning USAX der Plastikzone	71
5.1	Experiment und Ergebnisse	72
5.2	Diskussion der Ergebnisse	77
5.2.1	Streuung des Volumenmaterials	80
5.2.2	Die Observablen	81
5.2.3	Reflexionen im Reißbereich	82
5.2.4	Anisotropie zwischen den Streurichtungen	83
5.2.5	Identifikation von Meßpositionen mit Volumenverhalten	85
5.2.6	Interpretation der Exponenten	87
5.2.7	Vergleich der Proben	90
5.3	Zusammenfassung der S-USAX-Ergebnisse	92
6	Scanning Microfokus SAXS der Plastikzone	95
6.1	Experiment und Ergebnisse	97
6.1.1	Messungen an Probe PMMA2	97

6.1.2	Messungen an Probe PMMA3	100
6.1.3	Reduktion großer Datenmengen	102
6.2	Diskussion der Ergebnisse	105
6.2.1	Streuung des Volumenmaterials	105
6.2.2	Ergebnisse zu Probe PMMA2	106
6.2.3	Ergebnisse zu Probe PMMA3	113
6.3	Zusammenfassung der SM-SAXS-Ergebnisse	119
7	Zusammenfassung	125
A	Erläuterungen zu Kapitel 5	129
B	Erläuterungen zu Kapitel 6	133
B.1	Automatisierung der Datenauswertung	133
B.1.1	Erste Reduktion der Rohdaten	133
B.1.2	Serielle Verarbeitung der ersten Datenreduktion	137
B.1.3	Serielle Verarbeitung der Schnittdaten	138
B.2	Simulation des Kugelmodells	141
B.3	Vergleichsmessung an Probe PMMA2	145
B.4	Übersicht der Scanmatritzen	148
	Literaturverzeichnis	156
	Publikationen	163

Kapitel 1

Einleitung

Die Anwendung polymerer Werkstoffe in der modernen Fertigung steigt stetig seit dem Einsatz der sogenannten Massenpolymere (PVC, PS, PC) Mitte der fünfziger Jahre [MICH92]. Sie verdrängen durch ihre günstigeren Eigenschaften zunehmend herkömmliche Materialien wie Metall, Glas und Holz. Geringes Gewicht, niedrige Herstellungskosten und einfache Modifizierbarkeit der Eigenschaften sind nur eine kleine Auswahl der Argumente, die für den Einsatz von Kunststoffen sprechen. Im Automobilbau führt die Anwendung von Kunststoffen zu erheblicher Gewichtseinsparung und damit zur Senkung des Kraftstoffverbrauchs. Dabei erzielen mit Fasern verstärkte Thermoplaste Festigkeiten, die mit denen von Metallen vergleichbar sind und zeigen zudem durch eine höhere Energieaufnahme ein deutlich besseres Crashverhalten ([FRAN96]). Aus der Verpackungsindustrie sind z.B. die leichten und billigen PET-Flaschen oder die hygienischen Folienverpackungen nicht mehr wegzudenken.

Neben dem Kleben ist das Verschweißen die wichtigste Fügetechnik beim Verbinden zweier gleicher Polymere. Im Unterschied zur Klebetechnik ist kein weiteres Material beteiligt, welches zusätzlich andere chemische Eigenschaften mit sich bringen kann. Das Schweißen ist für alle amorphen, teilkristallinen und modifizierten Thermoplaste sowie für thermoplastische Elastomere geeignet ([FRAN96]). Das Prinzip beruht darauf, daß bei Erhitzung der Verbindungsflächen oberhalb der Glastemperatur die Polymerketten mobil werden und in das jeweils gegenüberliegende Teil diffundieren, so daß eine Grenzschicht entsteht, die im Extremfall nicht mehr vom umliegenden Material zu unterscheiden ist. Auf dem Weg

zu diesem Zustand sind Temperatur und Temperatur Grenzschicht bestimmende Parameter.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher speziell das Bruchverhalten verschweißter Polymergrenzflächen untersucht. Dabei stand nicht wie üblich die maximale Belastbarkeit der Verbindung im Mittelpunkt, sondern das Generieren von Sollbruchstellen und die damit verbundenen Mechanismen des Grenzflächenversagens. Sollbruchstellen sind in Sicherheitsanwendungen von großer Bedeutung, wenn eine Verbindung unterhalb einer vordefinierten Belastungsintensität stabil bleiben und erst darüber brechen soll. Eine weiter verbreitete Anwendung sind Aufreißflaschen an Folienverpackungen. Zum Transport muß die Schweißverbindung allen Belastungen Stand halten, dem Kunden sollte es jedoch keine Mühe machen die Verpackung an der Schweißnaht aufzureißen.

Das untersuchte Modellsystem war Polymethylmethacrylat, das als Plexiglas (Produktbezeichnung der Fa. Röhm) allgemein bekannt ist. In der Anwendung ersetzt es Glas aufgrund seiner Transparenz und Witterungsbeständigkeit (z.B. Dächer, Brillengläser, Scheinwerferabdeckungen). Es ist zudem nützlich in sicherheitsrelevanten Anwendungen, da es beim Bruch nicht splittert. Durch seine weite Verbreitung ist es außerdem auch wissenschaftlich gut charakterisiert.

Zur Bestimmung der Bruchstabilität von verschweißten Polymerplatten wird der Double Cantilever Beam Test (DCB) benutzt [KANN73]. Im Falle von Platten aus verschiedenen Polymeren liegt meist eine Unverträglichkeit der Materialien vor, so daß bereits nach kurzer Temperatur die Endgrenzflächenbreite und damit auch die finale Bruchstabilität erreicht ist. Zu einer Verstärkung der Grenzschicht können dann nur noch Block-Copolymere, die aus den beiden Materialien zusammengesetzt sind, verwendet werden (z.B. PMMA/PS [CHOB90], PS/PVP [CRET92b]). Ist hingegen das Material auf beiden Seiten der Grenzschicht gleich, besteht die Möglichkeit durch verschiedene Temperaturen (bei gleichbleibender Temperatur) entsprechend unterschiedliche Interdiffusionsgrade/Grenzflächenbreiten und damit auch Bruchstabilitäten einzustellen. Erste Versuche am System PS/PS wurden von Schnell et al. ([SCHN98], [SCHN99]) durchgeführt. Dabei wurde eine Korrelation zwischen Grenzflächenbreite und Bruchstabilität ermittelt. In dieser Arbeit wird dieser Zusammenhang für den Fall PMMA/PMMA untersucht.

Die Theorie zum DCB Test geht davon aus, daß die Energie beim Versagen der Schweißverbindung fast ausschließlich in die Bildung der neuen Grenzflächen

fließt. Es ist jedoch davon auszugehen, daß auch ein Teil der Energie bei der Bildung von Defektstrukturen im rißnahen Bereich verbraucht wird. Um Aufschluß über den gesamten Prozess des Grenzflächenversagens zu erlangen, wurden daher zusätzlich zur DCB weitere Untersuchungsmethoden herangezogen.

Zunächst wurde dabei die entstandene Bruchfläche analysiert. Dies geschah durch Lichtmikroskopie und der Bestimmung der Oberflächenrauigkeit durch Höhenprofilometrie.

Zur Detektion von Volumenschäden in Grenzflächenbereichen wurde bisher die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zur Untersuchung dünner Filme ($< 1\mu m$) ([CRET91]) oder von Microtomschnitten ($0.5 - 1\mu m$) aus größeren Proben ([WASH92]) herangezogen. Dabei besteht die Möglichkeit, das Grenzflächenversagen an der filmartigen Probe herbeizuführen oder aber eine bereits angerissene DCB-Probe in dünne Scheiben zu schneiden. Im ersten Fall entspricht die TEM-Probe nicht mehr der DCB-Probe und die auftretenden Defektstrukturen können verschieden sein. Im zweiten Fall können durch das Schneiden der Originalprobe weitere Defekte induziert werden. Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit Röntgenstreuungsmethoden zur Untersuchung der Defektstrukturen eingesetzt. Eine Probendicke von einem Millimeter erlaubt sowohl DCB-, als auch Röntgenmessung. Da das Streuverhalten von amorphen Polymeren in der Regel sehr gering ist, ist es notwendig mit einer hohen Strahlintensität zu arbeiten. Daher wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt.

Röntgenklein- und -ultrakleinwinkelstreuung ist eine typische Methode, um Defekte in einer Volumenprobe (keine Grenzschicht enthalten) zu analysieren. Zum Beispiel nutzen Salomons et al. [SALO99] die Kleinwinkelstreuung (SAXS) und Lode [LODE98] die Ultrakleinwinkelstreuung (USAX) zur Untersuchung von Defekten in verstreckten Polymerproben. Dabei wurde mit großem Strahldurchmesser ($> 1mm$) über die Strukturen im durchstrahlten Probenvolumen gemittelt. Da jedoch aus TEM-Messungen bekannt ist ([MICH92]), daß eine Vielzahl von verschiedenen Defektstrukturen sich auf kurzen Distanzen (wenige Mikrometer) ablösen können, ist es nötig den Strahldurchmesser deutlich zu reduzieren. Je kleiner der Strahl ist, um so mehr können einzelne Defekte orts aufgelöst detektiert werden.

Untersuchungen an makroskopischen Rissen, ebenfalls in Volumenproben, wurden von LeGrand et al. [LEGR83] und von Brown et al. [BROW85] durchgeführt.

LeGrand et al. fuhr dabei Meßpositionen in einer Linie vertikal zum Riß an und Brown et al. führte mehrere Messungen entlang des Risses durch. In der vorliegenden Arbeit wurde zum zweidimensionalen Scannen übergegangen, um möglichst vollständige Informationen über die Energiedissipation beim Versagen der Grenzschicht zu erhalten. Durch die zusätzliche Kombination von USAX und SAXS (im zweidimensionalen Scanmodus) konnte zudem Aufschluß über Defekte im Größenbereich von wenigen Nanometern (SAXS) bis zu Mikrometern (USAX) mit einer mikroskopischen Ortsauflösung erzielt werden.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen zu den hier vorgestellten Experimenten erläutert werden. Das Unterkapitel zur Diffusion befaßt sich mit der Entstehung einer Grenzschicht beim Verschweißen polymerer Werkstoffteile. Dort wird zum einen die Entwicklung des Grenzschichtprofils und zum anderen das zeitliche Verhalten der Bewegung von Polymerketten diskutiert. Das folgende Unterkapitel beschreibt die makroskopische Eigenschaft der Adhäsion bei Vorhandensein einer mikroskopischen Grenzschicht auf Basis der Double-Cantilever-Beam Methode zur quantitativen Bestimmung der Bruchstabilität. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Energiedissipation in amorphen Polymerwerkstoffen eingegangen. Eine Form der Energiedissipation, die Entwicklung von Defektstrukturen, wurde in dieser Arbeit eingehend mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Das letzte Unterkapitel erörtert die zugrundeliegende Streutheorie.

2.1 Diffusion von Polymeren

Aufgrund ihrer Kettenform sind Polymere in ihrer Bewegung zum Beispiel durch Verschlaufungen eingeschränkt. Die für freie Teilchen gültigen Diffusionsgesetze müssen daher entsprechend angepaßt werden. Ausgehend von der Fick'schen Diffusion für niedermolekulare Substanzen werden hier verschiedene erweiterte Modelle der Polymerdynamik vorgestellt.

2.1.1 Fick'sche Diffusion

Diffusion ist gerichtete molekulare Bewegung. Sie beschreibt den Transport von Materie in Richtung eines Konzentrationsgefälles und zielt daher immer auf den Konzentrationsausgleich. Das 1. Fick'sche Gesetz [ATKI78]

$$j_z = -D \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (2.1)$$

beschreibt einen Materialstrom j_z entlang eines Konzentrationsgefälles in z -Richtung $\frac{\partial \Phi}{\partial z}$. Die Proportionalitätskonstante ist dabei der Diffusionskoeffizient D . Das Minuszeichen gibt an, daß sich die Moleküle in Richtung niedrigerer Konzentration bewegen. Die Betrachtung erfolgt hier eindimensional, da beim Verschweißen von Werkstoffteilen von einem Konzentrationsgefälle in nur einer Richtung (senkrecht zur Grenzschicht) ausgegangen werden kann. Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial z} = 0 \quad (2.2)$$

folgt daraus, unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient ortsunabhängig ist, das 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}. \quad (2.3)$$

Mit der Anfangsbedingung $\Phi(z, 0) = \delta z$ für den einfachsten Fall der Diffusion von einer punktförmigen Quelle beschreibt die Lösung dieser Differentialgleichung eine Gaußkurve

$$\Phi(z, t) = \frac{\delta z}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad (2.4)$$

der Breite

$$\sigma = \sqrt{2Dt}. \quad (2.5)$$

Typisch für die Fick'sche Diffusion ist, daß die Grenzschichtbreite σ proportional zu \sqrt{t} ist.

In der Schmelze stellt jedoch jedes Flächenelement parallel zur Grenzschicht eine Quelle von fließenden Molekülen dar. Damit folgt eine Gesamtlösung durch Integration über alle Flächenelemente (hier vereinfacht δz). Für ein anfängliches Stufenprofil ($\Phi(z, 0) = \Phi_0$ für $z < 0$ und $\Phi(z, 0) = 0$ für $z > 0$) ist dann die Lösung durch eine sogenannte Fehlerfunktion

$$\Phi(z, t) = \frac{1}{2} \Phi_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{1}{2} \Phi_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (2.6)$$

gegeben. Sie ist definiert über

$$\begin{aligned}
 \operatorname{erfc}(z) &= 1 - \operatorname{erf}(z) \\
 &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp(-u^2) du
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

und hat die folgenden Eigenschaften: $\operatorname{erf}(\infty) = 1$, $\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$ und $\operatorname{erf}(0) = 0$. Das in Gleichung 2.6 beschriebene Profil gilt für unendlich ausgedehnte Schich-

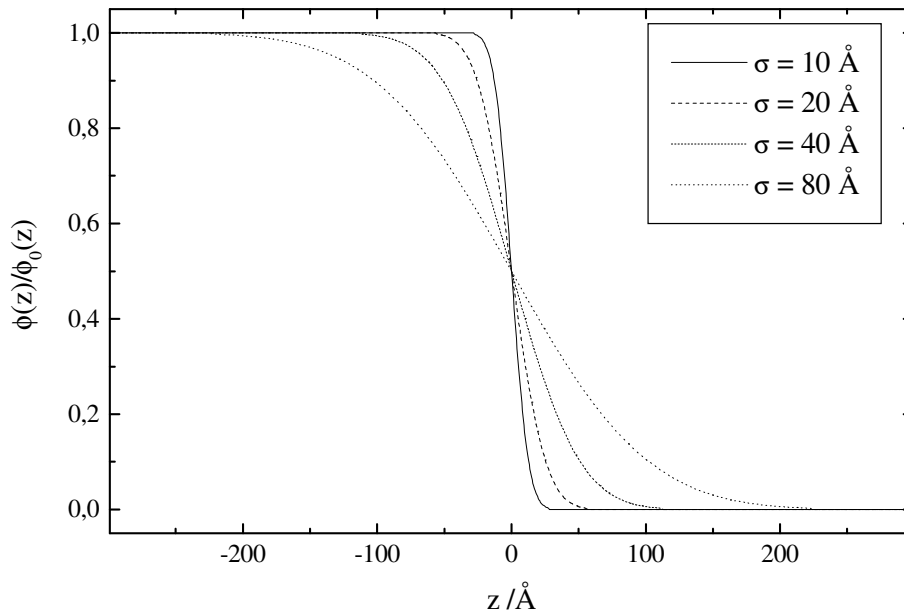


Abbildung 2.1: Beispiel für das normierte Grenzflächenprofil $\Phi(z, t)$ bei verschiedenen Grenzflächenbreiten σ . Mit σ ist über Gl.2.5 die Zeitabhängigkeit des Profils gegeben.

ten. Im Falle endlicher Schichten ergibt sich ein Fehler von unter einem Prozent solange σ kleiner als die Hälfte der Filmdicke ist. Dies ist für das hier untersuchte Probensystem gegeben. Abbildung 2.1 zeigt Beispiele des Profils für verschiedene Grenzflächenbreiten.

Fick'sche Diffusion ereignet sich bei Polymeren ab dem Zeitpunkt, bei dem die Grenzschichtbreite σ größer wird, als die Größe eines Polymerknäuels. Auf kürzeren Zeitskalen muß für den Fall der Polymere deren Kettenform mit in Betracht

gezogen werden (Kap. 2.1.2). Außerdem ergeben sich in den Anfangsstadien der Polymerbewegung über eine Grenzschicht Diskontinuitäten im Konzentrationsprofil, die ebenfalls einer näheren Betrachtung bedürfen (Kap. 2.1.3).

2.1.2 Modelle der Polymerdiffusion

Auf kurzen Zeitskalen folgen Polymere nicht den Gesetzen der Fick'schen Diffusion. Hier kommt der Einfluß der besonderen Abmessungen der Polymere zum Tragen. Durch ihre Länge kann es (für $M > M_e$, PMMA: $M_e = 9.15 \text{ kg/mol}$ [MICH92]) zu Verschlaufungen (engl. entanglements) kommen, die in den Anfangsstadien die Diffusion behindern. Im gesamten Bewegungsverhalten von Polymeren können daher vier Regime unterschieden werden (Abb. 2.4). Ihnen allen ist gemeinsam, daß sie sich durch das sogenannte Reptationsmodell erklären lassen. Dieses Modell wurde 1971 von De Gennes [DEGE71] eingeführt und 1978 von Doi und Edwards [DOIE86] erweitert. Das ursprüngliche Modell beschreibt die schlangenartige Bewegung (lat.: reptare = schlängeln) einer Polymerkette in einem festen Netzwerk. Die Erweiterung dieses Modells umfaßt außerdem die Beschreibung des Diffusionsverhaltens von Polymeren in der Schmelze. Zunächst wird jedoch das sogenannte Rouse-Modell diskutiert. Es erschließt für kurze Zeiten und Ketten verschiedene Regime der Polymerbewegung quantitativ. Im Anschluß daran wird das Reptationsmodell eingeführt. Danach folgt eine Übersicht der Zeitregime der Polymerdynamik anhand dieser Modelle.

Rouse-Modell

Das Rouse-Modell [ROUS53] modelliert die Brownsche Bewegung von Kettensegmenten (mit Ortsvektoren \vec{r}_n), wobei die Polymerkette durch mit Federn verbundene Kugeln genähert wird. Die Wechselwirkung eines Segments zu den Segmenten anderer Ketten wird durch einen allgemeinen Segment-Reibungskoeffizienten ζ zusammengefaßt. Die Kraft auf das n-te Segment wird im weiteren durch stochastische Kräfte $\vec{f}_n(t)$ sowie durch die Hookschen Kräfte entlang der Federn zu den Nachbarsegmenten der gleichen Kette bestimmt. Die sogenannte Langevin-Gleichung

$$\zeta \frac{d\vec{r}_n}{dt} = k(\vec{r}_{n+1} - 2\vec{r}_n + \vec{r}_{n-1}) - \vec{f}_n(t) \quad (2.8)$$

beschreibt damit die Bewegungsgleichung eines Kettensegments. Dabei werden Effekte durch die Kettenenden, Verschlaufungen, das ausgeschlossene Volumen und die hydrodynamischen Wechselwirkungen vernachlässigt. Die Federkonstante k wird bestimmt durch die Boltzmann-Konstante k_B die Temperatur T und die Kuhnsche Segmentlänge b :

$$k = \frac{3k_B T}{b^2} \quad . \quad (2.9)$$

Aus der Lösung von Gleichung 2.8 ergeben sich Relaxationsmoden mit den Relaxationszeiten

$$\tau_p = \frac{\tau_r}{p^2} \quad \text{mit} \quad p = 1, 2, \dots \quad (2.10)$$

und

$$\tau_r = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \propto N^2 \quad . \quad (2.11)$$

τ_r bezeichnet die sogenannte Rouse-Zeit. Sie beschreibt die Schwerpunktbewegung der gesamten Kette. Aus dem Modell folgt im weiteren für die mittlere quadratische Verschiebung des Kettenschwerpunkts

$$\langle (\vec{R}_n(t) - \vec{R}_n(0))^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{N\zeta} t \quad . \quad (2.12)$$

Mit der Definition des Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\vec{R}_n(t) - \vec{R}_n(0))^2 \rangle}{6t} \quad (2.13)$$

resultiert somit der Diffusionskoeffizient für die Schwerpunktbewegung im Rouse-Modell zu

$$D_R = \frac{k_B T}{N\zeta} \propto N^{-1} \quad . \quad (2.14)$$

Die mittlere quadratische Verschiebung eines einzelnen Segments

$$\phi_n(t) = \langle (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0))^2 \rangle \quad (2.15)$$

ist nach dem Rouse-Modell durch

$$\phi_n(t) = 6Dt + \frac{4Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos^2\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_r}\right)\right) \quad (2.16)$$

gegeben.

Ausführliche Diskussionen zur Lösung der Langevin-Gleichung sind in [DOIE86], [KFA91] und [KFA02] zu finden.

Reptationsmodell

Das Modell beschreibt die Bewegung einer Polymerkette innerhalb einer fiktiven Röhre (Abb. 2.2). Diese Röhre wird definiert durch die Verschlaufungen der umliegenden Ketten. Die Röhrenform bleibt für die Kette auf der betrachteten Zeitskala erhalten, da angenommen wird, daß sich die Änderung der Röhre deutlich langsamer ereignet, als die Diffusion der Kette. Die kürzeste Verbindung der Kettenenden entlang dieser Röhre wird als Konturlänge L bezeichnet und definiert den Verlauf der sogenannten primitiven Kette entlang der Kontur. Dabei entspricht die Schrittweite der primitiven Kette a in etwa dem Durchmesser der Röhre. Ein Zusammenhang zwischen realer und primitiver Kette wird über den quadratischen End-zu-End-Abstand ($R_{ee}^2 = Nb^2$) hergestellt. Er muß für beide Ketten gleich sein ($Nb^2 = Za^2$). Damit folgt für die Konturlänge

$$L = Za = \frac{Nb^2}{a} \quad . \quad (2.17)$$

Dabei ist b die Kuhnsche Segmentlänge der realen Kette, N der Polymerisationsgrad und Z die Schrittzahl der primitiven Kette. Die Schrittweite a entspricht auch in etwa dem Abstand zwischen Verschlaufungen. Daher kann über sie auch der Entanglement-Polymerisationsgrad N_e definiert werden:

$$a = \sqrt{N_e b^2} \quad . \quad (2.18)$$

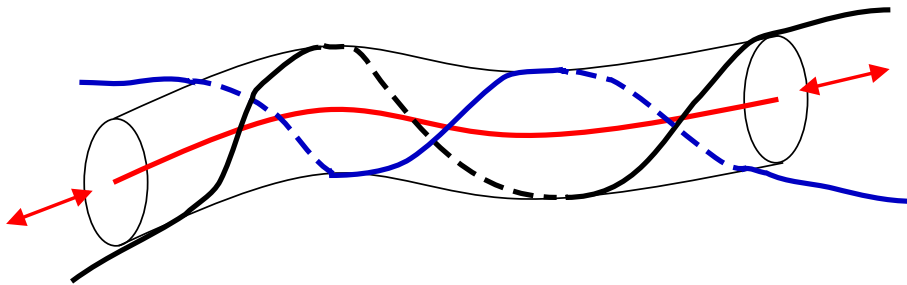


Abbildung 2.2: Die Röhre nach dem Reptationsmodell, in der sich die betrachtete Polymerkette bewegen kann, wird durch die Verschlaufungen mit den benachbarten Ketten definiert (aus [KUHL99]).

Im Folgenden werden die vier Zeitbereiche der Polymerdynamik anhand des Reptationsmodells diskutiert:

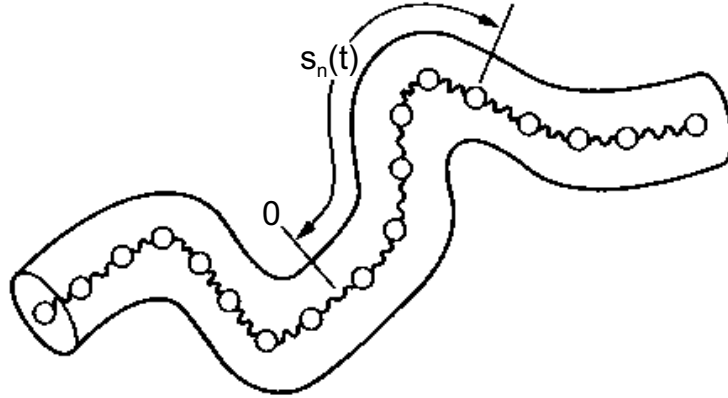


Abbildung 2.3: Die Koordinate $s_n(t)$ beschreibt die Bewegung der Kette entlang der Röhrenkontur (aus [DOIE86]).

1. Zeitregime: Auf sehr kurzen Zeitskalen ist die Bewegung der Polymerkette noch so gering, daß diese die Einschränkung durch die Röhre noch nicht wahrnimmt. Sie vollführt sozusagen eine freie Rouse-artige Bewegung. Dieser Zeitbereich endet mit der Entanglement-Zeit τ_e , wenn die mittlere quadratische Verschiebung eines Segmentes

$$\phi_n(\tau_e) = a^2 \quad (2.19)$$

gerade dem Quadrat des Röhrendurchmessers entspricht. Nach dem Rouse-Modell (Gl. 2.16) wird $\phi_n(t)$ für kurze Zeiten durch

$$\phi_n(t) = 2Nb^2 \left(\frac{t}{\pi^3 \tau_r} \right)^{1/2} \simeq \left(\frac{k_B T b^2 t}{\zeta} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

genähert. Mit Gleichung 2.19 ist die Entanglement-Zeit τ_e gegeben mit:

$$\tau_e \simeq \frac{a^4 \zeta}{k_B T b^2} \quad (2.21)$$

2. und 3. Zeitregime: Für Zeiten größer als die Entanglement-Zeit τ_e kann sich die Polymerkette nur noch eindimensional entlang der Röhrenkontur bewegen. Dazu wird die Koordinate $s_n(t)$ (Abb. 2.3) entlang der Reptations-Röhre eingeführt. Für die mittlere quadratische Verschiebung entlang der Röhre gilt

dann:

$$\begin{aligned} \langle (s_n(t) - s_n(0))^2 \rangle &= 2 \frac{k_B T}{N \zeta} + \frac{4 N b^2}{3 \pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos^2 \left(\frac{p \pi n}{N} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{t p^2}{\tau_r} \right) \right) \\ &\simeq \begin{cases} \left(\frac{k_B T b^2 t}{\zeta} \right)^{1/2} & t \lesssim \tau_r \\ \frac{k_B T t}{N \zeta} & t \gtrsim \tau_r \end{cases} . \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$(2.23)$$

Wegen der Einschränkung der Bewegung auf eine Dimension entspricht dies einem Drittel der mittleren quadratischen Verschiebung des Rousemodells (Gl. 2.16). Aus den Ausdrücken 2.22 und 2.22 folgt hier für die dreidimensionale Diffusion eines Kettensegmentes

$$\begin{aligned} \phi_n(t) &= a \langle |s_n(t) - s_n(0)| \rangle \simeq a \langle (s_n(t) - s_n(0))^2 \rangle^{1/2} \\ &\simeq \begin{cases} a \left(\frac{k_B T b^2 t}{\zeta} \right)^{1/4} & \tau_e \lesssim t \lesssim \tau_r \\ a \left(\frac{k_B T t}{N \zeta} \right)^{1/2} & \tau_r \lesssim t \lesssim \tau_d \end{cases} . \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$(2.25)$$

Im Zeitbereich $\tau_e \lesssim t \lesssim \tau_r$ spürt die Kette erste Einschränkungen ihrer Bewegung senkrecht zum primitiven Pfad. Zu späteren Zeiten ($\tau_r \lesssim t \lesssim \tau_d$) kommt es zu einer korrelierten Bewegung aller Segmente.

Nach Gleichung 2.5 kann für die Verschiebung der Kette entlang der Kontur für kurze Zeiten der Zusammenhang

$$\langle |s_n(t) - s_n(0)| \rangle \simeq 2 D_R t \quad (2.26)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten des Rouse-Modells D abgeschätzt werden. Zur Zeit τ_d hat die betrachtete Polymerkette sich aus der Röhre befreit. Daher gilt:

$$\langle |s_n(\tau_d) - s_n(0)| \rangle = L \quad (2.27)$$

Zusammen mit den Gleichungen 2.14 und 2.17 kann daraus τ_d mit

$$\tau_d \approx \frac{1}{2} \frac{\zeta N^3 b^4}{k_B T a^2} \propto N^3 \quad (2.28)$$

genähert werden. Aus genaueren Berechnungen [DOIE86] folgt

$$\tau_d = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta N^3 b^4}{k_B T a^2} \propto N^3 \quad (2.29)$$

4. Zeitregime: Nach der Disengagement-Zeit τ_d hat sich die Kette aus ihrer ursprünglichen Röhre befreit. Auf langen Zeitskalen entspricht die Polymerdiffusion der Fick'schen Diffusion und die mittlere quadratische Verschiebung eines Kettensegmentes

$$\phi_n(t) \simeq \frac{k_B T a^2}{N^2 \zeta b^2} t \quad t \gtrsim \tau_d \quad (2.30)$$

ist entsprechend proportional zu t .

Zusammenfassung der Zeitbereiche:

Die mittlere quadratische Segmentverschiebung zeigt in den einzelnen Regimen die folgende Zeitabhängigkeit:

$$\phi_n(t) \propto \begin{cases} t^{\frac{1}{2}} & t \lesssim \tau_e \\ t^{\frac{1}{4}} & \tau_e \lesssim t \lesssim \tau_r \\ t^{\frac{1}{2}} & \tau_r \lesssim t \lesssim \tau_d \\ t^1 & \tau_d \lesssim t \end{cases} \quad (2.31)$$

und nimmt in den Übergangsbereichen die folgenden Werte an:

$$\phi_n(\tau_e) \simeq a^2 \quad (2.32)$$

$$\phi_n(\tau_r) \simeq N^{1/2} a b \quad (2.33)$$

$$\phi_n(\tau_d) \simeq N b^2 \quad (2.34)$$

Diese Abhängigkeiten sind in Abbildung 2.4 in Übersicht dargestellt.

Zwischen Grenzflächenbreite und der mittleren quadratischen Verschiebung eines Kettensegmentes besteht der folgende Zusammenhang:

$$\sigma(t) = \sqrt{\frac{\phi_n(t)}{3}} = \sqrt{\frac{\langle (\vec{r}_n(t) - \vec{r}_n(0))^2 \rangle}{3}} \quad (2.35)$$

Der Faktor $\frac{1}{3}$ bei $\phi_n(t)$ resultiert daraus, daß es sich bei der Diffusion über eine Grenzschicht im Gegensatz zur dreidimensionalen mittleren quadratischen Verschiebung, um eine eindimensionale Bewegung handelt. Für die vier Regime ergeben sich damit die folgenden Zeitabhängigkeiten:

$$\sigma(t) \propto \begin{cases} t^{\frac{1}{4}} & t \lesssim \tau_e \\ t^{\frac{1}{8}} & \tau_e \lesssim t \lesssim \tau_r \\ t^{\frac{1}{4}} & \tau_r \lesssim t \lesssim \tau_d \\ t^{\frac{1}{2}} & \tau_d \lesssim t \end{cases} \quad (2.36)$$

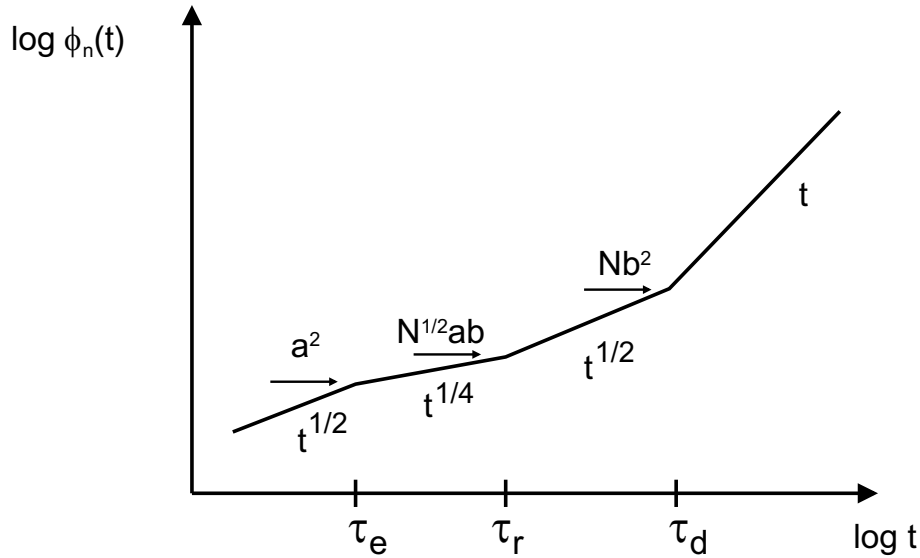


Abbildung 2.4: Verhalten der mittlere quadratische Verschiebung eines Kettensegmentes in Abhängigkeit von der Zeit in den vier diskutierten Regimen (aus [KUHL99]).

Zu den Übergangszeiten werden danach für die Grenzflächenbreite die folgenden Abhängigkeiten von den Materialparametern berechnet:

$$\sigma(\tau_e) \simeq \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (2.37)$$

$$\sigma(\tau_r) \simeq \sqrt{\frac{N^{1/2}ab}{3}} \quad (2.38)$$

$$\sigma(\tau_d) \simeq \sqrt{\frac{Nb^2}{3}} = \frac{R_g}{\sqrt{3}} \quad (2.39)$$

2.1.3 Abweichungen vom Grenzflächenprofil der Fick'schen Diffusion

Streng genommen gelten die Aussagen des Reptationsmodells nur für die Bewegung der Ketten innerhalb einer Schmelze. Bei der Diffusion über eine Grenzfläche sind daher Randbedingungen zu berücksichtigen. Das Diffusionsverhalten an der Grenzfläche wird durch die Kettenkonformation an den beiden ursprünglichen Oberflächen beeinflusst, die nicht dem im Rousemodell angenommenen Gaussknäuel entspricht. Die Diffusion von Schlaufen (sog. Haarnadelprozeß, Abb. 2.5 rechts) ist entropisch unwahrscheinlich. Für die Überwindung einer

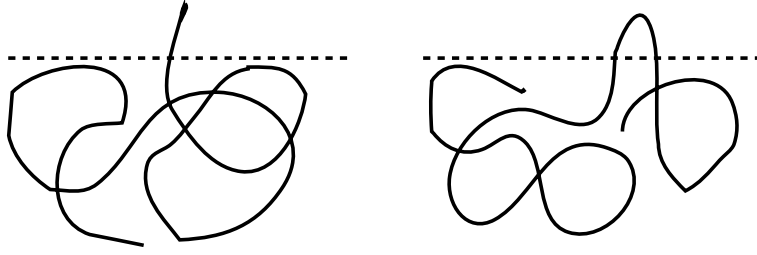


Abbildung 2.5: Diffusion eines Kettenendes (links) oder einer Kettenschlaufe (rechts) über die Grenzfläche (gestrichelte Linie)(aus [KUHL99]).

Grenzschicht ist hauptsächlich die Kettenendendiffusion (Abb. 2.5 links) notwendig. Dies ist durch die Anreicherung von Kettenenden an der Grenze zwischen zwei Filmen begünstigt. Es verursacht eine Diskontinuität im Grenzflächenprofil, die bis zur Disengagementzeit τ_d abnimmt. Ab diesem Zeitpunkt entspricht das Profil Gleichung 2.6 der Fick'schen Diffusion. Zu früheren Zeiten ist bei der Anpassung des Brechungsindexprofils zur Bestimmung der Grenzflächenbreiten aus Neutronenreflexionsexperimenten in manchen Fällen die Berücksichtigung der Diskontinuität nötig ([KUNZ94]). Dies geschieht durch ein mit einer Gausskurve der Breite σ_2 gefaltetes Konzentrationsprofil:

$$n(z) = n_1 + (n_2 - n_1) \frac{1}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\eta) \exp\left(-\frac{(z - \eta)^2}{2\sigma_2^2}\right) d\eta \quad (2.40)$$

$$\Phi(\eta) = P \left(1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma_2'}\right) \right) \quad , z < 0 \quad (2.41)$$

$$\Phi(\eta) = 1 - \frac{P}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma_2'}\right) \quad , z > 0 \quad (2.42)$$

mit $0 \leq P \leq 1$.

Hier sind n_1 und n_2 die Brechungsindizes der jeweiligen Polymerschicht. (In dieser Arbeit gilt $n_1 = n_2$, da sich auf beiden Seiten der Grenzschicht das gleiche Material befindet.) P beschreibt die Sprunghöhe des Profils an der Grenzfläche (s. Abb. 2.6). Für $P=1$ geht somit das diskontinuierliche Profil wieder in das Profil aus der Fick'schen Diffusion (Gl. 2.6) über. Mit Verwendung eines anderen Profils ergibt sich auch eine veränderte Grenzschichtbreite. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Profilen zu erzielen, müssen die Breiten σ_2 und σ_2' in eine Breite, die der eines einfachen Fehlerfunktionsprofils entspricht, umgerechnet werden. Das hierzu nötige Verfahren zur Bestimmung der gemessenen mittleren Grenzflächenbreite σ_{Messung} kann im Anhang von [KUNZ94] nachgelesen werden.

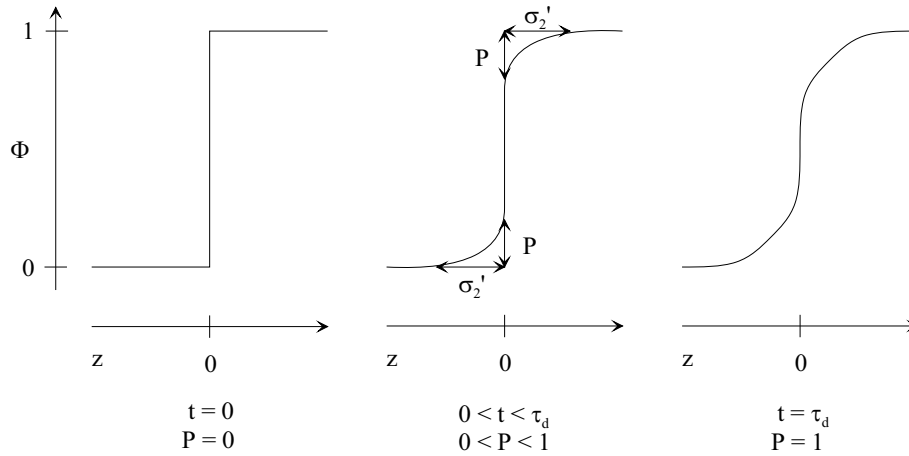


Abbildung 2.6: Zeitliche Entwicklung des Profils zu Zeiten kleiner als die Reptationszeit τ_d vom Stufenprofil zum Fehlerfunktionsprofil. Der Parameter P beschreibt die Diskontinuität an der Grenzfläche

Zudem entspricht die gemessene mittlere Profilbreite $\sigma_{Messung}$ nicht der durch Diffusion erzeugten Grenzflächenverbreiterung $\sigma(t) = \sqrt{\frac{\phi_n(t)}{3}}$. Die Korrektur

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{Messung}^2 - \sigma_0^2} \quad (2.43)$$

berücksichtigt die bereits zu $t = 0$ vorhandene Anfangsbreite σ_0 . Zum Schluß wird außerdem noch im experimentellen Teil die Umrechnung

$$a_i = \sigma\sqrt{2\pi} \quad (2.44)$$

zur Vergleichbarkeit der Grenzflächenverbreiterung aus dem Fehlerfunktionsprofil σ mit der gängigeren Breite des Tangenshyperbolicusprofils vorgenommen. Dieses Profil kommt bei der Beschreibung einer Grenzschicht zwischen unverträglichen Polymeren zum Einsatz. Da zunächst an diesen Systemen Bruchstabilitätsmessungen vorgenommen wurden, ist die Umrechnung 2.44 zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse erforderlich.

Dieses Kapitel diene der Benennung der grundlegenden theoretischen Zusammenhänge bei der Dynamik in der Ausbildung einer Grenzschicht. Für detailliertere Herleitungen sei an dieser Stelle auf die Referenzen [DOIE86], [KFA91], [KFA02] sowie auf die Doktorarbeiten von Klaus Kunz [KUNZ94], Ralf Schnell [SCHN97] und Thomas Kuhlmann [KUHL99] verwiesen.

2.2 Bruchmechanik an Polymergrenzflächen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis des Double Cantilever Beam Tests (DCB) diskutiert. Zunächst folgt eine kurze Einführung in die Elastizitätstheorie (Kap. 2.2.1), die für die Betrachtung der anschließenden Bruchmechanik von Polymeren nötig ist. Während sich Kapitel 2.2.2 allgemein mit dem Bruchverhalten im Volumen beschäftigt, geht es in Kapitel 2.2.3 um ein Modell des Versagens von Grenzschichten.

2.2.1 Allgemeine Elastizitätstheorie

Nach dem Hookschen Gesetz ist für elastische Festkörper die Ausdehnung proportional zur wirkenden Kraft. Dies wird im Falle uniaxialer Belastung durch

$$\sigma = Ee \quad (2.45)$$

ausgedrückt. Die Proportionalitätskonstante E zwischen angelegter Spannung σ und Dehnung $e = \delta l/l$ (relative Längenänderung) ist der Elastizitätsmodul, auch Young'scher Modul genannt. Im allgemeinen sind die Belastungsgeometrien jedoch nicht rein uniaxial, sondern komplex. Daher muss Gleichung 2.45 in Tensorschreibweise übersetzt werden:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}e_{ij}, \quad i, j, k, l \in 1, 2, 3. \quad (2.46)$$

Dabei sind die drei σ_{ii} die in uniaxialer Richtung angelegten Spannungen, während es sich bei den Komponenten σ_{ij} ($i \neq j$) um Scherspannungen handelt (siehe Abb. 2.7). Bei c_{ijkl} handelt es sich um einen Tensor vierter Stufe, der alle elastischen Konstanten enthält. Im Falle reiner uniaxialer Belastung wird er zum Elastizitätsmodul E beziehungsweise bei Wirken einer einfachen Scherkraft zum Schermodul G . Zwischen diesen Modulen besteht der Zusammenhang

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (2.47)$$

mit der Poissonsche Querkontraktionszahl ν , die das Verhältnis von lateraler zu longitudinaler Dehnung bei uniaxialer Belastung beschreibt. Im allgemeinen sind die Komponenten von c_{ijkl} jedoch Linearkombinationen aus zweien der drei Konstanten aus Gleichung 2.47.

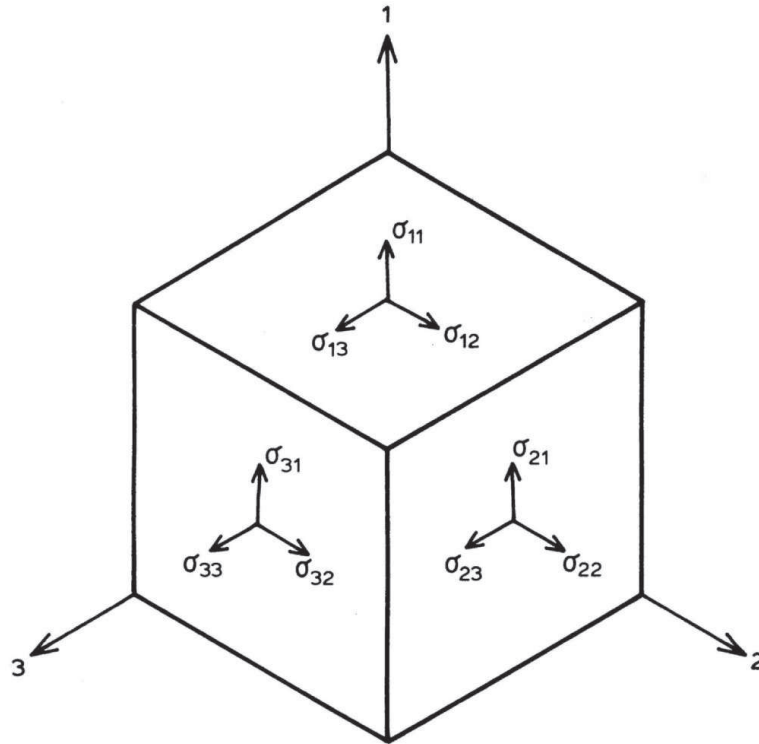


Abbildung 2.7: Die neun Komponenten des Spannungstensors (aus [KINL83]).

2.2.2 Lineare Bruchmechanik von Polymeren

An dieser Stelle wird das Bruchverhalten im homogenen Material diskutiert.

Bei atomaren Festkörpern (z.B. Metalle) ereignet sich ein Bruch durch Spaltung kovalenter Bindungen. Im Falle von Polymeren ist als weiterer Mechanismus die Trennung von Van-der-Waals-Bindungen durch Kettenendenauszug möglich. Liegt ein niedriges Molekulargewicht vor, so dominiert der Kettenendenauszug, während bei hohen Molekulargewichten der Bruch kovalenter Bindungen in den Vordergrund rückt. Im allgemeinen ist die Stabilität des Materials abhängig von der Zahl der Ketten, die die Bruchfläche kreuzen. Abbildung 2.8 verdeutlicht das Verhalten von den hier untersuchten thermoplastischen Polymeren unter uniaxialer Belastung. Im Diagramm ist die am Prüfkörper angelegte Spannung (Kraft pro Ausgangsquerschnitt der Probe) gegen die dadurch erzeugte Dehnung (Probenverlängerung pro Probenlänge) aufgetragen. Zu Beginn verhalten sich beide Größen linear zueinander bis etwa zum Maximum der Kurve. In diesem Punkt ist, sofern die Probe nicht bereits früher bricht, die sogenannte Streckspannung erreicht. Ab diesem Punkt setzen weitreichende plastische Verformungen ein.

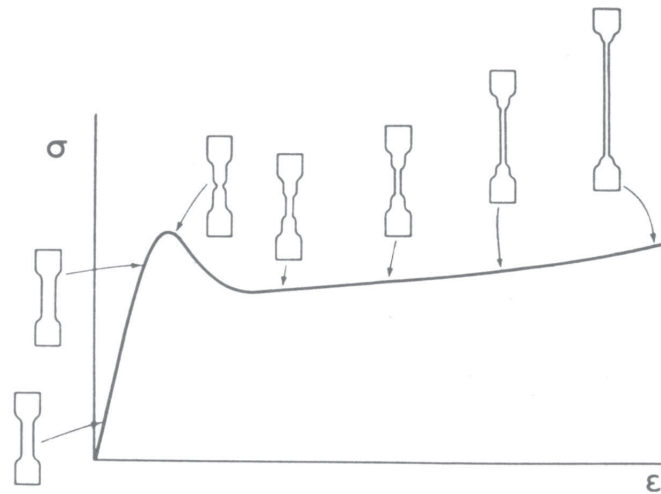


Abbildung 2.8: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für einen uniaxial belasteten Prüfkörper (aus [EHRE78]).

Am Probenstück können Beobachtungen wie gleichmäßige Verformungen, Einschnürungen (wie im Bsp. Abb. 2.8) und/oder Weißbruch gemacht werden. Die lineare Bruchmechanik, die für die hier vorgestellten Untersuchungen (DCB) vorausgesetzt wird, bezieht sich nur auf Verformungen im Anfangsbereich der Kurve bis kurz vor das Maximum.

Der Bruch eines spröden Werkstoffs wird im Experiment an einer künstlichen Fehlstelle (Kerbe) eingeleitet. Dabei können anhand der Rißausbreitung unter Anlegen einer Kraft Aussagen über die Stabilität der Probe getroffen werden. Abbildung 2.9 zeigt die üblichen Belastungsmoden des Prüfkörpers. Die Pfeile geben jeweils die Richtung der wirkenden Kräfte an. Im weiteren wird nur noch Modus I betrachtet, da diese Form der Belastung dem Double Cantilever Beam Test entspricht.

Zur Ermittlung der Bruchstabilität im Modus I werden zwei Herangehensweisen unterschieden. Dies ist zum einen die Energiebetrachtung. Die entsprechende Meßgröße ist die Energiefreisetzungsrates G . Desweiteren gibt es die Spannungsbeurteilung, wobei der Spannungsintensitätsfaktor K die relevante Größe darstellt.

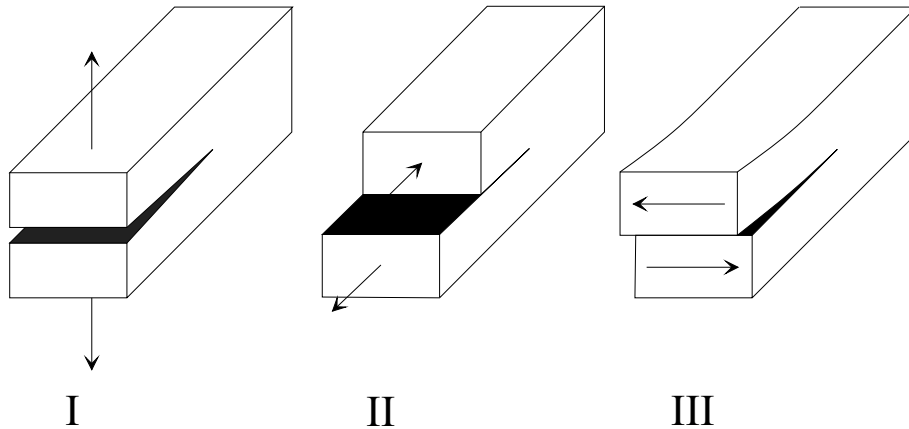


Abbildung 2.9: Die drei Belastungsmoden am Prüfkörper. Beim Double Cantilever Beam Test liegt Modus I vor. Die jeweils wirkenden Kräfte sind durch Pfeile symbolisiert.

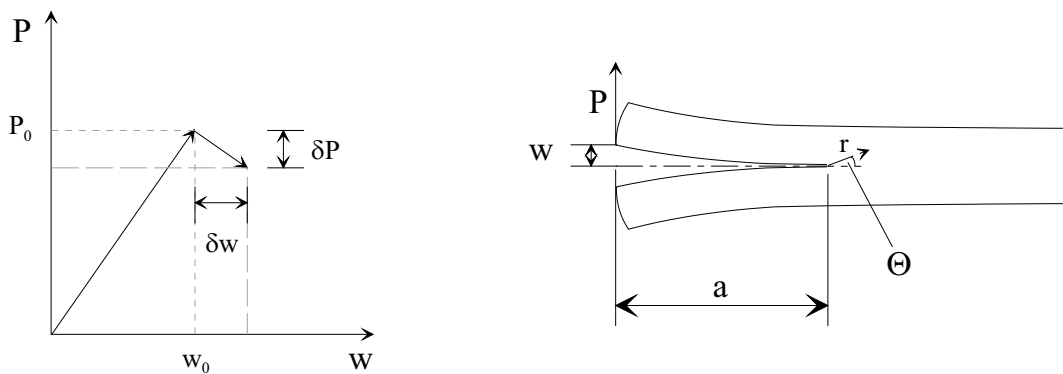


Abbildung 2.10: Links: Kraft-Weg-Diagramm zur Veranschaulichung der Energiebilanz bei Rißausbreitung. Rechts: Prüfkörper mit angreifender Scherkraft P , Rißlänge a und Auslenkung w des oberen Probenteils in Richtung der Kraft.

Energiebetrachtung

Diese Art der Betrachtung geht auf Griffith [GRIF20] zurück. Ein Riß in einem elastischen Material wird bei mechanischer Beanspruchung instabil oder wächst, wenn zur Schaffung der neuen Oberfläche gleich viel oder weniger Energie nötig ist, als durch die elastische Entspannung des übrigen Materials bei der Rißerweiterung an elastischer Energie freigesetzt wird.

Die Energiebilanz kann aus dem Kraft-Weg-Diagramm in Abbildung 2.10 (links) abgeleitet werden. Danach ist die elastische Energie vor Rißausbreitung durch

$$U_1 = \frac{1}{2} P w \quad (2.48)$$

gegeben. P ist die angreifende Scherkraft und w die Auslenkung in Richtung der Kraft. Im weitergerissenen Medium gilt

$$U_2 = \frac{1}{2} (P + \delta P)(w + \delta w) \quad . \quad (2.49)$$

Dabei ist δP die Abnahme der Kraft und δw die Zunahme der Auslenkung bei Weiterreißen des Risses. Während der Rißerweiterung wird eine Arbeit

$$U_3 = (P + \frac{\delta P}{2}) \delta w \quad (2.50)$$

geleistet. Daraus ergibt sich eine Veränderung der Gesamtenergie bezogen auf die neu entstandene Rißfläche $a \times b$ (b Tiefe des Prüfkörpers) von :

$$G = -\frac{d(U_2 - U_1 - U_3)}{b da} = -\frac{1}{2b} (w \frac{dP}{da} - P \frac{dw}{da}) \quad . \quad (2.51)$$

G wird auch als Energiefreisetzungsrage bezeichnet. Mit der Definition der Nachgiebigkeit einer eingerissenen Probe

$$C = \frac{w}{P} \quad (2.52)$$

wird aus Gleichung 2.51 schließlich

$$G = \frac{P^2}{2b} \frac{dC}{da} \quad . \quad (2.53)$$

Ein Riß wird instabil, wenn

$$G \geq G_c \quad (2.54)$$

ist. G_c ist die kritische Energiefreisetzungsrage, die gerade aufgebracht werden muß, um einen Riß um eine Flächeneinheit voranzutreiben. Es handelt sich bei G_c um eine materialspezifische Größe. In der Regel ist die reale Energiefreisetzungsrage G_c jedoch größer als die durch die gewonnene Oberflächenspannung errechnete, da weitere Energie in mikromechanische Verformungen um die Rißspitze fließt. Aus der Literatur ([KINL83], [KFA91], [BROW01]) ist für das hier untersuchte PMMA ein Wert von etwa 500 J/m^2 bekannt. Für Polystyrol ($M_w \sim 100 \text{ kg/mol}$) beträgt der Wert etwa 400 J/m^2 zum Vergleich.

Spannungsfeldbetrachtung

Bei der Betrachtung des Spannungsfeldes an der Reißspitze wird Hook'sches Verformungsverhalten und infinitesimale Dehnung der einzelnen Volumenelemente vorausgesetzt. Diese Betrachtungsweise geht auf Westergaard ([WEST39]) und Irwin ([IRWI64]) zurück. Abbildung 2.10 (rechts) zeigt einen von links gekerbten Prüfkörper. Die Koordinaten r und Θ beschreiben die Ortsvektoren zu den einzelnen Volumenelementen hinter dem Reißende. Bei einer DCB-Probe kann von einem ebenen Spannungszustand mit $\sigma_{33} = 0$ (Richtung 3: senkrecht zur Blattebene) ausgegangen werden. Zwischen lokalen Spannungen am Reißende, der von außen angelegten Spannung und der Geometrie gilt der Zusammenhang

$$\sigma_{ij}(r, \Theta) = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\Theta) \quad . \quad (2.55)$$

Hier sind σ_{ij} die Komponenten des Spannungstensors am Ort (r, Θ) . In der dimensionslosen Matrix f_{ij} sind alle winkelabhängigen Faktoren separiert. Der Spannungsintensitätsfaktor K faßt die von außen angelegte Belastung und die Geometrie des Risses zusammen. Für Spannungen, die im Modus I an der Probe wirken, folgt aus Gleichung 2.55

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{22} \end{pmatrix} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 + \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\Theta}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \cos\left(\frac{3\Theta}{2}\right) \\ 1 - \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \sin\left(\frac{3\Theta}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

für den ebenen Spannungszustand mit $\sigma_{33} = 0$. Auch hier wird ein Reiß instabil, wenn

$$K \geq K_c \quad (2.57)$$

wird, wobei K_c ebenfalls wie G_c eine materialspezifische Größe ist.

Insgesamt ist in der linearen Bruchmechanik wichtig, daß angelegte Spannung, Probengeometrie und laufende Koordinaten separierbar sind. Damit ist das Spannungsfeld an der Reißspitze allein durch Angabe von K_c vollständig charakterisiert. Je zäher das Material wird, um so mehr Abweichungen sind wegen zunehmender nichtlinearer Effekte zu erwarten.

Zusammenhang zwischen G und K

Der Zugang über den Spannungsintensitätsfaktor K wird häufig in theoretischen Untersuchungen gewählt. Im Experiment ist jedoch die Energiefreisetzungsrate

G leichter zu bestimmen. Bei ebenem Spannungszustand und Modus I-Belastung sind die beiden Größen über die Beziehung

$$G = \frac{K^2}{E} \quad (2.58)$$

miteinander verknüpft.

Ausführliche Herleitungen zu den in diesem Unterkapitel vorgestellten Aspekten der linearen Bruchmechanik von Polymeren sind in den Referenzen [KFA91], [KINL83], [BERR64] und [CRET99] nachzulesen.

2.2.3 Das Double Cantilever Beam Modell nach Kanninen

Im folgenden Kapitel wird das Rißverhalten entlang von Grenzschichten vorgestellt. Die Bruchstabilität der Proben an der Grenzfläche wurde durch den Double Cantilever Beam Test (DCB) bestimmt. Dabei wird aus der Rißlänge entlang einer Grenzschicht zwischen zwei verschweißten Polymerstäben die kritische Energiefreisetzungsrate bestimmt. Die technischen Details dazu werden im Kapitel 3.2 erläutert. Hier soll zunächst der theoretische Hintergrund betrachtet werden, der der Auswertung (Kap. 4.1) der durch die DCB gewonnenen Daten zugrundeliegt.

Das in Abbildung 2.11 skizzierte Modell wurde von Kanninen [KANN73] entwickelt. Es betrachtet den DCB Prüfkörper als zwei Stäbe der Höhe h , die zu einer Seite durch eine elastische Aufhängung (durch Federn angedeutet) miteinander verbunden sind und auf der Seite des Rißes freitragend bleiben (siehe Abb. 2.11). Der Riß hat die Länge a während der Teil, in dem die Stäbe noch miteinander verbunden sind die Länge c aufweist. Die am linken Stabende angreifende Scherkraft P erzeugt dort eine Auslenkung δ (für beide Stäbe zusammen entspricht dies $2\delta = \Delta$). Für die Auslenkung des Stabes am Ort x bei quasistatischer Rißpropagation ergibt sich damit die Differentialgleichung

$$\frac{d^4 w(x)}{dx^4} + 4\lambda^4 H(x)w(x) = 0 \quad (2.59)$$

mit

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

und dem Faktor

$$\lambda^4 = \frac{3k}{Ebh^3} \quad (2.60)$$

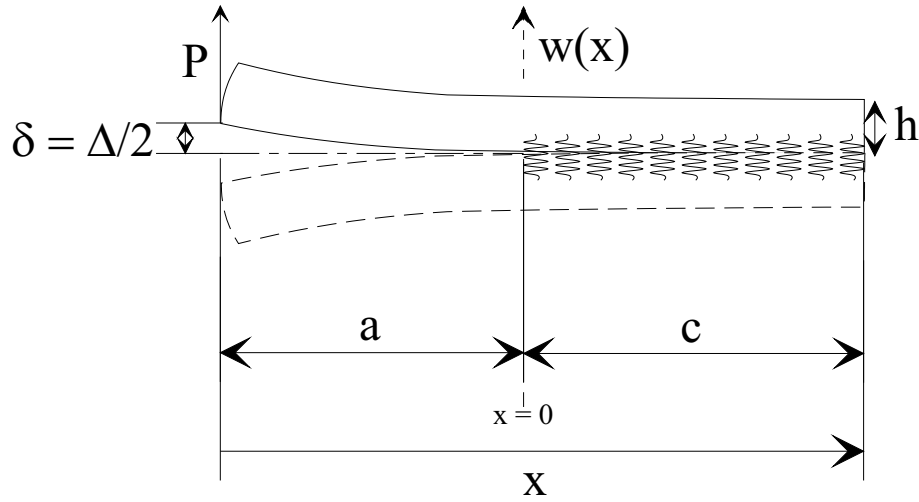


Abbildung 2.11: Modell mit elastischer Aufhängung zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate bei der Rißausbreitung entlang einer Grenzschicht. Eine ausführliche Beschreibung ist im Text enthalten.

Dabei ist k die Federkonstante der Aufhängung, E der Elastizitätsmodul und b die Breite der Stäbe (in Abb. 2.11 senkrecht zur Blattebene). Die Randbedingungen an der Stelle $x = -a$ (linkes Ende des Stabes in Abb. 2.11) ergeben sich aus der dort angreifenden Scherkraft P und an der Stelle $x = c$ (rechtes Ende) durch Annahme eines freien Endes:

$$\begin{aligned} w''(-a) &= 0 \\ w'''(-a) &= \frac{12P}{Ebh^3} \\ w''(c) = w'''(c) &= 0. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Mit den Stetigkeitsbedingungen für $w(x)$ sowie für die ersten drei Ableitungen an der Stelle $x = 0$ sind

$$w(x) = \frac{6P}{Ebh^3\lambda^3} \begin{cases} \frac{\lambda^3 x^3}{3} + a\lambda^3 x^2 - A\lambda x + B, & -a \leq x \leq 0 \\ a\lambda \sin \lambda x \sinh \lambda x - \left(\frac{A-1}{2}\right) \sin \lambda x \cosh \lambda x \\ + B \cos \lambda x \cosh \lambda x - \left(\frac{A+1}{2}\right) \cos \lambda x \sinh \lambda x, & 0 \leq x \leq c \end{cases} \quad (2.62)$$

die Lösungen der DGL 2.59 wobei

$$A = \left[\frac{\sinh^2 \lambda c + \sin^2 \lambda c}{\sinh^2 \lambda c - \sin^2 \lambda c} \right] + 2a\lambda \left[\frac{\sinh \lambda c \cosh \lambda c + \sin \lambda c \cos \lambda c}{\sinh^2 \lambda c - \sin^2 \lambda c} \right]$$

und

$$B = \left[\frac{\sinh \lambda c \cosh \lambda c - \sin \lambda c \cos \lambda c}{\sinh^2 \lambda c - \sin^2 \lambda c} \right] + a\lambda \left[\frac{\sinh^2 \lambda c + \sin^2 \lambda c}{\sinh^2 \lambda c - \sin^2 \lambda c} \right]$$

sind.

Die Auslenkung $\delta = w(-a)$ am linken Ende des Stabes, wo die Scherkraft P ansetzt, definiert die sogenannte Komplianz oder Nachgiebigkeit der Probe C :

$$C = \frac{\delta}{P} \quad . \quad (2.63)$$

Es handelt sich dabei um die auf die ansetzende Kraft normierte Einheitsauslenkung des Stabes. Wird in Gleichung 2.62 für den Bereich $-a \leq x \leq 0$ $x=-a$ eingesetzt so ist

$$\frac{\delta}{P} = \frac{\Phi}{Eb} \quad , \quad (2.64)$$

wobei für Φ

$$\Phi = \frac{2}{\lambda^3 h^3} [2a^3 \lambda^3 + 3a\lambda A + 3B] \quad (2.65)$$

gilt. Da die elastische Dehnungsenergie am linken Ende des Stabes durch

$$W = P\delta \quad (2.66)$$

gegeben ist, folgt mit Gleichung 2.64

$$W = \frac{\delta^2 Eb}{\Phi} \quad . \quad (2.67)$$

Bei Betrachtung konstanter Rißausbreitung wird der Belastungsintensitätsfaktor mit

$$K^2 = -\frac{E}{b} \frac{dW}{da} \quad (2.68)$$

angegeben. Diese Bedingung ist bei der Durchführung des Double Cantilever Beam Tests erfüllt.

Es hat sich gezeigt, daß das Ergebnis für $c > 2h$ nicht mehr von der nicht eingerissenen Länge der Probe c abhängt. Nach ausführlicher Rechnung unter

Berücksichtigung der sich aus diesem Sachverhalt ergebenden Näherungen resultiert

$$K^2 = \frac{3 E^2 h^3 \delta^2}{4 a^4 \alpha^2} \quad (2.69)$$

mit

$$\alpha = \frac{1 + 1.92\left(\frac{h}{a}\right) + 1.22\left(\frac{h}{a}\right)^2 + 0.39\left(\frac{h}{a}\right)^3}{1 + 0.64\left(\frac{h}{a}\right)} \quad (2.70)$$

Um dieses Ergebnis bei der Datenauswertung nutzen zu können, muß sicher gestellt werden, daß die Bedingung $c > 2h$ durch die gesamte Messung hindurch erfüllt ist.

Aus dem Zusammenhang zwischen Belastungsintensitätsfaktor und kritischer Energiefreisetzungsrate

$$G_c = \frac{K^2}{E} \quad (2.71)$$

und der Bedingung $2\delta = \Delta$ ergibt sich die in dieser Arbeit verwendete Relation zwischen Rißlänge a und der kritischen Energiefreisetzungsrate G_c :

$$G_c = \frac{3\Delta^2 E h^3}{16a^4 \alpha^2}. \quad (2.72)$$

Sie gilt unter der Annahme quasistatischer Rißausbreitung und einer elastischen Verbindung über die Grenzfläche. Ferner muß die Länge der noch verbundenen Grenzfläche c größer als die Gesamthöhe des Sandwichs $2h$ sein.

2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Zur Untersuchung der durch die DCB im Polymer induzierten strukturellen Veränderungen, wurde die Meßmethode der Röntgenklein- und -ultrakleinwinkelstreuung eingesetzt. Die zugrundeliegende Streutheorie wird in diesem Kapitel in Anlehnung an Referenz [KFA96] erläutert.

2.3.1 Steuerung an einem Elektron

Röntgenstrahlen wechselwirken als elektromagnetische Strahlen mit den negativ geladenen Elektronen in den Atom- bzw. Molekülhüllen. Da ihre Energie ($E_0 \gtrsim 8 \text{ keV}$) größer ist, als die Bindungsenergie der Elektronen, können letztere unabhängig von ihrem Bindungszustand als frei betrachtet werden. Bei der Streuung einer ebenen Welle an einem einzelnen Elektron wird dieses selbst zum Emittor einer Kugelwelle (Abb. 2.12). Diese Kugelwelle überlagert sich nach dem Streu-

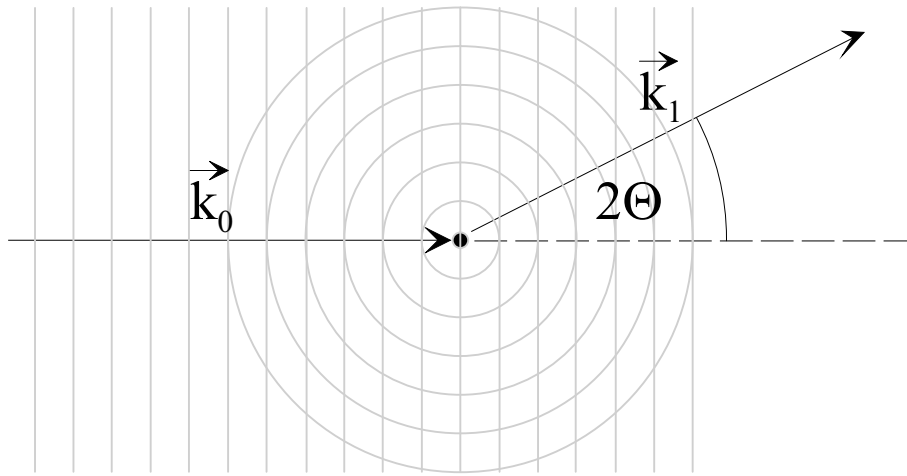


Abbildung 2.12: Emission einer Kugelwelle durch Streuung einer ebenen Welle an einem ortsfesten Streuzentrum am Ort $\vec{r} = 0$.

prozeß

$$e^{i\vec{k}_0\vec{r}} \rightarrow e^{i\vec{k}_0\vec{r}} + f(\Omega) \frac{e^{i\vec{k}_0\vec{r}}}{r} \quad (2.73)$$

mit der einfallenden ebenen Welle. Dabei ist $f(\Omega)$ die Streuamplitude der Kugelwelle und hat die Dimension einer Länge, weshalb sie auch als Streulänge bezeichnet wird. Ω gibt den räumlichen Streuwinkel mit den Komponenten 2Θ und ϕ wieder. In den Abbildungen 2.12 und 2.13 bezeichnen \vec{k}_0 den Wellenvektor des einfallenden Strahls und \vec{k}_1 den Wellenvektor in Beobachtungsrichtung.

Da es sich beim betrachteten Streuprozess um elastische Streuung handelt, ist die Energie der emittierten Welle gleich der der einfallenden Welle. Damit ist der Energieübertrag

$$\hbar\omega = E_0 - E_1 = 0 \quad . \quad (2.74)$$

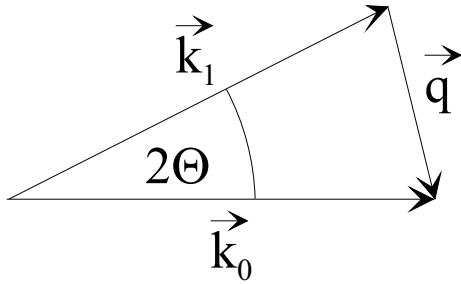


Abbildung 2.13: Vektorielle Verhältnisse der Wellenvektoren beim Streuprozess.

E_0 und E_1 sind die Energien der einfallenden und der gestreuten Wellen. Für den Impulsübertrag gilt jedoch nach Abbildung 2.13:

$$h\vec{q} = h(\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \quad . \quad (2.75)$$

Die Intensität der gestreuten Strahlung in Richtung Ω entspricht dem Quadrat der Streuamplitude

$$I(\Omega) = |f(\Omega)|^2 = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.76)$$

und wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ beschrieben. Damit bezeichnet $\frac{d\sigma}{d\Omega}\Omega$ den Bruchteil der gestreuten Intensität, der in einem Raumwinkel $d\Omega$ um den Winkel Ω fällt.

Wie bereits oben erwähnt wechselwirken elektromagnetische Strahlen mit den Elektronen in der Atomhülle, die als quasi frei angenommen werden können. Diese Vorstellung führt zum Oszillatormodell. Es beschreibt ein im Potential eines ortsfesten Kerns schwingendes Elektron. Die Lösung der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung stellt eine erzwungene, gedämpfte Schwingung dar. Durch diese Schwingung wird ein Dipolmoment induziert und das Elektron wird selbst zum Emittor einer elektromagnetischen Welle (Abb. 2.12). Ist nun die Frequenz der einfallenden Welle viel größer als die Eigenfrequenz des Elektrons, wie dies bei Röntgenstrahlen der Fall ist, so wird die Streuintensität unabhängig von der Frequenz der eingestrahlten Welle. Sie wird durch den sogenannten Thomson-Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2(2\Theta)) \quad (2.77)$$

beschrieben und berücksichtigt lediglich die Streuung eines einzelnen Elektrons. Der klassische Elektronenradius $r_0 \approx 2.8 \cdot 10^{-13} \text{cm}$ charakterisiert die Streulänge für die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an einem Elektron.

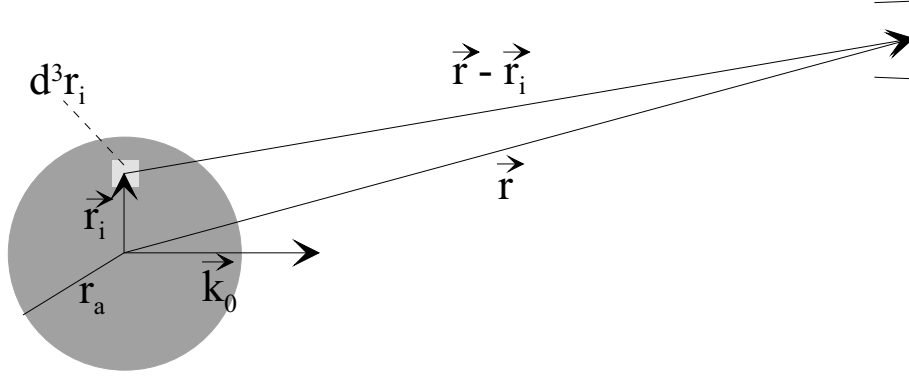


Abbildung 2.14: Streuung an der Ladungsdichteverteilung eines Atoms mit Radius r_a . Das Zentrum befindet sich im Ursprung und der Detektor im Abstand \vec{r} davon. Zur detaillierteren Diskussion siehe Text.

2.3.2 Streuung am Atom

Im folgenden wird die Streuung an einem Atom, d.h. einem Mehrelektronensystem beschrieben. Das Atom wird als ein kugelförmiger Körper mit einem Radius r_a betrachtet, in dem eine vom Ort (\vec{r}_i) im Volumen abhängige Ladungsdichteverteilung ($n(\vec{r}_i)$) vorliegt (Abb. 2.14). Hier ist nun das Volumenelement d^3r_i Ausgangspunkt einer Kugelwelle. In ihm befindet sich eine Ladung von $n(\vec{r}_i)d^3r_i$. Bei Anregung durch eine Primärwelle mit $e^{i\vec{k}_0\vec{r}_i}$ kommt es durch diese Ladung zu einer Streuung von

$$n(\vec{r}_i)d^3r_i \frac{e^{i\vec{k}_0|\vec{r}-\vec{r}_i|}}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} e^{i\vec{k}_0\vec{r}_i} \quad . \quad (2.78)$$

Durch Integration über das gesamte Volumen

$$\int d^3r_i n(\vec{r}_i) \frac{e^{i\vec{k}_0|\vec{r}-\vec{r}_i|}}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} e^{i\vec{k}_0\vec{r}_i} \quad (2.79)$$

ergibt sich schließlich die Wellenemission des gesamten Atoms. Dieser Ausdruck vereinfacht sich durch die Tatsache, daß der Beobachtungsort weit entfernt vom Atom ist, so daß $|\vec{r}| \gg r_a \geq |\vec{r}_i|$ gilt. Damit wird

$$|\vec{r}-\vec{r}_i| \approx r - \hat{r} \cdot \vec{r}_i \quad (2.80)$$

und

$$\frac{e^{i\vec{k}_0|\vec{r}-\vec{r}_i|}}{|\vec{r}-\vec{r}_i|} e^{i\vec{k}_0\vec{r}_i} \approx \frac{1}{r} e^{i\vec{k}_0\vec{r}} e^{i(\vec{k}_0-\vec{k}_1)\vec{r}_i} \quad . \quad (2.81)$$

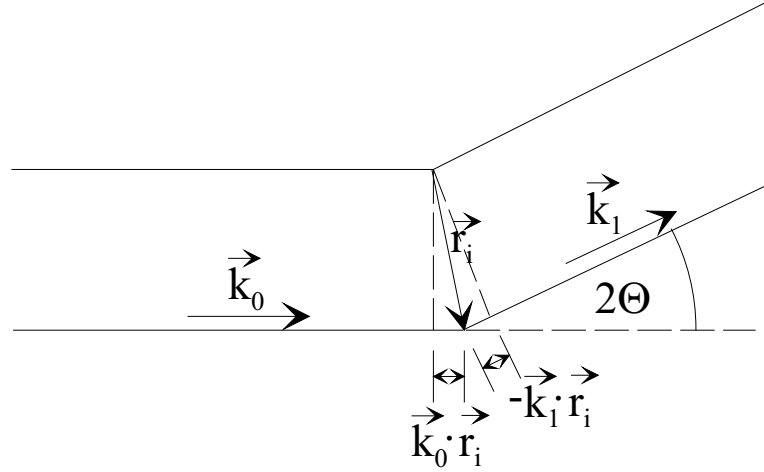


Abbildung 2.15: Gangunterschied zwischen zwei von den Orten 0 und \vec{r}_i ausgehender Wellen.

Mit Gleichung 2.75 und $\vec{k}_1 = k_0 \hat{r}$ folgt

$$\int d^3 r_i n(\vec{r}_i) e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \quad , \quad (2.82)$$

wobei die Fouriertransformierte der Elektronendichte

$$f_a(\vec{q}) = \int d^3 r_i n(\vec{r}_i) e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \quad (2.83)$$

der sogenannte Formfaktor des Atoms ist. Für $\vec{q} = 0$ wird $f_a(0)$ zur Anzahl Z der Elektronen im Atom.

Durch die Überlagerung vieler Kugelwellen kommt es zu Interferenz (Abb. 2.15), die durch die jeweiligen Phasenverschiebungen

$$\vec{q} \cdot \vec{r}_i = (\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}_i \quad (2.84)$$

bestimmt wird. Aus Abbildung 2.15 kann ebenfalls der Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel 2Θ und dem Betrag des Streuvektors \vec{q}

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (2.85)$$

abgelesen werden, wobei $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = 2\pi/\lambda$ ist.

Zusammenfassend folgt für den differentiellen Streuquerschnitt am Atom

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1}{2} |f_a(\vec{q})|^2 (1 + \cos^2(2\Theta)) \quad , \quad (2.86)$$

den um das Quadrat des Atomformfaktors erweiterten Thomson-Streuquerschnitt.

2.3.3 Streuung an einem mehratomigen System

Im mehratomigen System (gleiche Sorte) treten zu den intraatomaren auch die interatomaren Interferenzen. Die Elektronendichten der einzelnen Atome überlagern sich nun zu

$$n(\vec{r}_i) = \sum_l n_a^l(\vec{r}_i - \vec{R}_l) \quad . \quad (2.87)$$

Dabei ist \vec{R}_l die Lage des l-ten Atoms, dessen Ladungsdichte $n_a^l(\vec{r}_i - \vec{R}_l)$ ist. Das bedeutet, daß im Streuquerschnitt des Atoms (Gl. 2.86) der Atomformfaktor entsprechend modifiziert werden muß, da nur in ihm die jetzt erweiterte Ladungsdichte auftaucht. Der neue Formfaktor wird mit einiger Umformung zu

$$\int d^3 r_i n(\vec{r}_i) e^{i\vec{q}\vec{r}_i} = \int d^3 r_i \sum_l n_a^l(\vec{r}_i - \vec{R}_l) e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \quad (2.88)$$

$$= \sum_l e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \int d^3 r_i n_a^l(\vec{r}_i - \vec{R}_l) = f_a(\vec{q}) \sum_l e^{i\vec{q}\vec{R}_l} \quad . \quad (2.89)$$

Der Formfaktor hat sich in den ursprünglichen Atomformfaktor und einen Faktor, der der interatomaren Struktur Rechnung trägt aufgespalten. Daraus resultiert der differentielle Streuquerschnitt pro Atom

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2(2\Theta)) |f_a(\vec{q})|^2 S(\vec{q}) \quad , \quad (2.90)$$

der den sogenannten Strukturfaktor

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\vec{q}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})} \quad (2.91)$$

enthält. Er beschreibt die Interferenz der Wellen die von den Atomen an den Orten \vec{R}_l und $\vec{R}_{l'}$ ausgehen, wobei über alle Kombinationen der N im Streuvolumen befindlichen Atome summiert wird.

An Gleichung 2.90 wird deutlich, daß die gemessene Streuintensität proportional zu dem Produkt aus Atom- und Formfaktor ist:

$$I(\vec{q}) \propto P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad . \quad (2.92)$$

$P(\vec{q})$ ist hier das Quadrat des Atomformfaktors $f_a(\vec{q})$.

2.3.4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung liefert Informationen über die Struktur einer Probe auf interatomarer beziehungsweise intermolekularer Längenskala. Durch Streuwinkel 2Θ kleiner ungefähr 5° besteht Zugang zu charakteristischen Dimensionen

$$d \approx \frac{1}{|\vec{q}|} \quad (2.93)$$

im Bereich von einem Nanometer bis etwa 100 nm im Falle der Kleinwinkelstreuung (SAXS) und sogar bis zu 1000 nm bei Ultrakleinwinkelstreuung. Kleinere Strukturen auf der Ebene von Gitterkonstanten in Kristallen streuen bei größeren Winkeln. Für Messungen im Kleinwinkelbereich erscheinen die untersuchten Proben als homogene Körper ohne atomaren Streukontrast.

Die klassische Kleinwinkelstreuung wird historisch auch als diffuse Streuung bezeichnet, da mit ihr nicht-periodische Strukturen untersucht werden. Dies geschieht zur Abgrenzung von der Röntgenbeugung, der Braggstreuung an geordneten Strukturen wie zum Beispiel der Lamellenstruktur in phasenseparierten Blockcopolymeren, die dem Gebiet der Kristallographie zugeordnet werden können. In der Praxis sind diese Unterschiede jedoch fließend.

In den hier untersuchten Proben handelt es sich um die Streuung an einem einzigen Material. Kontrast resultiert aus Dichteschwankungen bis hin zu Rissen (Material-Luft-Kontrast). Zur Beschreibung der gemessenen Streuintensität sind auf einfachen Strukturtypen basierende Modelle notwendig. In dieser Arbeit dient das 2-Phasenmodell als Grundlage, da es sich um PMMA mit, durch mechanische Beanspruchung induzierte, Bruchstrukturen handelt. Es wird im folgenden dargestellt:

2-Phasenmodell

Das 2-Phasenmodell geht von homogen zusammengesetzten Teilchen (hier: Bereich einer Elektronendichte, kann auch Hohlraum sein) mit scharfer Grenzfläche in einer homogenen Matrix aus. Das Material der Matrix mit der Streulängendichte $n_M f_M$ wird dabei in den Teilchenvolumina V durch ein Material mit der Streulängendichte $n_T f_T$ ausgetauscht. Dadurch ergibt sich ein Streukontrast von

$$\Delta n_f = n_T f_T - n_M f_M \quad . \quad (2.94)$$

Die f_j bezeichnen die jeweiligen Atom-, beziehungsweise Molekülformfaktoren. Für den Streuwirkungsquerschnitt von N Teilchen folgt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = N \left| \int_{v_0} d^3r \Delta n_f e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right|^2 = N \Delta n_f^2 v_0^2 \underbrace{\left| \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d^3r e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right|^2}_{F^2(\vec{q})} \quad (2.95)$$

durch phasenrichtige Aufsummation aller Streulängendichten im Teilchenvolumen v_0 . $F(\vec{q})$ ist die Streuamplitude des Teilchens. Sie ist durch Größe und Gestalt der Teilchen gegeben und daher der wesentliche Bestandteil des Teilchenformfaktors

$$P(\vec{q}) = v_0^2 F^2(\vec{q}) \quad . \quad (2.96)$$

Für den Fall kugelförmiger Teilchen mit einheitlichem Radius R und glatter Oberfläche ergibt sich für das Quadrat der Streuamplitude

$$F^2(q) = \left[3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2 \quad . \quad (2.97)$$

In Abhängigkeit von qR beschreibt es eine abfallende Kurve mit scharfen Minima bei $3\pi/2, 5\pi/2, 7\pi/2 \dots$, wobei die Einhüllende der Maxima ab $qR \gtrsim 4.5$ mit q^{-4} abfällt. In realen Messungen sind die Minima bereits durch leichte Variationen des Kugelradius ausgeschmiert, so daß die Streukurve nur noch den geraden Abfall mit q^{-4} zeigt. Dies entspricht dem Porod-Gesetz. Es besagt, daß in guter Näherung das Quadrat der Streuamplitude durch

$$F^2(qR \gtrsim 4.5) = 2\pi \frac{a_0}{v_0^2} q^{-4} \quad (2.98)$$

beschrieben werden kann, wobei a_0 die Oberfläche des Teilchens ist.

Abschließend zu diesem Unterkapitel über Streuung sei besonders auf die folgenden Referenzen verwiesen: [KFA96], [SAKU85] und [GLAT82]. Sie enthalten ausführlichere und auch quantenmechanische Herleitungen des differentiellen Streuquerschnitts sowie weiterführende Diskussionen der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Kapitel 3

Experimente

3.1 Proben-System

3.1.1 Polymereigenschaften

Das in dieser Arbeit untersuchte Modellsystem ist Polymethylmethacrylate (PMMA). Abbildung 3.1 zeigt die Strukturformel. Es wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung von Thomas Wagner durch ionische Polymerisation synthetisiert. Die untersuchten Molekulargewichte sind $M_w=134, 191$ und 372 kg/mol. Die Polymere sind eng verteilt mit Molekulargewichtsverteilungen von $M_w/M_n = 1.10, 1.08$ und 1.24 . Diese Werte wurden durch Gel Permeations Chromatographie (GPC) bestimmt [GEDD95]. Dazu wird eine verdünnte Lösung des zu untersuchenden Polymers durch eine mit einem Gel gefüllte Säule geschickt. Ketten mit geringerem Molekulargewicht und damit auch geringerem Knäuelradius dringen schneller durch die Poren des Gels, als Ketten mit hohem Molekulargewicht. Am Ende der Säule wird in Abhängigkeit von der Durchflußzeit die Konzentration des ausfließenden Polymers gemessen. Dies geschieht durch die kontinuierliche Messung des Brechungsindex oder durch die Bestimmung der Absorption von infrarotem Licht. Durch die Eichung der Säule mit engverteilten Standardpolymeren wird zusätzlich zur Molekulargewichtsverteilung das absolute Molekulargewicht gemessen.

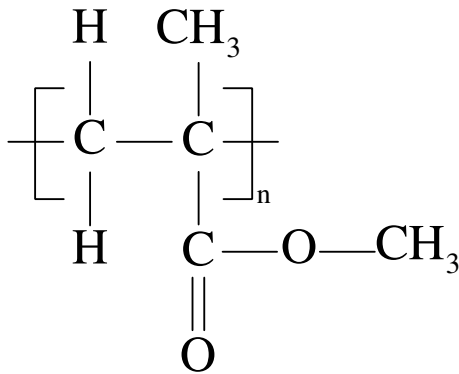


Abbildung 3.1: Strukturformel von Polymethylmethacrylate.

Die Messungen dieser Arbeit benötigten eine große Probenmenge (einige 100 g), so daß das Material mehrfach recycled werden mußte. Zum Recycling wurden die Probenstücke in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Der Zusatz von niedermolekularem Stabilisator (Sandostab) zur Lösung (etwa eine Spatelspitze auf 40g PMMA) verringert mögliche thermische Degradationen während der Probenpräparation. Anschließend wurde das Polymer mit Petrolether ausgefällt, vom THF abfiltriert und bei 70°C im Vakuumschrank getrocknet. Innerhalb eines für die GPC üblichen Fehlers von 10% ergaben sich erneut die ursprünglichen Molekulargewichte.

Die Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Molekulargewichte sind $T_g=129^\circ\text{C}$, 132°C und 133°C . Sie wurden durch Differentialkalorimetrie (Differential-Scanning-Calorimetrie, DSC) bei einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bestimmt [COWI91]. Das Meßverfahren basiert auf einer Enthalpieänderung beim Glasübergang. Dies erfolgt durch die Bestimmung der zugeführten elektrischen Leistung, die benötigt wird, um eine Referenz und die Probe auf gleicher Temperatur zu halten. Der bei der Messung auftretende Fehler liegt im Bereich von zwei bis drei Grad.

Das Elastizitätsmodul E des Probenmaterials wurde im Zugversuch bestimmt. An streifenförmigen Probenstücken erfolgte die Messung der Spannung (Kraft pro Probenquerschnitt) in Abhängigkeit von der Dehnung [COWI91]. Dies ergab für die verschiedenen Molekulargewichte einen E -Modul von 3124 MPa, 2987 MPa beziehungsweise 3047 MPa. Durch Messung und Anpassung der Daten im linearelastischen Bereich ergibt sich ein Fehler im Bereich von 100 MPa. Tabelle 3.1 zeigt die Übersicht aller Materialeigenschaften.

<i>Polymer</i>	M_w [kg/mol]	M_w/M_n	T_g [°C]	E [MPa]
PMMA1	134	1.10	129	3124
PMMA2	191	1.08	132	2987
PMMA3	372	1.24	133	3047

Tabelle 3.1: Übersicht über die Eigenschaften der verwendeten Polymere.

3.1.2 Präparation

Für die Messungen der Bruchstabilität ist eine gute Homogenität der Proben wichtig. Die Adhäsionsenergie ist in großem Maße vom Elastizitätsmodul des Materials abhängig. Eingeschlossene Luftblasen oder Lösungsmittelrückstände verfälschen diesen Wert. Um sie zu vermeiden, wurde das Polymer gemahlen und drei Tage lang bei einer Temperatur um T_g in einem Vakuumofen von Lösungsmittelrückständen befreit. Durch das Vorpressen des Pulvers in einem evakuierbaren Preßwerkzeug reduzierten sich zusätzlich Lufteinschlüsse. Anschließend wurde das vorverdichtete Material in einem Messingrahmen zwischen zwei polierten Aluminiumscheiben bei 175°C in Plattenform gepreßt. Die Abmessungen einer solchen PMMA-Platte waren $80 \times 45 \times 2 \text{ mm}^3$ (Länge \times Breite \times Dicke, Abb. 3.2). Nach dem Teilen der Platten in der Mitte der längsten Seite wurden die Oberflächen mit Ethanol gereinigt, getrocknet und aufeinander gelegt. Unter leichtem Anpreßdruck erfolgte bei Temperaturen bis zu 137°C anschließend das Verschweißen der beiden Teile zu einem Sandwich. Die entsprechenden Temperzeiten wurden mit Hilfe der WLF (William-Landell-Ferry)-Gleichung [WILL55]

$$\log a = \frac{-c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}} \quad (3.1)$$

($c_1 = 10.42$, $c_2 = 58.5$ für PMMA [KUNZ96]) in effektive Temperzeiten t_{eff} bei einer Referenztemperatur von $T_{ref}=130^\circ\text{C}$ umgerechnet. Für die effektive Temperzeit t_{eff} gilt

$$t_{eff} = \frac{t}{a}, \quad (3.2)$$

wobei t die reale Temperzeit bei Präparationstemperatur T bezeichnet. Die Realisierung dieser Umrechnung in der Praxis erfolgte durch Einlesen der Tempera-

tur am Probenort in ein Computerprogramm in Zeitintervallen von fünf Sekunden. Das Programm berechnet die effektiven Temperzeiten der einzelnen Fünf-Sekunden-Intervalle, akkumuliert die erhaltenen effektiven Temperzeiten auf und gibt die aktuelle Summe ebenfalls alle fünf Sekunden am Bildschirm aus [KUHL99]. Auf diese Weise ist die effektive Temperzeit über den gesamten bisherigen Temperprozeß jederzeit verfügbar. Eine Umrechnung nach Gleichung 3.1 erfolgt, da für die Dynamik der Polymerketten das Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip als gültig angenommen wird [KUNZ94]. Dies ermöglicht Effekte, die erst nach sehr langen und experimentell nicht mehr zugänglichen, Temperzeiten bei Referenztemperatur durch verkürztes Tempnern bei entsprechend erhöhten Temperaturen erreichbar sind. Mit dieser Vorgehensweise wurden Proben mit verschiedenen effektiven Temperzeiten präpariert (siehe Tabelle 3.3).

Die effektive Temperzeit konnte durch bekannte Messungen mit der Grenzflächenbreite a_i korreliert werden. In der Arbeit von Klaus Kunz [KUNZ94] wurde aus Neutronenreflexionsexperimenten für PMMA der Zusammenhang

$$a_i \sim t_{eff}^{0.3} \quad (3.3)$$

gefunden.

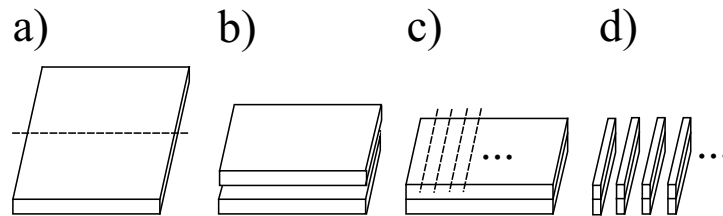


Abbildung 3.2: Prozeßschritte der Probenpräparation: a) Ursprüngliche PMMA-Platte b) Aufeinanderlegen der beiden geteilten und gereinigten Plattenteile c) Verschmelzen zu einem Sandwich durch Tempnern d) Schnitt des Sandwichs in die finalen Probenstücke (die gestrichelten Linien deuten die jeweiligen Schnittebenen an).

Es ergaben sich die in Tabelle 3.2 gezeigten Zuordnungen zwischen effektiver Temperzeit bei der Referenztemperatur von $T_{ref} = 130^\circ C$ und der Grenzflächenbreite.

<i>Probe</i>	t_{eff} [min]	a_i [nm]	Δa_i [nm]
B1	71	4.5	0.8
B2	197	7.0	0.9
B3	385	8.5	0.9
B4	779	10.0	1.1
B5	1564	12.1	1.1
B6	2944	12.9	1.1
B7	6408	16.6	1.6
B8	13815	21.2	1.8
B9	28221	32.3	3.3

Tabelle 3.2: Aus Neutronenreflexionsexperimenten gewonnene Zuordnungen zwischen effektiver Temperatur bei Referenztemperatur t_{eff} und Grenzflächenbreite a_i . Δa_i ist der Fehler in a_i (Auszug aus [KUNZ94]).

Die Präparationsergebnisse der einzelnen in dieser Arbeit diskutierten Experimente sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Im wesentlichen konnten die Temperzeiten aus [KUNZ94] reproduziert werden. In diesem Fall war eine direkte Übernahme der Ergebnisse der Grenzflächenbreiten möglich. In den übrigen Fällen wurden die Grenzflächenbreiten aus der Beziehung 3.3 extrapoliert.

Zum Schluß wurden die Sandwichs in die finalen Probenstücke geschnitten: Streifen der Breite 4.5 mm für die Double-Cantilever-Beam-Messungen und 1.0 mm für die Röntgenuntersuchungen. Das Schneiden unter Einsatz einer wassergekühlten Diamantsäge reduzierte ein undefiniertes Weitertempnen durch eine erhöhte Wärmeentwicklung beim Abtrennen der einzelnen Probenstücke. Damit standen zu jeder Temperatur bzw. Grenzflächenbreite mehrere Probenstücke zur Verfügung, die den identischen Präparationsweg durchlaufen haben. Abbildung 3.2 veranschaulicht noch einmal grafisch den gesamten Präparationsprozeß.

3.2 DCB-Apparatur

Der Double-Cantilever-Beam-Test (DCB-Test) ist eine einfache aber effektive Art, die Stärke zwischen verschweißten Polymerplatten zu messen. Entlang der Grenzschicht wird zunächst mit einer Rasierklinge manuell ein Riß initiiert. Durch

<i>Probe</i>	t_{eff} [min]	a_i [nm]	Δa_i [nm]
T1	71	4.5	0.8
T2	197	7.0	0.9
T3	779	10.0	1.1
T4	1340	11.6	1.1
T5	1556	12.1	1.1
T6	1564	12.1	1.1
T7	1683	12.4	1.1
T8	1809	12.6	1.1
T9	1905	12.8	1.1
T10	2944	12.9	1.1

Tabelle 3.3: Zuordnung der effektiven Temperzeiten bei Referenztemperatur t_{eff} zur Grenzflächenbreite a_i in den Temperprozessen bei PMMA1. Δa_i ist der Fehler in a_i .

einen leichten Versatz der PMMA-Platten beim Aufeinandertempnen vereinfacht sich dabei das Auffinden der Grenzschicht. Danach erfolgt der Einbau in die DCB-Apparatur (Abb. 3.3).

Mit der angerissenen Seite wird die Probe auf eine zweite Rasierklinge geschoben. Ein Schrittmotor bewegt dann diese Klinge mit einer konstanten Geschwindigkeit von $|\vec{v}|=10 \mu\text{m/s}$ horizontal entlang der Grenzschicht. Auf der anderen Seite ist die Probe durch eine unbewegliche Wand (linke Seite in Abb. 3.3) gekontert. Die Rißlänge wird permanent von oben durch eine Videokamera (Hitachi KP-D50 Color) mit einem Makrozoomobjektiv beobachtet. Alle 15 s speichert eine sogenannte Framegrabberkarte (Integral Technologies Flashpoint 128) ein Bild dieser Kamera im Computer ab. Abbildung 3.4 zeigt ein Beispiel für eine solche Aufnahme.

Die freie Software Scion-Image vom National Institute for Health (NIH) ermöglicht nach Kalibration des Kamera-Objektiv-Framegrabber-Systems die Auswertung der Bilder bezüglich der Rißlänge a . Durch Kenntnis der Plattendicke h , der Rasierklingendicke Δ und des Elastizitätsmoduls E des Probenmaterials wird anhand der Formel von Kanninen [KANN73] die Adhäsionsenergie (engl.: fracture toughness)

$$G_c = \frac{3\Delta^2 E h^3}{16a^4 \alpha^2} \quad (3.4)$$

berechnet (s. Abschnitt 2.2.3. Es bezeichnet α einen Korrekturfaktor

$$\alpha = \frac{1 + 1.92\left(\frac{h}{a}\right) + 1.22\left(\frac{h}{a}\right)^2 + 0.39\left(\frac{h}{a}\right)^3}{1 + 0.64\left(\frac{h}{a}\right)}. \quad (3.5)$$

3.3 Charakterisierung der Bruchflächen

Nach der Spaltung der Proben entlang der Grenzfläche in den Double-Cantilever-Beam Messungen erfolgte eine weitere Charakterisierung der Bruchflächen. Dies geschah zum einen durch Mikroskopaufnahmen und zum anderen durch Messung der Rauigkeit mit einem Höhenprofilometer. Diese Art der Charakterisierung ergab Aufschlüsse über die Qualität der Grenzschicht. Die Mikroskopie liefert In-

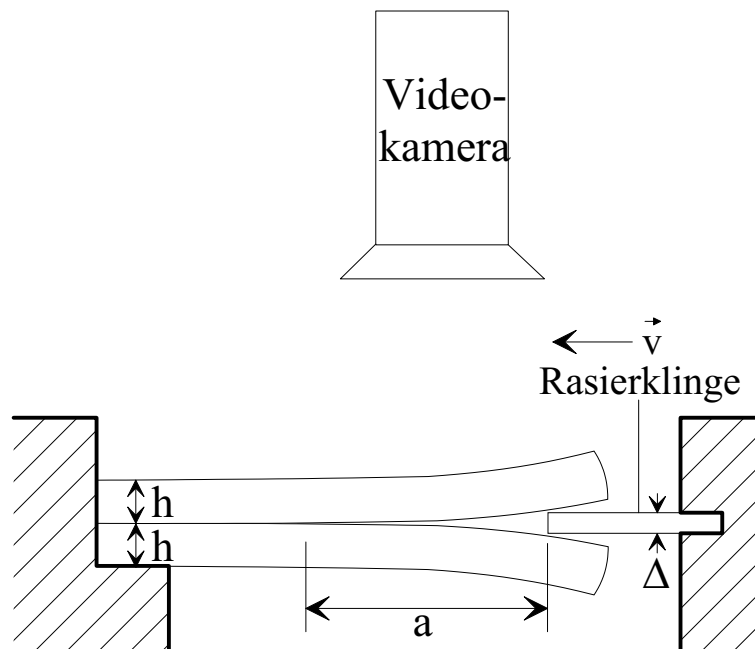


Abbildung 3.3: Skizze der Double-Cantilever-Beam-Apparatur (DCB). Die Rißlänge a wird durch das transparente Probenmaterial von oben durch eine Videokamera aufgenommen. Δ ist die Dicke der Rasierklinge und h die Dicke der ursprünglichen PMMA-Platte. Die Geschwindigkeit \vec{v} symbolisiert die Bewegung der Rasierklinge entlang der Grenzfläche.

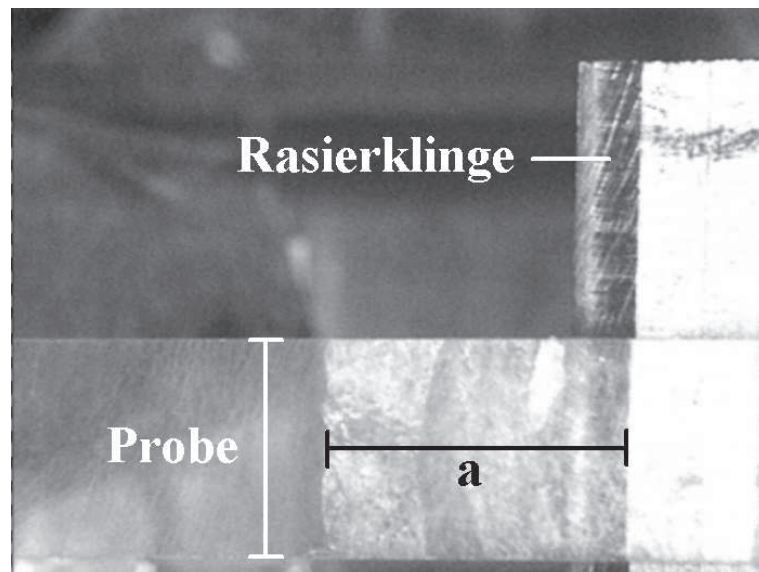


Abbildung 3.4: Beispiel für eine Aufnahme des Risses (Länge a) in Aufsicht. Rechts im Bild ist vertikal die Rasierklinge zu erkennen, im unteren Bereich des Bildes verläuft die Probe.

formation über die laterale Homogenität der Grenzfläche. Die Rauheitsmessung hingegen geben Auskunft über das Höhenprofil. Dieses wiederum spiegelt die Durchdringung der Ketten über die Grenzschicht in die gegenüberliegende PMMA-Platte wider. Je zerklüfteter das Profil bzw. je höher die Rauigkeit ist, um so mehr ähnelt die Beschaffenheit der Grenzschicht der des Bulkmaterials. Dies zeigt sich experimentell darin, daß der Riß keiner Schicht mit erniedrigter Dichte und damit Festigkeit mehr folgen kann und in das umliegende Material ausweicht.

3.3.1 Mikroskopie

Trotz der Transparenz der Proben erfolgte die Untersuchung der Bruchflächen mittels Auflichtmikroskopie. Der Grund dafür ist die Dicke des Materials (2 mm). In Transmission ist eine exakte Fokussierung auf die unmittelbare Oberfläche daher schwierig. Bei der Auflicht-Mikroskopie erfolgt sowohl die Beleuchtung, als auch die Beobachtung aus der gleichen Richtung. Durch Reflexion wird daher das Oberflächenprofil kontrastreicher abgebildet. Dies wird durch spezielle Objektive ermöglicht, die in einem äußeren Mantel den Beleuchtungsstrahl zur Probe und durch die Mitte die Abbildung zu Okular bzw. Kamera führen.

Bei dem zum Einsatz gekommenen Mikroskop handelt es sich um das Auflichtmikroskop Axiotech 25H von Zeiss (siehe Abb. 3.5) mit dem Objektiv Epiplan HD 10x (numerische Apertur 0.2, Auflösung $1.75 \mu\text{m}$). Es wurde im Hellfeldkontrast gemessen. Auch hier wurden die Bilder mit Kamera (Hitachi KP50)

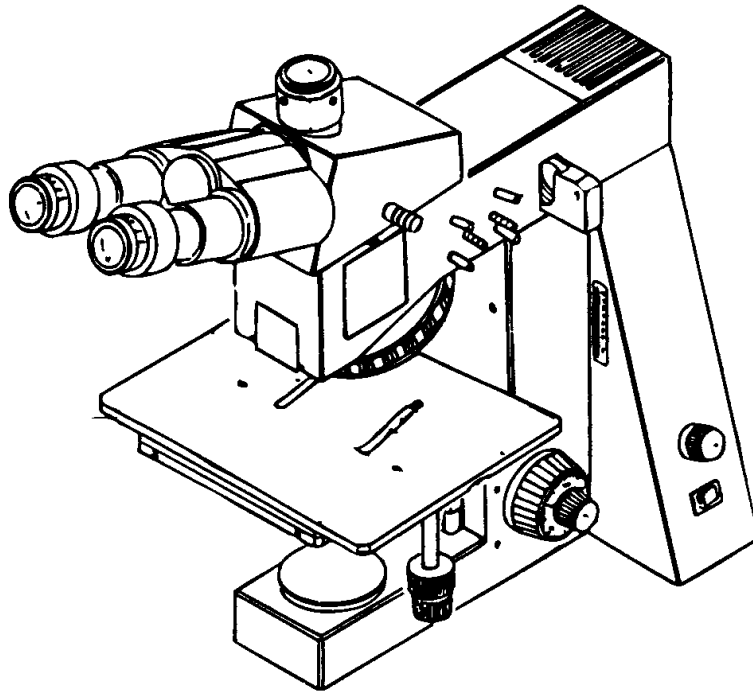


Abbildung 3.5: Skizze des Auflichtmikroskopes Axiotech 25H der Firma Zeiss (aus [ZEISS]).

und Framegrabberkarte (Integral Technologies Flashpoint 128) im Computer abgespeichert. Abbildung 3.6 zeigt zwei Beispiele für die bereits oben erwähnten Unterschiede zwischen schwacher und starker Grenzschicht. Das linke Bild zeigt bis auf einige präparationsbedingte Spuren kaum Struktur. Die Spuren sind Abdrücke der gewalzten und polierten Aluminiumplatten. Die Tatsache, daß sie hier noch zu erkennen sind deutet darauf hin, daß praktisch keine Ausheilung und damit auch keine Durchdringung der Polymerketten über die Grenzschicht stattgefunden hat. Die PMMA-Platten waren daher leicht zu trennen. Im Gegensatz dazu zeigt das rechte Bild eine stark zerklüftete Oberfläche. Es sind auch keine Präparationsspuren mehr zu erkennen. Das bedeutet, daß die Ketten so stark über die Grenzfläche diffundiert sind, daß diese praktisch nicht mehr existiert. Die Bruchfläche ähnelt daher einem Versagen des Bulkmaterials.

3.3.2 Höhenprofilometrie

Information über die Rauigkeit der Bruchflächen konnte mittels Höhenprofilometrie gewonnen werden. Dies erlaubt die Abdeckung eines großen Meßbereichs. Aufgrund starker Höhenunterschiede bis in den Bereich von einigen Mikrometern waren zum Beispiel Messungen mit Rasterkraftmikroskopie und Phaseninterferenzmikroskopie nicht möglich. Die Messungen erfolgten an einem Alphastepper (Tencor Instruments alpha-step 200). Pro Bruchfläche wurden je acht Scans der Länge $400\ \mu\text{m}$ durchgeführt. Dabei rasterte eine Nadel mit einem Anpreßgewicht von $3\ \text{mg}$ in einer Linie über die Probenoberfläche. Pro Mikrometer wurden fünf Messungen des Nadelniveaus durchgeführt. Die mittlere Rauigkeit ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aller Messungen, d.h. aller Höhenwerte aus allen Scans an allen Probenstücken eines Sandwiches. Im Vergleich zu anderen Methoden birgt die Höhenprofilometrie einen relativ großen Meßfehler. Er folgt aus der Standardabweichung.

3.4 Röntgenstreuexperimente

Die Energie, die während der DCB-Messung in das System eingebracht wird, steht nicht vollständig zur Propagation des Risses zur Verfügung, sondern geht auch zu einem unbekanntem Teil in die Ausbildung von Defektstrukturen im angrenzenden Bulkmaterial. Abbildung 3.7 vermittelt einen Eindruck über den Bereich am

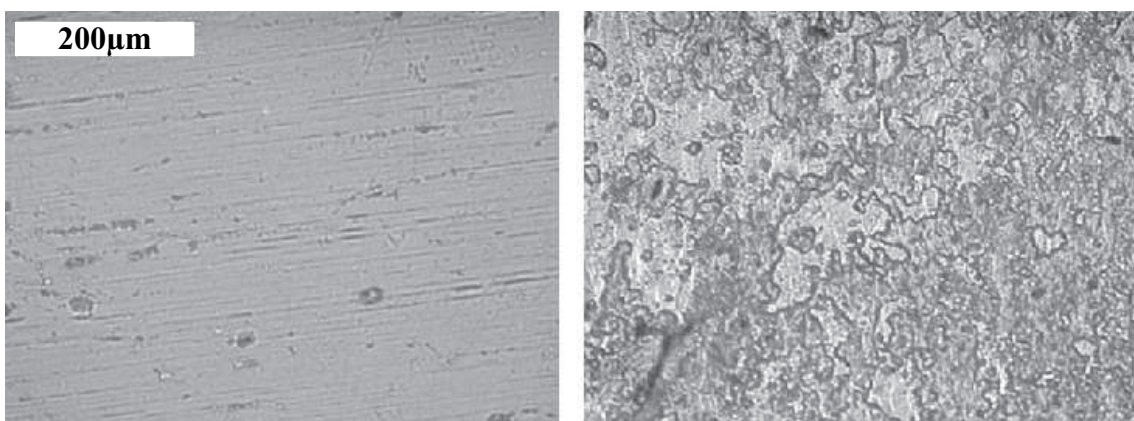


Abbildung 3.6: Beispiele für die Bruchflächen einer schwachen (rechts) und einer starken Grenzschicht (links), aufgenommen in 10x Vergrößerung.

Rißende, in dem verschiedene Defekte erwartet werden. Über die genaue Art der Fehlstellen und deren Größe, sowie deren Reichweite in das Bulkmaterial hinein ist aus der Literatur wenig bekannt. Zur Klärung dieser Fragen kam im Rahmen dieser Arbeit die rasternde Röntgenkleinwinkelstreuung in zwei sich ergänzenden Arten zum Einsatz. Dies ist zum einen die rasternde Ultra-Kleinwinkel-Streuung (engl. Scanning-Ultra Small Angle X-ray Scattering, S-USAX) und zum anderen die rasternde Mikrofokus-Kleinwinkelstreuung (engl. Scanning-Microfocus Small Angle X-ray Scattering, SM-SAXS). Beiden Verfahren ist gemeinsam, daß die Probe mit dem Strahl abgerastert wird. Dadurch wird eine laterale Auflösung der Strukturänderung erzielt. Die Rasterung erfolgt durch Bewegung der Probe mit Schrittmotoren senkrecht zum Strahl. In Abbildung 3.8 ist der allgemeine Aufbau der beiden Streumethoden dargestellt. Der Strahl passiert die Probe in einem Bereich um die Rißspitze. Ein zweidimensionaler Detektor nimmt hinter der Probe das Streumuster auf.

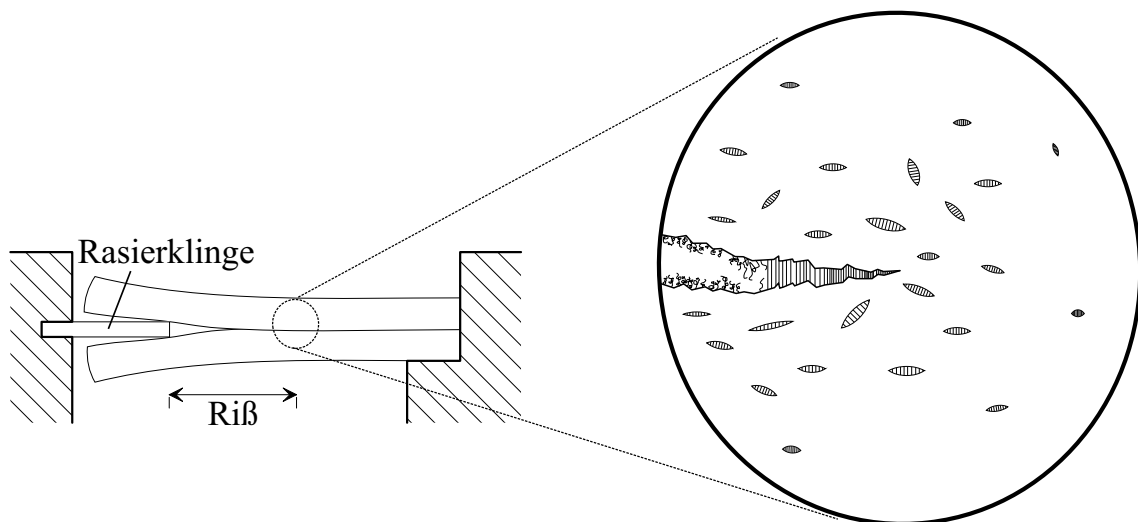


Abbildung 3.7: Skizze der herausvergrößerten Plastikzone am Ende des Risses mit verschiedenen denkbaren Defektstrukturen: z.B. Fibrillen, Hohlräume und Crazes.

3.4.1 BW4-Meßplatz

An der BW4-Meßstrecke am Hasylab in Hamburg wurden die S-USAX-Experimente durchgeführt. Der vereinfachte Strahlweg ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Im Wiggler werden die Positronen in einer Vielzahl periodisch angeordneter Magnete

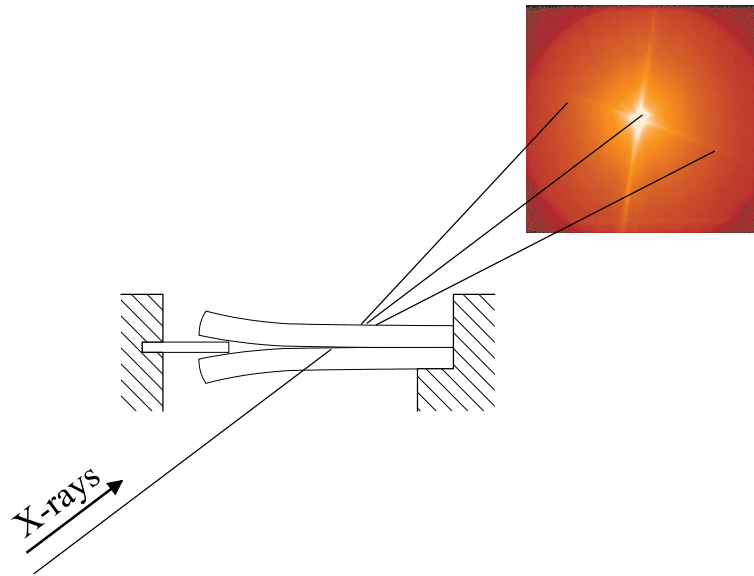


Abbildung 3.8: Schematische Anordnung der DCB-Apparatur mit Probe im Röntgenstrahl. Das zweidimensionale Streubild symbolisiert den Ort des Detektors.

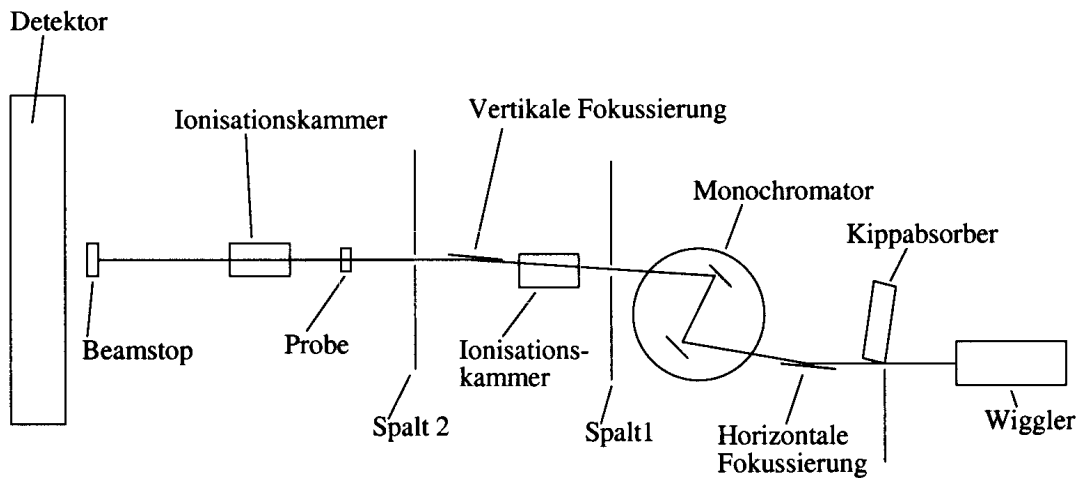


Abbildung 3.9: Schematischer Strahlverlauf der Meßstrecke BW4 am Hasylab in Hamburg.

mehrfach abgelenkt, wodurch mit dem auf diese Weise erzeugten Röntgenstrahl eine höhere Brillanz erzielt wird als in einem Ablenkmagneten. Dies äußert sich in einer höheren Intensität und einer stärkeren Bündelung des Strahls. Der sich anschließende Kippabsorber ermöglicht die Dosierung der Strahlintensität zum Schutz des Detektors bei stark streuenden Proben. Die Fokussierung des Strahls

auf die Detektorebene erfolgt durch ein Paar aus platinbeschichteten Silizium-Spiegeln. Der Spiegel zur horizontalen Fokussierung verringert zudem die thermische Last auf den dahinter folgenden Monochromator. Durch letzteren wird aus dem weißen Strahl eine Wellenlänge herausgefiltert. Der Monochromator besteht aus zwei Si-(111)-Kristallen, die gegeneinander verschoben werden können. Dadurch kann bei gleichbleibender Geometrie die Strahlenergie in einem Bereich von 5 bis 12 keV durchgestimmt werden. Die beiden Spalte dienen dazu den Strahl einzuengen und den diffusen Untergrund zu reduzieren. Eine zusätzliche dritte Blende direkt vor der Probe (nicht in Abb. 3.9 zu sehen) reduzierte in unserem speziellen Aufbau das beleuchtete Probenvolumen (Strahlquerschnitt am Probenort: $300 \mu\text{m}$). Die beiden Ionisationskammern dienen während der Justage der Bestimmung der Strahllage relative zur Meßstrecke und während der Messung der Kalibration des Steusignals auf den primären Fluß. Am Probenort war die DCB-Apparatur als Probenhalterung eingebaut. Die Strecke von der Probe bis zum Detektor betrug 12.66 m. Dies entspricht einem q -Bereich kleiner $2.9 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ bei einer Strahlenergie von 8.8 keV. Der Weg zwischen Probenort und Detektor verläuft vollständig im Vakuum (siehe Abb. 3.10). Auf diese Weise wird sowohl die Absorption, als auch die Streuung in Luft sehr stark reduziert. Dies ist für einen geringen Untergrund in diesen Experimenten unerlässlich. Die untere Grenze des auflösbaren q -Bereichs ($1.8 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$) wird durch die Größe des Beamstops bestimmt. Der Beamstop schützt den Detektor vor dem im Vergleich zum Streusignal um viele Größenordnungen intensiveren Primärstrahl. Bei dem Detektor handelt es sich um einen zweidimensionalen, mit Gas gefüllten, Vieldraht-Proportionalzähler (Gabriel).

Abbildung 3.11 links zeigt den Probenort. Links im Bild ist noch der Anfang des Vakuumrohres aus Abbildung 3.10 zu erkennen. Zwischen Probenort und Strahlrohr befindet sich eine Ionisationskammer. DCB-Apparatur mit Probe und Ionisationskammer sind nicht ins Vakuum integriert. Dies vereinfacht die experimentelle Durchführung extrem, ohne einen nennenswerten Untergrund zu liefern. Von rechts schließt sich bereits wieder das ringseitige Vakuumrohr an. Die Großaufnahme des Probenortes (Abb. 3.11 rechts) veranschaulicht die Positionierung der DCB-Apparatur im Strahl. Oben im Bild ist der Schrittmotor der DCB-Apparatur zu erkennen. Er kam hier nicht zum Einsatz, da die Messun-

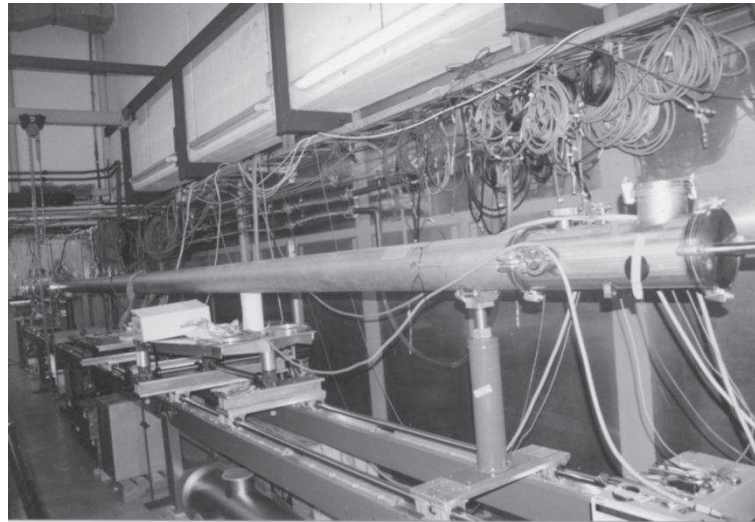


Abbildung 3.10: Vakuumrohre zwischen Probe (rechts) und Detektor (links).

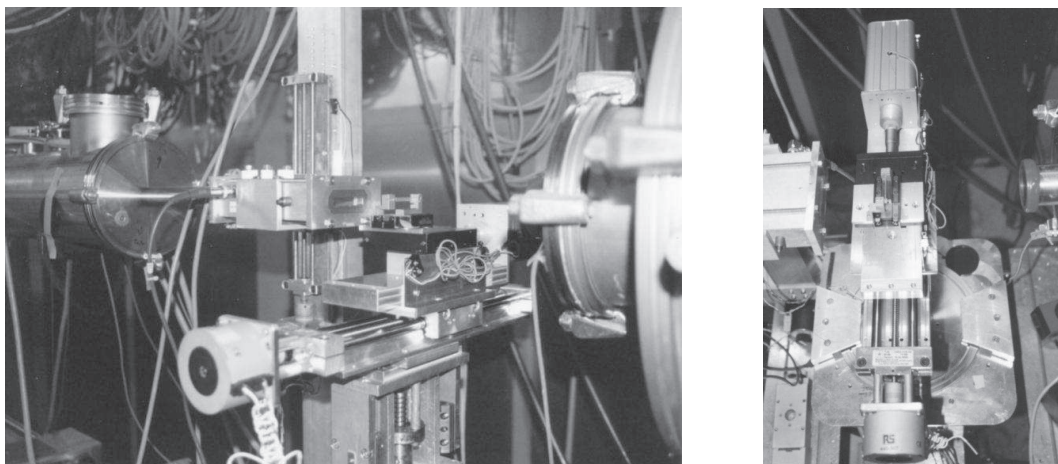


Abbildung 3.11: Links: Fotografie des Probenortes, befestigt auf einem x,z-Tisch. Rechts: Aufsicht der DCB-Apparatur in Großaufnahme, zwischen Austrittsfenster des ringseitigen Strahlrohrs (rechts im Bild) und der Ionisationskammer (links im Bild).

gen aufgrund der langen Akkumulationszeit (30 min pro Probenposition) nur an statischen Rissen durchgeführt werden konnten. Der Motor unten im Bild diente der horizontalen Verschiebung der Apparatur im Strahl. Nicht im Bild zu sehen ist der Hubmotor unterhalb der DCB-Apparatur, der die vertikale Verschiebung ermöglichte (siehe dazu links Bild in Abb. 3.11). Die Maschenweite der Rasterung betrug sowohl in horizontaler, als auch in vertikaler Richtung 0.2 mm.

Alle Parameter der Meßstrecke, die dieser Arbeit zugrunde lagen, sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Die Kalibration des q-Bereichs erfolgte durch Berechnung aus den Geometriedaten und der Wellenlänge. Die isotrope Lupolenmessung (Abb. 3.12) diente der Bestimmung des Mittelpunktes des Streusignals.

Strahldurchmesser	300 μm
Strahlenergie	8.8 keV
Wellenlänge	0.14 nm
Detektorgröße	512 \times 512 <i>Pixel</i> ²
aktive Fläche	184.8 \times 184.8 <i>mm</i> ²
Pixelgröße	\approx 0.40 \times 0.40 <i>mm</i> ²
Abstand Probe-Detektor	12.66 m
Beamstopgröße	8.6 mm
q-Bereich	$1.8 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \dots 2.9 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$
detektierbare Strukturgröße	21 nm ... 349 nm
Luftspalt in Probenumgebung	230 mm

Tabelle 3.4: Übersicht der Experimentdaten zur BW4-Strahlzeit.

3.4.2 ID13-Meßplatz

Die Scanning-Microfocus-SAXS Experimente wurden in zwei Strahlzeiten an der Mikrofokus-Meßstrecke ID13 an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Der Strahl hatte am Probenort in der ersten Meßzeit einen Durchmesser von 12 μm und in der zweiten 6 μm . Dies stellt gegenüber den Messungen an der BW4 eine Verbesserung in der lateralen Auflösung von mehr als einem Faktor 25 dar. Die starke Bündelung des Strahls führt jedoch zu einer erhöhten Divergenz. Ein Vordringen in extrem kleine Winkelbereiche wie bei den Messungen im S-USAX war daher nicht möglich.

In Abbildung 3.13 ist der Strahlengang skizziert. Der von einem Undulator kommende Röntgenstrahl wird zunächst durch ein Spaltenpaar eingengt. Auch hier

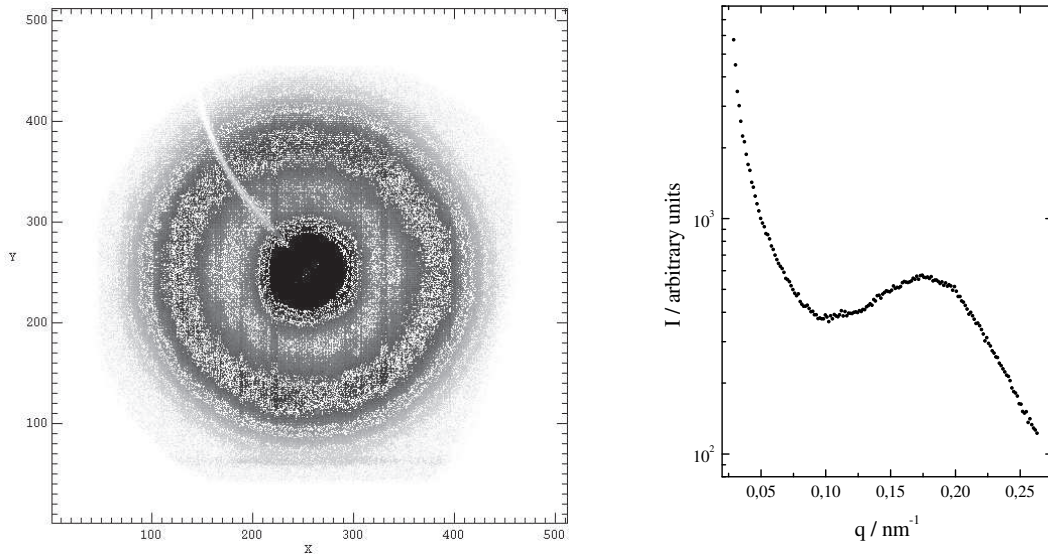


Abbildung 3.12: Rechts: Zweidimensionales Streubild der Lupolenstandardprobe. Links: Radiale Integration des Streusignals. Die isotrope Streuung des Lupolen diente der Bestimmung der Streubildmitte.

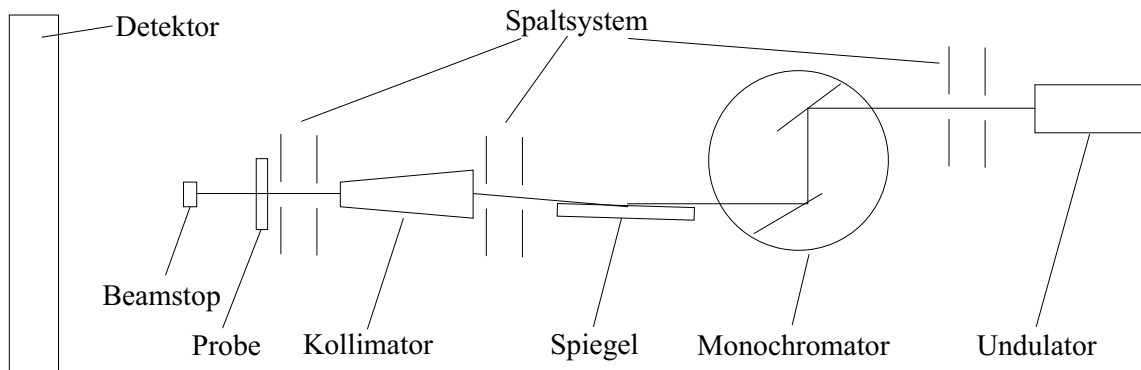


Abbildung 3.13: Schematischer Strahlverlauf der Meßstreck ID13 an der ESRF in Grenoble (nach [ESRF01]).

erfolgt die Monochromatisierung durch einen Si-(111)-Doppelmonochromator-Kristall (Firma: Kohzu). Die erste Stufe der Fokussierung geschieht durch einen mit Rhodium beschichteten ellipsoidalen Spiegel aus Zerodur (Firma: Zeiss). Zur weiteren Fokussierung wird ein Kollimator in der Projektionsebene des Spiegels eingesetzt. Unmittelbar hinter dem letzten Spalt (Aperturblende) befindet sich der Probenort. Ein zweidimensionaler hochauflösender CCD-Detektor (MAR-CCD) nimmt das Streusignal auf.

In einem parallel zum Röntgenstrahl verlaufenden optischen Weg ist ein Mikro-

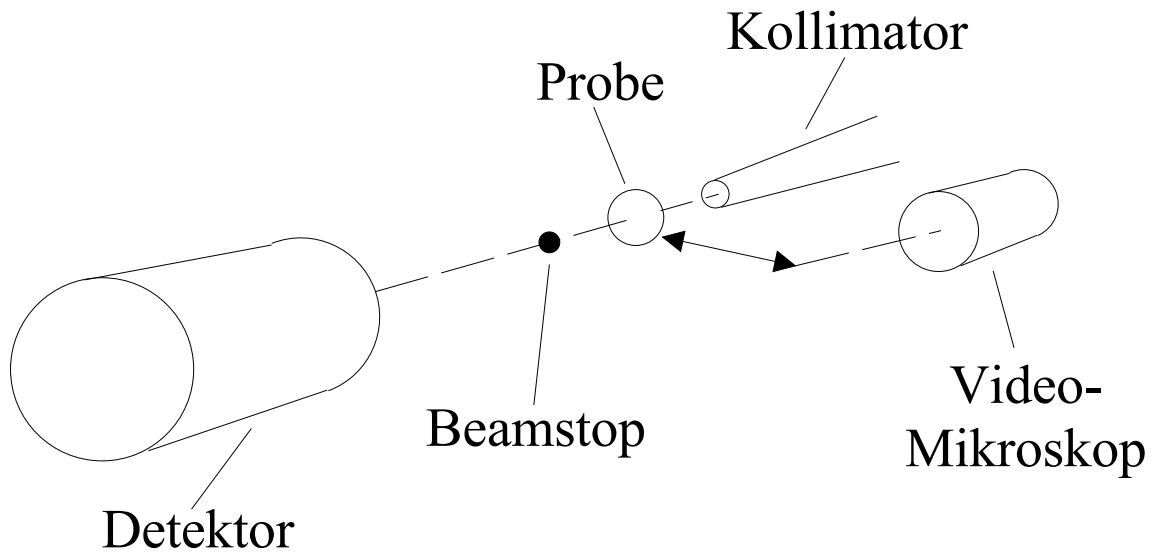


Abbildung 3.14: Schemazeichnung des Röntgenfokus und des parallel dazu verlaufenden optischen Weges des Mikroskops (nach [ESRF01]).

skop angebracht (Abb. 3.14). Damit ist es möglich, Streuexperimente genau an den Positionen durchzuführen, die zuvor im Mikroskop selektiert wurden. Die Kalibration dieser beiden Strahlengänge erfolgt durch ein Keflarkreuz (gekreuzte Keflarfäden, Fadenstärke: $12 \mu\text{m}$). Zunächst wird das Kreuz in die Mitte des Mikroskopbildes gebracht und die Motorpositionen festgehalten. Dann wird das Keflarkreuz in den Strahl gebracht. Die exakte Position der Kreuzmitte im Strahl ergibt sich aus dem Streumuster. Keflar streut anisotrop in eine Richtung. Erst, wenn sich sowohl in horizontaler, als auch vertikaler Richtung ein Streumuster gleicher Intensität ergibt, befindet sich die Kreuzmitte im Strahl. Auch in dieser Position werden die Motorpositionen festgehalten. Ein Motoren-Algorithmus erlaubt dann das automatische Verfahren zwischen Strahl- und Mikroskopposition. Abbildung 3.15 zeigt den Probenort und die beiden parallelen optischen Wege. Die DCB-Apparatur mit der darin eingespannten Probe befindet sich in Mikroskopposition (im Bild vorne links). Vorne rechts im Bild ist eine Lichtquelle zu sehen, die der Aufsichtbeleuchtung für das Mikroskop dient. Zusätzlich wurde eine Schwanenhalslampe (nicht im Bild) zur Beleuchtung in Transmission benutzt. In der hinteren Ebene der Fotografie befindet sich der strahlführende Kollimator und die Aperturblende. Der Primärstrahlfänger (Durchmesser: $200 \mu\text{m}$) kann bei dieser Vergrößerung nicht aufgelöst werden. In Abbildung 3.16 ist er schwach als Verlängerung seiner Halterung (von der oberen Bildmitte nach links unten)

zu erkennen.

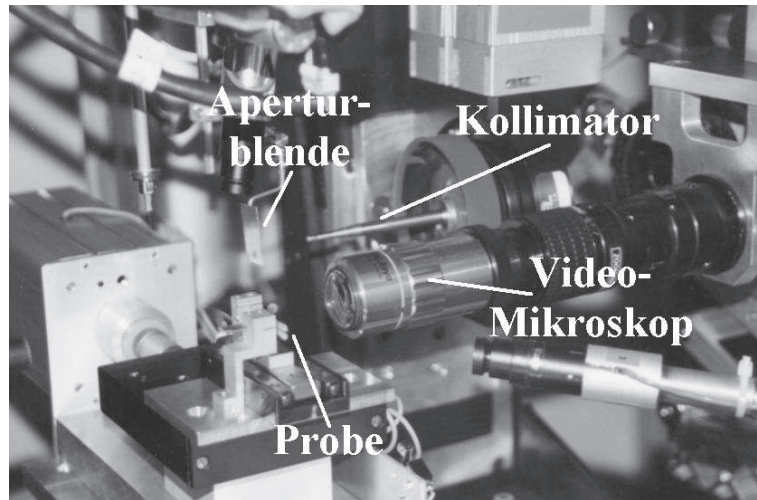


Abbildung 3.15: Probenort an der Meßstrecke ID13.

Bei diesem Aufbau ist keine Evakuierung des Strahlweges erforderlich. Die Intensität an der ESRF ist so hoch und der Weg zwischen Probe und Detektor so gering, daß die Luftabsorption und -streuung vernachlässigt werden kann. Die hohe Intensität ermöglichte eine Reduzierung der typischen Meßdauer eines Streubildes auf 10 Sekunden. Diese überaus kurze Meßzeit erlaubte Scans in der Gesamtgröße von in der Regel $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ bei einer Maschenweite von $10 \mu\text{m}$ in jeder Richtung.

Alle für die Messungen relevanten Parameter sind noch einmal in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Die Kalibration dieses filigranen Meßaufbaus erfolgt hier durch Messung eines Eichstandards bekannter Strukturgröße: Ag-Behenate-Pulver, $d_{001} = 5.837(1) \text{ nm}$ (Abb. 3.17 links). Dazu wird die Ordnung der Diffraktionsringe gegen die Zahl der radialen Kanäle vom Mittelpunkt aus aufgetragen, in denen das Maximum des jeweiligen Rings gemessen wurde (Inset in Abb. 3.17 rechts). Aus der linearen Regression (durchgezogenen Linie) folgt die Umrechnung zwischen Kanälen und dem Streuvektorbetrag q . Die Bildmitte des Streusignals wurde ebenfalls aus dieser Messung bestimmt.

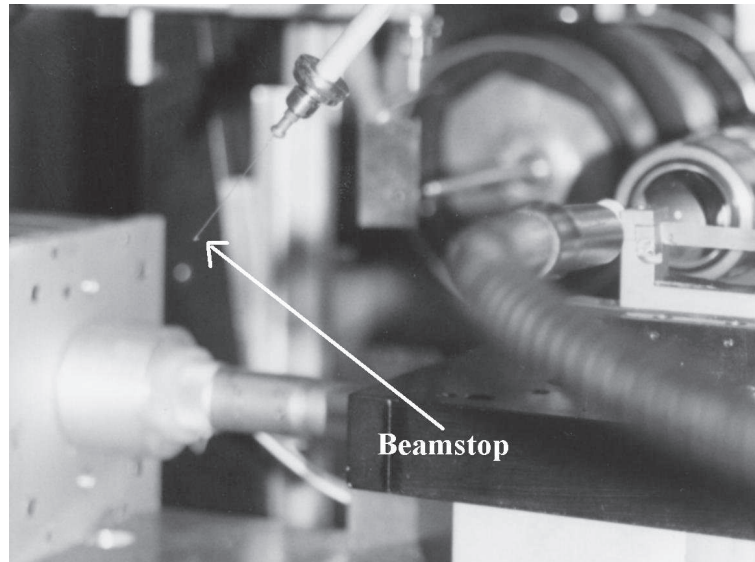


Abbildung 3.16: Optische Auflösung des Beamstops.

Strahldurchmesser	12 bzw 6 μm
Strahlenergie	12.861 keV
Wellenlänge	0.0964 nm
Detektorgröße	2048 \times 2048 <i>Pixel</i> ²
Durchmesser	130 mm
Pixelgröße	64.5 \times 64.5 μm^2
Farbtiefe	16 bit
Beamstopgröße	200 μm
q-Bereich	0.14 nm^{-1} ... 8.96 nm^{-1}
detektierbare Strukturgröße	0.7 nm ... 45 nm

Tabelle 3.5: Übersicht der Experimentdaten zu den ID13-Strahlzeiten.

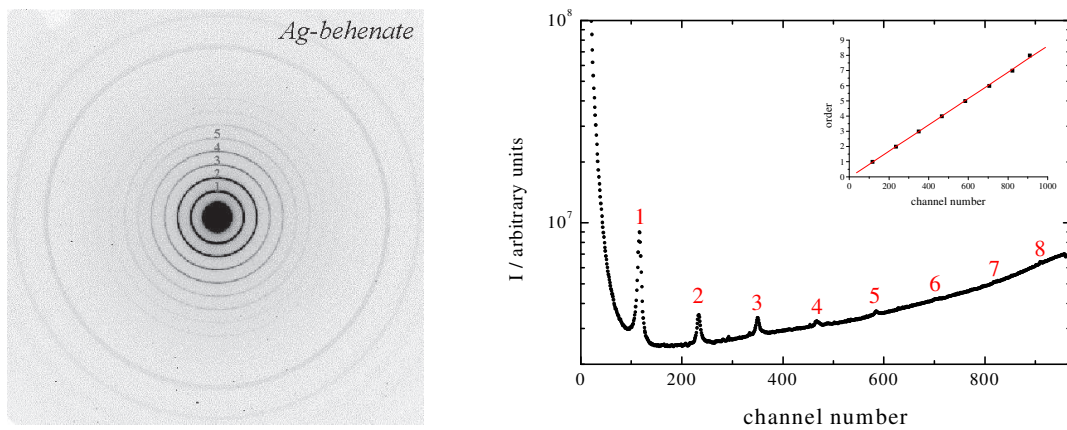


Abbildung 3.17: Rechts: Zweidimensionales Streubild des Ag-Behenate-Pulvers (aus [ESRF01]). Links: Radiale Integration des Streusignals. Als Inset ist die lineare Regression zwischen Ordnung und Kanalnummer zur Kalibrierung der Detektorpixel dargestellt. Die ringförmige Streuung diente auch der Bestimmung der Streubildmitte.

Kapitel 4

Bruchstabilität der Grenzfläche

An PMMA1 ($M_w = 134 \text{ kg/mol}$) wurden zunächst Double Cantilever Beam Tests durchgeführt, um die Bruchstabilität bei verschiedenen langen Temperzeiten zu ermitteln. Zur Ergänzung wurden zusätzlich Struktur und Rauigkeit der dabei entstandenen Bruchflächen untersucht. Daraus konnten Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der entstandenen Grenzschicht getroffen werden.

4.1 Double Cantilever Beam Tests

Abbildung 4.1 zeigt zunächst die Meßergebnisse für die kritische Energiefreisetzungsrate G_c in Abhängigkeit von der effektiven Temperzeit bei der Referenztemperatur von 130 °C . Zur Bestimmung von G_c wurde der in den Abschnitten 2.2.3 und 3.2 beschriebene Double Cantilever Beam Test angewandt. Zu jeder Temperzeit (siehe Tab. 3.3) wurden bis zu acht Probenstücke vermessen, an welchen wiederum je Stück bis zu 100 mal der G_c -Wert ermittelt wurde. Der Gesamtwert für die kritische Energiefreisetzungsrate ergibt sich aus dem Mittelwert aller Messungen an Proben mit jeweils der gleichen Temperzeit (Abb. 4.1). Die Fehler folgen aus der Standardabweichung.

In früheren Messungen zur Abhängigkeit zwischen Bruchstabilität und Diffusionszeit an Polystyrol [SCHN97] wurde eine Korrelation zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrate G_c und der Grenzflächenbreite a_i gefunden. Entsprechend wurde auch hier für die Messungen an PMMA ein solcher Zusammenhang erstellt. Dazu wurde die effektive Temperzeit mittels bereits vorhandener Messungen aus

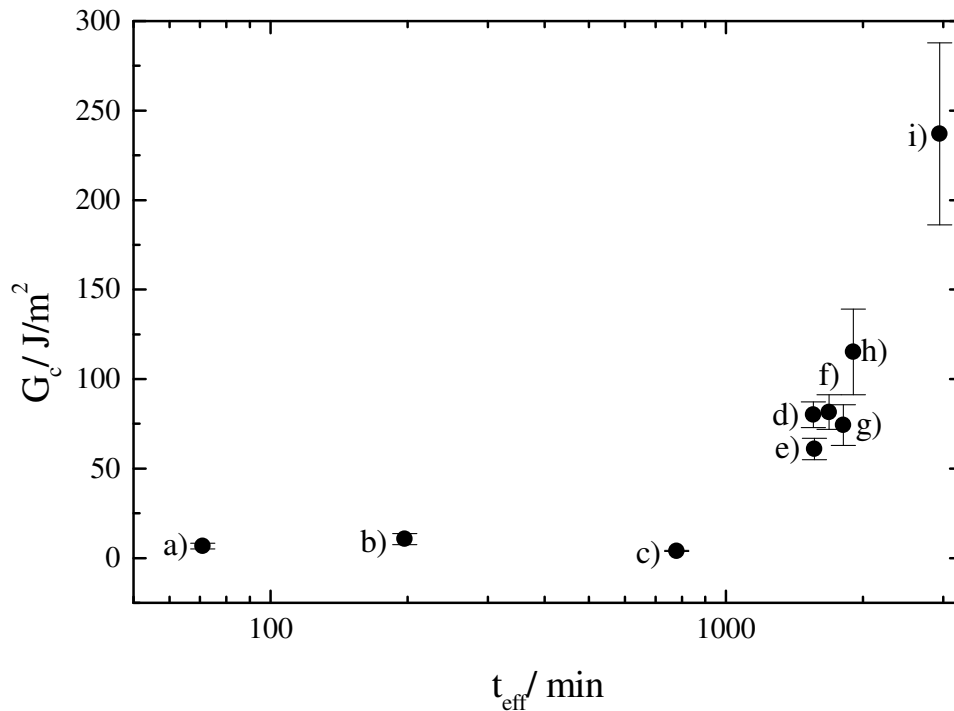


Abbildung 4.1: Kritische Energiefreisetzungsrate G_c in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperzeit bei Referenztemperatur ($T_{ref} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$) t_{eff} in halblogarithmischer Auftragung.

[KUNZ94] in die zugehörige Grenzflächenbreite umgerechnet. Die Details zu diesem Vorgang sind im Kapitel 3.1.2 nachzulesen.

Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis der Korrelation. Die Grenzflächenbreiten können in drei Bereiche unterteilt werden. Für geringe Breiten unter etwa 11.5 nm ist die Bruchstabilität sehr gering (bis ca. 10 kJ/m²). Bei diesen Proben war die Initiierung und Propagation des Risses sehr leicht. Der geringe Fehler in G_c deutet auf eine sehr gleichmäßige, im dynamischen Gleichgewicht befindliche, Rißpropagation hin. Der sich anschließende sehr schmale Breitenbereich von etwa 11.5 nm bis 12.8 nm weist hingegen einen deutlichen Anstieg der Bruchstabilität (ca. 60 - 80 kJ/m²) auf. Die Fehler sind zwar immer noch gering, jedoch bereits deutlich höher, als im vorangegangenen Regime. Bei diesen Messungen kann nicht mehr uneingeschränkt von permanentem dynamischem Gleichgewicht ausgegangen werden. Datenpunkt h) (115kJ/m²) befindet sich im Übergangsbereich zum dritten Grenzflächenbreitenregime. Der Fehler ist noch einmal deutlich angestiegen. Dies deutet auf starke Schwankungen in G_c hin, die sich durch Beobach-

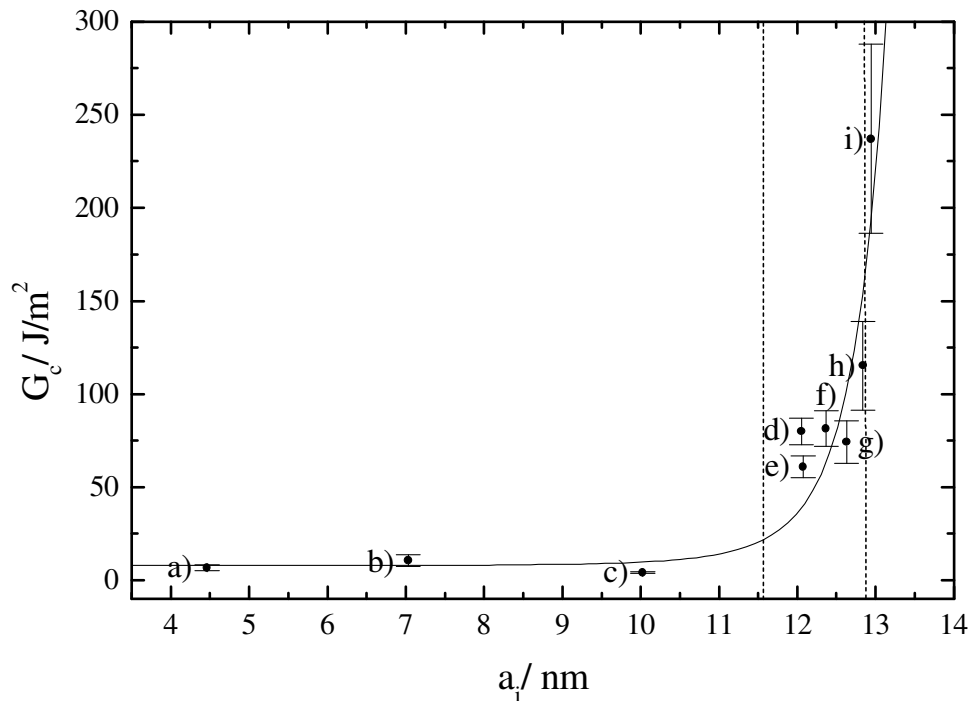


Abbildung 4.2: Korrelation zwischen Bruchstabilität G_c und Grenzflächenbreite a_i . Die durchgezogene Linie dient der Verdeutlichung des Verlaufs, während die gestrichelten Linien die Abgrenzung der drei Regime veranschaulichen.

tungen während der Messung erklären lassen. Durch gelegentliches Stocken der Rißpropagation und Abweichen des Risses von der Grenzfläche traten während der Messung starke Schwankungen in der mit der DCB gemessenen Rißlänge auf. Diese Ereignisse verstärkten sich bei Messung i) so sehr, daß der Riß bereits beim ersten Abweichen von der Grenzschicht nicht wieder dorthin zurückkehrte, sondern durch vollständiges Ausreißen ins Bulkmaterial die Probe zerstörte. Proben mit nochmals höherer Temperatur und entsprechend breiterer Grenzschicht, konnten nicht mehr mit dem DCB-Test gemessen werden, da keine Riinitiierung ohne die sofortige Zerstörung der Probe möglich war. Dies erklärt, warum der dritte Grenzflächenbereich nur einen Datenpunkt enthält.

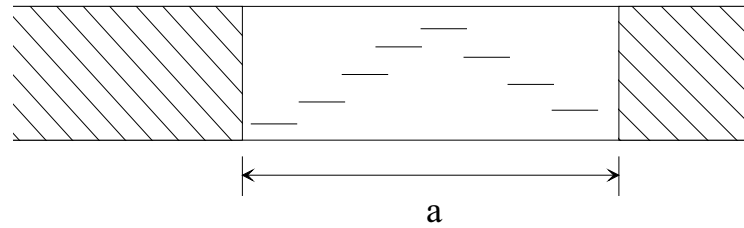


Abbildung 4.3: Schematische Aufsicht auf die Bruchfläche einer vollständig gespaltenen Probe. Die schraffierten Bereiche der Probe sind zur Messung ungeeignet, während die kurzen Striche im Bereich der Rißlänge a die Anordnung der durchgeführten Scans zur Rauheitsbestimmung symbolisieren. Sie sind relativ zur Probe vergrößert dargestellt.

4.2 Mikroskopie und Höhenprofilometrie der Bruchflächen

Zur Untersuchung der Bruchflächen wurden die Probensandwichs nach dem DCB-Test vollständig gespalten, ohne dabei die zu untersuchende Struktur zu zerstören. Abbildung 4.3 zeigt den für Mikroskopie und Höhenprofilometrie nutzbaren Bereich auf der gespaltenen Probe. Das linke schraffierte Areal ist unbrauchbar, da dort die Rasierklinge beim propagieren des Risses entlanggeschoben wurde und dabei Spuren hinterlassen haben kann. Der schraffierte Bereich zur Rechten wird beim vollständigen Trennen der Platten erzeugt und kann durch die unterschiedliche Trenngeschwindigkeit andere Strukturen aufweisen, als in den Flächen, die durch das langsame Voranschreiten der Rasierklinge generiert wurden.

4.2.1 Struktur der Bruchflächen

Mit dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Mikroskop wurden Aufnahmen der Bruchflächen gemacht. Die in Abbildung 4.4 zusammengefaßten Fotos zeigen jeweils einen repräsentativen Ausschnitt der Bruchflächenstruktur aus allen Proben mit der gleichen Temperatur. Unter dem Mikroskop waren die Proben derart orientiert, daß die mit der Rasierklinge überstrichene Fläche wie in Abbildung 4.3 zur linken Seite zeigte. Unterschiedliche Helligkeit und Kontrast der Aufnahmen sind darauf zurückzuführen, daß durch die mehrfach nötige Aufarbeitung des Materials nicht alle Messungen auf einmal durchgeführt werden konnten und die Mi-

4.2. MIKROSKOPIE UND HÖHENPROFILOMETRIE DER BRUCHFLÄCHEN 59

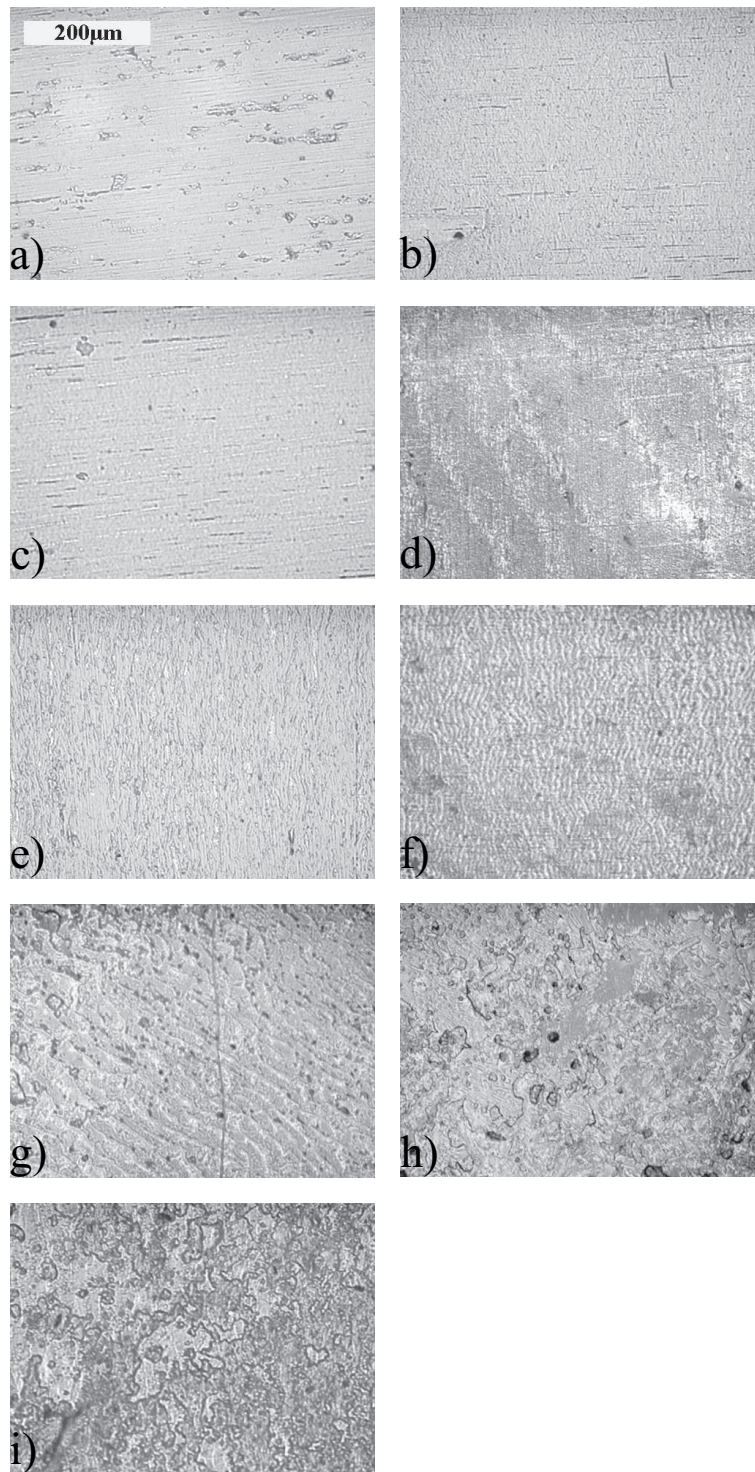


Abbildung 4.4: Mikroskopische Abbildung der Bruchflächen. Von a) bis i) nimmt die Temperzeit entsprechend Abb. 4.1 zu.

kroskopeinstellungen (Blenden und Beleuchtung) von Meßzyklus zu Meßzyklus nicht identisch reproduziert werden können. Wie bereits zuvor die Bruchstabilität lassen sich auch die beobachteten Bruchstrukturen in drei Bereiche einteilen. In Abbildung 4.4 a) bis c) sind deutliche horizontale Streifen zu erkennen, die von wenigen rundlichen Strukturen unterbrochen werden. In den Aufnahmen d) bis g) bilden sich zunehmend größer werdende Strukturen aus. Die horizontalen Streifen sind nur noch ansatzweise in Bild d) zu erkennen. Die beiden letzten Abbildungen h) und i) zeigen schließlich deutlich ausgeprägte große Bruchstrukturen, die an typische Bruchflächen von Volumenproben erinnern.

4.2.2 Rauigkeit der Bruchflächen

Auch die Bestimmung der Rauigkeit der Bruchflächen wurde auf der zuvor eingegrenzte Areal der Probe beschränkt (Abb. 4.3). Um einen möglichst guten Querschnitt über die Eigenschaften der gesamten Oberfläche zu erhalten, wurden Rasterungen gemäß dem in Abbildung 4.3 gezeigten Muster über den gesamten Bereich der Rißlänge a angeordnet.

In den Daten zur Rauigkeitsbestimmung Abbildung 4.5 ist die Unterscheidung der drei Regime nicht ganz so deutlich, jedoch immer noch nachvollziehbar. Regime eins umfaßt erneut die Messungen von a) bis c). Alle drei haben geringe R_a -Werte (um ca. 40 nm) bei geringem Fehler. Das folgende Regime zeigt drei etwa doppelt so hohe Rauigkeiten d), f) und g) (um 80 nm) mit ebenso deutlich erhöhten Standardabweichungen vom Mittelwert. Die Messung an Probe e) weist hingegen mit 40 nm einen Wert auf, der eigentlich in Regime eins zu erwarten gewesen wäre. Da dies jedoch im Widerspruch zu den Messungen der Bruchstabilität wie auch den mikroskopischen Aufnahmen zu Probenreihe e) steht, wird dieser R_a -Wert als Meßfehler gewertet. Eine mögliche Erklärung liegt in einer abweichend eingestellten Anpresskraft der Profilometernadel, die sich nur auf diese Probenreihe auswirken konnte, da sie alleine in einem Meßzyklus vermessen wurde.

Die absoluten Rauigkeitswerte suggerieren, daß die Oberflächenrauigkeit verhältnismäßig gering ist und damit die Messung auch durch exaktere Methoden bestimmt werden hätte können. Das verwendete Höhenprofilometer ermittelt jedoch statt dem sonst üblichen Root-Mean-Square-Wert (mittlere quadratische

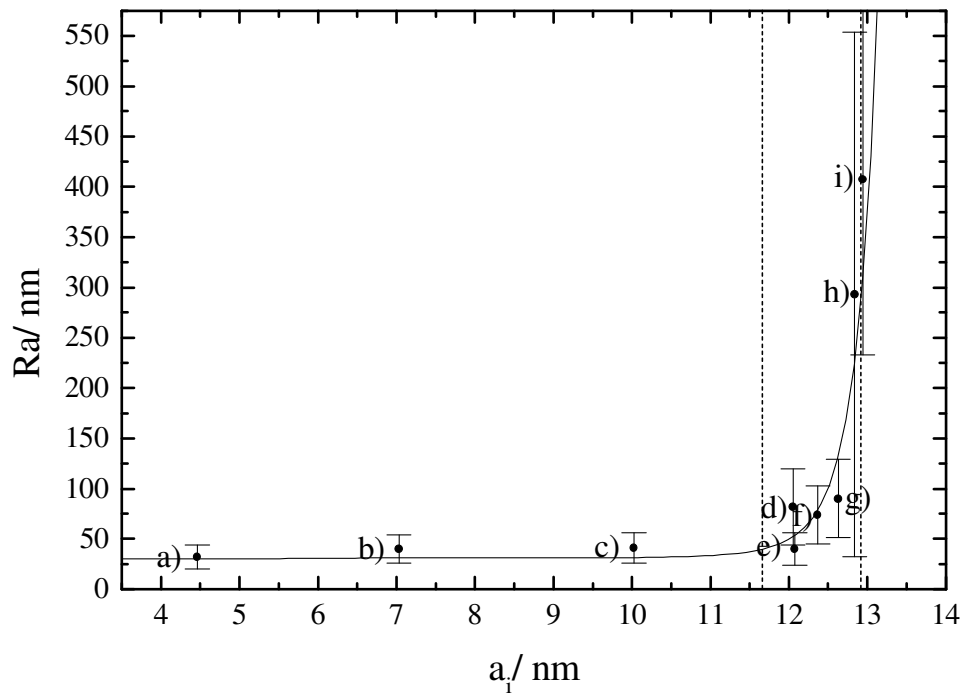


Abbildung 4.5: Korrelation zwischen Rauigkeit der Bruchfläche und der Grenzflächenbreite.

Abweichung vom Mittelwert) RMS der Rauigkeit den mittleren Rauigkeitswert Ra . Er errechnet sich nach folgender Formel

$$Ra = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n}{n} \quad (4.1)$$

Durch die Tatsache, daß hier keine quadratischen Abweichungen, sondern die Werte selbst mit ihrem jeweiligen Vorzeichen berücksichtigt werden, ist der Ra -Wert im allgemeinen deutlich niedriger, als der RMS-Wert. Umgesetzt in RMS-Rauigkeiten sind Werte im Bereich von Mikrometern zu erwarten.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit sollte analog zu den Untersuchungen von Ralf Schnell [SCHN97] an PS eine Korrelation zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrate G_c und der Breite der durch Interdiffusion erzeugten Grenzschichtbreite a_i für PMMA aufgestellt werden. Dies setzt voraus, daß für das verwendete Polymer der Zusammenhang zwischen Temperzeit und Grenzflächenbreite bekannt ist. Aus

den Aussagen von Rouse- und Reptationsmodell (Kap. 2.1.2) können zwar die entsprechenden Übergangszeiten zwischen den Diffusionsregimen und die mittlere quadratische Verschiebungen von Kettensegmenten im Volumen errechnet werden, jedoch nicht unmittelbar die Grenzflächenbreite bei der Kettenbewegung über eine Grenzschicht. Daher ist es notwendig experimentelle Daten zur Grenzflächenausbildung bei PMMA heranzuziehen. Solche Daten werden durch Neutronenreflexion (NR) gewonnen. Diese Methode erfordert zur Unterscheidung der Materialien auf beiden Seiten der Grenzschicht eine deuterierte Charge des verwendeten Polymers. Durch die hier für den DCB-Test nötige große Menge an Material ist diese Charge jedoch extrem teuer. Ungeachtet dessen sind NR-Messungen an derart dicken Proben kaum möglich. Außerdem sind Neutronenstreuexperimente nur an entsprechenden Forschungsreaktoren durchführbar und sehr zeitaufwendig. Da der Fokus dieser Arbeit jedoch nicht auf diesen Messungen liegt, wurden, wie bereits oben beschrieben, die entsprechenden Daten der Arbeit von Klaus Kunz [KUNZ94] entnommen. Das Molekulargewicht des dort untersuchten PMMA's ($M_w = 86 \text{ kg/mol}$) ist zwar etwas geringer als das des in diesen Experimenten verwendeten Materials ($M_w = 134 \text{ kg/mol}$), jedoch liegt es in der gleichen Größenordnung. Die Betrachtung der jeweiligen Eigenschaften der beiden Polymere gibt die Legitimation für das beschriebene Vorgehen. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht der Gyrationradii und den errechneten Diffusionszeiten bei einer Referenztemperatur von 130°C für beide Polymere. Ihre Berechnung wird im folgenden beschrieben.

Der Gyrationradius wird aus dem Zusammenhang

$$R_g = \sqrt{M_w} 0.031 \text{ nm} \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{g}}} \quad (4.2)$$

mit dem Molekulargewicht M_w (aus [KIRS75]) bestimmt. Aus 2.29 und 2.14 folgt der Ausdruck

$$\tau_d = \frac{Nb^2}{3\pi^2 D_R} \quad (4.3)$$

für die Disengagement-Zeit, der mit der Gleichung

$$Nb^2 = 6R_g^2 \quad (4.4)$$

auf bekannte Größen umgerechnet wird:

$$\tau_d = \frac{2R_g^2}{\pi^2 D_R} \quad (4.5)$$

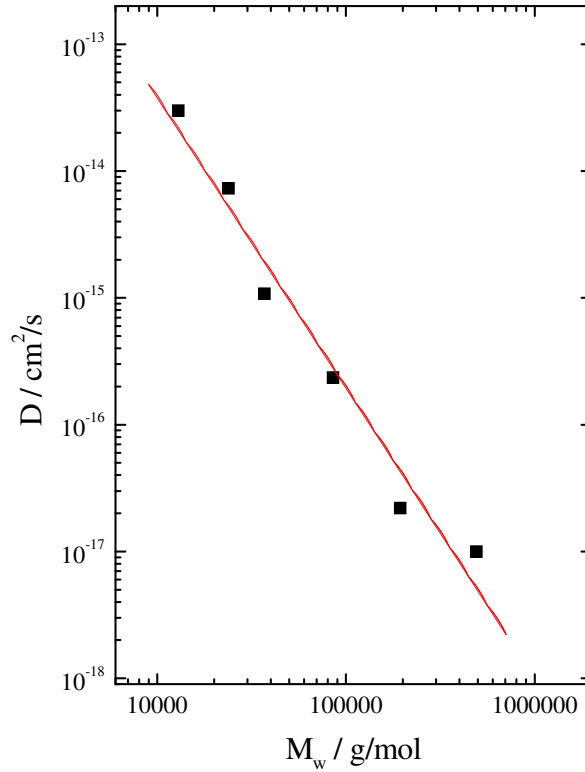


Abbildung 4.6: Lineare Anpassung und Interpolation der Daten von [LIUR92] für den Diffusionskoeffizienten von PMMA bei einer Temperatur von 145°C in Abhängigkeit des Molekulargewichts.

Der dazu benötigte Diffusionskoeffizient D wurde aus den Daten von [LIUR92] abgeleitet. Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis der Interpolation. Für PMMA mit einem Molekulargewicht von $M_w = 134 \text{ kg/mol}$ folgt ein Diffusionskoeffizient von $D = 1,03 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer Temperatur von 145°C . Die sich daraus ergebende Disengagement-Zeit wurde mit Hilfe der WLF-Gleichung (Gl. 3.1) auf die Referenztemperatur von 130°C umgerechnet. Mit Hilfe von τ_e und der Kenntnis der Segmentzahl Z der primitiven Kette lassen sich schließlich auch die Entanglement-Zeit

$$\tau_e \simeq \frac{\pi^2 \tau_d}{Z^3} \quad (4.6)$$

und die Rouse-Zeit

$$\tau_r = \frac{\tau_d}{3Z} \quad (4.7)$$

berechnen. Für Z gilt nach [DOIE86]

$$Z = \frac{5 M_w}{4 M_e} = 16.75 \quad , \quad (4.8)$$

wobei für das Entanglementmolekulargewicht $M_e = 10$ kg/mol (aus [MASU70]) und für $M_w = 134$ kg/mol eingesetzt wurden.

M_w [kg/mol]	R_g [nm]	τ_e [min]	τ_r [min]	τ_d [min]
86	9	13	48	1547
134	11	11	107	5353

Tabelle 4.1: Vergleich charakteristischer Diffusionszeiten für die Molekulargewichte 86 und 134 kg/mol bei einer Referenztemperatur von 130°C .

Mit Ausnahme von Probenreihe T1 (vgl. Tab. 3.3, 71 min bei $T_{ref} = 130^\circ\text{C}$, Datenpunkt a) in den Graphen) befinden sich alle anderen Probenserien im Bereich zwischen τ_r und τ_d . In diesem Bereich wird für die Kettenbewegung im Volumen eine Grenzflächenverbreiterung σ proportional zu $t^{0.25}$ erwartet (Gl. 2.36). Für die Bewegung über eine reale Grenzfläche wurde jedoch in [KUNZ94] zwischen τ_r und τ_d eine Verbreiterung proportional zu $t^{0.3}$ ermittelt, die hier zur Korrelation zwischen Temperzeit und Grenzflächenbreite herangezogen wurde (s. Kap. 3.1.2). T1 liegt in Zeitbereich zwischen τ_e und τ_r . Da jedoch dieser erste Meßpunkt weder in den DCB-Tests noch bei der Bestimmung der Rauigkeit kaum von den folgenden zwei Datenpunkten zu unterscheiden ist, kann davon ausgegangen werden, daß eine Abweichung der zeitlichen Entwicklung der Grenzflächenbreite von der Proportionalität zu $t^{0.3}$ keine Auswirkung auf die Interpretation der Daten hat.

Der Arbeit von Ralf Schnell liegen zur Korrelation zwischen Bruchstabilität G_c und Grenzflächenbreite a_i ebenfalls Grenzflächenbreiten aus vorangegangenen Messungen [HUET90] zugrunde. Der Graph in Abbildung 4.7 zeigt diese Zuweisung für PS zum Vergleich mit der für PMMA (Abb. 4.2).

Beiden Polymeren ist der prinzipielle Verlauf der Kurve gemeinsam: Bei kleinen Grenzflächenbreiten bleibt die Bruchstabilität zunächst auf gleichmäßig niedrigem Niveau. In einem verhältnismäßig schmalen Bereich steigt sie dann sprunghaft an, um dann auf einem hohen Niveau zu enden. Die Unterschiede liegen in der absoluten Höhe der G_c -Werte, der Position des Sprungbereichs und in der Ausbildung eines Plateaus bei großen a_i . Der Betrag der erreichten kritischen Energiefreisetzungsrate hängt mit dem Bruchverhalten im Volumen zusammen. Der Literaturwert für G_c im Volumen unter Modus I-Belastung ist für PMMA

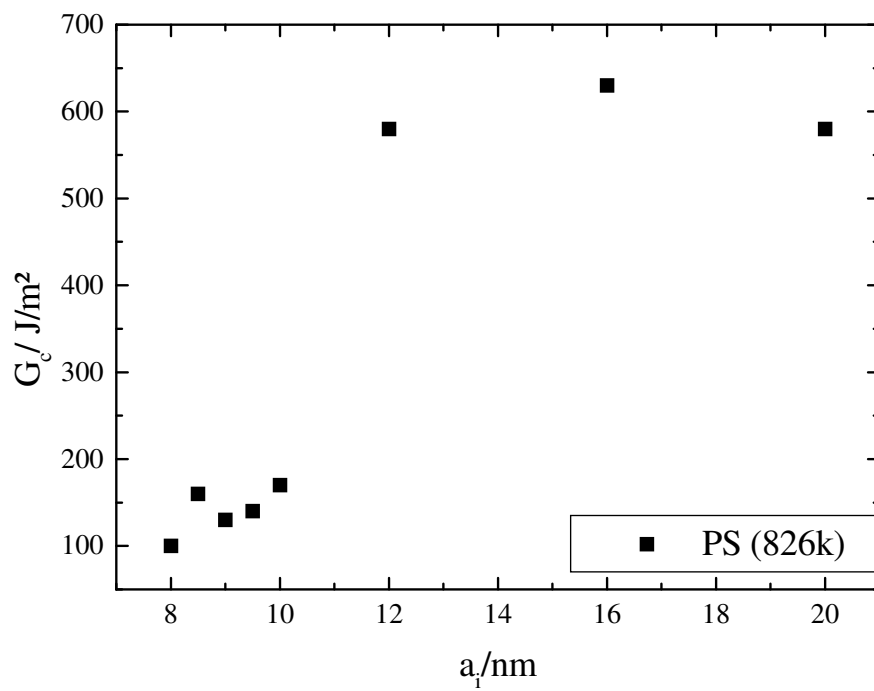


Abbildung 4.7: Korrelation von Energiefreisetzungsrate G_c und Grenzflächenbreite a_i für PS mit einem Molekulargewicht von 826 kg/mol (aus [SCHN97]).

500 J/m² (aus [KINL83]). Ralf Schnell gibt für PS einen Wert von etwa 1000 J/m² an. Der steile Anstiegsbereich liegt bei PS zwischen 10.2 und 12 nm und bei PMMA zwischen 11.5 und 12.8 nm. Die Verschiebung hat also eine Differenz im Bereich von einem Nanometer und läßt sich z.B. durch Unterschiede zwischen den Polymeren PS und PMMA verstehen. Die Tatsache, daß PMMA zu großen Grenzflächenbreiten hin kein Plateau ausbildet ist auf unterschiedliche Energiedissipationsprozesse im umliegenden Material zurückzuführen. Dies wird ausführlich in den folgenden Kapiteln zur Röntgenstrukturanalyse diskutiert werden.

In [SCHN97] wurde für PS eine Interpretation der drei Regime gegeben, die sich allein an der Kettenbewegung über die Grenzschicht anlehnt: Bei kleinen Grenzflächenbreiten diffundieren nur Kettenenden über die Grenzschicht, die leicht wieder aus der gegenüberliegenden Platte gezogen werden können. Dies erklärt die geringe Bruchstabilität in diesem Bereich. Im folgenden sprunghaften Anstiegsbereich von G_c steigt die Zahl der Ketten, die durch Verschlaufungen mechanisch stabilere Verbindungen auf beiden Seiten der Grenzschicht ausbauen. Diese Zahl erreicht ihr Maximum, wenn der Durchdringungsgrad der Ketten dem des Volumenmaterials entspricht. Die Bruchstabilität erreicht entsprechend die Größenordnung der im Volumen gültigen.

Diese Interpretation wird im folgenden für PMMA diskutiert und entsprechend erweitert:

Obwohl keine charakteristische Zeit beim Tempern der Proben überstrichen wurde, kommt es zu einem Sprung in G_c . Dies bedeutet, daß der steile Anstieg der Bruchstabilität primär nicht auf Übergänge in der molekularen Bewegung zurückzuführen ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß, wie Abbildung 4.8 nahelegt, die Streifen auf den Bruchflächen (Abb. 4.4 a) bis d)) durch die Oberfläche der zum Präparieren verwandten Aluplatte (Abb. 4.8) induziert wurden und in den ersten Temperschritten nicht ausgeheilt sind. Die Rauigkeit dieser Aluplatten war mit (17 ± 5) nm in der Größenordnung der angestrebten Grenzflächenbreiten. Daraus folgt für die hier durchgeführten Untersuchungen eine neue Einteilung und Interpretation der Bruchstabilitätsbereiche:

Das erstes Regime umfaßt die Datenpunkte a) bis c) in den Abbildungen 4.2, 4.5 und 4.4. Damit eine Interdiffusion über die gesamte Fläche, wie dies bei den NR-Experimenten angenommen wird, stattfinden kann, muß zunächst eine Aus-



Abbildung 4.8: Oberfläche einer gewalzten Aluplatte wie sie zum Pressen der Polymersandwichs verwendet wurde. Die Größe des Bildausschnittes entspricht dem in Abbildung 4.4.

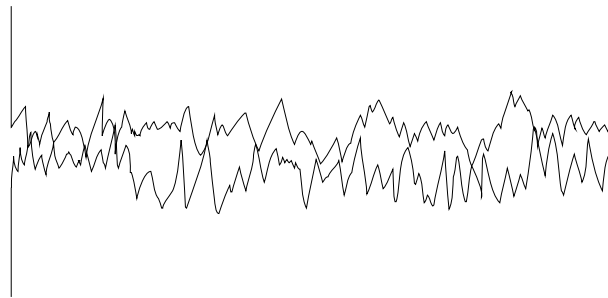


Abbildung 4.9: Seitenansicht einer rauhen Grenzfläche zwischen zwei Polymerplatten. Gegenüber der Abmessung ist die Rauigkeit der Plattenoberflächen übertrieben dargestellt, um die geringe Zahl der Auflagepunkte zu verdeutlichen.

heilung der Unebenheiten vorausgehen. In Abbildung 4.4 sind bis zum Bild c) noch deutliche Spuren der Aluplatte zu sehen, d.h. es hat noch keine Ausheilung stattgefunden. Wie jedoch das Modell der rauhen Grenzfläche in Abbildung 4.9 suggeriert, existieren dennoch Kontaktstellen zwischen den beiden Polymerplatten. Das bedeutet, daß in diesem Bereich die Interdiffusion an Kontaktstellen und die Ausheilung der Grenzfläche parallel voranschreiten. Das Modellschema in Abbildung 4.10 verdeutlicht diesen Prozess. Gezeigt ist jeweils die Kontaktfläche zwischen den beiden Platten. In Bild 1 sind zunächst nur die ersten Kontaktpunkte als schwarze Kreise eingezeichnet. Beim Tempern über T_g erweicht sich das Material und unter dem Anpressdruck verringert sich der, durch die größten ursprünglichen Unebenheiten bestimmte, Abstand zwischen den beiden Polymerplatten. Dabei wächst die Kontaktfläche um die bereits vorhandenen Kontaktpunkte. Durch den verringerten Abstand kommen außerdem neue Kontaktpunkte

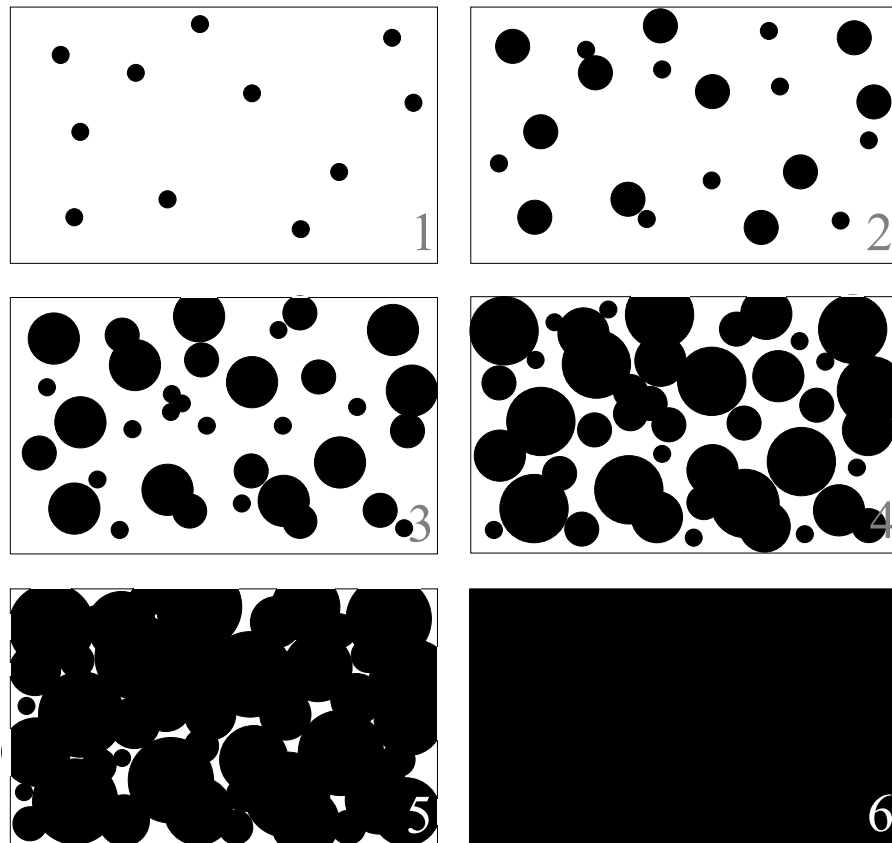


Abbildung 4.10: Stark vereinfachtes Modell für den Ausheilungsprozeß beim Zusammentempnen zweier Polymerplatten. Die schwarzen Kreise symbolisieren die Auflagepunkte, deren Fläche mit zunehmender Temperzeit wächst. Je näher sich die Platten kommen, umso mehr Auflagepunkte kommen hinzu, die ihrerseits wachsen und zusätzlich die Grenzfläche zwischen den Platten vergrößern.

an den weniger ausgeprägten Unebenheiten hinzu (Bild 2). Das Hinzukommen neuer Kontaktpunkte und deren Wachsen ist ein kontinuierlicher Prozess (Bilder 3 bis 5) bis schließlich der Kontakt über die gesamte Fläche hergestellt ist (Bild 6). Dann gelten die ursprünglichen Unebenheiten als ausgeheilt. Für den Diffusionsprozeß hat dies zur Folge, daß unterschiedliche Stadien zur gleichen Zeit vorhanden sind, je nachdem wann der Kontakt zwischen den beiden Oberflächen während des Temprens zustande gekommen ist. Damit ist die allgemeine Grenzflächenbreite eine Mittelung über die lokalen Breiten der gesamten Fläche. Die in den Graphen angegebenen Grenzflächenbreiten entsprechen den Breiten in den zuerst vorhandenen Kontaktflächen. Die über die Fläche gemittelte Grenzflächenbreite ist deshalb geringer.

Datenpunkt d) markiert den Übergang zum zweiten Regime (Datenpunkt e) bis h)). Er weist bereits eine deutlich erhöhte Bruchstabilität auf. In Abbildung 4.4 sind jedoch noch schwach die Spuren der Aluplatte zu erkennen, die jedoch ab Aufnahme e) verschwunden sind. Die Rauigkeiten sind nun ausgeheilt. Es besteht maximaler Kontakt zwischen den Platten. Durch die gesamte Fläche, die nun zu trennen ist, kommt es zu einem ersten Anstieg der Bruchstabilität G_c in einen Bereich um 80 J/m^2 .

Im dritten Regime, das die Datenpunkte h) und i) beinhaltet, schreitet die Interdiffusion voran. Sie erreicht jedoch nicht den Bulkstabilitätsbereich, der erst bei deutlich höheren Grenzflächenbreiten (etwa ab 16 nm) zu erwarten ist. Die Tatsache, daß die über die Kontaktfläche gemittelte Grenzflächenbreite einen noch geringeren Werte aufweist, verstärkt diese Aussage. Proben mit längerer Temperatur konnten aufgrund ihrer Brüchigkeit mit dem DCB-Test nicht mehr gemessen werden. Daher zeigen die G_c -Werte an PMMA auch kein Plateau im Bereich der Volumenbruchstabilität.

Durch den vorangestellten Ausheilprozess bei PMMA ist eine Übertragung der Grenzflächenbreiten aus den NR-Messungen, die an Filmproben gewonnen wurden, auf die steiferen DCB-Proben problematisch. Dennoch können unter Berücksichtigung des Ausheilmodells aus Abbildung 4.10 Tendenzen in der Abhängigkeit der Bruchstabilität von der effektiven Grenzflächenbreite abgeleitet und mit den PS-Daten verglichen werden:

Eine Verschiebung des Graphen 4.2 zu geringeren Grenzflächenbreiten kommt dem Vergleich mit den Messungen an PS entgegen. Der Betrag der Verschiebung ist nicht über den gesamten Grenzflächenbreitenbereich gleich. Bis zum Ende des Ausheilungsprozesses muß die effektive Temperaturzeit reduziert werden. Ausgehend von der Grenzflächenbreite am Ende des Ausheilprozesses bleibt von dort an der Zugewinn an Grenzflächenbreite unverändert. Das erste Regime bei PS entspricht bei PMMA dem Zweiten. Dem Anstieg ab einem G_c um 80 J/m^2 in PMMA steht bei PS ein Anstieg von einem G_c um 130 J/m^2 gegenüber. Der Plateaubereich wird, wie oben bereits erwähnt, in PMMA nicht erreicht. Ein weiterer Diskussionspunkt, der jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht ausführlich erläutert werden kann, ist die, zur Präparation der Proben herangezogene, WLF-Gleichung. In jüngster Zeit wurde die Gültigkeit dieses Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips an Grenzflächen und bis zu einer Tiefe von etwa einem Mikrometer in das Volumenmaterial hinein, kontrovers diskutiert. Dazu sei jedoch

auf die Veröffentlichungen von Kawana et al. [KAWA01] und Jones [JONE00] verwiesen.

Kapitel 5

Scanning USAX der Plastikzone

Zur Untersuchung der durch die DCB-Messungen induzierten Defektstrukturen im Material um die Rißspitze, wurde zunächst Röntgen-Ultrakleinwinkelstreuung (engl. Ultra-small angle X-ray Scattering USAX) angewandt. Der besonders kleine Winkel von $2\Theta < 0.5^\circ$ bei einer Wellenlänge von 0.14 nm eröffnet den Zugang zu relativ großen Realraum-Strukturen im Bereich von etwa 20 nm bis 350 nm. Es wurde nicht wie üblich ein sehr großer Strahldurchmesser (typisch: einige Millimeter) verwendet, sondern die Probe mit verhältnismäßig kleinem Strahl ($300 \mu\text{m}$) gescannt. Daher liegen die Streudaten mit räumlicher Auflösung entlang der Probe vor. Dies ermöglicht eine Lokalisierung der entstandenen Defekte. Im weiteren wird diese Methode mit Scannende Röntgen-Ultrakleinwinkelstreuung (S-USAX) bezeichnet.

Die Pionierarbeit auf dem Gebiet der ortsaufgelösten Röntgenkleinwinkelstreuung an Defektstrukturen in Polymeren stammt von LeGrand et al. [LEGR83]. Dort wurde ein in horizontaler Orientierung spaltkollimierter Röntgenstrahl verwandt, um die Defektzone am Ende eines ebenfalls horizontal verlaufenden Risses in Polycarbonat zu untersuchen. Mit dem Strahl wurden an verschiedenen Positionen vertikal über den Riß gerastert. Die Aufnahme der Streuintensität erfolgte mit einem Liniendetektor, der horizontal (in Spaltrichtung) und unter einem festen Winkel zur Probe ausgerichtet war. Es zeigte sich, daß die in Graustufen übersetzten Intensitäten in den Kanälen des Liniendetektors in Abhängigkeit von der Meßposition ein Bild ergaben, dessen Muster sehr ähnlich zur Mikroskopaufnahme war. Von Brown et al. [BROW85] wurde eine Rißspitze in Polystyrol in horizontaler Richtung entlang des Risses gescannt. Es wurde in einem weit

geöffneten Teil des Risses begonnen. Da die Strahlgröße an diesen Stellen jedoch deutlich kleiner, als die Öffnung des Risses war, wurde ein großer Teil der Streuung in vertikaler Richtung als Reflektion an den Bruchflächen identifiziert. Im horizontalen Streuanteil wurden Braggpeaks beobachtet, die als das Vorhandensein von hochgeordneten Fibrillen interpretiert wurden.

Der vorliegende Teil dieser Arbeit erweitert die vorangegangene Forschung in verschiedener Hinsicht. Durch die Kollimation des Strahls in beide Richtungen, konnte die Rasterung über die Probe zweidimensional, d.h. sowohl horizontal, als auch vertikal zum Riß durchgeführt werden. Dadurch geben die hier beschriebenen Messungen Aufschluß über die zweidimensionale Verteilung von Defekten um die Rißspitze. Außerdem ist das Streuexperiment durch Einsatz der Ultrakleinwinkelstreuung sensitiv auf größere Defektstrukturen. Die Ergebnisse können jedoch nicht direkt verglichen werden, da jeweils ein anderes Material zur Untersuchung benutzt wurde. Desweiteren wurden in [LEGR83] und [BROW85] Risse im Volumenmaterial untersucht. Hier steht hingegen das Versagen von Grenzschichten im Vordergrund.

5.1 Experiment und Ergebnisse

Die folgenden Messungen wurden an zwei Proben durchgeführt. Die erste ist PMMA1 mit einem Molekulargewicht von $M_w = 134\text{kg/mol}$ und einer Bruchstabilität von $G_c = (80 \pm 7)\text{J/m}^2$ (entspricht einer Temperzeit von 26 h bei Referenztemperatur von 130°C). Die zweite besteht aus PMMA2 mit $M_w = 191\text{kg/mol}$ und $G_c = (290 \pm 130)\text{J/m}^2$ (Temperzeit 28 h). Die BW4-Meßstrecke am HASY-LAB/DESY in Hamburg ermöglichte den Zugang zur Ultrakleinwinkelstreuung. Eine detaillierte Beschreibung des Meßaufbaus ist im Abschnitt 3.4.1 nachzulesen. Vor dem Einbringen der Probe in den Röntgenstrahl wurde zunächst ein Riß entlang der Grenzschicht initiiert, der für 12 h relaxierte. Dieses Vorgehen sollte sicherstellen, daß bei der Röntgenmessung keine Spannung mehr in der Probe vorhanden ist, d.h. daß sich während der Messung keine Änderungen der Struktur mehr ereignen. Die Relaxationszeit ergab sich aus Voruntersuchungen. Bei Langzeitbeobachtung einer identischen Probe mit einer Kamera konnten nach 12 h weitere Relaxationen ausgeschlossen werden. Die relaxierende Probe wurde außerdem auf einem eigenen Probenhalter installiert, damit auch beim Einbau der

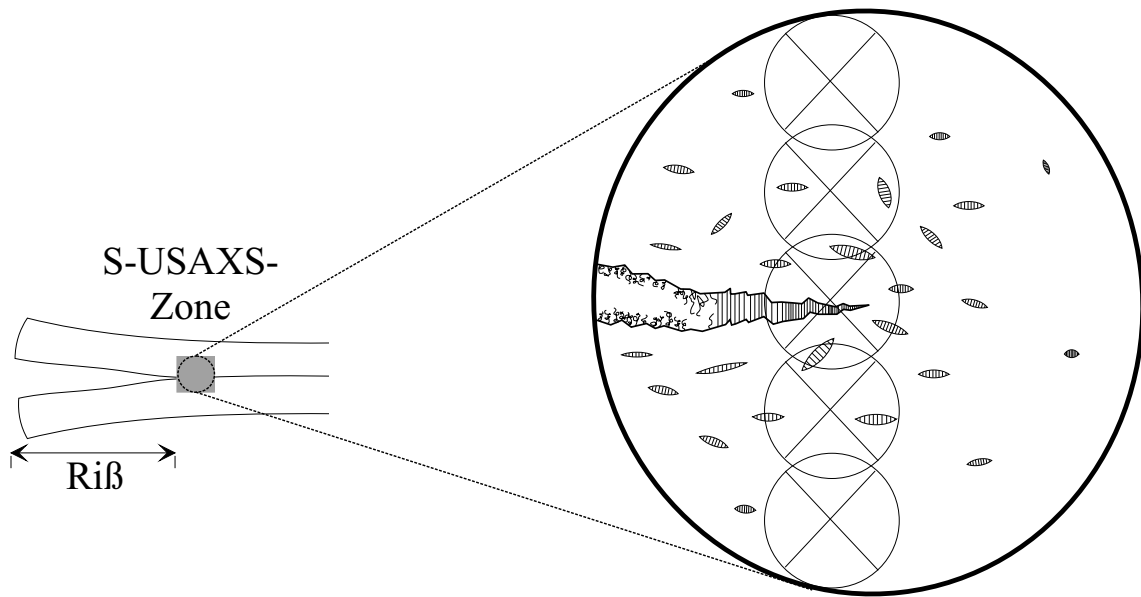


Abbildung 5.1: Stark vereinfachte Skizze des S-USAX Experiments. Aus dem grau hinterlegten Scanfeld am Ende der Rißspitze wurde eine vertikale Scanreihe (5 Meßpositionen, Kreis mit Kreuzen) als Beispiel in der herausvergrößerten Plastikzone angedeutet. Zur ausführlichen Diskussion siehe Text.

Probe in die Apparatur keine neuen Spannungen induziert wurden. Nach dem Einbau in die Meßstrecke wurde das Reißende, durch Verfahren der Probe in beiden Richtungen senkrecht zum Strahl, lokalisiert. Als Meßparameter diente dabei die Absorption, die mit Hilfe von Ionisationskammern (vor und hinter der Probe) gemessen wurde. Um das Reißende wurde anschließend die Probe abgerastert. An jeder Position entstand ein zweidimensionales Streubild mit einer Akkumulationszeit von 30 min. Abbildung 5.1 veranschaulicht das Verfahren. Der graue Quader symbolisiert die Scanzone. In diesem Bereich um die Rißspitze wurden S-USAX Experimente durchgeführt. Um die Ziele dieser Untersuchungen zu verdeutlichen, wurde die Plastikzone herausvergrößert. Die Kreise mit den Kreuzen darin deuten jeweils Meßpositionen an. Stellvertretend für das gesamte Scanfeld ist hier nur ein vertikaler Scan über das Reißende eingetragen. Ebenfalls eingezeichnet sind verschiedene denkbare Defektstrukturen: Fibrillen, Craze und Hohlräume. Die Gestalt, Größe, Zahl und Anordnung dieser Strukturen ist von der jeweiligen lokalen Spannung in der Probe abhängig. Diese ist jedoch nicht allein durch die von außen wirkenden Kräfte bestimmt, sondern auch zu einem erheblichen Maße durch lokale Spannungskonzentrationen an Dichteschwankungen oder Ein-

schlüssen kleinster Verunreinigungen. Dies führt zu einem äußerst komplexen Spannungsfeld, das für die jeweilige Probe unbekannt ist. Daher sind genauere Voraussagen unmöglich. Dennoch ist die allgemeine Annahme legitim, daß die wirkenden Kräfte an der Reißspitze am größten sind und mit Entfernung von ihr im Mittel abfallen. Entsprechend ist zu erwarten, daß die im Versagensprozeß dissipierte Energiemenge ebenfalls vom Reißende zum Probenrand hin abnimmt. Hier gilt es diese These zu überprüfen und herauszufinden, inwieweit sich dies in strukturellen Veränderungen niederschlägt und besonders wie weit von der Reißspitze entfernt noch Veränderungen nachweisbar sind. Zum Auffinden dieser allgemeinen Aussagen wurden entsprechend zwei Proben gewählt, die sich sowohl im Molekulargewicht, als auch in der Bruchstabilität unterscheiden, um herauszufinden, ob diese Parameter bei gleichem Material Einfluß auf Größe und Beschaffenheit der Defektzone nehmen.

Abbildung 5.2 zeigt jeweils einen vertikalen Scan über die Reißspitze wie in Abbildung 5.1 angedeutet. Die zweidimensionalen Streubilder auf der linken Seite stammen von der Probe mit PMMA1 und auf der rechten von PMMA2. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die relative Position auf der Probe (in Millimetern), an der das Streuexperiment durchgeführt wurde. Dabei steht die erste Zahl für die Horizontale und die zweite für die Vertikale. Die Reißspitze befindet sich im Ursprung (Position (0.0,0.0)). Im Anhang (Kap. B.4) sind die Streudaten der vollständigen Scanmatrizen zu finden. Der erste Scan zu PMMA1 wurde symmetrisch um die Reißspitze angelegt. Das heißt, es gibt genau zwei horizontale Scanreihen oberhalb des Risses und zwei darunter. Damit sollte überprüft werden, ob sich die Defektzone symmetrisch um den Riß erstreckt, was aufgrund der symmetrischen Probengeometrie und Belastung zu erwarten ist. Anhand der erhaltenen Streumuster, konnte diese Annahme in erster Näherung bestätigt werden. In Abbildung 5.2 links ist deutlich zu erkennen, daß das erste und das letzte Bild der Spalte, wie auch das zweite und das vierte sich sehr ähneln. Um die kontinuierliche Änderung der Struktur lückenlos zu verfolgen wurde der erste Scan an PMMA1 mit einem Überlapp der Strahlpositionen auf der Probe gemessen. Der Abstand der Meßpositionen betrug 0.2 mm statt 0.3 mm, was dem Strahldurchmesser entsprach. Die symmetrische Positionierung des Scanfeldes und das Messen im Überlapp wurden zu Gunsten eines größeren Scanbereichs, der näher an die Ränder der Probe reicht, im zweiten Scan an Probe PMMA2 aufgegeben. Die Aufnahmen in diesem Scan (Abb. 5.2 rechts) sind symmetrisch zum

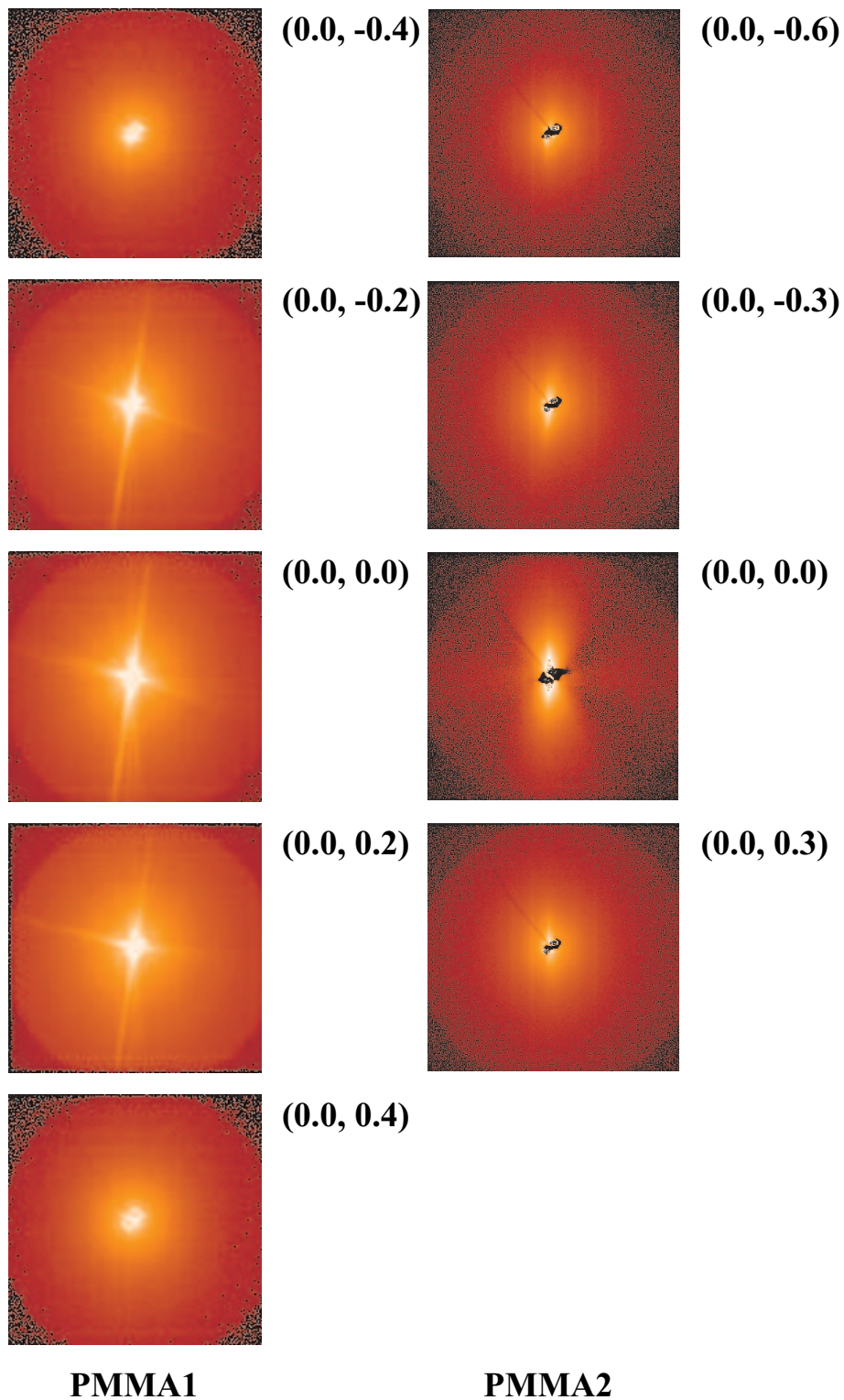


Abbildung 5.2: S-USAX Streudaten von vertikalen Scans aus den Scanfeldern an PMMA1 und PMMA2 ($1.8 \times 10^{-2} \text{nm}^{-1} \leq q \leq 2.9 \times 10^{-1} \text{nm}^{-1}$). Die Zahlen in Klammern geben die relative Position um die Rißspitze in Millimetern an.

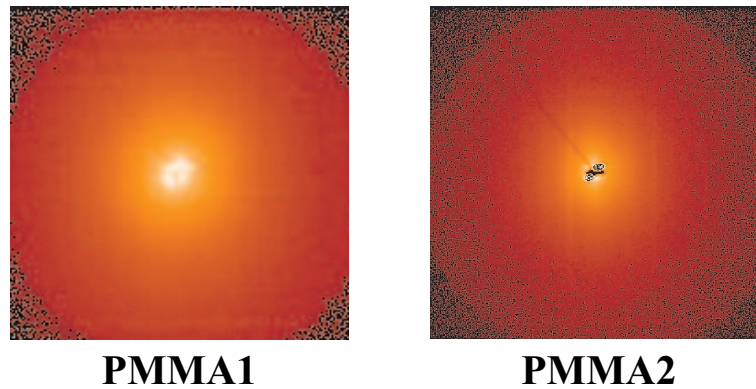


Abbildung 5.3: Streuung des unbeschädigten Volumenmaterials von PMMA1 (links) und PMMA2 (rechts).

dritten Bild (3. Reihe in der Scanmatrix zu PMMA2 im Anhang, Kap. B.4). Zum Vergleich mit der Streuung im Reißbereich zeigt Abbildung 5.3 die Daten der Streuung des jeweiligen Volumenmaterials ohne von außen induzierte Defekte. Den Rand der Scanzone bestimmte jeweils die Aufnahme, deren Streumuster dem der jeweiligen Volumenstreuung ähnelte. Dies sind im ersten vertikalen Scan (PMMA1) die erste und die letzte Aufnahme und im zweiten (PMMA2) das erste Bild. Die Identifizierung einer USAX-Aufnahme als Volumenstreuung erfolgte bei der Durchführung der Experimente vor Ort an der BW4 durch die Beschaffenheit des Streumusters. Bei der Auswertung wurde dies verfeinert (s.u.).

Zur Untergrundkorrektur wurde nur die Streuung der Apparatur ohne Probe abgezogen. In anderen Veröffentlichungen [SALO99] wurde zudem die Streuung des unbeschädigten Materials subtrahiert. Davon wurde hier Abstand genommen, da bei der Volumenstreuung des unbeschädigten Polymers das gesamte durchstrahlte Volumen aus annähernd homogenem Polymer besteht, während bei Streuung an Defektstrukturen ein unbekannter Anteil des Streuvolumens nicht mit Material gefüllt ist. Das weitere Vorgehen beim Auwerten der Streudaten ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Sektoren mit einem Öffnungswinkel von 6° wurden aus dem untergrundkorrigierten, zweidimensionalen Streubild geschnitten (Abb. 5.4 links) und aufintegriert, so daß eine Kurve der Streuintensität (Abb. 5.4 rechts) in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ beziehungsweise dem entsprechenden Impulsübertrag q daraus hervorging. Diese Schnitte wurden je USAX-Aufnahme in 0° und in 90° -Richtung angefertigt.

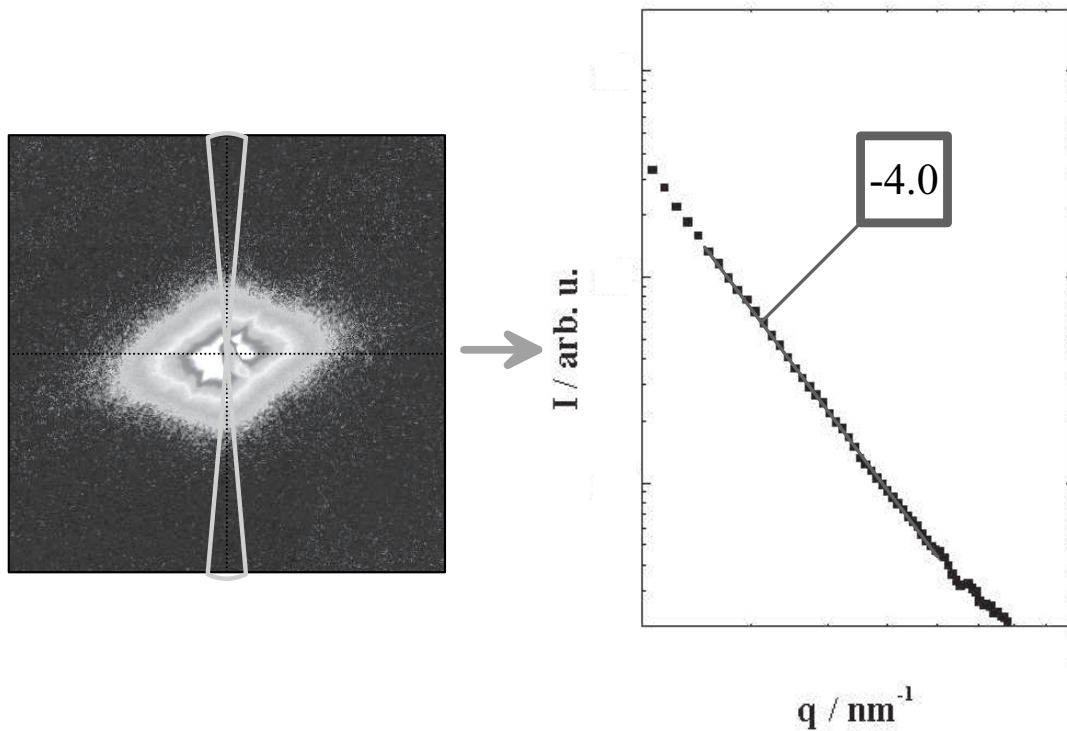


Abbildung 5.4: Schema zur Verdeutlichung der Auswertung der S-USAX-Meßdaten. Links: Streubild mit eingezeichnetem Beispiel für den Sektorintegrationsbereich in 90° -Richtung. Rechts: Doppellogarithmische Streukurve mit angepaßter Geraden. Die Zahl repräsentiert die Steigung der Kurve.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu verschiedenen anderen Röntgenstreuungsmessungen an Defekten in Polymeren ([PARE79], [RROW81],[BROW85], [LODE98]) konnten in diesen Untersuchungen keine Braggpeaks im Streubild beobachtet werden. Dies bedeutet, daß in den Defekten keine hoch geordneten Strukturen mit charakteristischen Abmessungen im beobachtbaren Größenbereich vorhanden sind. Auffällig ist jedoch, daß alle Intensitätskurven in der doppellogarithmischen Darstellung (Abb. 5.5) lineare Abfälle aufweisen. Dies bedeutet, daß die Intensität in Abhängigkeit von q offensichtlich näherungsweise einem Skalengesetz folgt, d.h. es gilt

$$I(q) \propto q^\alpha \quad . \quad (5.1)$$

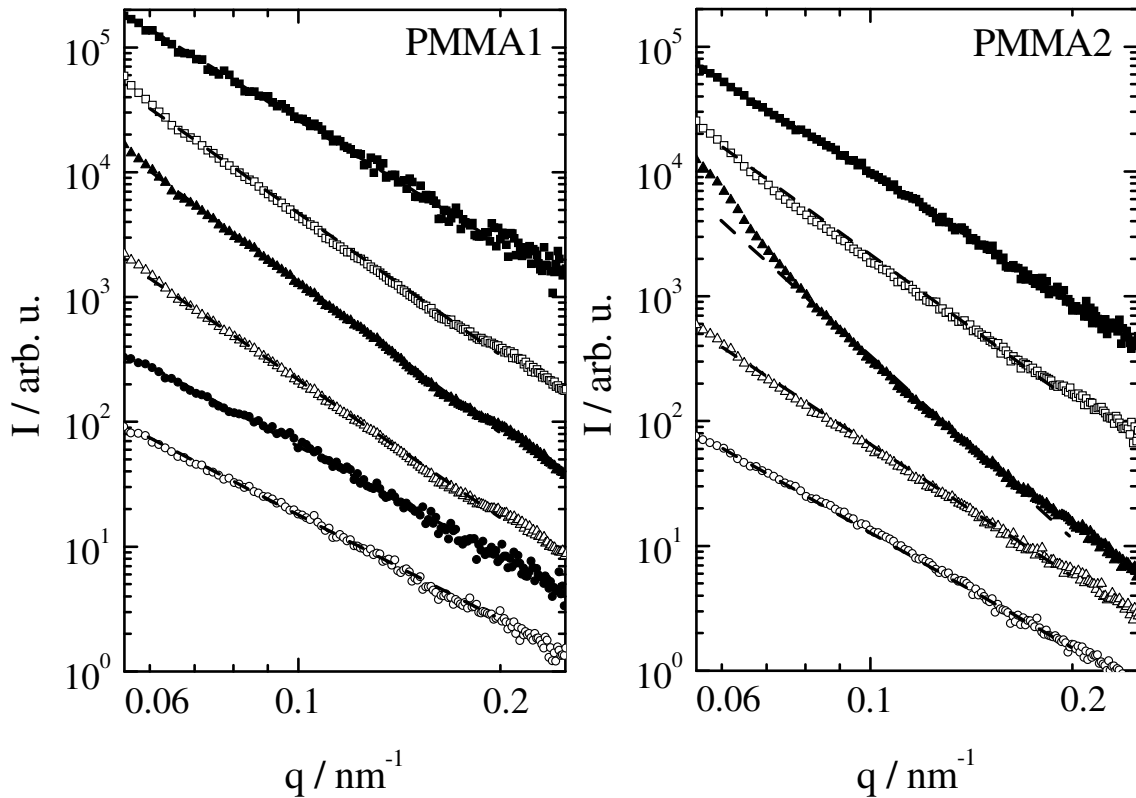


Abbildung 5.5: Beispiele für den linearen Abfall der Streuintensität in Abhängigkeit von q in doppellogarithmischer Darstellung für PMMA1 (links) und für PMMA2 (rechts). Es handelt sich jeweils um Schnitte in 90° -Richtung. Zur besseren Darstellung sind die Kurven gegeneinander verschoben. Die unterste Kurve (offene Kreise) zeigt jeweils die Streuung des unbeschädigten Materials.

Die Streukurven in Abbildung 5.5 sind Schnitte in 90° -Richtung und stammen aus den oben beschriebenen vertikalen Scans an PMMA1 (links) und PMMA2 (rechts). Sie wurden mit verschiedenen Faktoren multipliziert, um sie zur besseren Übersicht untereinander darstellen zu können. In der doppellogarithmischen Darstellung hat dies keinen Einfluß auf die Steigung der Kurven. Sowohl links, als auch rechts zeigt die unterste Kurve (offene Kreise) zum Vergleich die Streuung des unbeschädigten Polymers. Wie in der Streukurve zur dritten Position in PMMA2 zu sehen ist, können Übergänge in bis zu drei Steigungen an eine Kurve angepaßt werden. Ähnliche Beobachtungen machten Schmidt et al. [SCHM91a] bei SAXS an porösen Silikaten und Salomons et al. [SALO99] an Crazes in Polystyrol. Da jedoch einige Steigungsabschnitte durch eine zu geringe Zahl an Datenpunkten eine schlechte Statistik aufweisen, wurde schließlich nur ei-

PMMA1

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	-3.1	-3.1	-3.1	-
-0.2	-3.2	-3.3	3.2	-3.1	-
0.0	-3.2	-3.7	-3.5	-3.0	-3.0
0.2	-3.1	-3.4	-3.5	-3.1	-
0.4	-	-3.1	-3.1	-3.0	-

0°-Richtung.
(vgl. Volumenwert: -3.0)

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	-3.3	-3.3	-3.0	-
-0.2	-3.9	-3.7	-3.7	-3.1	-
0.0	-4.0	-4.0	-4.0	-3.2	-3.1
0.2	-3.8	-3.9	-3.7	-3.1	-
0.4	-	-3.0	-3.0	-2.8	-

90°-Richtung.
(vgl. Volumenwert: -2.8)

PMMA2

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	-3.2	-3.2	-3.2	-3.2	-3.2
-0.3	-3.0	-2.9	-3.1	-3.2	-3.1
0.0	0.0	0.0	-3.0	-3.1	-3.1
0.3	-3.1	-3.1	-3.0	-3.1	-3.1

0°-Richtung.
(vgl. Volumenwert: -3.1)

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	-3.5	-3.5	-3.4	-3.4	-3.4
-0.3	-3.8	-4.1	-3.7	-3.4	-3.2
0.0	-4.5	-5.0	-4.6	-3.6	-3.3
0.3	-3.4	-3.6	-3.4	-3.2	-3.3

90°-Richtung.
(vgl. Volumenwert: -3.0)

Tabelle 5.1: Übersicht der Exponenten α bei Probe PMMA1 (links) und PMMA2 (rechts) aus zwei verschiedenen Schnittrichtungen im zweidimensionalen Streubild: 0° (oben) und 90° (unten). Die erste Reihe jeder einzelnen Tabelle gibt die horizontale und die erste Spalte die vertikale Position um das Reißende in Millimetern an. Der Fehler in den Exponenten beträgt jeweils 0.1.

ne Steigung in einem mittleren q -Bereich ($0.06 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.2 \text{ nm}^{-1}$) angepaßt. Die gestrichelten Linien über den Datenpunkten in Abbildung 5.5 repräsentieren die Fits an die Daten. Der Exponent α aus Gleichung 5.1 spiegelt sich in den Steigungen der Geraden im doppellogarithmischen Plot wider. Sie sind jeweils für das gesamte Scanfeld in den oberen beiden Tabellen der Übersicht 5.1 für PMMA1 (links) und für PMMA2 (rechts) aufgelistet. Die erste Reihe jeder einzelnen Tabelle gibt die horizontale und die erste Spalte die vertikale Position um das Reißende in Millimetern an.

Neben dem Abfall der Streukurve wurde auch die gesamte integrale Streuintensität in Abhängigkeit von der jeweiligen untersuchten Streurichtung zur Inter-

PMMA1

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	1.3	0.4	0.5	-
-0.2	1.3	1.5	7.0	0.7	-
0.0	1.6	2.3	17.6	5.1	0.8
0.2	1.0	2.8	27.7	0.7	-
0.4	-	0.8	0.6	1.1	-

0°-Richtung

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	3.8	0.9	0.5	-
-0.2	8.0	6.1	34.6	1.0	-
0.0	15.1	12.6	65.5	14.4	1.2
0.2	8.5	14.9	89.3	1.2	-
0.4	-	0.8	0.6	1.1	-

90°-Richtung

PMMA2

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5
-0.3	1.1	0.9	0.7	0.5	0.7
0.0	0.0	0.0	0.2	0.6	0.4
0.3	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8

0°-Richtung

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8
-0.3	16.6	19.9	4.2	1.2	1.1
0.0	6.0	10.3	24.9	2.9	0.8
0.3	2.3	3.0	2.8	1.4	1.3

90°-Richtung

Tabelle 5.2: Übersicht der integralen Streuintensitäten I_{int} bei Probe PMMA1 (links) und PMMA2 (rechts) aus zwei verschiedenen Schnittrichtungen im zweidimensionalen Streubild: 0° (oben) und 90° (unten). Die erste Reihe jeder einzelnen Tabelle gibt die horizontale und die erste Spalte die vertikale Position um das Reißende in Millimetern an. Die integrale Streuintensität ist relativ zur Streuung der Volumenmessung angegeben.

pretation der Ergebnisse herangezogen. In der Übersicht 5.2 (rechte Tabellen für PMMA1 und linke Tabellen für PMMA2) sind die, auf die Volumenstreuung normierten, Werte dargestellt.

Die Daten zu den oben beschriebenen vertikalen Beispielskans befinden sich jeweils in der Spalte zur horizontalen Position 0.0 mm.

5.2.1 Streuung des Volumenmaterials

Im Vergleich zu den Exponenten im Reißbereich liegen die Exponenten der Intensitätsabfälle des unbeschädigten Materials in PMMA1 bei $\alpha = -3.0$ bzw. -2.8

(0° -/ 90° -Richtung) und in PMMA2 bei $\alpha = -3.1$ bzw. -3.0 bei insgesamt geringerer Streuintensität. Von einem homogenen amorphen Polymer sollte eigentlich keinerlei Streuung zu erwarten sein. Es wurde jedoch bereits in verschiedenen Veröffentlichungen ([PARE79], [PATK00]) berichtet, daß auch Volumenproben eines amorphen Polymers bei sehr kleinen q (ultrakleinen Winkeln) eine Streuintensität aufweisen, die ebenfalls in doppellogarithmischer Darstellung einen linearen Abfall zeigt. Die Ursachen dafür liegen einerseits in der Probenpräparation und andererseits am Reinheitsgrad des Polymers. Das Vorhandensein von Dichtefluktuationen würde sich hingegen nur in einer q -unabhängigen Streuung zeigen. Fluktuationen durch dynamische Korrelationen im Glaszustand können außerdem mit geringer Intensität beitragen. In Summe sind jedoch hauptsächlich geringe Mengen von Verunreinigungen, wie z.B. Katalysatoren, mit verschiedener Elektronendichte zur Polymermatrix, die fraktale Aggregate bilden, für die Streuung verantwortlich.

5.2.2 Die Observablen

Exponent α

Sowohl bei PMMA1 in 0° und in 90° -Streurichtung (Tab. 5.1 links) als auch bei PMMA2 in 90° -Richtung (Tab. 5.1 rechts unten) wird im allgemeinen der Abfall der Streukurve zum Zentrum des Scanfeldes hin steiler bis zu einem Wert von -5.0 . Bei den Messungen in 90° -Richtung ist dieses Verhalten ausgeprägter, als bei den Schnitten in 0° -Richtung. Für PMMA2 (Tab. 5.1 rechts oben) ist eine solche Tendenz im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 0.1) nicht festzustellen.

Integrale Intensität

Die normierte integrale Intensität zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Exponent des Abfalls der Streukurve. Für PMMA1 in 0° und in 90° -Streurichtung (Tab. 5.2 links) und für PMMA2 in 90° -Richtung (Tab. 5.2 rechts unten) wird sie zur Mitte des Scanfeldes hin größer und zwar wiederum stärker für die Schnitte in 90° -Richtung. Eine Ausnahme stellt ebenfalls die Probe aus PMMA2 (Tab. 5.2 rechts oben) dar, bei der in 0° -Schnitten keine besondere Erhöhung der Streuintensität beobachtet wurde. Es fällt auf, daß es in den zwei verschiedenen Schnitt-

richtungen sowohl Positionen gibt, die nur einen Bruchteil der Volumenstreuung aufweisen, als auch Meßorte, an denen die Streuung die Volumenstreuung um einen Faktor bis nahezu 90 übersteigt. Werte der normierten integralen Intensität kleiner eins bedeuten eine stärkere Streuung der Volumenprobe in der betrachteten Streurichtung. Eine mögliche Ursache dafür sind Absorptionen durch Verunreinigungen an den betreffenden Positionen bzw. eine geringere Zahl streuender Präparationsrückstände. Eine weitere Erklärung kann auch ein geringeres Streuvolumen im Strahl sein. Normierte integrale Intensitäten größer zwei hingegen heben sich deutlich von der Volumenstreuung ab. Soche Probenbereiche beinhalten eine erhöhte Zahl streukontrastgebender Strukturveränderungen.

5.2.3 Reflexionen im Reißbereich

Das deutlich ausgeprägte Streuverhalten in 90°-Richtung sowohl im Exponenten, als auch in der integralen Intensität wurde in anderen Veröffentlichungen ([BROW85],[RROW81]) als Reflexionen an den Bruchflächen interpretiert. Reflexionen haben jedoch bei perfekten, glatten Grenzflächen einen Intensitätsabfall mit $\alpha = -4.0$, für rauhe Grenzflächen ist $\alpha > -4.0$. Daher sind Werte von $\alpha < -4.0$ generell nicht durch Reflexionen zu erklären.

Zur Abschätzung des Primärstrahlanteils, der den Riß trifft und somit für Reflexionen zur Verfügung steht, wurden geometrische Überlegungen angestellt: Aus Mikroskopaufnahmen an gleichen Proben ist bekannt, daß der Riß in der Scanzone eine Öffnung von etwa $10 \mu m$ an der Meßposition $(-0.4, 0.0)$ mm hatte. Dies bedeutet, daß selbst an dieser Position mit größtmöglicher Rißöffnung im Scanzbereich bei einer Strahlgröße von $300 \mu m$ noch 96% des Primärstrahls die Probe traf. Der Anteil der Strahlung, der zu Reflexionen führen kann, ist somit deutlich geringer als 4%, da von der Strahlung, die den Riß beleuchtet, auch ein Teil unabgelenkt auf den Beamstop trifft.

Zudem wurde auch in der Arbeit von Ulrich Lode [LODE98] eine ausgeprägte Streuintensität mit einem Exponenten $\alpha < -4.0$ bei Schnitten in Belastungsrichtung ($\equiv 90^\circ$ -Streurichtung) beobachtet. Da dort uniaxial verstreckte Proben ohne makroskopische Risse gemessen wurden, war das Auftreten von Reflexionen an Bruchflächen ausgeschlossen.

Das Auftreten sogenannter Streaks im Streubild kann ebenfalls nicht zwingend

auf Reflexionen an Bruchflächen zurückgeführt werden. Im vertikalen Scan zu PMMA1 in Abbildung 5.2 sind sie als schmale, lange, von der Bildmitte ausgehende Streifen erhöhter Intensität zu erkennen. Sie sind zum Teil nicht symmetrisch zum Mittelpunkt des Streubildes. Solche Streumuster wurden auch bei Streuung an metallischen Proben im Volumen ([GROS96], [GROS98]) beobachtet. Ihr Ursprung wurde dort auf Streuung an Korngrenzen zurückgeführt. Um deren Einfluß auf die extrahierten Daten so gering wie möglich zu halten, wurde bewußt der Öffnungswinkel der Sektorschnitte aus dem zweidimensionalen Streubild so klein gewählt, daß keiner der Streaks in die Integrationsfläche fiel.

Aus diesen Argumenten wird geschlossen, daß der Einfluß von Reflexionen vernachlässigt werden kann. Dies gilt insbesondere in den rißferneren Positionen. Dennoch wurden selbst dort Exponenten gemessen, die deutlich negativer als der Volumenexponent waren, obwohl das Streumuster bereits nicht mehr von dem des unbeschädigten Materials zu unterscheiden war (vgl. Abschnitt 5.1 Ende).

5.2.4 Anisotropie zwischen den Streurichtungen

Die Anisotropie der Streuung gibt Anhaltspunkte darüber wie Strukturen in der Probe orientiert sind. Herrscht eine hohe Orientierung, so ist eine erhöhte Streuintensität in der Richtung zu beobachten, in der die entsprechende Streulänge angeordnet ist. Streut eine Probe jedoch isotrop in alle Richtungen, so kann davon ausgehen werden, daß die Strukturen entweder regellos verteilt sind, oder aber gleiche Abmessungen in alle Richtungen haben (Kugeln). Zur Betrachtung der Anisotropie der Probe wurden exemplarisch zwei ausgezeichnete Richtungen im Streubild ausgewählt. Dies sind der 0° und der 90° -Schnitt. Die 0° -Richtung entspricht der Orientierung des Rißes, während der 90° -Schnitt im Mittel der Richtung der mechanischen Belastung im DCB-Experiment folgt.

Exponent α

Als Maß für die Anisotropie im Exponenten des Intensitätsabfalls wird die Differenz zwischen den in 0° und 90° -Richtung bestimmten Exponenten definiert:

$$\alpha_a = \alpha_{0^\circ} - \alpha_{90^\circ} \quad . \quad (5.2)$$

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4	mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	0.2	0.2	0.1	-	-0.4	-	0.6	0.8	0.9	-
-0.2	0.7	0.4	0.5	0.0	-	-0.2	0.2	0.4	0.3	0.7	-
0.0	0.8	0.3	0.5	0.2	0.1	0.0	0.1	0.2	0.2	0.5	0.7
0.2	0.7	0.5	0.2	0.0	-	0.2	0.2	0.2	0.4	0.7	-
0.4	-	-0.1	-0.1	-0.2	-	0.4	-	0.9	0.9	0.9	-

Tabelle 5.3: Anisotropie der Streuung zwischen den beiden untersuchten Richtungen 0° und 90° für PMMA1. Links: Differenz der Exponenten. Bei einem Betrag größer 0.2 wird von anisotroper Streuung ausgegangen. Die entsprechenden Positionen sind grau unterlegt. Rechts: Quotient der Streuintensitäten. Bei Werten von 0.8 bis 1.2 liegt isotrope Streuung vor. Alle Werte kleiner 0.8 bedeuten eine ausgeprägtere Streuintensität in der 90° -Richtung. Sie sind grau markiert.

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5	mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	-0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
-0.3	0.8	1.2	0.6	0.2	0.1	-0.3	0.2	0.1	0.3	0.5	0.5
0.0	4.5	5.0	2.8	0.5	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5
0.3	0.3	0.5	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5

Tabelle 5.4: Anisotropie der Streuung zwischen den beiden untersuchten Richtungen 0° und 90° für PMMA2. Links: Differenz der Exponenten. Bei einem Betrag größer 0.2 wird von anisotroper Streuung ausgegangen. Die entsprechenden Positionen sind grau unterlegt. Rechts: Quotient der Streuintensitäten. Bei Werten von 0.8 bis 1.2 liegt isotrope Streuung vor. Alle Werte kleiner 0.8 bedeuten eine ausgeprägtere Streuintensität in der 90° -Richtung. Sie sind grau markiert.

Dies ist eine willkürliche Größe, die lediglich der Veranschaulichung dient. Die Resultate sind in den Tabellen 5.3 für PMMA1 und 5.4 für PMMA2 jeweils links in Abhängigkeit von der Meßposition dargestellt. Da der Fehler des Exponenten ± 0.1 beträgt, wird bis zu einem Betrag der Differenz von maximal 0.2 von isotroper Streuung ausgegangen. Die Differenz in den Exponenten der Volumenstreuung ist mit 0.2 für die Probe aus PMMA1 gerade noch in diesem Bereich. Eine schwache Anisotropie kann auch durch das Pressen bei der Herstellung der Proben induziert worden sein. Alle Positionen in den oben genannten Tabellen, die deutliche Anisotropie zeigen sind grau hinterlegt. Bei PMMA1 sind dies nur Positionen in der Reihe über dem Riß bis zur Reihe unter dem Riß und

in horizontaler Richtung maximal bis zur Rißspitze bei (0.0,0.0). PMMA2 zeigt hingegen ein größeres Feld der Anisotropie. Sie ist in allen Reihen um und auf dem Riß anzutreffen und geht auch über die Rißspitze bei (0.0,0.0) hinaus (bis Position (0.25,0.0)).

Integrale Intensität

Die Anisotropie in der integralen Streuintensität wurde durch den Quotienten zwischen den integralen Intensitäten in beiden Streurichtungen bestimmt:

$$I_a = \frac{I_{int,0^\circ}}{I_{int,90^\circ}} \quad . \quad (5.3)$$

Auf der jeweils rechten Seite der Tabellen 5.3 für PMMA1 und 5.4 für PMMA2 sind die Ergebnisse aufgelistet. Für eine absolut isotrop streuende Probenposition ist der Quotient 1. Wird von einem Fehler der gemessenen Streuintensität von 10% ausgegangen, so ergibt sich für den Quotienten ein Isotropiebereich von circa 0.85 bis 1.15. Die Anisotropie der Volumenstreuungen betrug für PMMA1 0.9 und für PMMA2 0.8. Die leichte Anisotropie bei PMMA2 ist ebenfalls auf die Präparation zurückzuführen. Um Meßpositionen aus dem Bereich um die Rißspitze mit den Messungen am Volumenmaterial besser zu unterscheiden, wurde daher der Toleranzbereich für Isotropie auf 0.8 bis 1.2 gerundet. Bei Werten kleiner 0.8 überwiegt dann deutlich die Streuung in 90°-Richtung, größer 1.2 hingegen die Streuung in 0°-Richtung. Bei beiden Proben überwiegt die Streuintensität in 90°-Richtung an allen Meßpositionen.

5.2.5 Identifikation von Meßpositionen mit Volumenverhalten

Durch die Tatsache, daß in den S-USAX-Aufnahmen häufig keine ausgezeichneten Muster auftraten (vgl. Abb. 5.2), wurde während der Messung an Positionen, deren Streuung bereits der Volumenstreuung ähnelte, angenommen, daß dort durch die DCB keine Defekte induziert worden sind. Bei näherer Betrachtung stellte sich jedoch heraus, daß diese Positionen häufig dennoch im Exponenten und/oder der integralen Intensität beziehungsweise deren Isotropie in den untersuchten Streurichtungen deutlich von der Volumenstreuung abwichen. Daher

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	■	■		-
-0.2	■	■	■	■	-
0.0	■	■	■	■	■
0.2	■	■	■	■	-
0.4	-				-

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	■	■	■	■	■
-0.3	■	■	■	■	■
0.0	■	■	■	■	■
0.3	■	■	■	■	■

Tabelle 5.5: Nur Meßpositionen auf PMMA1 (links) und auf PMMA2 (rechts), die volumenähnlich streuen sind weiß gekennzeichnet. Bei PMMA2 bleibt die gesamte Tabelle schwarz. Es streute keine Position wie die Volumenprobe.

wurden zur Identifikation von Bereichen, die keine zusätzliche Schädigung durch die DCB-Messung erfahren haben, folgende Bedingungen aufgestellt:

1. Der Exponent muß im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide untersuchten Streurichtungen dem der Volumenmessung entsprechen.
2. Die integrale Intensität darf nicht größer als maximal das doppelte der Volumenstreuung sein.
3. Die Differenz der Exponenten zwischen 0° und 90° -Streurichtung soll im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Anisotropie im Exponenten aufweisen.
4. Der Quotient der integralen Intensitäten zwischen beiden Richtungen soll im Isotropiebereich der integralen Streuintensität liegen.

Daraus ergeben sich sechs Kriterien für die Ähnlichkeit zur Volumenstreuung:

1. $\alpha_{0^\circ}(\text{Volumen}) - 0.2 \leq \alpha_{0^\circ}(\text{Position}) \leq \alpha_{0^\circ}(\text{Volumen}) + 0.2$
2. $\alpha_{90^\circ}(\text{Volumen}) - 0.2 \leq \alpha_{90^\circ}(\text{Position}) \leq \alpha_{90^\circ}(\text{Volumen}) + 0.2$
3. $I_{0^\circ}(\text{Position}) < 2I_{0^\circ}(\text{Volumen})$
4. $I_{90^\circ}(\text{Position}) < 2I_{90^\circ}(\text{Volumen})$
5. $|\alpha_a| \leq 0.2$
6. $0.8 \leq I_a \leq 1.2$

Bei strenger Anwendung dieser Bedingungen können nur noch die weiß markierten Positionen in Tabelle 5.5 als volumenähnlich identifiziert werden. Bei PMMA1 (links) sind dies lediglich noch vier Meßorte in den Reihen mit 0.4 mm Abstand zum Riß. Nicht einmal der Bereich hinter dem Reißende von Position (0.0,0.0) bis (0.0,0.4) zeigt dem Volumen vergleichbares Streuverhalten. Das Scanfeld bei PMMA2 (rechts) weist sogar keine einzige Position auf, die alle Kriterien erfüllt. Es

mm	-0.4	-0.2	0.0	0.2	0.4
-0.4	-	■	■		-
-0.2	■	■	■	■	-
0.0	■	■	■	■	■
0.2	■	■	■	■	-
0.4	-				-

mm	-0.5	-0.25	0.0	0.25	0.5
-0.6	■	■	■	■	■
-0.3	■	■	■	■	■
0.0	■	■	■	■	■
0.3	■	■	■	■	■

Tabelle 5.6: Unterscheidung der Meßpositionen auf PMMA1 (links) und auf PMMA2 (rechts), die jeweils eine bestimmte Zahl der Volumenkriterien erfüllen: alle sechs (weiß) , drei bis fünf (grau) und null bis zwei (schwarz).

ist zu erwarten, daß die Übergänge zwischen Volumenmaterial und geschädigtem Material fließend sind. Daher wurden Abstufungen in der Veränderung der Streuung nach Zahl der erfüllten Kriterien vorgenommen. Tabelle 5.6 gibt dies in drei Farbhinterlegungen wieder. Wurden alle Kriterien erfüllt, so ist die Position weiß markiert, bei fünf, vier und drei grau sowie bei zwei, eins und null schwarz. Die Differenzierung der Farbstufen gibt somit schwache (grau) und starke (schwarz) Schädigung wieder. Dabei konnten die Kriterien für I_{0° und I_{90° als Hauptunterscheidungsmerkmal ausgemacht werden. Bei schwacher Schädigung waren Kriterium drei und vier immer erfüllt während sie bei starker Schädigung nie erfüllt waren. Das bedeutet, daß sich der Grad der Defektstrukturen hauptsächlich durch die Höhe der integralen Streuintensität zum Ausdruck bringt. Sie ist proportional zur Zahl der Defekte bzw. der Größe der Grenzfläche zwischen Material und Hohlraum, da keine hochgeordneten Strukturen vorliegen, die zu Braggstreuung führen.

Bei Betrachtung von Tabelle 5.6 ist desweiteren auffällig, daß der Bereich starker Schädigung bei beiden Proben symmetrisch um die Reihe 0.0 mit einer Größe von etwa ± 0.3 mm in vertikaler Richtung ausgedehnt ist. Der Bereich schwacher Schädigung ist hingegen zumindest bei Probe PMMA1 nicht symmetrisch und kann, wie bei Probe PMMA2, weit in das Material hineinreichen.

5.2.6 Interpretation der Exponenten

Aus den Tabellen 5.1 geht hervor, daß Exponenten von -3.0 bis -5.0 an Defektpositionen im Scandfeld beobachtet werden konnten. Das ursprüngliche Porod Gesetz für die Streuung an Kugeln mit scharfen Oberflächen sieht lediglich einen Inten-

sitätsabfall mit q^{-4} vor (s. Abschnitt 2.3.4, [KFA96]).

Wird von der Entstehung fraktaler Strukturen ausgegangen, so muß ein Skalengesetz gemäß

$$I_F(q) \propto q^{-6+d} \quad (5.4)$$

gelten ([KFA96]). Dabei ist d die fraktale Dimension. Im Falle glatter Grenzflächen zwischen den Phasen wird $d=2$ und es gilt das ursprüngliche Porod Gesetz. Für selbstähnliche Oberflächen liegt die fraktale Dimension d im Intervall zwischen 2 und 3. Damit können mit dem Modell fraktaler Grenzschichten Exponenten von $\alpha = -3.0$ bis -4.0 erklärt werden, nicht jedoch Exponenten bis hin zu -5.0 . Zudem ist die Entstehung selbstähnlicher Oberflächenstrukturen unwahrscheinlich, da die Defekte unter einem anisotropen Kraftfeld zustande kamen.

Auch bei Lode [LODE98] konnte in Simulationen ein Skalenverhalten im betrachteten q -Bereich beobachtet werden. Das dort zugrundeliegende Modell bestand aus Zylindern mit gaussverteilten Abmessungen. Die Abfälle der simulierten Streukurven waren jedoch zum Teil deutlich flacher ($\alpha = -2.4$) als die der zugehörigen Meßkurven ($\alpha = -4.2$). Es ist sicherlich möglich mit entsprechender Zahl an Simulationsparametern die gewünschten Exponenten zu erzielen. Da Streudaten jedoch bezüglich einer größeren Zahl an Parametern und bei Fehlen markanter Muster (z.B. Braggpeaks) immer mehrdeutig bleiben, sind Aussagen aufgrund komplizierter Modelle häufig sehr willkürlich.

All diese Ansätze zur Erklärung des Skalenverhaltens im Abfall der Streukurven sind jedoch jede für sich nicht in der Lage das gesamte Spektrum der gemessenen Exponenten zu beschreiben. Die Gültigkeit verschiedener Modelle in Abhängigkeit von der Meßposition ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da zum Teil im Strahlüberlapp gemessen wurde. Damit waren Teile des Streuvolumens benachbarter Meßpositionen identisch. Das heißt, daß es sich nicht von Messung zu Messung um völlig unterschiedliche Strukturen gehandelt haben kann. Es muß daher ein relativ einfaches Modell herangezogen werden, das kontinuierliche Änderungen der Struktur im gesamten beobachteten Exponentenbereich erklären kann:

Für den Fall zylinderförmiger Craze- und Fibrillenstrukturen in Polymeren wurden sowohl von Paredes und Fischer [PARE79], als auch von Brown [RROW81] ein Porod Gesetz zylindrischer Strukturen hergeleitet. Es sieht eine Proportionalität von

$$I_P(q) \propto q^{-3} \quad (5.5)$$

vor und geht von scharfen Grenzflächen zwischen Material und Hohlraum aus. Diese Beschreibung alleine erklärt ebenfalls noch keine Exponenten bis $\alpha = -5.0$. Nach [SALO99], [KOB80] und [RULA71] wurde die Streuung an scharfen Grenzflächen auf ein Modell aus Zylindern mit diffusen Grenzen zur Matrix erweitert. Dazu wurde die Streuintensität von zylindrischen Strukturen mit diskontinuierlicher Grenze (I_P) mit einer Funktion $H(q)$ gefaltet:

$$I(q) = I_P(q)H^2(q) \quad . \quad (5.6)$$

$H(q)$ ist die Fouriertransformierte der Glättungsfunktion

$$h(x) = \frac{1 - \beta}{\Delta} \left(\frac{|x|}{\Delta} \right)^{-\beta} , \quad 0 < \beta < 1, \quad -\Delta < x < \Delta , \quad (5.7)$$

wobei die Variable x den Abstand zur Grenzfläche und Δ deren Breite beschreibt. Sie führt zu dem Dichteprofil

$$\rho_{obs}(x) \begin{cases} \frac{1}{2}\rho_0[1 + (-x/\Delta)^{1-\beta}] & -\Delta < x \leq 0 \\ \frac{1}{2}\rho_0[1 - (x/\Delta)^{1-\beta}] & 0 \leq x < \Delta \end{cases} , \quad (5.8)$$

$$(5.9)$$

das in Abhängigkeit von β in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Für $\beta = 1$ zeigt das Dichteprofil eine Sprung an der Grenzfläche ($x = 0$) und entsprechend für $\beta = 0$ einen linearen Übergang zwischen den beiden Phasen. Nach Fouriertransformation und Berechnung der Faltung folgt schließlich für die q -Abhängigkeit der Streuintensität

$$I(q) \propto q^{-5+2\beta} \quad . \quad (5.10)$$

Der Vergleich mit Gleichung 5.1 zeigt, daß ein Exponent von $\alpha = -5.0$ nach dem Modell für Streuung an Zylindern mit diffusen Grenzen ein lineares Grenzflächenprofil liefert (entsprechend $\beta = 0$). Für $\beta = 1$ folgt ein Exponent $\alpha = -3.0$, der dem Porod Gesetzes für Zylinder mit glatten, diskontinuierlichen Oberflächen entspricht (Gl. 5.5). Mit diesem erweiterten Modell können alle experimentell gewonnenen Exponenten erklärt werden. Sie reichen von -5.0 im Zentrum der Scanzone, also in unmittelbarer Nähe der Rißspitze, bis zu -3.0 im Randbereich. Das bedeutet, daß die Grenzen der Defekte im Zentrum diffus sind und zum Rand hin immer schärfer werden. Daraus wiederum folgt, daß im Gebiet mit der höchsten dissipierten Energiemenge, in unmittelbarer Umgebung des Risses, durch diffuse Übergänge zwischen den Phasen eine größere Oberfläche generiert wurde, als in

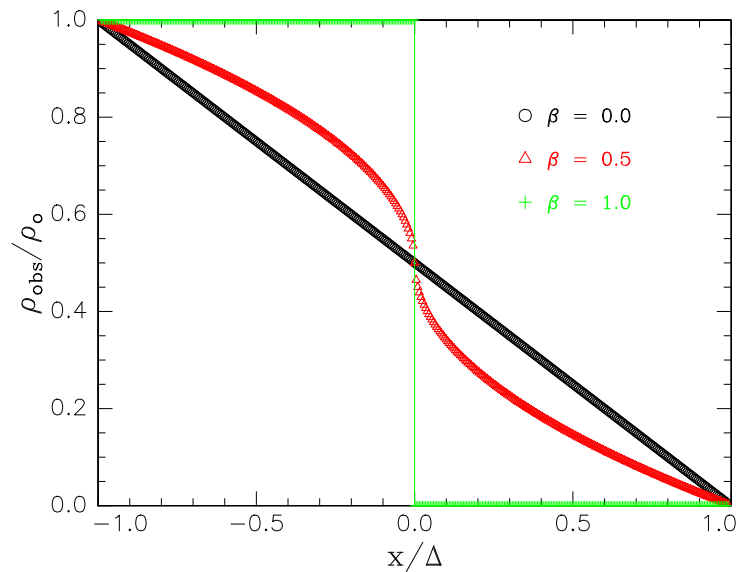


Abbildung 5.6: Grenzflächenprofil zwischen Matrix und Teilchen. Für β von 0 bis 1 geht das Profil von der kontinuierlichen Dichteveränderung zur scharfen Grenzfläche bei $x = 0$ über.

den entfernteren Bereichen. Durch die Verwendung der Ultrakleinwinkelstreuung gelten diese Aussagen entsprechend dem Fitbereich ($0.06\text{nm}^{-1} \leq q \leq 0.2\text{nm}^{-1}$) für zylindrische Strukturen in der Größenordnung von 30 bis 105 nm. Dies können je nach Definition des Matrixmaterials sowohl Fibrillen, als auch Hohlräume, die in der Projektion in erster Näherung ebenfalls Zylinder sind, sein. Entscheidend ist hier lediglich die längliche Form und das Grenzflächenprofil.

5.2.7 Vergleich der Proben

Bisher wurden hauptsächlich die Gemeinsamkeiten im Verhalten der beiden untersuchten Proben diskutiert. An dieser Stelle werden die Unterschiede auf die besonderen Charakteristika jeder der Proben zurückgeführt. Tabelle 5.7 stellt die sich unterscheidenden Eigenschaften gegenüber. Zwischen der Präparation von PMMA1 und PMMA2 wurde die Temperzeit bei Referenztemperatur um nur 8% erhöht. Dies hatte eine drastische Steigerung der Bruchstabilität um 360% zur Folge, obwohl es sich bei PMMA2 sogar um ein höheres Molekular-

	PMMA1	PMMA2
Molekulargewicht [kg/mol]	134	191
Temperzeit [h]	26	28
Bruchstabilität [J/m ²]	80	290
Volumenidentische Positionen	4	0
Anisotropiebereich α_a vert.:	± 0.35 mm	größer ± 0.75 mm
Anisotropiebereich α_a hor.:	bis Rißende (0.0 mm)	bis hinter Rißende (0.25 mm)
Anisotropiebereich I_a vert.:	ca. ± 0.35 mm	größer Meßbereich
Anisotropiebereich I_a hor.:	endet bei ca. 0.55 mm	größer Meßbereich
Exponenten in 0°-Richtung	-3.7 bis -3.0	-3.2 bis -2.9
Exponenten in 90°-Richtung	-4.0 bis -2.8	-5.0 bis -3.2
Streaks	ja	nein

Tabelle 5.7: Gegenüberstellung der Eigenschaften der beiden mit S-USAX untersuchten Proben.

gewicht handelt. Dies zeigt, daß sich die Proben im Sprungbereich der Bruchstabilität befinden, wo das Ausheilen der Oberflächenrauhigkeit der ursprünglichen Polymerplatten dem Ende zustrebt und die großflächige Ausbildung der Grenzfläche beginnt (s. Kap. 4.3). Der Unterschied im Molekulargewicht spielt in diesen Größenordnungen eine untergeordnete Rolle. Die Bildung von Kettenverschlaufungen, die für die Erhöhung der Bruchstabilität verantwortlich ist, tritt für beide Proben nach etwa dem gleichen Diffusionsweg der Ketten und damit vergleichbarer Temperzeit auf. Das Hauptunterscheidungsmerkmal ist somit die Bruchstabilität.

Die sehr hohe Bruchstabilität von PMMA2 hat deutliche Auswirkungen auf die Größe des Bereiches um die Rißspitze, in dem Defekte auftreten. Während bei PMMA1 immerhin noch vier Meßpositionen im untersuchten Bereich gefunden wurden, die wie das unbeschädigte Material streuen, so zeigt PMMA2 im gesamten Meßbereich keine Volumenstreuung. Dies drückt sich auch in deutlich größeren Anisotropiebereichen, sowohl in α_a , als auch in I_a , aus. Es herrscht in einem größeren Areal ein Ungleichgewicht zwischen den beiden untersuchten Streurichtungen, als dies für PMMA1 der Fall ist.

Außerdem wurden bei PMMA2 mit Exponenten bis hin zu -5.0 die steileren Intensitätsabfälle in den Streukurven beobachtet. Das bedeutet, daß durch eine

höhere Bruchstabilität im Versagensfalle diffusere Grenzflächen erzeugt werden. Die Tatsache, daß nun aber im Gegenzug bei PMMA1 und nicht bei PMMA2 Streaks auftreten, ist zunächst verwunderlich, läßt sich jedoch durch den Grenzflächenbildungsprozess erklären. PMMA1 befindet sich noch nicht in dem Temperaturbereich, in dem die beiden Polymerplatten über die gesamte Fläche hinweg in Kontakt sind. Das heißt die Anfangsrauigkeiten der Platten sind noch nicht ausgeheilt. Diese makroskopischen Rauigkeiten sind vergleichbar mit Korngrenzen in Metallen, wie sie von Grosse et al. ([GROS96], [GROS98]) untersucht worden sind. Auch in diesen Veröffentlichungen wurden Streaks im Streubild beobachtet.

5.3 Zusammenfassung der S-USAX-Ergebnisse

Die untersuchten Probenpositionen beinhalten keine hochgeordneten Defektstrukturen, da im Streubild keine Braggpeaks beobachtbar waren. Dennoch konnte ein Klassifizierungsmodus der Streudaten gefunden werden, der es erlaubt, auch ohne das Vorhandensein klassischer Streumuster, Aussagen über Größe und Beschaffenheit der durch die DCB-Messung im Material entstandenen Defektzone zu treffen. Die dazu herangezogenen Observablen sind der Exponent im Abfall der Streukurve und die integrale Intensität unter der Kurve. Durch die Messung dieser Werte in zwei verschiedenen Streurichtungen konnte zudem ein Maß für die Anisotropie der Streuung aufgestellt werden. Die Erhebung dieser Daten führte schließlich zu Kriterien, die den Vergleich mit dem unbeschädigten Material erlaubten. Anhand der Zahl der erfüllten Bedingungen für volumenidentisches Streuverhalten wurden Bereiche ohne (weiß markiert), mit schwacher und mit starker Schädigung unterschieden.

Der Bereich starker Schädigung (schwarz hinterlegt in den Tabellen 5.6) hat bei beiden untersuchten Proben eine Breite von ± 0.3 mm um den Riß und ist symmetrisch, wie dies durch die ebenfalls symmetrische äußere Belastung zu erwarten war.

Der Bereich schwacher Schädigung (grau hinterlegt in den Tabellen 5.6) ist hingegen nicht symmetrisch und reicht bis über ± 0.6 mm um den Riß (Bereich ist größer als Meßzone) in das Material hinein. Das Auftreten einer Asymmetrie in den Bereichen mit nur schwacher Schädigung zeigt, daß durch das symmetrische externe Kraftfeld in den rißferneren Bereichen der Probe an unsymmetrisch ver-

teilten Dichteschwankungen und Einschlüssen Spannungskonzentrationen erzeugt werden, die ebenfalls zu Defektstrukturen führen.

An den Positionen hinter dem Riß, an der noch intakten Grenzschicht, konnten bis 0.4 mm starke und mindestens bis 0.65 mm (Bereich ist größer als Meßzone) noch schwache Unterschiede zum unbeschädigten Material beobachtet werden.

Anhand eines Modells aus Zylindern mit diffusen Grenzen konnte zudem das von Meßposition zu Meßposition unterschiedliche Skalenverhalten der Streukurven erklärt werden. Eine diskontinuierliche, scharfe Grenzfläche mit einem Exponenten um -3.0 ist am Rand der Scanzone zu beobachten. Zur Mitte des Scanbereiches hin werden die Exponenten immer negativer, was eine Zunahme der Diffusivität der Grenzschicht bedeutet. Der steilste beobachtete Abfall der Streukurve mit einem Exponenten von -5.0 wurde im Zentrum der Scanzone gemessen und ist nach dem Modell einem im Mittel linearen Dichteprofil zwischen Material und Hohlraum gleichzusetzen. Demnach äußert sich die im Material dissipierte Energiemenge durch die Erzeugung diffuser Grenzen. Je größer die im Material deponierte Energie ist, um so größer ist auch die erzeugte Oberfläche auf mikroskopischer Skala. Durch Mittelung über die im Streuvolumen enthaltenen Defekte entsteht so der Eindruck einer linearen Dichteänderung zwischen den Phasen.

Beim Vergleich der beiden Proben konnte festgestellt werden, daß mit zunehmender Bruchstabilität der Grenzfläche zwischen den Platten die Größe der Defektzone zunimmt. Außerdem werden bei stärkerer Grenzschicht auch die negativsten Exponenten (-5.0) gemessen. Das bedeutet, daß entsprechend auch in der Zone starker Schädigung mehr Energie dissipiert wird als bei geringerer Bruchstabilität.

Der Einfluß von Reflexionen an der Bruchfläche im Streubild konnte anhand geometrischer Überlegungen und dem Vergleich mit anderen Veröffentlichungen als vernachlässigbar abgeschätzt werden.

Streaks treten im Streubild der Probe mit der geringeren Bruchstabilität zu Tage. Dort können sie in Anlehnung an Messungen an Metallkorn Grenzen ([GROS96], [GROS98]) auf noch nicht vollständig ausgeheilte Flächen (makroskopische Rauigkeit) an der Grenzschicht zwischen den Polymerplatten zurückgeführt werden. Die Beobachtung der Streaks bei der Probe mit der schwächeren Grenzschicht unterstreicht damit das in Kapitel 4.3 aufgestellte Modell zum Ausheilprozeß makroskopischer Rauigkeiten beim Verschweißen der beiden Polymerplatten.

Kapitel 6

Scanning Microfokus SAXS der Plastikzone

Analog zum S-USAX wurden Kleinwinkelstreuexperimente (Small Angle X-Ray Scattering: SAXS) im Scan-Modus aufgenommen, so daß erneut eine Zuordnung von Streusignal zu Position auf der Probe möglich ist. Im Gegensatz zum USAX sind in diesen Messungen kleinerer Strukturen nachweisbar. Im SAXS detektierbare charakteristische Längen liegen im Bereich von etwa einem bis 50 nm. Der Streuwinkelbereich des SAXS ist somit die Fortsetzung der Streukurve zu großen q (= größeren Winkeln). Abbildung 6.1 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Sie zeigt jeweils eine typische Streukurve der beiden Methoden. Bei mittleren q -Werten überschneiden sich die beiden Kurven. Dieser Überlappbereich war an beiden benutzten Meßstrecken zugänglich.

Die Besonderheit bei den hier vorgestellten scannenden SAXS-Untersuchungen ist der Einsatz eines Mikrofokus-Strahls (Scanning Microfokus Small Angle X-ray Scattering, SM-SAXS). Durch eine spezielle Röntgenoptik wird der Strahl auf einen Durchmesser $\leq 10\mu m$ gebündelt, ohne einen starken Intensitätsverlust hinnehmen zu müssen (s. Abschnitt 3.4.2). Dies erlaubt ein Scannen mit mikroskopischer Auflösung bei kurzer Akkumulationszeit (10 s pro SAXS-Aufnahme).

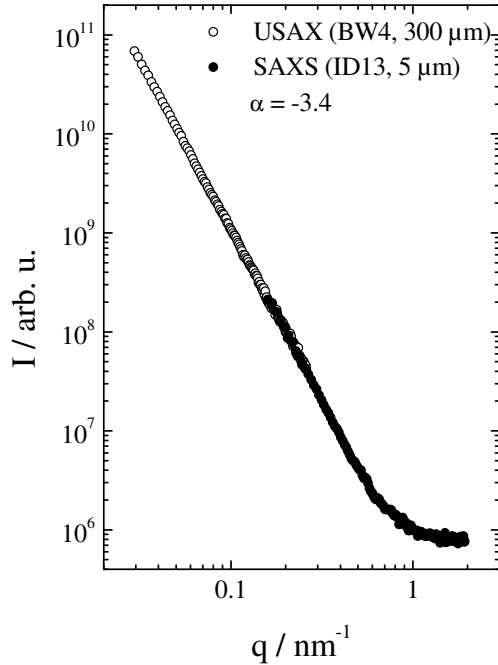


Abbildung 6.1: Vergleich der beiden in dieser Arbeit angewandten Streumethoden anhand typischer Meßkurven mit Steigung $\alpha = -3.4$. Die linke Kurve (offene Kreise) im Bereich kleiner q stammt aus den S-USAX Messungen an der Meßstrecke BW4 (DESY, Hamburg) (vgl. Kap. 5). Auf der rechten Seite (ausgefüllte Kreise) schließt sich die Kurve an, die an ID13 (ESRF, Grenoble) aufgenommen wurde. Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Messungen ist wegen des deutlich verschiedenen Streuvolumens unangebracht. Zur Verdeutlichung sind die jeweiligen Strahldurchmesser angegeben.

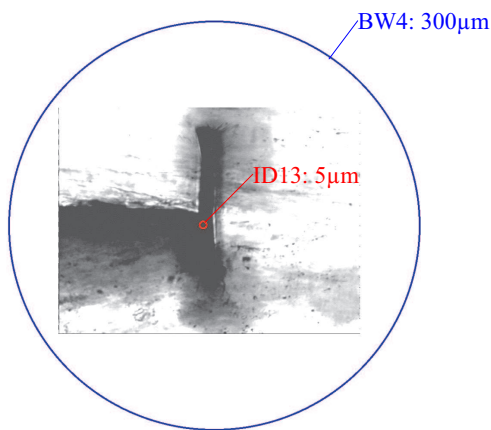


Abbildung 6.2: Durchmesser der verwendeten Röntgenstrahlen an BW4 (DESY, Hamburg) und ID13 (ESRF, Grenoble) im Vergleich zu einer Mikroskopaufnahme eines ausgefranzten Reißendes.

Abbildung 6.2 zeigt einen Strahlvergleich, der in dieser Arbeit eingesetzten Röntgenquellen. Zur Verdeutlichung der Größenverhältnisse ist das Foto einer ausgefransten Reißspitze hinterlegt. Während der bei den S-USAX Messungen benutzte Strahl der BW4 am Hasylab mit einem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$ (blauer Kreis) weit mehr als das gesamte Reißende abdeckt, kann mit dem Mikrofokus-Strahl (roter Kreis) in die entstandenen Strukturen hineingezoomt werden.

Die Messungen wurden an der Meßstrecke ID13 an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Durch die Verbindung von Mikroskopie und SM-SAXS an ID13 (s. Abschnitt 3.4.2) liegen von der Zone um die Reißspitze sowohl mikroskopische, als auch makroskopische Informationen vor. Strukturen, deren Größe in der Mikroskopie unterhalb der optischen Auflösung liegt, werden durch die Kleinwinkelstreuung erfaßt erfaßt.

6.1 Experiment und Ergebnisse

Das untersuchte Material ist hier erneut eine Probe des PMMA2, wie sie auch schon zuvor beim S-USAX verwendet wurde, sowie eine Probe aus PMMA3. Die Daten des PMMA2 sind $M_w = 191\text{kg/mol}$ und $G_c = (290 \pm 130)\text{J/m}^2$ (Temperaturzeit 28 h bei Referenztemperatur 130°C) und die des PMMA3 $M_w = 372\text{kg/mol}$ und $G_c = (160 \pm 26)\text{J/m}^2$ (Temperaturzeit 26 h).

6.1.1 Messungen an Probe PMMA2

In Abbildung 6.3 ist eine Skizze des Experiments zu sehen. Der Röntgenstrahl wird, durch Verschiebung der Probe, über die Zone um das Reißende (grauer Rahmen) gescannt. Die Herausvergrößerung dieser Zone zeigt eine Mikroskopaufnahme der Defektstruktur am Ende des Risses in Probe PMMA2. Der Riß kommt von der linken Seite ins Bild. Er entspricht dem dunkleren Streifen knapp unterhalb der horizontalen Bildmitte, senkrecht zum linken Bildrand. Die Mitte des Bildes wurde als Zentralposition gewählt. Relativ zu ihr wurde der SAXS-Scan angelegt. Das Scangeld hatte eine Höhe von $160 \mu\text{m}$ und eine Länge von $250 \mu\text{m}$. Der Abstand zwischen den einzelnen Positionen betrug jeweils $10 \mu\text{m}$ in jeder Richtung, was dem Strahldurchmesser bei diesen Messungen entsprach.

Das Ergebnis des SM-SAXS Experiments an PMMA2 ist in Abbildung 6.4 in

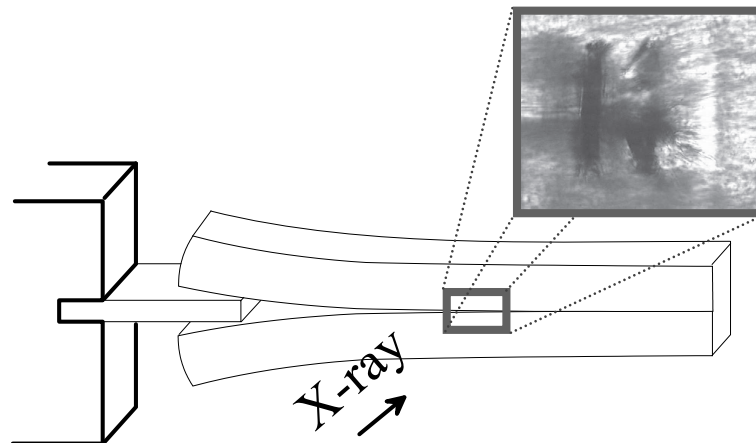


Abbildung 6.3: Skizze der Experimentgeometrie. Die Scanzone ist durch den grauen Rahmen angedeutet. Die Mikroskopaufnahme dieser Zone zeigt das Reißende bei Probe PMMA2.

einer Übersicht dargestellt. Bild a) zeigt noch einmal die Mikroskopaufnahme des Reißendes. Der von links kommende Riß bricht in der Mitte des Fotos zum ersten Mal nach oben und unten senkrecht von der Grenzfläche aus. Die Ursache dafür kann der Einschluß von Verunreinigungen an der Grenzfläche sein. An ihnen wurde der Riß zunächst gestoppt. Durch das Propagieren der Rasierklinge wurde jedoch weiter Spannung in die Zone eingebracht, bis die Probe schließlich in vertikalem Ausreißen relaxierte. Nach diesem ersten Abweichen von der Grenzfläche fand der Riß zunächst wieder dorthin zurück, um schließlich in einer fächerförmigen Struktur (rechte Bildhälfte) auszulaufen. Die Strukturvielfalt im makroskopischen Bereich macht diese Probe zu einem besonders interessanten Anschauungsobjekt für die SM-SAXS Untersuchungen auf mikroskopischer Ebene. Die Unschärfe des urprnglichen Risses entlang der Grenzschicht ist darauf zurückzuführen, daß die Fokusebene des Mikroskops nicht auf der Oberfläche, sondern bereits in der Probe liegt, um die inneren Strukturen scharf abzubilden. Dunkel erscheinen im Bild größere Defekte und Hohlräume, die Licht im sichtbaren Bereich streuen. Der graue Rahmen deutet hier ebenfalls die Größe des Scanfeldes an. Die Drehung des Fotos gleicht einen Tilt der Mikroskopkamera von 4° aus.

Abbildung 6.4 b) repräsentiert schließlich das aus 400 Einzelaufnahmen zusammengesetzte SM-SAXS Muster des Probenbereichs innerhalb des grauen Rahmens. Durch die Rasterung in Abständen von jeweils $10 \mu\text{m}$ mit einem ebenso großen Strahldurchmesser, wurde somit nahezu der gesamte Scanbereich erfaßt.

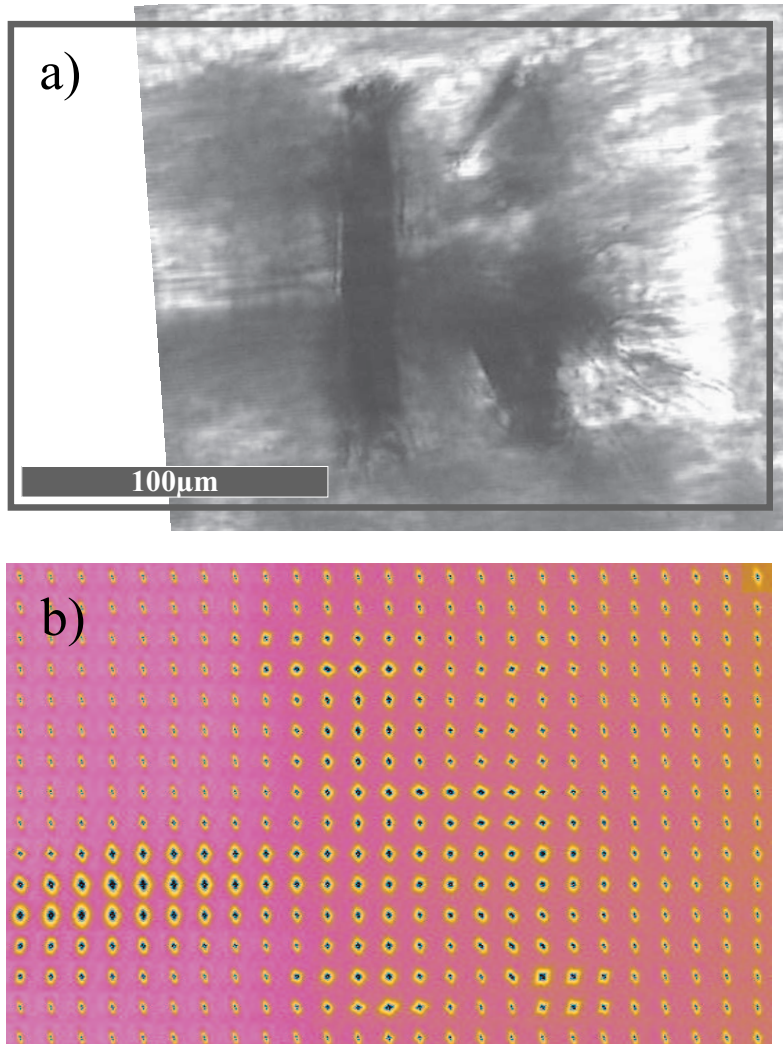


Abbildung 6.4: Ergebnisse des SM-SAXS Experiments an Probe PMMA2. Teil a): Mikroskopaufnahme der Rißspitze. Der graue Rahmen deutet die Scanzone an. Teil b): Karte der an den einzelnen Meßpositionen aufgenommenen zweidimensionalen SAXS Daten (400 Einzelaufnahmen, $0.15\text{nm}^{-1} \leq q \leq 1.94\text{nm}^{-1}$). Achtung: Durch die Scanrichtung beim Messen können die einzelnen Bilder in der Übersicht nur um 90° nach rechts gedreht dargestellt werden. Der rechte Rand eines jeden einzelnen SAXS-Bildes in der obigen Darstellung entspricht somit dem oberen Rand in der realen Aufnahme.

Die undurchstahlten Bereiche ergeben sich aus der Differenz des runden Strahlquerschnitts zur quadratischen Fläche zwischen den Scanpositionen. Beim Vergleich zwischen Abbildung 6.4 Teil a) und Teil b) fällt sofort auf, daß ausgeprägte Streumuster an den Orten wahrzunehmen sind, an denen auch im Mikroskop deutliche Muster auftauchen.

6.1.2 Messungen an Probe PMMA3

In einer weiteren Meßzeit wurden SM-SAXS-Untersuchungen an der Probe PMMA3 durchgeführt. Durch den technischen Fortschritt an dem Meßplatz ID13 stand für diese Messungen ein Strahl mit einem reduzierten Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ zur Verfügung.

Abbildung 6.5 gibt analog zur Abbildung 6.4 die Gegenüberstellung von Mikroskopaufnahme und SM-SAXS-Übersicht wieder. Das Mikroskopbild im Teil Abb. 6.4 a) zeigt im Kontrast zum Rißverlauf an Probe PMMA2 nur einen geraden von links kommenden Riß, der noch vor der Bildmitte endet. Das graue Quadrat um die Rißspitze zeigt den Bereich der Scanzone an. Sie hat eine Größe von $160 \mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$. Bild Abb. 6.4 b) repräsentiert die der räumlichen Anordnung folgende Karte der 256 SAXS-Aufnahmen. Der horizontale und vertikale Abstand zwischen den Meßpositionen betrug jeweils $10 \mu\text{m}$.

Diese an makroskopischen Strukturen arme Probe wurde bewußt aus einer Vielzahl von Messungen (s. Anhang B.4) ausgewählt, um den Verlauf der mikroskopischen Strukturveränderung vom Riß in das umliegende Material hinein, störungsfrei nachvollziehen zu können. Obwohl die Rißbreite im dargestellten Bereich $10 \mu\text{m}$ nicht übersteigt (s. Abb. 6.5 a)), sind in den SM-SAXS-Daten (s. Abb. 6.5 b)) dennoch in Entfernungen von etwa $20 \mu\text{m}$ deutlich ausgeprägte Streumuster detektierbar. Die Mehrzahl der Meßpositionen in den rißfernen Bereichen zeigt jedoch nur schwache Streuintensität, die auf den unmittelbaren Bereich um den Beamstop konzentriert ist.

Um auch die mikroskopische Struktur von Probenbereichen zu prüfen, die nicht mehr in der Mikroskopaufnahme zu sehen sind, wurde zusätzlich ein Scan mit einer Größe von $2005 \mu\text{m} \times 2005 \mu\text{m}$ und einer Schrittweite von $100 \mu\text{m}$ durchgeführt. Er ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Seine Größe deckt somit die Hälfte der Probenhöhe ab (vgl. Plattendicke: 2 mm). Abgesehen von sehr wenigen ausgeprägten Streumustern ist auch hier wieder schwaches, um den Beamstop kon-

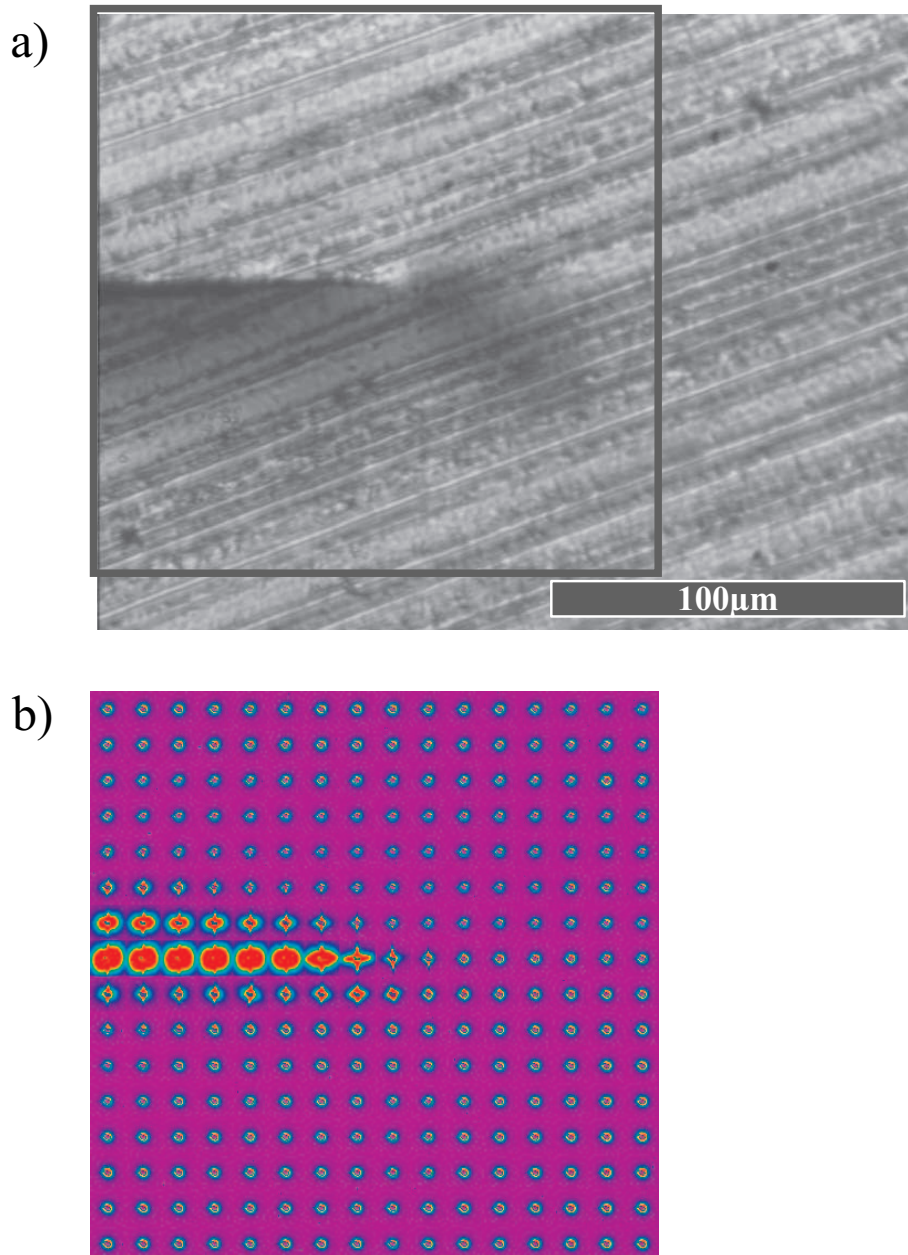


Abbildung 6.5: Ergebnisse des SM-SAXS Experiments an Probe PMMA3. Teil a): Mikroskopaufnahme der Rißspitze. Der graue Rahmen deutet die Scanzone an. Teil b): Karte der an den einzelnen Meßpositionen aufgenommenen zweidimensionalen SAXS Daten (256 Einzelaufnahmen $0.15\text{nm}^{-1} \leq q \leq 1.84\text{nm}^{-1}$).

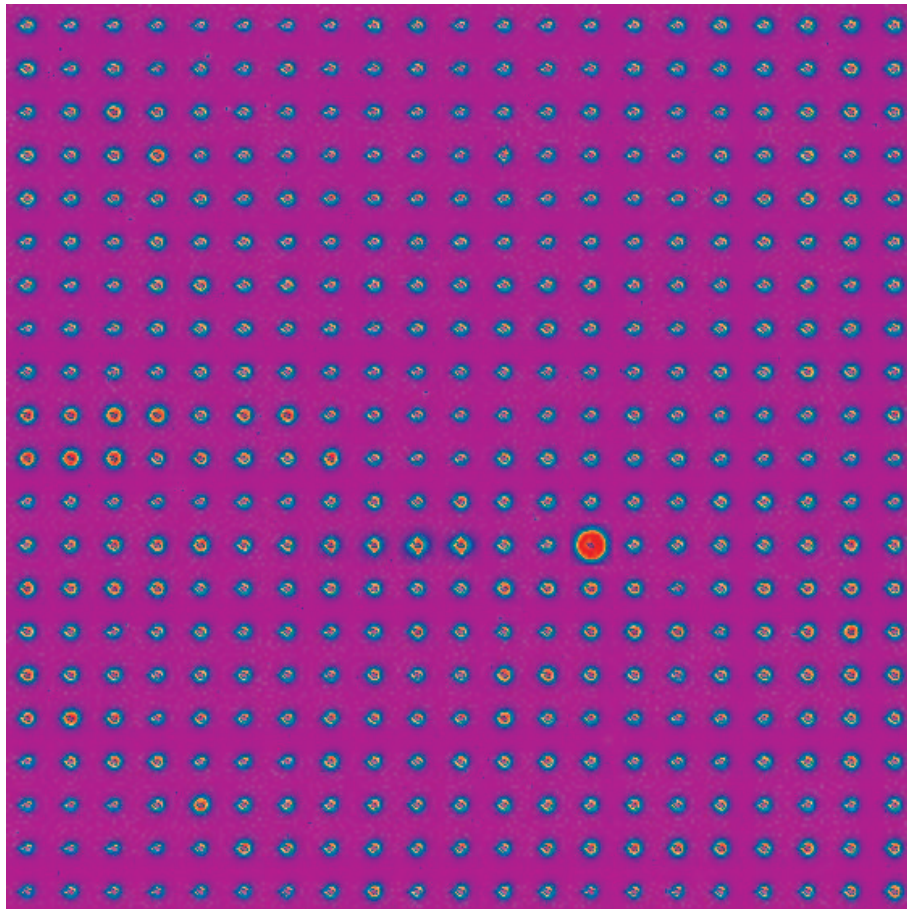


Abbildung 6.6: Großmaschige SM-SAXS Rasterung der Probe PMMA3 (441 Einzelaufnahmen). Scanabstand ist jeweils $100 \mu m$.

zentriertes Streuverhalten vorherrschend. Intensive Streumuster traten vereinzelt auf, ließen aber keinen Zusammenhang erkennen. Es sei darauf hingewiesen, daß bei einem Strahldurchmesser von nur $5 \mu m$ und einem Scanabstand von $100 \mu m$ insgesamt eine schlechte räumliche Auflösung vorliegt. Ein Übersichts-Scan zeigt folglich nur, ob auch in größeren Abständen von den im Mikroskopbild sichtbaren Defekten noch mikroskopische Veränderungen des Materials existieren. Er veranschaulicht nicht die räumliche Entwicklung von Defekten.

6.1.3 Reduktion großer Datenmengen

Die Reduktion der Daten erfolgte im Wesentlichen analog zur in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 6.7 skiz-

ziert. Die Unterschiede zu den USAX-Messungen liegen in der Gesamtmenge der Daten. Durch die kurzen Meßzeiten und hohen räumlichen Auflösungen der Scans standen in kurzer Zeit große Datenmengen zur Verfügung, so daß informationsverarbeitungstechnische Schritte eingefügt werden mußten, um sie handhabbarer zu machen.

Im obersten Bild von Abbildung 6.7 ist das gesamte Detektorarray dargestellt. Es hat eine Größe von 8 MB und ist daher in der Serienverarbeitung eines gesamten SM-SAXS Scans äußerst speicherintensiv und deshalb trotz leistungsfähiger Rechner nur sehr langsam zu bearbeiten. Da sich das auswertbare Streusignal zudem nur in einem sehr begrenzten Bereich in der Bildmitte befindet, wurden die Originalaufnahmen entsprechend ausgeschnitten. Im gleichen Arbeitsgang wurde der Bildausschnitt vom Detektorformat in Ascii-Format gewandelt. Dies erlaubte die Weiterverarbeitung des Streubildes in LAMP (Large Array Manipulation Program, entwickelt am Institut Laue Langevin, s. www.ill.fr). Die dazu nötigen Makros sind im Anhang aufgeführt.

Im zweiten Schritt wurde LAMP dazu verwendet, Sektorschnitte entlang ausgewählter Richtungen zu integrieren. Das Ergebnis ist eine Streukurve, die die Intensität in Abhängigkeit von den Detektorpixeln beschreibt. Dieser Arbeitsschritt konnte trotz einem Datenaufkommen von bis zu 400 Einzelaufnahmen pro Scan nicht automatisiert werden. Gründe dafür sind Ereignisse im Streubild, die Verfälschungen der Streudaten mit sich bringen. Dies ist zum Beispiel der Durchflug hochenergetischer Teilchen durch den Detektor, die im Streusignal sogenannte Spikes verursachen. Deren Auswirkung sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Eine weitere Verfälschung der Streukurve tritt bei hohen Streuintensitäten auf. Der Detektor zeigt die Streuintensität bei zu hoher einfallender Strahlungsenergie nicht mehr

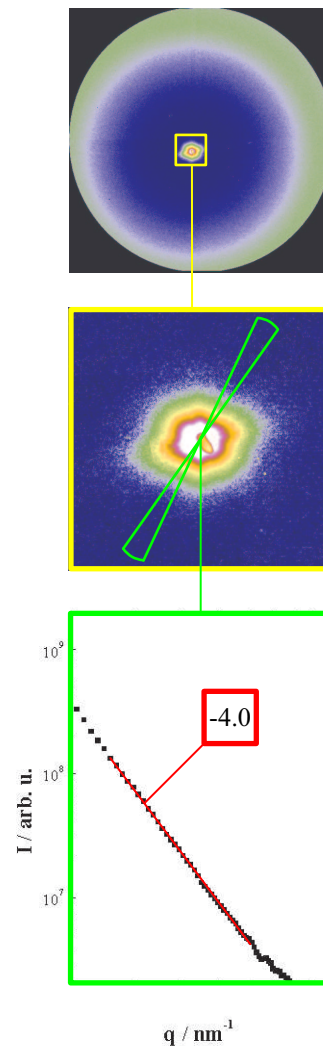


Abbildung 6.7: Schritte der Datenreduktion. Zur Diskussion siehe Text.

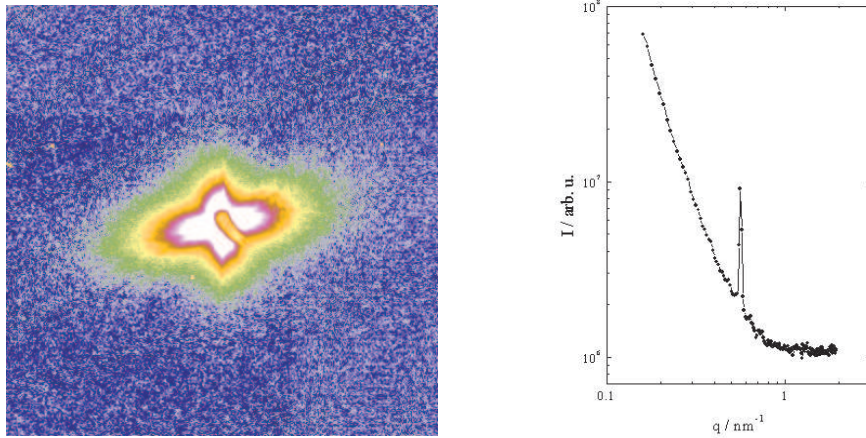


Abbildung 6.8: Der Durchflug hochenergetischer Teilchen macht sich im Streubild (links) als Punkte erhöhter Intensität und in der Streukurve (rechts) als Spikes bemerkbar.

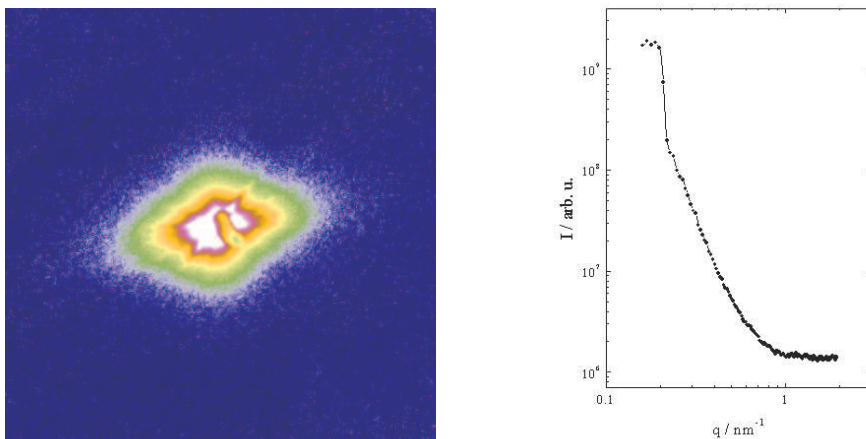


Abbildung 6.9: Die Sättigung des Detektors bei besonders hoher Streuintensität ist im Streubild (links) häufig kaum zu erkennen. In der Streukurve (rechts) zeigt er sich als Plateau bei kleinen q .

linear an. Es kommt zu Überläufen der Pixel in dem Detektorbereich auf den die hohe Intensität auftrifft. Abbildung 6.9 verdeutlicht diesen Effekt. Eine Einzeldurchsicht war daher unerlässlich, um die verfälschten Kurvenbereiche festzuhalten und von der weiteren Auswertung auszuschließen.

Im letzten Verarbeitungsschritt wurden die Untergrundkorrektur durch Abzug der Leermessung, die Umrechnung der Detektorpixel in q sowie die abschließende

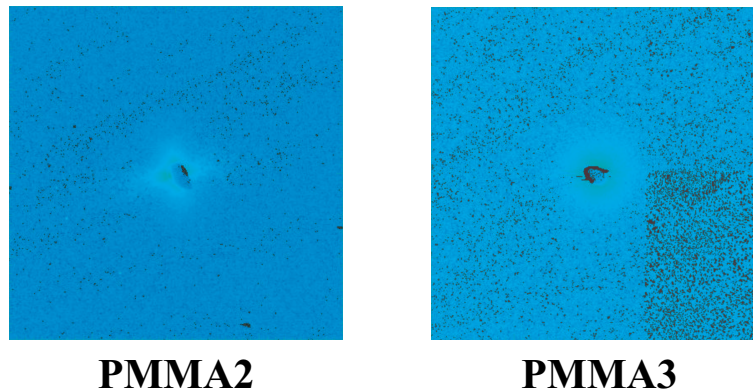


Abbildung 6.10: Streuung des unbeschädigten Volumenmaterials von PMMA2 (links) und PMMA3 (rechts).

Datenextraktion durchgeführt. Letztere bestand entweder aus einem Geradenfit an die doppellogarithmische Auftragung der Daten und der sich daraus ergebenden Steigung oder aus der Integration der Gesamtintensität unter der Streukurve. Diese Unterschritte wurden mit Hilfe weiterer Makros abgearbeitet (LabTalk Makros unter MicrocalTMOriginTM 5.0 im Anhang).

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund der deutlich größeren Zahl an Meßpositionen im Vergleich zu den USAX-Messungen ist eine analoge Vorgehensweise bei der Diskussion der Ergebnisse bis ins Detail nicht möglich. Zur verständlicheren Darstellung der Ergebnisse wurden hier ausschließlich graphische Mittel eingesetzt.

Da es zudem deutliche Unterschiede in der Analyse der beiden untersuchten Proben gibt, werden sie getrennt diskutiert.

6.2.1 Streuung des Volumenmaterials

Im Gegensatz zu den USAX-Untersuchungen ist die Volumenstreuung der Proben im Winkelbereich des SAXS vernachlässigbar. Sie entspricht der Streuung eines vollkommen unstrukturierten, amorphen Materials. Abbildung 6.10 zeigt die Streuung des unbeschädigten Materials. Bei beiden Polymeren ist nur eine schwache Streuung in unmittelbarer Nähe des Beamstops zu erkennen. Sie resul-

tiert aus einer Aufweitung des Strahls in der Probe, die nicht vollständig von der Untergrundkorrektur erfaßt wurde. Schwarze Pixel signalisieren negative Werte. An diesen Detektorpositionen war trotz Berücksichtigung der Absorption des Materials der Untergrund höher als die Messung. In der Aufnahme von PMMA3 ist in der rechten unteren Ecke des Bildes ein erhöhtes Rauschen festzustellen. Dies ist auf einen leichten Defekt des Detektors zurückzuführen und macht sich nur bei sehr geringen Intensitäten bemerkbar.

6.2.2 Ergebnisse zu Probe PMMA2

Wie in den S-USAX-Daten wurde auch beim SM-SAXS von Probe PMMA2 keine Braggpeaks im Streubild beobachtet. Es kann also erneut das Vorhandensein hoch geordneter Strukturen im Größenbereich des SAXS (im eingesetzten Setup: 0.7 nm - 42 nm) ausgeschlossen werden.

Abbildung 6.11 zeigt den Verlauf einer typischen Streukurve (zur Erläuterung s. Bildunterschrift). Alle Streukurven aus der unmittelbaren Defektzone zeigen auch im SAXS Skalenverhalten. Beispiele für das erzielte Steigungsspektrum sind in Abbildung 6.12 zu sehen. Zur Ermittlung des Intensitätsabfalls wurden jeweils im Bereich von $0.28 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 0.57 \text{ nm}^{-1}$ Geraden an die doppellogarithmische Darstellung der Daten angepaßt. Sie sind als gestrichelte Linien in Abbildung 6.12 dargestellt. Ihre Steigung liefert den Exponenten des Intensitätsabfalls.

Die Werte der Steigungen können aufgrund der großen Zahl von Meßpositionen nicht mehr in Tabellenform wie im S-USAX dargestellt werden. Aus diesem Grund wird zu einer graphischen Präsentation als Graustufenbild übergegangen. Dabei werden Steigungen von -1.5 bis -5.0 (Fitfehler ± 0.1) in Graustufen von weiß bis schwarz übersetzt. Das Inkrement betrug dabei 0.1 je Graulevel. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13 rechte Spalte gezeigt. a), b) und c) entspricht der Auswahl an Richtungen (30° , 60° und 90°) der Schnitte, die aus dem zweidimensionalen Streubild entnommen wurden. Darin sind auch entsprechend die Richtungen 210° , 240° und 270° enthalten. Aufgrund der Symmetrie des Streubildes wurden die um 180° gegeneinander stehenden Äste addiert. Ein Schnitt in 0° -Richtung wurde nicht durchgeführt. Der Primärstrahl wurde in dieser Richtung nicht vollständig durch den Beamstop abgedeckt und es kam daher zu Strahlbeugungen, die durch die Untergrundkorrektur nicht vollständig eliminiert werden konnten.

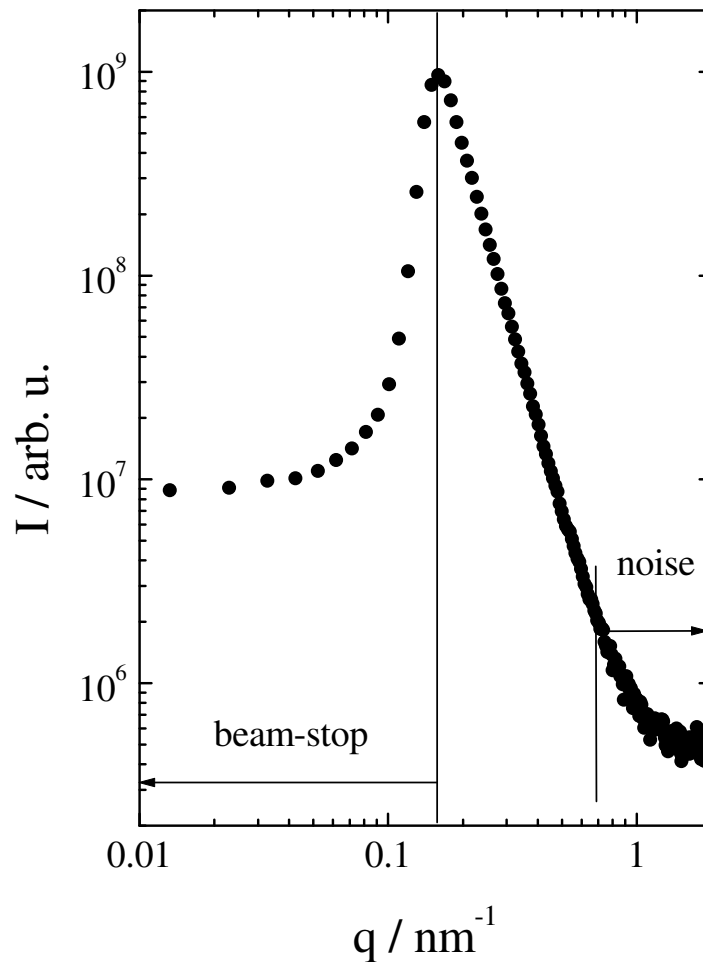


Abbildung 6.11: Typischer Kurvenverlauf eines Schnittes aus den SM-SAXS Daten. Im Bereich kleiner q ($< 0.15 \text{ nm}^{-1}$) wird das Streusignal durch den Beamstop abgeschattet, während ab $q \approx 0.7 \text{ nm}^{-1}$ die Intensität ins Rauschen übergeht. Für $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ dominiert der elektronische Untergrund des Detektors das Signal. Der mittlere Bereich, in dem die Kurve gerade abfällt ist für Geradenfits an die doppellogarithmische Darstellung der Daten geeignet. Die Steigung gibt den Exponenten von q wieder, mit dem die Intensität abklingt.

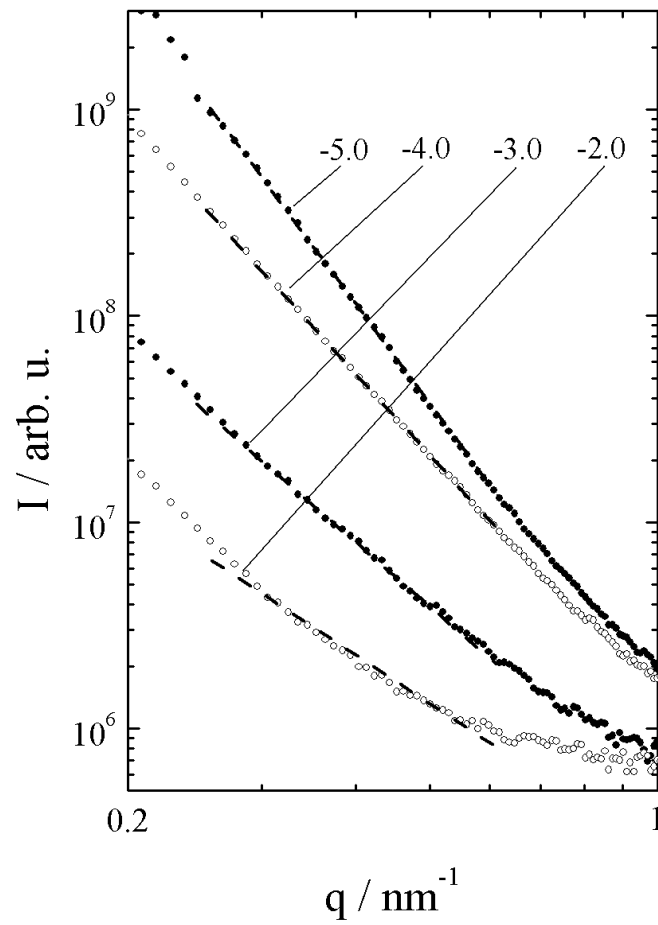


Abbildung 6.12: Beispiele für das beobachtete Exponentenspektrum im Abfall der Streuintensität an verschiedenen Meßpositionen von Probe PMMA2. Zur besseren Darstellung sind die Kurven gegeneinander verschoben.

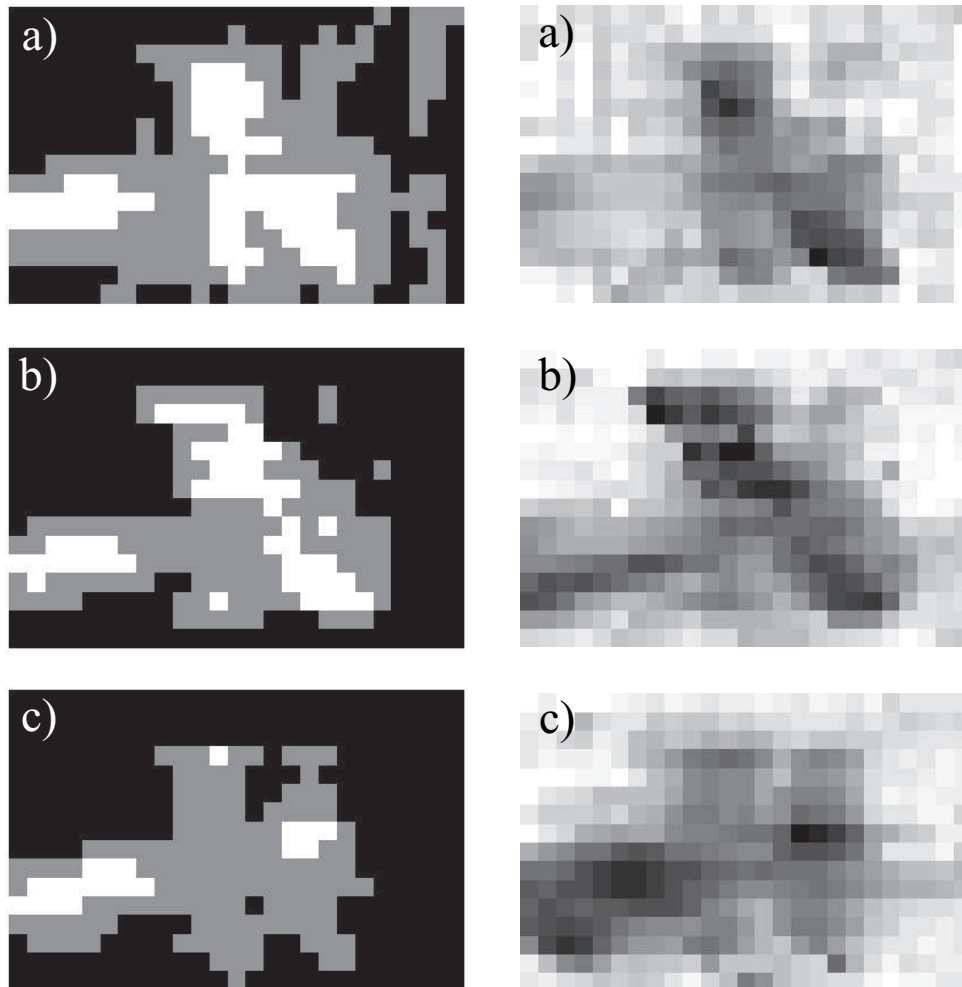


Abbildung 6.13: Darstellung der auf die Volumenstreuung normierten integralen Streuintensität (links) und der Exponenten im Abfall der Streukurve (rechts) in Graustufen. Die Teile a), b) und c) beziehen sich jeweils auf die verschiedenen Schnittrichtungen 30° , 60° und 90° . Die Kodierung für die Intensitätskarten ist logarithmisch: $1 \leq I_{int} < 10$ (schwarz), $10 \leq I_{int} < 100$ (grau), $100 \leq I_{int} < 1000$ (weiß). Für die Steigungskarten ist sie linear: $\alpha = -1.5$ (weiß = flachester Abfall) bis zu $\alpha = -5$ (schwarz = steilster Abfall) in einer Schrittweite von $\Delta\alpha = 0.1$ in den Graustufen.

Den Steigungsfeldern sind auf der linken Seite von Abbildung 6.13 die auf die niedrigste Intensität normierten, integralen Intensitäten unter den Streukurven gegenübergestellt. Auch bei dieser Observablen erfolgt die Darstellung in Graustufen. Zur besseren Unterscheidung des breiten Intensitätenspektrums ist die Abstufung logarithmisch, so daß niedrige ($1 \leq I_{int} < 10$) schwarz, mittlere ($10 \leq I_{int} < 100$) grau und hohe Intensitäten ($100 \leq I_{int} < 1000$) weiß erscheinen.

Identifikation von Meßpositionen mit Volumenverhalten

Bereits bei grober Betrachtung fällt auf, daß Meßpositionen, die in der Abbildung der integralen Intensität schwarz markiert sind, in der Steigungsdarstellung die hellsten Graustufen aufweisen (Steigungen von -1.5 bis -2.9). Im allgemeinen ist daher mit sehr schwacher Streuung eine sehr flache Steigung der Streukurve verbunden. Die nähere Betrachtung einer Streukurve (Abb. 6.14), die im Geradenfit eine Steigung von -1.5 erzielte, liefert die Erklärung für diesen außergewöhnlich flachen Abfall. Die insgesamt niedrige Intensität über den gesamten q -Bereich führt zu einem geringen Wert in der integralen Intensität unter der Kurve. Da die Intensität nur schwach über dem elektronischen Rauschen des Detektors (bei $I \approx 10^6$ cts) liegt, hat die Kurve eine so schlechte Statistik, daß ein Geradenfit nicht mehr zulässig ist. Eine niedrige Streuintensität liefert im SM-SAXS somit bereits ein ausreichendes Kriterium für volumenähnliches Streuverhalten. Daher wurden die Positionen, die in Abbildung 6.13 (links) in allen Streurichtungen schwarz markiert sind, als volumennahe Streuung identifiziert.

Exponenten im unmittelbaren Defektbereich

In den übrigen Positionen reichte das Exponentenspektrum von -5.0 bis -2.8. Im Rahmen der Fitgenauigkeit ist damit im SM-SAXS wie auch zuvor im S-USAX das Modell diffuser Grenzflächen von Salomons et al. [SALO99] anwendbar (s. Abschn.5.2.6). Die Aussage, daß es sich bei Exponenten von $\alpha = -5.0$ ($\beta \rightarrow 0$) um sehr diffuse und bei $\alpha = -3.0$ ($\beta \rightarrow 1$) um sehr scharfe Grenzflächen der Defekte handelt, kann daher direkt von den S-USAX-Messungen übernommen werden. Zur ausführlichen Diskussion des Modells s. Abschnitt 5.2.6. Ebenfalls analog zum S-USAX ist zu beobachten (s. Abb. 6.13 rechts), daß die diffusesten

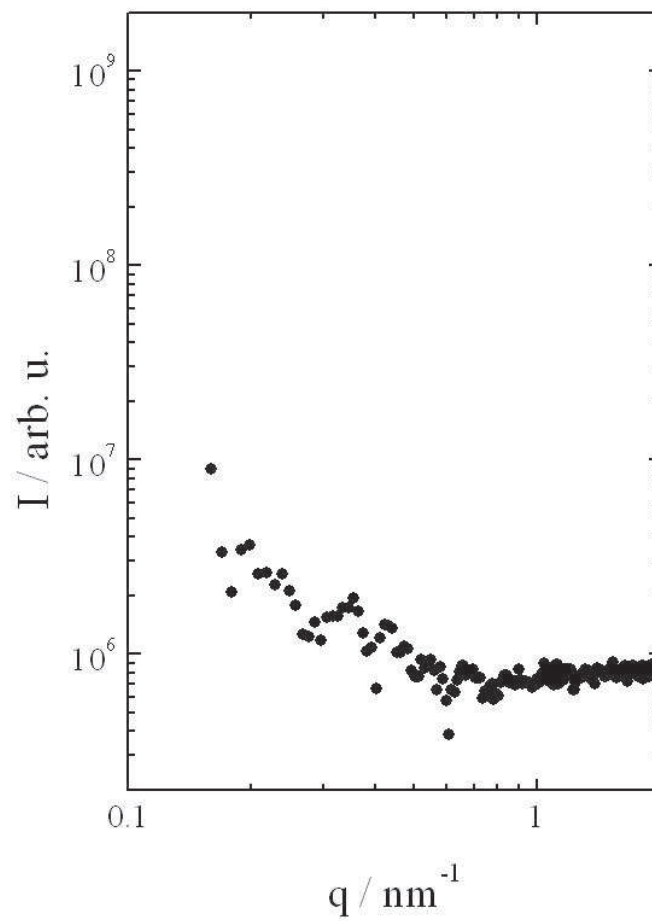


Abbildung 6.14: Beispiel für volumenähnliches Streuverhalten im SAXS. Zum besseren Vergleich der Intensität ist die Grafik analog zu Abbildung 6.11 skaliert.

Defektoberflächen nahe am Riß auftreten und im Mittel mit zunehmendem Abstand schärfer werden. Die Graustufen in Abbildung 6.13 wechseln von schwarz in unmittelbarer Nähe der im Mikroskop sichtbaren Strukturen, bis mittelgrau im Abstand von 10-30 μm davon entfernt.

Anisotropie zwischen den Streurichtungen

Bei intensiverer Analyse von Abbildung 6.13 (links) ist erkennbar, daß es Meßpositionen gibt, die nicht in alle Schnittrichtungen das gleiche Streuverhalten aufweisen.

Wie bereits oben erwähnt bedeutet eine schwarze Markierung in allen Streurichtungen, daß das durchstrahlte Volumen dem der unbeschädigten Probe ähnelt. Dies ist hauptsächlich im Randbereich des Scanfeldes der Fall.

Im Gegensatz dazu existieren Probenbereiche, die in alle untersuchten Richtungen sehr hohe integrale Intensitäten zeigen. Sie sind daher weiß markiert. Dies ist ausschließlich im Bereich der im Mikroskop erkennbaren makroskopischen Defekte der Fall und deutet auf eine große Zahl von Defekten mit regelloser Orientierung hin.

Im allgemeinen nimmt die Zahl der stark streuenden Meßpositionen mit steigender Schnittrichtung bis 90° ab. Das bedeutet, daß die Zahl der zur Streuung beitragenden Defekte auf mikroskopischer Größenskala mit einer Orientierung in 0° -Richtung (senkrecht zur Streurichtung) am geringsten ist.

Im Bereich des von der linken Seite (in 0° -Richtung) ins Scanfeld kommenden makroskopischen Risses (s. Abb. 6.4) sind auf mikroskopischer Skala hingegen alle Orientierungen vertreten. Das gleiche Probenareal verhält sich im Falle der Steigungskarten jedoch deutlich anders: von der 30° - bis zur 90° -Schnittrichtung nimmt die Diffusivität der Grenzfläche zu (mittelgrau bis schwarz im betrachteten Bereich in den Bildern von a) bis c) in Abb. 6.13 rechts). Das heißt, in 120° -Richtung orientierte Defekte haben eine schärfere Grenzfläche, als in 0° -Richtung ausgerichtete Defektflchen.

Ein weiteres interessantes Strukturmerkmal im Mikroskopbild ist der vertikale (90° -Richt.) Riß beim ersten Ausreißen von der Grenzschicht (in der Mitte der Scanzone). Auf mikroskopischer Ebene ist nur in der oberen Hälfte bei den Schnittrichtungen in 30° und 60° eine ausgeprägte Streuintensität vorhanden. Das heißt, daß dort eine geringere Defektoberflche in 0° -Richtung orientiert ist. Für

den unteren Ast bricht die Intensität bereits bei Schnitten in 60° -Richtung ein, so daß die Defektausrichtung stärker unterhalb von 120° gebündelt ist. Trotz dieser deutlichen Orientierungstendenz der Defektgrenzflächen läßt ihre Beschaffenheit jedoch keine eindeutige Tendenz erkennen.

Als letztes Beispiel sei das Augenmerk auf die obere Hälfte der Fächerstruktur im Auslauf des Hauptrisses gelenkt. Ihre Hauptorientierung ist etwa 30° . Wie erwartet zeigt sie fast keine Streuintensität in dieser Richtung. Aber auch hier zeigt sich ein breites Spektrum der Defektflächenbeschaffenheit. Die höchste Diffusivität wird jedoch nicht erreicht, obwohl die Mikroskopaufnahme dieser filigranen Struktur dies erwarten ließe.

Diese drei Beispiele verdeutlichen, daß sich Mikroskopaufnahme, Intensitäts- und Exponentenbetrachtung ergänzen. Jede dieser Vergleiche bringt zusätzliche Informationen zur Defektstrukturentstehung und Energiedissipation beim Versagen einer Grenzfläche.

6.2.3 Ergebnisse zu Probe PMMA3

Der SM-SAXS von Probe PMMA3 enthält nur wenige Meßpositionen mit ausgeprägten Streumustern (Abb. 6.5). Sie sind in einem Bereich von $30 \mu m$ um den in der Mikroskopaufnahme sichtbaren Riß konzentriert. Dort kann jedoch neben dem bisher beobachteten linearen Abfall im doppellogarithmischen Plot eine weitere Charakteristik der Streukurve beobachtet werden. Abbildung 6.15 zeigt Schnitte aus drei in der Vertikalen benachbarten Meßpositionen (von oben nach unten: Pos. 104, Pos. 120, Pos. 136). Die Rißspitze wird von Position 120 abgedeckt. Wie die roten Geraden belegen folgen die Streukurven aus Position 104 und 136 trotz niedriger Intensität einem Skalenverhalten. Die Streukurve von Position 120 zeigt hingegen eine deutliche Schulter. Eine derartige Kurve kann nicht mehr durch einen linearen Verlauf beschrieben werden. Dennoch wurden zunächst die Algorithmen zur Bestimmung der integralen Intensität wie auch der Steigung auf alle Kurven angewandt. Das Ergebnis ist in den Grauskalenkarten in Abbildung 6.16 dargestellt. Aus den Intensitätskarten auf der linken Seite kann abgelesen werden, daß fast alle Meßpositionen volumenähnliches Streuverhalten aufweisen. Die Ausnahme stellen die Positionen im Rißbereich dar, die fast ausschließlich vom Skalenverhalten abweichen (schraffierte Positionen). Lediglich in

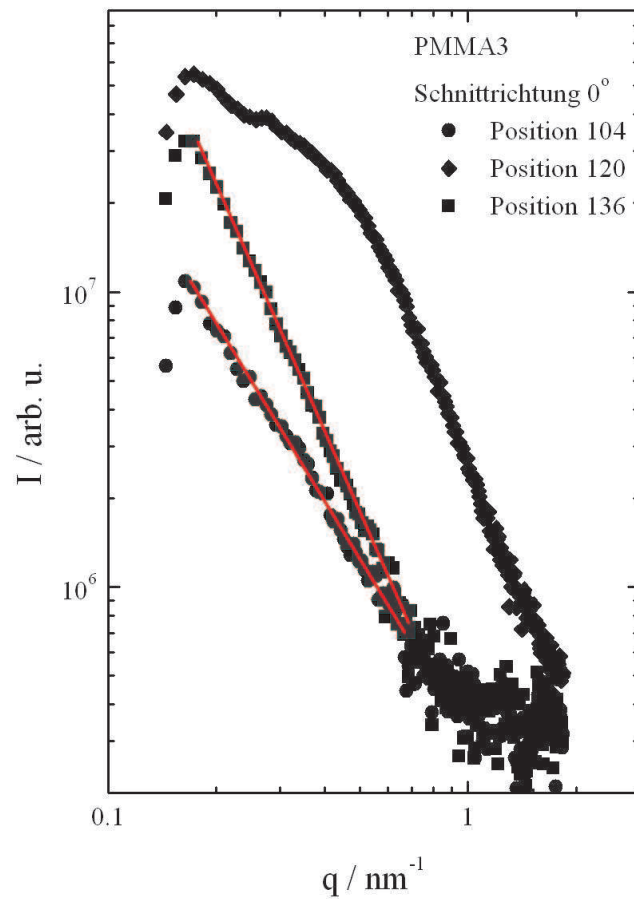


Abbildung 6.15: Beispiel für Abweichungen der Streukurve vom linearen Abfall in der doppellogarithmischen Darstellung der Streuintensität gegen q , gemessen an 3 senkrecht übereinanderliegenden Meßpositionen von Probe PMMA3. Position 120 liegt auf der Reißspitze. Der Reißverlauf ist horizontal.

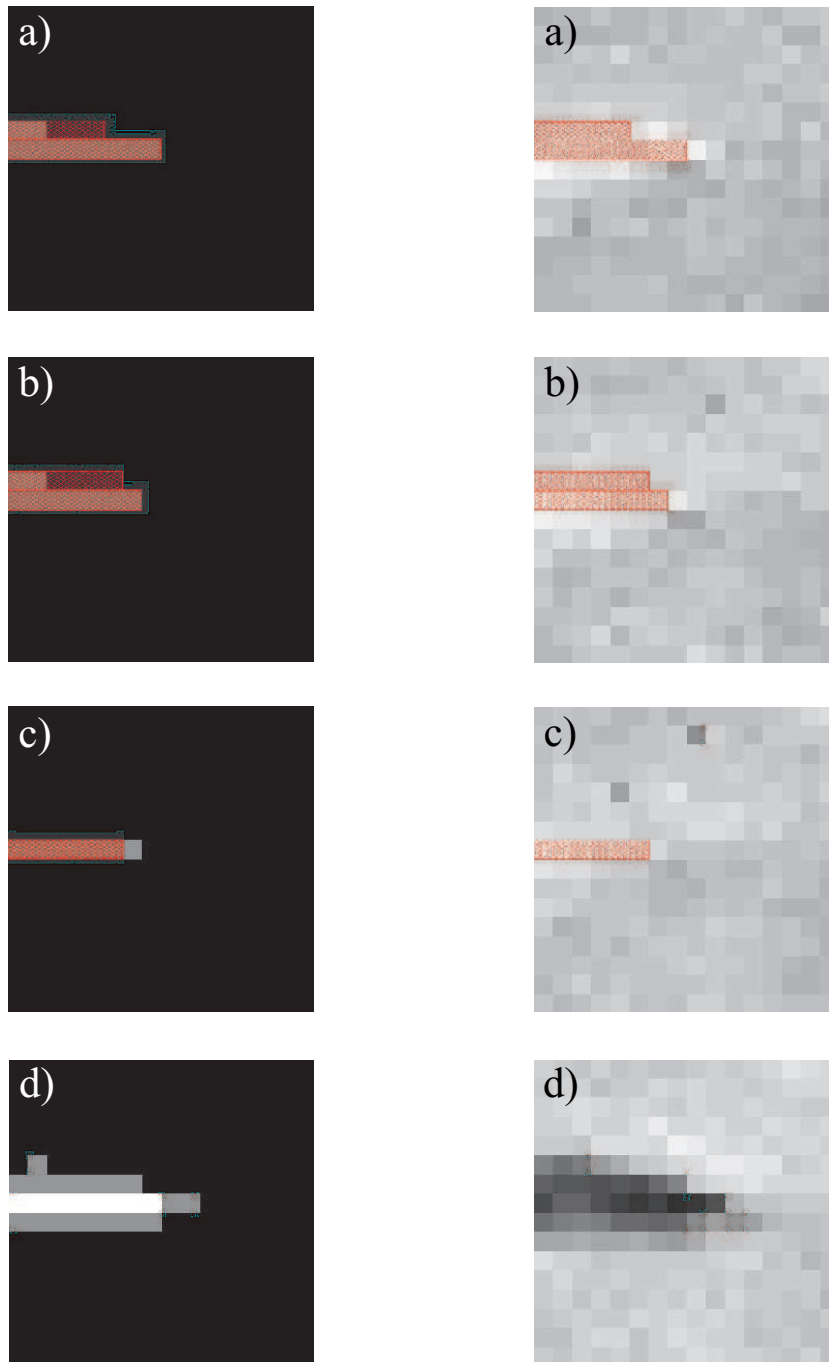


Abbildung 6.16: Darstellung der auf die Volumenstreuung normierten integralen Streuintensität (links) und der Exponenten im Abfall der Streukurve (rechts) in Graustufen. Die Teile a), b), c) und d) beziehen sich jeweils auf die verschiedenen Schnittrichtungen 0° , 30° , 60° und 90° . Die Kodierung für die Intensitätskarten ist logarithmisch: $1 \leq I_{int} < 10$ (schwarz), $10 \leq I_{int} < 100$ (grau), $I_{int} > 100$ (weiß). Für die Steigungskarten ist sie linear: $\alpha = -1.5$ (weiß = flachester Abfall) bis zu $\alpha = -5$ (schwarz = steilster Abfall) in einer Schrittweite von $\Delta\alpha = 0.1$ in den Graustufen. Die schraffierten Flächen markieren die Positionen, in denen kein Skalenverhalten der Streukurven gefunden wurde.

der 90° -Schnitttrichtung können nach wie vor in allen grau und weiß markierten Positionen in Abbildung 6.16 d) (links) Geraden an die doppellogarithmische Streukurve angepaßt werden. Diese Streuung stammt von Defektgrenzen, die parallel zum Riß orientiert sind. Hier könnte die Vermutung nahe liegen, daß es sich um Reflexionen an den unmittelbaren Bruchflächen handelt. Der Strahl hatte jedoch lediglich einen Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ bei einem Abstand von $10 \mu\text{m}$ der Meßpositionen zueinander. Da der makroskopische Riß jedoch maximal eine Breite von $10 \mu\text{m}$ hatte, sind erhöhte Streuintensitäten im Abstand von bis zu $20 \mu\text{m}$ vom Riß nicht mehr durch Reflexionen zu erklären. Eine mögliche Erklärung sind mikroskopische Risse oder Dichteschwankungen parallel zum Hauptriß, die eine sehr diffuse Grenze zum Material, d.h. sehr steile Abfälle der Streukurven (dunkelgrau bis schwarz in der Steigungskarte d) rechts), aufweisen.

In allen schraffierten Bereichen in Abbildung 6.16 muß hingegen ein neues Modell zur Beschreibung der Streukurven gefunden werden. Das Bild der Kurven ist durch eine mehr oder weniger stark nach oben gewölbte Schulter geprägt. Abbildung 6.17 zeigt oben die dreidimensionale Darstellung des Streumusters und unten die dazugehörigen Schnitte in 0° -, 30° -, 60° - und 90° -Richtung. Aus dem 3D-Plot ist bereits deutlich zu erkennen, daß es sich um zwei unabhängige Streueffekte handelt: 1. mit besonders steilem Abfall in 90° -Richtung und 2. mit leicht gewölbtem Abfall aber breiterer Richtungsverteilung um die 0° -Richtung. Die Kurven in Abbildung 6.17 verdeutlichen diesen Sachverhalt. In 90° -Richtung ist der Intensitätsverlauf steil und gerade (offene Kreise). In den übrigen Schnitttrichtungen hat die Wölbung der Schulter in 0° -Richtung ihr Maximum und ist bis zur 60° -Richtung abgeklungen (geschlossene Symbole). Der erste Fall ist bereits oben durch das Modell diffuser Grenzflächen beschrieben worden. Im zweiten Fall zeigen die Kurvenverläufe abgesehen von der Schulter keine markanten Muster, wie z.B. Braggpeaks. Daher muß zur Beschreibung ein sehr allgemeines Modell angenommen werden, das wenig Informationen über die entstandenen Strukturen voraussetzt. Da alle Defekte in erster Näherung Löcher (lokal begrenzte Bereiche verschiedener Dichte) sind, wird hier ein Kugelmodell zur Beschreibung der Daten herangezogen. In der Projektion auf die Schnitttrichtung ist eine Näherung durch Kreise (in zwei Dimensionen) legitim. Über den Radius der Kugeln kann damit die entsprechende Abmessung der Defekte in Projektionsrichtung genähert werden. In der dreidimensionalen Betrachtung handelt es sich nicht um Kugeln, denn durch die Bündelung der Streuung um die 0° -Richtung herrscht hier eine Anisotropie vor, die bei Kugeln ausgeschlossen ist.

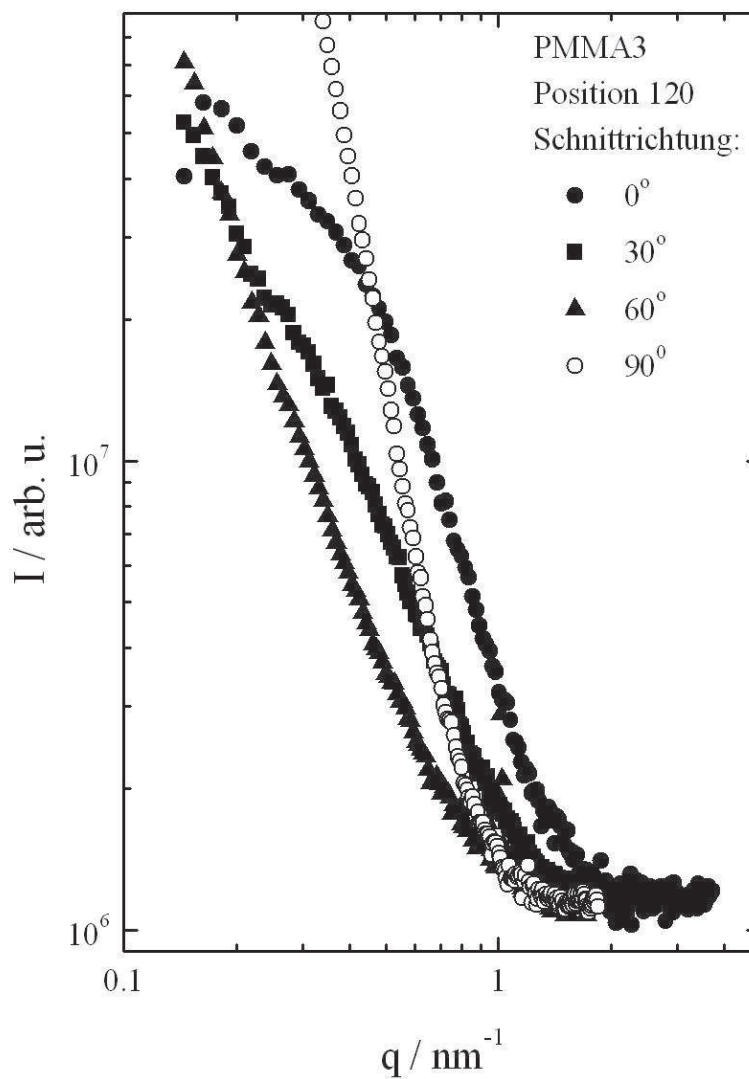
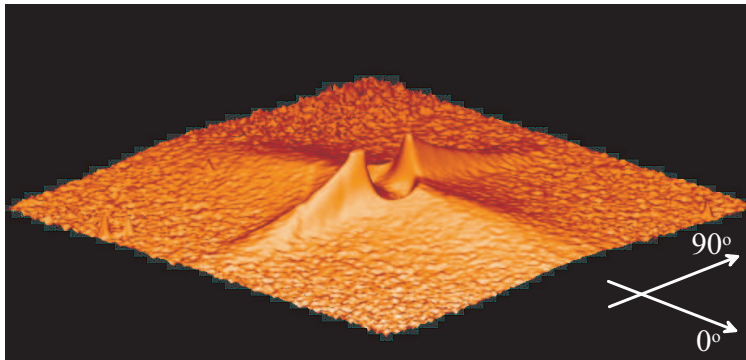


Abbildung 6.17: Oben: Dreidimensionale Abbildung der Streuintensität von Position 120. Unten: Streukurven, die in den vier verschiedenen Schnitttrichtungen aus dem Streubild entnommen wurden.

Anpassung durch das Kugelmodell

Unter der Annahme, daß im untersuchten System keine Fernordnung vorliegt, geht der Strukturfaktor gegen 1. Dann ist die gestreute Intensität durch

$$I(q) = KNP(q) \quad (6.1)$$

gegeben. Dabei ist K der Kontrastfaktor, der durch die Differenz der Elektronendichten zwischen dem verwendeten Polymer und den Hohlräumen bestimmt ist und N die Anzahl der Streukörper im durchstrahlten Volumen.

Der vom Impulsübertrag q ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$, λ Wellenlänge, Θ Streuwinkel) abhängige Formfaktor

$$P(q) = v_0^2 F^2(q, r) \quad (6.2)$$

setzt sich zusammen aus dem Volumen des Streukörpers (hier Kugel)

$$v_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (6.3)$$

und der Streuamplitude einer homogenen Kugel

$$F(q, r) = 3 \frac{\sin qr - qr \cos qr}{(qr)^3}. \quad (6.4)$$

Bei Annahme einer polydispersen Verteilung der Kugelradien ist folgende Modifikation des Formfaktors vorzunehmen [KINN84]:

$$P'(q) = \frac{\int_0^\infty f(r)P(q)dr}{\int_0^\infty f(r)dr}. \quad (6.5)$$

Im allgemeinsten Fall entspricht die Verteilung einer Gausskurve

$$f(r) = H \exp\left(\frac{-(r - r_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (6.6)$$

wobei H die Höhe der Verteilung und

$$N = \int_0^\infty f(r)dr \quad (6.7)$$

die Gesamtzahl der Streukörper beschreibt. Die Anpassungsparameter an die Daten sind der mittlere Radius r_0 und die Breite der Verteilung σ . Die Verteilung ist nicht normiert, da in den untersuchten Streuvolumina die Gesamtzahl der Streuer variieren kann. Der Höhe H kommt somit die Aufgabe eines weiteren Fitparameters zu. Für die gesamte Streuintensität gaussverteilter sphärischer Streukörper gilt dann mit den Gleichungen 6.1 bis 6.7

$$\begin{aligned}
 I'(q) &= KH \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) \left\{\frac{4}{3}\pi r^3\right\}^2 \left\{3\frac{\sin qr - qr \cos qr}{(qr)^3}\right\}^2 dr \\
 &= KH \left(\frac{4\pi}{q^3}\right)^2 \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) (\sin qr - qr \cos qr)^2 dr \quad (6.8)
 \end{aligned}$$

Zum Vorgehen bei der Anpassung der Kurve sei auf den Anhang B.1 verwiesen. In Abbildung 6.18 ist für die zentrale Position 120 am Reißende die Simulation an den Datensatz angepaßt. Die Simulation entspricht einem Radius von $r_0 = 2.8$ nm und einer Verteilungsbreite von $\sigma = 1$ nm. Der Parameter H ist hier bedeutungslos, da keine Kalibrierung der Meßstrecke auf absolute Intensitäten möglich war. Das bedeutet für die Streukurve, daß im durchstrahlten Volumen senkrecht zum Hauptriß (entspricht der 0° -Schnitttrichtung) Strukturabmessungen von $d = (5.6 \pm 1)$ nm vorherrschen, die jedoch keine äquidistanten Abstände zwischen sich haben, denn sonst würde die Streukurve einen Braggpeak aufweisen.

6.3 Zusammenfassung der SM-SAXS-Ergebnisse

Die Volumenstreuung der mit SM-SAXS untersuchten Proben ist sehr gering. Sie wird hauptsächlich durch Rauschen dominiert. Daher ist die Identifikation der Probenpositionen im Scanfeld, die ein der Volumenprobe ähnliches Streuverhalten zeigen, allein durch eine geringe Streuintensität gegeben.

Die Ergebnisse der SM-SAXS Messungen an PMMA2 ($M_w = 191 \text{ kg/mol}$, $G_c = (290 \pm 130) \text{ J/m}^2$) sind vergleichbar mit den S-USAX Ergebnissen an der gleichen Probe. Die Streukurven fallen im doppellogarithmischen Auftrag linear ab. Ihre Exponenten in den Defektzonen reichen von -5.0 bis -2.8 und lassen sich daher im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls durch das Modell diffuser Grenzflächen

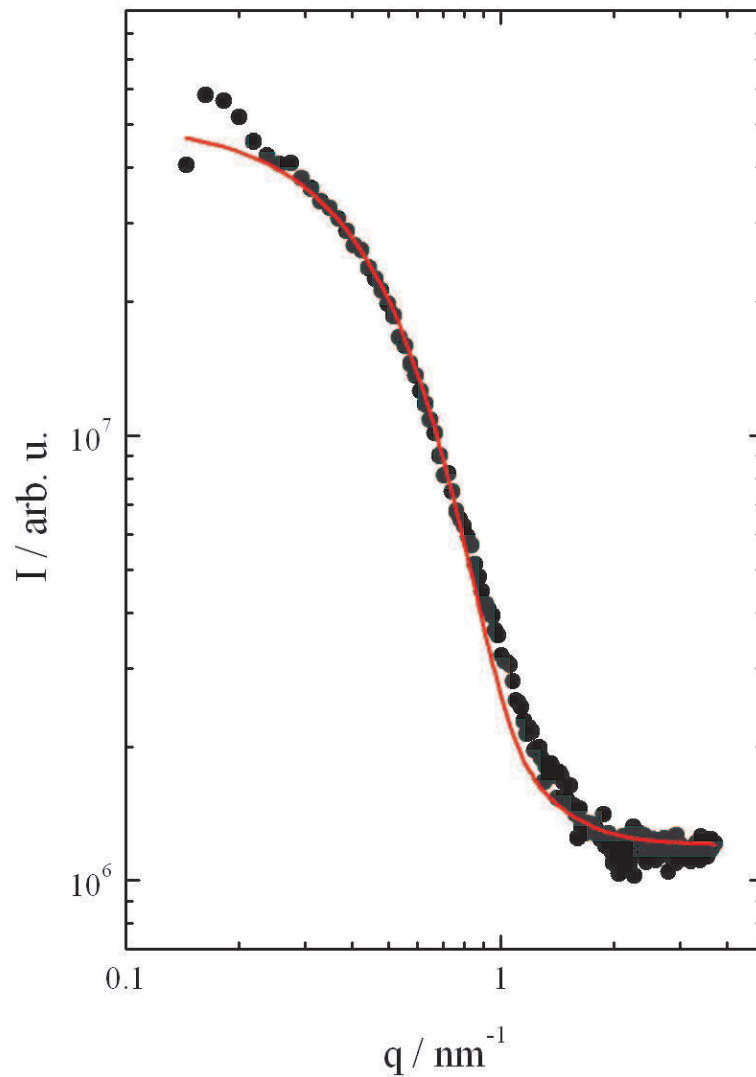


Abbildung 6.18: Beispiel für eine Anpassung einer Streukurve in 0° -Richtung durch das Kugelmodell. Der Radius beträgt $r_0 = 2.8 \text{ nm}$ und die Breite der Radienverteilung $\sigma = 1 \text{ nm}$. Das Abknicken der Kurve auf der linken Seite ist durch die Abschattung des Beamstops bedingt.

nach Salomons et al. [SALO99] erklären. Ebenso analog zum S-USAX verhält sich auch die Änderung der Diffusivität im Abstand zu den Hauptrissen. Am makroskopischen Riß ist die Grenzfläche am diffusesten und wird mit zunehmendem Abstand schärfer. Dies läßt auch hier den Schluß zu, daß in unmittelbarer Nähe des Risses durch die Diffusivität die größeren Oberflächen geschaffen werden und daher auch die meiste Energie dissipiert wird. Die größere Defektgrenzflche erklärt zudem die erhöhte Streuintensität im rißnahen Bereich. Durch die Betrachtung der Anisotropie können zudem Informationen über die Orientierung der Defekte gewonnen werden. Die Strukturen streuen in den einzelnen durchstrahlten Volumina sowohl isotrop, als auch anisotrop. Die anisotrop streuenden Meßpositionen enthielten Defekte, die sich am Hauptriß orientierten, aber auch Strukturen, die keiner ausgezeichneten Richtung folgten. In der Probe PMMA2 sind daher sehr viele verschieden orientierte Defektstrukturen anzutreffen, die allein durch die Diffusivität ihrer Grenzen zum Medium näher charakterisiert werden können. Ähnliche Ergebnisse werden durch TEM-Messungen von homogen vertreckten PMMA-Proben belegt. In Michler et al. [MICH92] (vgl. Abb. 6.19) wurden in Aufnahmen mit Gesichtsfeldern, deren Größe vergleichbar mit der Scanfldgre beim SM-SAXS sind, verschiedene Strukturformen gefunden: ein makroskopischer Riß auf Mikrometerskala und homogen verstreckte Crazes. "Homogen verstreckt" heißt, daß einzelne Fibrillen nicht aufgelöst werden können oder tatsächlich nicht vorhanden sind. In letzterem Falle handelt es sich beim Craze um eine Dichteschwankung im Material.

Die Messung an Probe PMMA3 ($M_w = 372 \text{ kg/mol}$, $G_c = (160 \pm 26) \text{ J/m}^2$) ist als Kontrast zur Probe PMMA2 untersucht worden. Während PMMA2 durch das Spalten an der Grenzfläche ein stark verzweigtes Rinetz entwickelte, zeigt PMMA3 lediglich den gerade auslaufenden Hauptriß. Damit befindet sich Probe PMMA2 bereits im dritten Bruchfestigkeitsbereich (s. Abschnitt 4.3). Dies ist auch aus dem fast 50% betragenden Fehler in G_c ersichtlich ($G_c = (290 \pm 130) \text{ J/m}^2$). Der Bruch verlief bereits nicht mehr ausschließlich in der Grenzfläche, sondern kam mehrmals ins Stocken und brach in das Material einer der beiden Platten aus. Hier kann nicht mehr von konstanter Rißpropagation gesprochen werden.

Der deutlich kleinere Fehler in der Bruchstabilität von Probe PMMA3 ($G_c = (160 \pm 26) \text{ J/m}^2$) zeigt, daß hier der Riß gleichmäßiger propagieren konnte. Hier ist von geringeren Schäden im Bereich um den Riß auszugehen. Wie erwartet verhalten sich die überwiegende Zahl der angesteuerten Meßpositionen volu-



Abbildung 6.19: Nachzeichnung von Abbildung 7.8 a) aus [MICH92]. Es handelt sich um eine TEM-Aufnahme von homogenen Crazes (grau) um die Reißspitze (weiß) in einer Volumenprobe von PMMA. Sie sind entlang des Risses (von unten ins Bild kommend) orientiert. Zitat "Die in Abbildung 7.8 erkennbaren Crazes zeigen entweder keine oder eine nur schwach ausgeprägte Fibrillierung".

menähnlich. In nächster Nähe zum Riß, in einer Breite von etwa $30 \mu\text{m}$, wurden parallel (entspricht Streurichtung 90°) zum Riß Strukturflächen mit diffuser Grenze zum Material detektiert. In anderen Orientierungsrichtungen zeigte sich eine Wölbung der Streukurve, jedoch kein ausgezeichneter Peak. Dies deutet auf die Existenz von ausgeprägten Defektstrukturen mit dominantem Formfaktor und einer Größenverteilung hin, die jedoch keine Fernordnung zueinander haben. Durch das Kugelmodell konnte an der Rißspitze in Näherung eine Größe in senkrechter Richtung zum Riß von etwa $(5.6 \pm 1) \text{ nm}$ bestimmt werden. Die Orientierung der Struktur und die Meßposition, an welcher die Streukurve aufgenommen wurde, legen nahe, daß es sich hier um Fibrillen handelt, die keine Fernordnung in den Abständen zueinander zeigen, jedoch einen Radius von 2.8 nm haben.

Beide Streueffekte zusammen lassen auf Strukturen wie die bereits oben erwähnten homogenen Crazes (s. Zitat [MICH92] in Abb. 6.19) schließen. Dabei ist der Craze parallel zum Riß orientiert. Die diffuse Grenzfläche (aus Streuung in 90° -Richtung) beschreibt den homogenen Übergang zum weniger dichten Material, das den Craze ausfüllt. Die geringere Dichte ist in erster Näherung durch die Fibrillierung des Materials gegeben. Diese Fibrillen werden durch die Streuung in 0° -Richtung nachgewiesen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Grenzflächenversagen von verschweißten PMMA-Platten untersucht. Neben der Bruchstabilität in Abhängigkeit von der Verschweißungsdauer stand die Defektstrukturbildung durch den Versagensprozeß im Mittelpunkt der Untersuchungen. Die dazu eingesetzten Meßmethoden waren der Double Cantilever Beam Test (DCB) zur Bestimmung der mechanischen Bruchstabilität, Höhenprofilometrie und Mikroskopie zur Beurteilung der Bruchflächen und scannende Röntgenstreuungsmessungen mit hoher Ortsauflösung zur Untersuchung der im Material befindlichen Defektstrukturen.

Zur Bestimmung der Korrelation zwischen Bruchstabilität und Grenzflächenbreite wurde ein von Schnell und Mitarbeitern ([SCHN97]) eingeführtes Verfahren verwendet: Mit Hilfe vorhandener Daten wurden aus den Temperzeiten die zugehörigen Grenzflächenbreiten berechnet und in Beziehung zu der entsprechenden, mittels DCB gemessenen, Bruchstabilität gesetzt. Es wurde für PMMA ein qualitativ vergleichbares Verhalten wie zuvor für PS ([SCHN97]) beobachtet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Lichtmikroskopie und Höhenprofilometrie der Bruchflächen muß jedoch für PMMA ($M_w = 134 \text{ kg/mol}$) von anderen Versagensmechanismen ausgegangen werden: In einem ersten Regime, das durch eine sehr niedrige Bruchstabilität charakterisiert ist, wächst hauptsächlich die effektive Grenzschichtfläche. Die durch die Herstellung der Proben bedingte anfängliche Rauigkeit muß überwunden werden. Zusätzlich findet in den Kontaktpunkten der beiden PMMA-Platten bereits eine Interdiffusion statt, die eine geringere Stabilität der Verchweißung verursacht. Die kritische Energiefreisetzungsrates G_c liegt für Proben mit nicht ausgeheilten Kontaktflächen unter 10 J/m^2 .

Sobald der Ausheilprozess abgeschlossen ist, kommt es im zweiten Regime zu einem sprunghaftigen Anwachsen der Bruchstabilität (bis ca. 80 J/m^2). Die gesamte Fläche steht nun zur Interdiffusion der Ketten zur Verfügung. Ein drittes Regime ist ab Werten von G_c größer 100 J/m^2 zu beobachten. Über die gesamte Grenzfläche können sich zunehmend Verschlaufungen der Ketten aufbauen, die die Bruchstabilität vergrößern. Ab einem Wert von etwa 280 J/m^2 sind DCB-Messungen nicht mehr möglich, da das Volumenmaterial instabiler wird als die Grenzfläche. Folglich ist die Rißbildung nicht mehr auf die Grenzfläche beschränkt. Dieses Verhalten motivierte Strukturuntersuchungen des rißnahen Bereichs.

Zur Strukturbestimmung wurde scannende Röntgenultrakleinwinkelstreuung (S-USAX) mit einem reduzierten Strahldurchmesser von $300 \mu\text{m}$ durchgeführt. Es wurden keine hochgeordneten Defektstrukturen beobachtet. Über die integrale Intensität, den Abfall der Streukurven und die Anisotropie der Streumuster wurden Aussagen über Größe und Beschaffenheit der durch die DCB-Messung im Material entstandenen Defektzone getroffen. Durch diese intensive Auswertung gelang es, Kriterien aufzustellen, die eine Unterscheidung zwischen der Streuung des Volumenmaterials und der aus den Defektbereichen aufzustellen. Dadurch entstand eine Einteilung in Bereiche ohne, mit schwacher und mit starker Schädigung. Starke Defekte konnten symmetrisch in einem Bereich mit einer Breite von $\pm 0.3 \text{ mm}$ um den Riß festgestellt werden. Der Bereich schwacher Schädigung reicht bis über $\pm 0.6 \text{ mm}$ in das Material hinein. Die Asymmetrie zeigt, daß hier die symmetrisch angelegte Belastung von außen eine geringere Rolle spielt, als lokale Spannungskonzentrationen an Einschlüssen. Abweichungen der Streuung von der Volumenstreuung wurden noch bis über 0.65 mm hinter dem Riß im Bereich der noch nicht gespalteten Grenzfläche festgestellt.

Die Beschaffenheit der Grenzflächen wurde im Rahmen des Modells diffuser Defektgrenzen ([SALO99]) bestimmt. Sehr diffuse Grenzflächen (linearer Dichteverlauf der Defektstrukturen zum umliegenden Material) befinden sich im Zentrum der Scanzone. Diskontinuierliche, scharfe Grenzflächen zwischen Defekt und Material liegen in den Rändern des Scanbereiches. Da die meiste Energie beim Versagen der Grenzfläche in unmittelbarer Rißnähe dissipiert wird, entspricht dies somit der Erzeugung besonders diffuser Grenzflächen. Je größer die im Material deponierte Energie ist, um so größer ist auch die erzeugte Oberfläche auf mikroskopischer Skala. Durch die Mittelung über die im Streuvolumen enthaltenen

Defekte entsteht so der Eindruck einer linearen Dichteänderung zwischen den Phasen.

Es wurden zwei Proben mit unterschiedlicher Bruchstabilität gemessen (PMMA1: $G_c = (80 \pm 7) \text{ J/m}^2$, $M_w = 134 \text{ kg/mol}$; PMMA2: $G_c = (290 \pm 130) \text{ J/m}^2$, $M_w = 191 \text{ kg/mol}$). Die Probe mit der stärksten Grenzschicht (PMMA2) zeigte die diffuseste Grenzfläche. Das heißt, daß bei der stärker verschweißten Probe beim Bruch mehr Energie in der Zone starker Schädigung dissipiert wird. Ferner ist auch die Defektzone größer, als bei der Probe mit der geringeren Bruchstabilität.

Mit der Scanning Microfokus-Röntgenkleinwinkelstreuung (SM-SAXS) wurde die Ortsauflösung der Scans deutlich erhöht. Der Strahldurchmesser betrug 5 bzw. 10 μm . Auch hier wurden zwei Proben mit unterschiedlicher Grenzflächenstabilität gemessen (PMMA2: $G_c = (290 \pm 130) \text{ J/m}^2$, $M_w = 191 \text{ kg/mol}$; PMMA3: $G_c = (160 \pm 26) \text{ J/m}^2$, $M_w = 372 \text{ kg/mol}$). Wie zuvor im S-USAX konnten auch im SM-SAXS bei keiner der beiden Proben hochgeordneten Strukturen beobachtet werden.

Bei der Probe mit der höheren Bruchstabilität (PMMA2) füllte die Defektzone fast den gesamten Scanbereich aus. Ihre Breite um die Rißspitze betrug ca. 160 μm . Analog zum S-USAX konnte bei dieser Messung der Probe PMMA2 das Modell diffuser Grenzflächen ([SALO99]) zur Beschreibung der gemessenen Streuintensität angewandt werden. Die diffusesten Grenzflächen befinden sich auch in diesen Messungen in unmittelbarer Nähe zu den Hauptrissen. Mit Abstand davon wurden sie schärfer.

PMMA3 hat eine geringere Bruchstabilität. Aufgrund des kleinen Meßfehlers und der Mikroskopaufnahmen kann davon ausgegangen werden, daß hier der Riß an der Grenzfläche propagierte und nicht in das Volumenmaterial ausgebrochen ist. Die Defektzone erstreckte sich entsprechend nur um ca. 30 μm um die Rißspitze. Das Modell diffuser Grenzflächen ließ sich hier jedoch nur noch für Defektstrukturen, die parallel zum Riß orientiert sind, anwenden. Bei Untersuchung von Strukturen mit senkrechter Orientierung zum Riß konnte das Modell nicht mehr angewandt werden, da die Streukurven keinem Skalenverhalten mehr folgten. Durch ausgeprägte Schultern auf den Streukurven deuten sich dominante Strukturgrößen an. Durch den Vergleich mit TEM-Aufnahmen ([MICH92] eines Risses in homogen verstrecktem PMMA war eine Interpretation dieser Ergebnisse möglich. PMMA zeigt sogenannte "homogene Crazes" (Craze ist mit PMMA geringerer Dichte gefüllt) parallel zum Riß, die nur vereinzelt Fibrillen in ihrem

Inneren ausbilden. Durch die geringe Bruchstabilität wurde die meiste Energie in direkter Umgebung der Grenzfläche dissipiert. Sie blieb damit so stark lokalisiert, daß sie zur Ausbildung von fibrillösen Strukturen ausreichte. Diese Strukturen zeigen jedoch in ihren Abständen keine höhere Ordnung (kein Braggpeak) und sind in ihrem Durchmesser breit verteilt.

S-USAX und SM-SAXS unterscheiden sich im Größenbereich der Strukturen, die mit ihnen gemessen werden können. Mit beiden Methoden konnte beobachtet werden, daß der Defektbereich für die Probe mit der höheren Bruchstabilität größer ist. In der tatsächlichen Größe der Defektzone unterscheiden sie sich jedoch deutlich. Für SM-SAXS, der Größen im Bereich von etwa einem Nanometer bis zu 50 nm nachweist, ist die Schädigungszone maximal 160 μm (PMMA2) breit. Im S-USAXS (ca. 20 bis 350 μm detektierbar) hingegen wurde an der gleichen Probe eine Breite des Defektbereiches von über 900 μm gemessen. Das heißt, daß die Diffusivität der Defektgrenzflächen auf verschiedenen Längenskalen nur mit der Kombination der beiden Methoden meßbar ist.

Unter Kenntnis des Ausheilprozesses und der Strukturveränderung des Materials beim Versagen ist es möglich, Sollbruchstellen mit vordefinierter Belastungsintensität und kontrolliertem Reiß-/Bruchverlauf durch Verschweißung zu erzeugen. Dies ist für PMMA ($M_w = 134 \text{ kg/mol}$) bis zu einer Bruchstabilität von ca. 280 J/m^2 möglich. Darüber wird die Schädigung des reißnahen Bereiches so groß, daß kein stabiles Reißwachstum an der Grenze mehr eingehalten wird. Die Energie beim Versagen wird zunehmend im Volumen der ursprünglichen PMMA-Platte dissipiert. Der Reiß bricht unkontrolliert in das umliegende Material aus. Die Ursache dafür sind durch die äußere Belastung induzierte Defektstrukturen, die weiter als einen halben Millimeter in das Material hineinreichen. Sie lenken durch die Dichteschwankungen, die sie verursachen, den Reiß von der dichteren Grenzfläche weg in das Volumenmaterial.

In dieser Arbeit wurde exemplarisch das Vorgehen zur Untersuchung von Defektausbreitung beim Grenzflächenversagen vorgestellt. Es sind die Grundlagen für eine systematische Untersuchung verschiedener Parameter, wie z.B. Temperzeit und Molekulargewicht, geschaffen worden.

Anhang A

Erläuterungen zu Kapitel 5

Auf den folgenden beiden Seiten (Abb. A.1 u. A.2) sind die Matrizen der S-USAX-Aufnahmen dargestellt. Sie wurden jeweils um 90° gedreht, um die einzelnen Aufnahmen größtmöglich zu zeigen. Die Zahlen am Rand zeigen die relative Position zur Rißspitze in Millimetern an. Der Riß befand sich beim Scan an den Positionen mit negativen Werten in der Horizontalen und mit 0.0 mm in der Vertikalen bis zur Position des Reißendes bei (0.0,0.0).

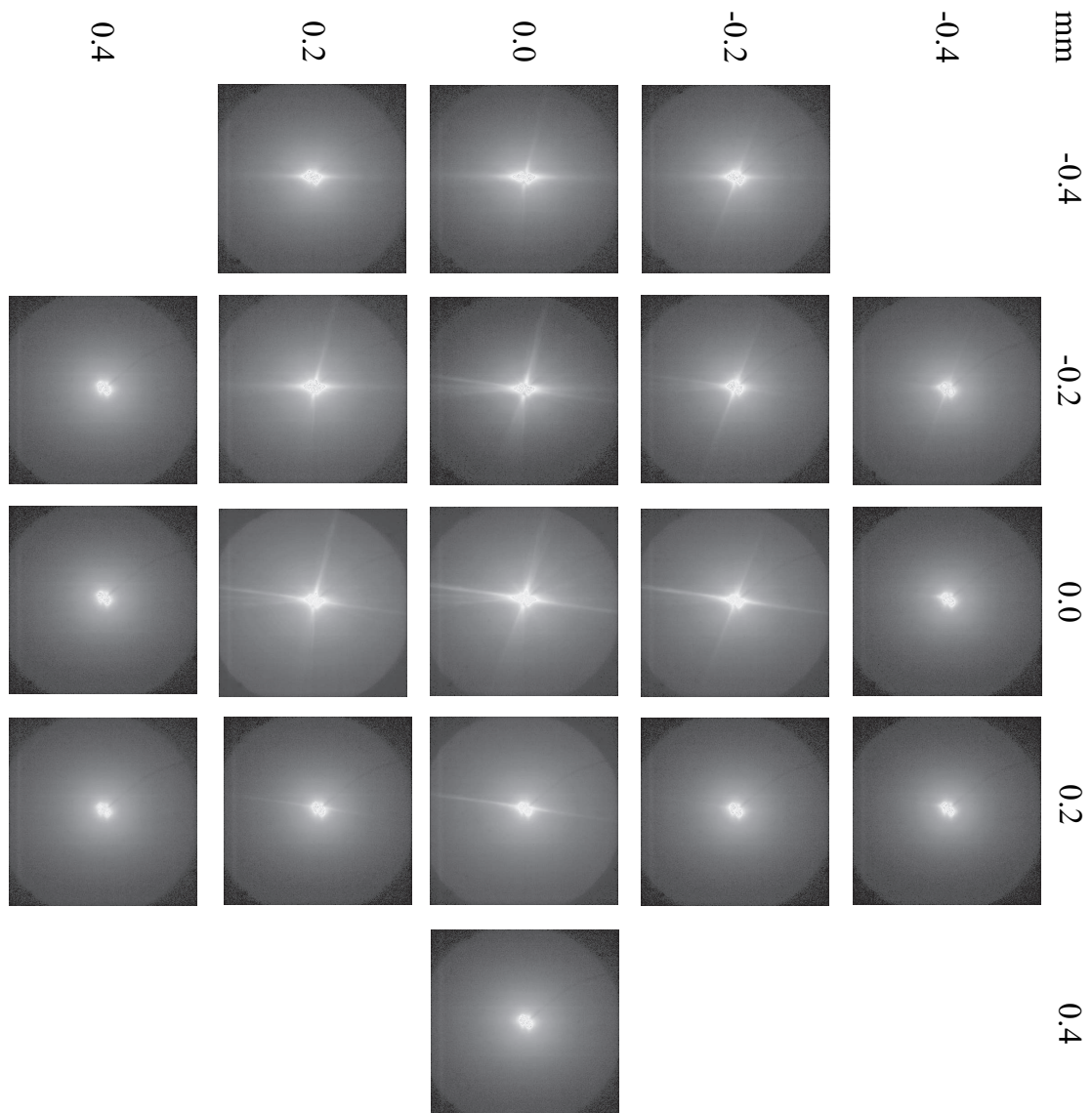


Abbildung A.1: S-USAX-Aufnahmen in Abhängigkeit von der Messposition um die Rißspitze für PMMA1 (Temperzeit 26h).

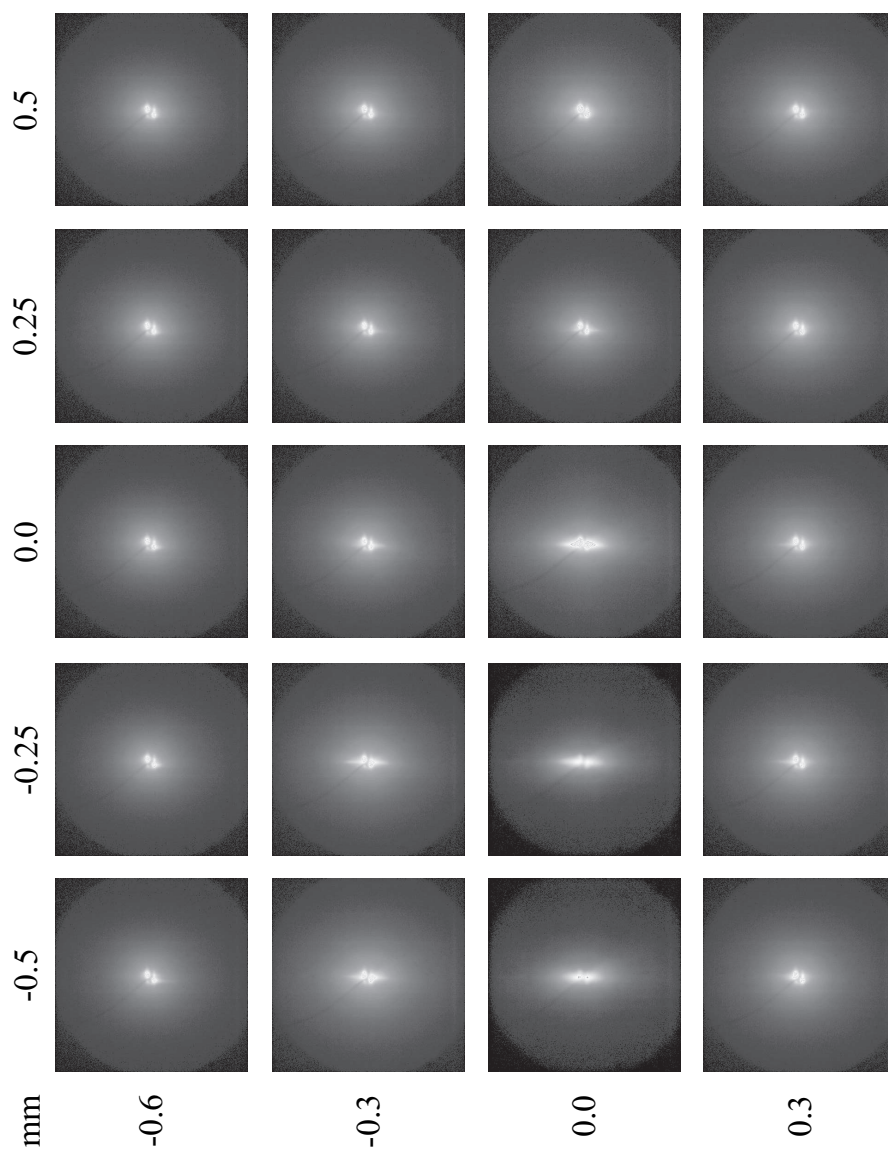


Abbildung A.2: S-USAX-Aufnahmen in Abhängigkeit von der Messposition um die Rißspitze für PMMA2 (Temperzeit 28h).

Anhang B

Erläuterungen zu Kapitel 6

B.1 Automatisierung der Datenauswertung

Durch die extreme Datenmenge (mehrere Gigabyte), die bei der Aufnahme zweidimensionaler Röntgenstreubilder im Scanmodus auftritt, ist eine Automatisierung verschiedener Arbeitsschritte bei der Datenreduktion unerlässlich. Dazu wurden mehrere kleine Programme, Skripte und Makros geschrieben, die an dieser Stelle vorgestellt werden.

B.1.1 Erste Reduktion der Rohdaten

Eine erste Reduktion der Datenmenge wurde durch das Ausschneiden des Bildbereiches, in dem sich das Streusignal befindet, erzielt. Dabei wurde auch das vom Detektor ausgegebene Bildformat in ASCII verwandelt, um eine weitere Auswertung mit dem Programm LAMP (Large Array Manipulation Program, s. www.ill.fr) des ILL zu ermöglichen. Dies wurde durch das C-Programm **ASCII-CUT** bewerkstelligt:

```
#include < stdio.h >  
#include < stdlib.h >  
#include < math.h >
```

```
#define LINELENGTH 600
```

```

int main(int argc, char **argv)
{
char infile_name[LINELength];
char outfile_name[LINELength];
char buffer[2];
char swapped[2];
char header[4096];
unsigned int size;
unsigned int **data;
int i,j,k;
int byteswap=0,channel;
int binx1,binx2,biny1,biny2;
FILE *indata,*out;

if (argc != 9)
{
printf("Usage: asciicut infile outfile channel byteswap[0/1]\n");
printf("x1 x2 y1 y2\n");
printf("Programm convertes mccd to ascii and cut the header\n");
exit(-1);
}

strcpy(infile_name,argv[1]);
strcpy(outfile_name,argv[2]);
channel = atoi(argv[3]);
byteswap = atoi(argv[4]);
binx1 = atoi(argv[5]);
binx2 = atoi(argv[6]);
biny1 = atoi(argv[7]);
biny2 = atoi(argv[8]);

data = calloc(channel,sizeof(unsigned int *));
for (j = 0; j < channel; j++)
data[j] = calloc(channel,sizeof(unsigned int));

if ((indata = fopen (infile_name, "rb")) == NULL)

```

```
{  
printf("Kann File %s nicht oeffnen\n", infile_name);  
exit(-1);  
}  
printf(File %s geoeffnet\n\n", infile_name);
```

```
/*Lesen des headers von 4096 Bytes*/  
fread(header, sizeof(char), 4096, indata);
```

```
/* Lesen der binaeren Daten */
```

```
if(byteswap)  
{  
size = sizeof(unsigned int);  
for (i = channel-1; i > -1; i-)  
for (j = 0; j < channel; j++)  
{  
fread(&buffer[0],sizeof(char),1,indata);  
fread(&buffer[1],sizeof(char),1,indata);  
swaped[1] = buffer[1];  
swaped[0] = buffer[0];  
memcpy(&data[i][j],swaped,size);  
}  
}  
else  
{  
for (j = 0; j < channel; j++)  
fread(data[j], sizeof(unsigned int), channel, indata);  
}
```

```
/* Oeffnen des Ausgabefiles */  
if ((out = fopen (outfile_name, "w")) == NULL)  
{
```

```

printf("Kann File %s nicht oeffnen\n", outfile_name);
exit(-1);
}
printf("File %s geoeffnet\n\n", outfile_name);

for (i = binx1; i < binx2; i++)
{
for (j = biny1; j < biny2; j++)
fprintf(out,"%u ",data[i][j]);
fprintf(out,"\n");
}

fclose(indata);
fclose(out);
}

```

Beispiel für den Programmaufruf:

```
asciicut infilename.mccd outfilename.asc 2048 1 939 1139 861 1061
```

Bedeutung der einzelnen Positionen:

- *asciicut*: Programmbefehl
- *infilename*: Name des Ursprungsfiles ohne Endung
- *outfilename*: Name des Ausgabefiles ohne Endung
- *2048*: Zahl der Kanäle im Ursprungsfile
- *1*: Befehl zur Handhabung des Byteswops
(0 = wird nicht durchgeführt; 1 = wird durchgeführt)
- *939 1139*: Ausschnitt der Kanäle von 939 bis 1139 in der Vertikalen
- *861 1069*: Ausschnitt der Kanäle von 861 bis 1060 in der Horizontalen

B.1.2 Serielle Verarbeitung der ersten Datenreduktion

Das oben beschriebene Programm bearbeitet zunächst nur eine Röntgenaufnahme. Um die durchnummerierten Files eines gesamten Arrays abzuarbeiten wurde zusätzlich das Pearl-Skript **SERIENCUT** benutzt, das für eine Serie von Datensätzen jeweils das Programm ASCIICUT aufruft:

```

$start=@ARGV[0];
$ende=@ARGV[1];
@dateiname=@ARGV[2];
@dateiende=".mccd";
@asciindung=".asc";

if(!@ARGV[2])
{
exec("echo Parameter: Anfang Ende Dateiname_ohne_Endung");
}

while($start<=$ende)
{
if($start<10)
{
$zus0="@dateiname"."000";
}
elseif ($start<100)
{
$zus0="@dateiname"."00";
}
elseif ($start<1000)
{
$zus0="@dateiname"."0";
}
else
{
$zus0="@dateiname";
}
$zus1="$zus0"."$start";
$zus2="$zus1"."@dateiende";

```

```

$aus="$zus1"."@asciendung";
$start++;

# ACHTUNG IN DER FOLGENDEN ZEILE GEWÜNSCHTE PARAMETER # ER-
# SETZEN:
system("asciicut $zus2 $aus 2048 1 839 1239 761 1161");
#####
}
printf "\n Fileserie abgearbeitet!\n\n";

```

Beispiel für den Programmaufruf:

```
seriencut.perl 1 400 Arrayname_
```

Bedeutung der einzelnen Positionen:

- *seriencut.perl*: Skriptbefehl
- *1* : Nummer des ersten Files ohne vorangehende Nullen
- *400*: Nummer des letzten Files ohne vorangehende Nullen
- *Arrayname*: Bestandteil des Filenames, der bei allen Files identisch ist

Das Skript wendet somit das Programm ASCIICUT auf alle Files von Arrayname_0001.mccd bis Arrayname_0400.mccd an. Das Ergebnis sind die Files von Arrayname_0001.asc bis Arrayname_0400.asc. Der Aufruf von ASCIICUT muß je nach gewünschtem Bildausschnitt in der durch # hervorgehobenen Zeile modifiziert werden.

B.1.3 Serielle Verarbeitung der Schnittdaten

Aus den in ASCII-Format verwandelten Streudaten wurden manuell Schnitte erstellt. Dieser Schritt konnte aus Kontrollgründen nicht automatisiert werden (s. Kap. 6.1.3). Für die fertigen Schnitte war die Serienverarbeitung wieder möglich. Dies geschah mit verschiedenen Labtalk Makros unter dem Datenanalyseprogramm MicrocalTM OriginTM 5.0. Der Inhalt ist jeweils in den Kommentaren

hinter # beschrieben:

Makro zur Bestimmung der Steigung

```

###Hier Werte einsetzen:#####
m=400; # Gesamtzahl der Schnittdatensätze
%n=Feld; # Arraybezeichnung (Bestandteil des Filenamens)
w=0; # Winkel der Schnitttrichtung (Bestandteil des Filenamens)
f=0.75; # Faktor der Untergrundkorrektur
#####
# legt Worksheet "Slope" für Steigungsergebnisse an:
create Slope -w m;

# Untergrundmessung wird eingelesen:
create Data1 -w 183;
open -w c:\Pfad_zu_den_Daten\Feld_leer_0_LAMPascii;

%p=Feldleer0;

for (i=1;i<=m;i+=1){

if (i<10){
%o=00$(i);
}
else{if (i<100){
%o=0$(i);
}
else{ %o=$(i);
};
};

%k=%n_%o$(w)_LAMPascii;

# Messung wird eingelesen:
create Data1 -w 183;
open -w c:\Pfad_zu_den_Daten\%k;

# Untergrundsubtraktion:
%H_C=%H_B-f*%p_B;

# q-Eichung der Kanäle:
%H_A=((2*pi)/5.837)*(%H_A*0.00867-0.00393);

```

```

# Erzeugt doppellogarithmischen Plot:
Worksheet -s 3 0 3 0;
Worksheet -p 201 Iuebq.otp;

# Fuehrt linearen Fit an doppellogarithmischen Datenausschnitt (Kanal 20-50) # durch:
lr -s %C -b 20 -e 50;

# Schreibt Steigung und Fehler in das Ergebnisworksheet: Slope_A[i]=round($(lr.b),1);
Slope_B[i]=round($(lr.sdB),3);

};

```

Makro zur Bestimmung der integralen Streuintensität

```

###Hier Werte einsetzen:#####
m=400; # Gesamtzahl der Schnittdatensätze
%n=Feld; # Arraybezeichnung (Bestandteil des Filenamens)
w=0; # Winkel der Schnittrichtung (Bestandteil des Filenamens)
f=0.75; # Faktor der Untergrundkorrektur
#####

# legt Worksheet "Total" für Steigungsergebnisse an:
create Total -w m;

# Untergrundmessung wird eingelesen:
create Data1 -w 183;
open -w c:\Pfad_zu_den_Daten\Feld_leer_0_LAMPascii;

%p=Feldleer0;

for (i=1;i<=m;i+=1){

if (i<10){
%o=00$(i);
}
else{if (i<100){
%o=0$(i);
}
else{%o=$(i);
};
};
};

```

```

%k=%n_%o_$(w)_LAMPascii;

# Messung wird eingelesen:
create Data1 -w 183;
open -w c:\Pfad_zu_den_Daten\%k;

# Untergrundsubtraktion:
%H_C=%H_B-f*%p_B;

# q-Eichung der Kanäle:
%H_A=((2*pi)/5.837)*(%H_A*0.00867-0.00393);

# Erzeugt doppellogarithmischen Plot:
Worksheet -s 3 0 3 0;
Worksheet -p 201 Iuebq.otp;

# Fuehrt Integration durch:
integrate %C;

# Schreibt Integrationssumme und Fehler in das Ergebnisworksheet:
Total_A[i]=round($(integ.area),1);
Total_B[i]=round($(integ.y0),3);

};

```

B.2 Simulation des Kugelmodells

Vorgehen bei Anpassung der Daten:

Das in Gleichung (6.8) enthaltene Integral ist nicht analytisch zu lösen und muß daher mit einem Algorithmus numerisch durch seine Riemannsche Summe mit hinreichend kleinen Intervallen angenähert werden. Da wichtige Parameter der Anpassung unter dem Integral stehen, ist ein Fitten mit üblichen Fitalgorithmen extrem zeitaufwendig. Daher erfolgt hier die Anpassung durch Simulation der Meßdaten. Zur Bestimmung der Stützpunktabstände wurde die zu über r zu integrierende Funktion

$$f(r, q) = \exp\left(\frac{-(r - r_0)^2}{2\sigma^2}\right) (\sin qr - qr \cos qr)^2 \quad (\text{B.1})$$

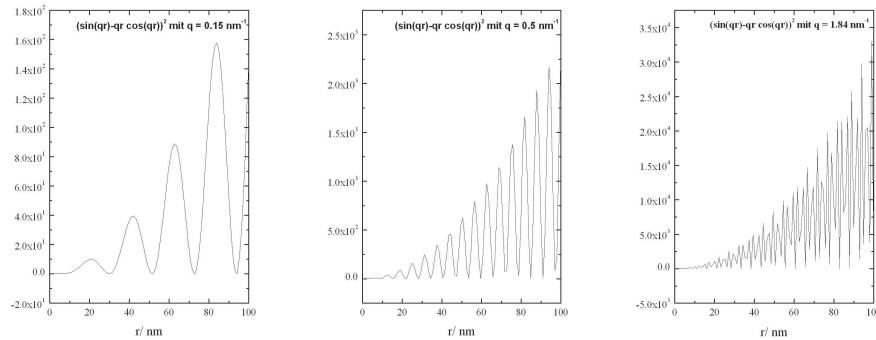


Abbildung B.1: Beispiele für den fluktuierenden Term aus Ausdruck B.1 in Abhängigkeit von r für verschiedene q .

eingehend untersucht. Der erste Faktor ($\exp\left(\frac{-(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right)$) beschreibt die Form der Gaussverteilung, die im Wesentlichen aus dem Kurvenverlauf des zweiten Faktors ($(\sin qr - qr \cos qr)^2$) an der Stelle des mittleren Radius ein Fenster mit der Breite der Verteilung ausschneidet. Abbildung B.1 zeigt den Verlauf dieses zweiten Terms aus Ausdruck (B.1) für verschiedene q . Für das höchste in den Meßdatensätzen vorkommende $q=1.81 \text{ nm}^{-1}$ sind die Fluktuationen am stärksten. Hier sind die Abstände der Minima etwa 2.7 nm . Zu einer ausreichenden Anpassung durch Riemann Intervalle muß die Hälfte dieses Abstandes (1.35 nm) unbedingt unterschritten werden. Es wird ein Kompromiss zwischen Genauigkeit der Anpassung und Laufzeit des Simulationsalgorithmus angestrebt. Bei einer Intervallbreite von 0.1 nm ist selbst im ungünstigsten Fall des höchsten q -Wertes noch eine Genauigkeit bis auf die zehnte Stelle gegeben. Die obere Integrationsgrenze wurde auf $r = 10000$ gesetzt. Eine höhere Grenze ist nicht erforderlich, da die zu integrierende Funktion B.1 bereits so stark gegen Null abgefallen ist, daß der Integrationsbeitrag für $r > 10000$ vernachlässigt werden kann. Die durch die Simulation anzupassenden Parametern sind der mittlere Radius r_0 , die Breite der Radienverteilung σ sowie der Vorfaktor I_0 , der die Höhe der Verteilung H enthält. Die Variation von r_0 und σ erfolgt durch ein Perlscript, das die jeweiligen Werte an das Simulationsprogramm übergibt. Der Vorfaktor I_0 wird in direktem Vergleich mit der Meßkurve angepaßt.

C-Programm "Kugelfit" zur Errechnung der Simulationskurven:

```
#include<stdio.h>
```

```

#include<math.h>
#include<string.h>

int main(int argc, char *argv[])
{
/* -----Fitparameter: ----- */
FILE *outfile;
char *outfilename;
double in[199];
int qc,i;
double i0,r0,si;
double q,r,v,u;
float pi=3.14159267;
double dr=0.1;
double myatof(char s[]);
int counter,localCounter;
printf("\nSyntax: Kugelfit i0 r0 si");
if (argc!=4)
printf("\n***** Falsche Anzahl an Argumenten! *****\n");
else
{
i0=myatof(argv[1]);
r0=myatof(argv[2]);
si=myatof(argv[3]);
} printf("\n i0=%.4f\n r0=%.4f\n si=%.4f\n",i0,r0,si);

outfilename=(char*)malloc(500);
outfilename=strcpy(outfilename, "K2");
outfilename=strcat(outfilename, "i");
outfilename=strcat(outfilename, argv[1]);
outfilename=strcat(outfilename, "r");
outfilename=strcat(outfilename, argv[2]);
outfilename=strcat(outfilename, "s");
outfilename=strcat(outfilename, argv[3]);
outfilename=strcat(outfilename, ".f");

for(qc=0;qc<199;++qc)
in[qc]=0.0;
for(qc=1;qc<199;++qc)

```

```

{
q=(double)((qc)*0.00867-0.00393)*(2*pi/5.837); /* q in (nm-1) */
v=0.0;
for(r=0;r<10000;r+=dr)
{
v+=(sin(q*r)-q*r*cos(q*r))*(sin(q*r)-q*r*cos(q*r))*exp(-(r-r0)*(r-r0)/(2*si*si))*dr;
}
in[qc]=(i0*16*pi*pi*v)/(q*q*q*q*q);
}
printf("outfile:%s\n",outfile);
outfile=fopen(outfile,"w");
for(qc=1;qc<199;++qc)
{
q=(float)((qc)*0.00867-0.00393)*(2*pi/5.837);
fprintf(outfile,"%f %f\n",q,in[qc]);
}
fclose(outfile);
return 0;
}
double myatof(char s[])
{
float val, power;
int i=0, sign;

sign=(s[i] == '-') ? -1 : 1;
if(s[i] == '+' || s[i] == '-')
++i;
for(val=0.0;s[i]>='0' && s[i]<='9';++i)
val=10.0*val+(s[i]-'0');
if(s[i] == '.')
++i;
for(power=1.0;s[i]>='0' && s[i]<='9';++i)
{
val=10.0*val+(s[i]-'0');
power*=10.0;
}
}

```

```
return sign*val/power;  
}
```

Beispiel für den Programmaufruf:

Kugelfit 100 2 1

Bedeutung der einzelnen Positionen:

- *Kugelfit*: Programmaufruf
- *100* : Wert für I_0
- *2*: Wert für r_0
- *1*: Wert für σ

B.3 Vergleichsmessung an Probe PMMA2

Zum Vergleich der beiden unabhängigen Meßzeiten an ID13 wurde ein Exemplar von Probe PMMA2 ($M_w = 191 \text{ kg/mol}$, $G_c = (290 \pm 130) \text{ J/m}^2$) in der zweiten Meßzeit erneut gemessen. Auch hier brach die Probe durch Ausriß in das umliegende Material (s. Abb. B.2a)). Das Scanfeld wird durch das graue Quadrat angedeutet. Abbildung B.2 b) zeigt die zugehörigen Streubilder der einzelnen Meßpositionen. Die Ergebnisse aus der Analyse der Streukurven (Abb. B.3) unterschieden sich in ihrer Aussage nicht von denen der ersten Meßzeit. Wie bei der vorherigen Messung einer Probe von PMMA2 zeigen alle Streukurven im Defektbereich ein Skalenverhalten in Abhängigkeit von q . Es wurden Exponenten von -4.9 bis -2.8 ermittelt. Die Daten sind im Anschluß aufgeführt:

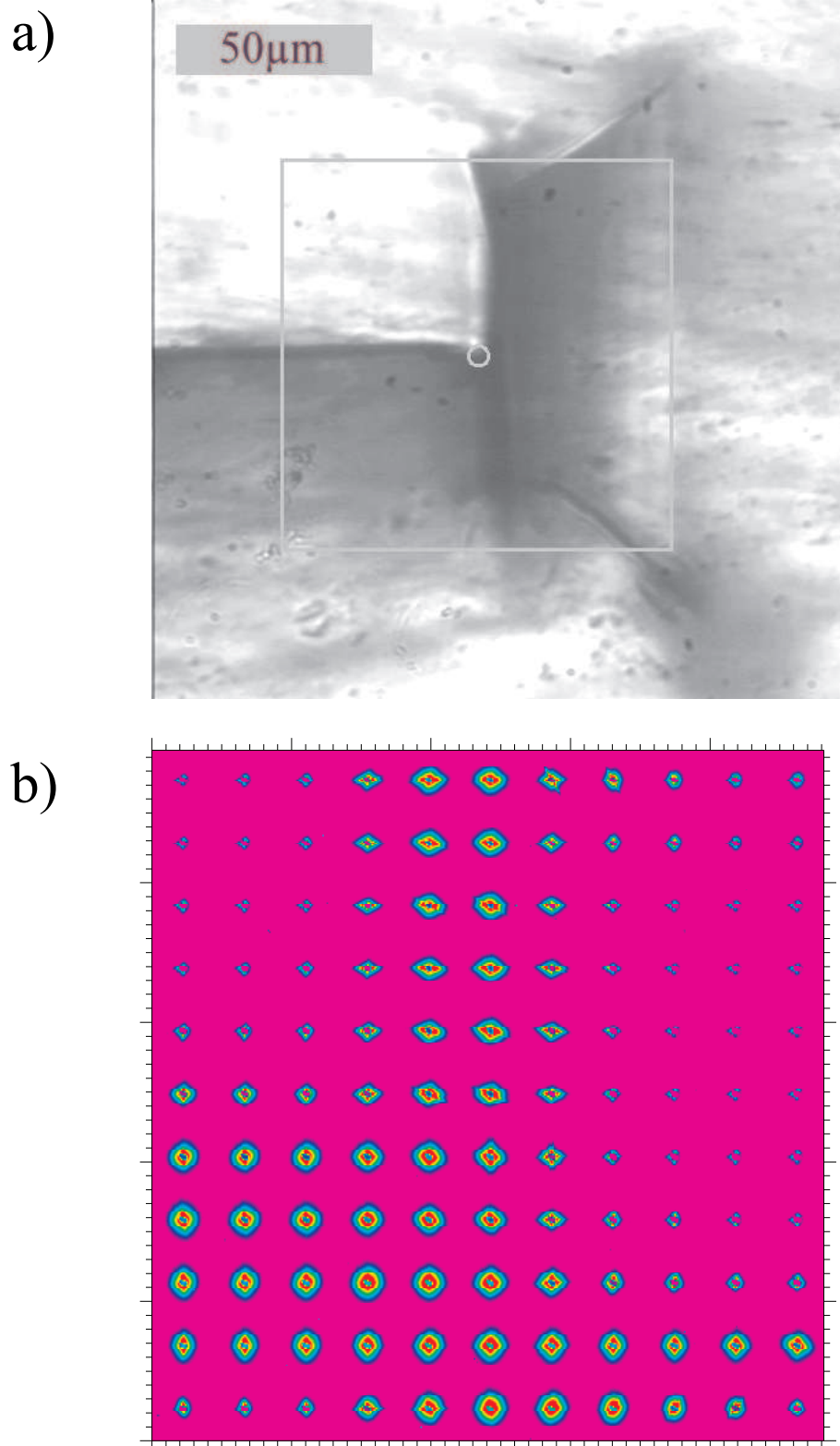


Abbildung B.2: Ergebnisse des SM-SAXS Experiments der Probe PMMA2 aus der Vergleichsmessung in der zweiten Meßzeit. Teil a): Mikroskopaufnahme der Rißspitze. Der graue Rahmen deutet die Scanzone an. Teil b): Karte der an den einzelnen Meßpositionen aufgenommenen zweidimensionalen SAXS Daten (121 Einzelaufnahmen).

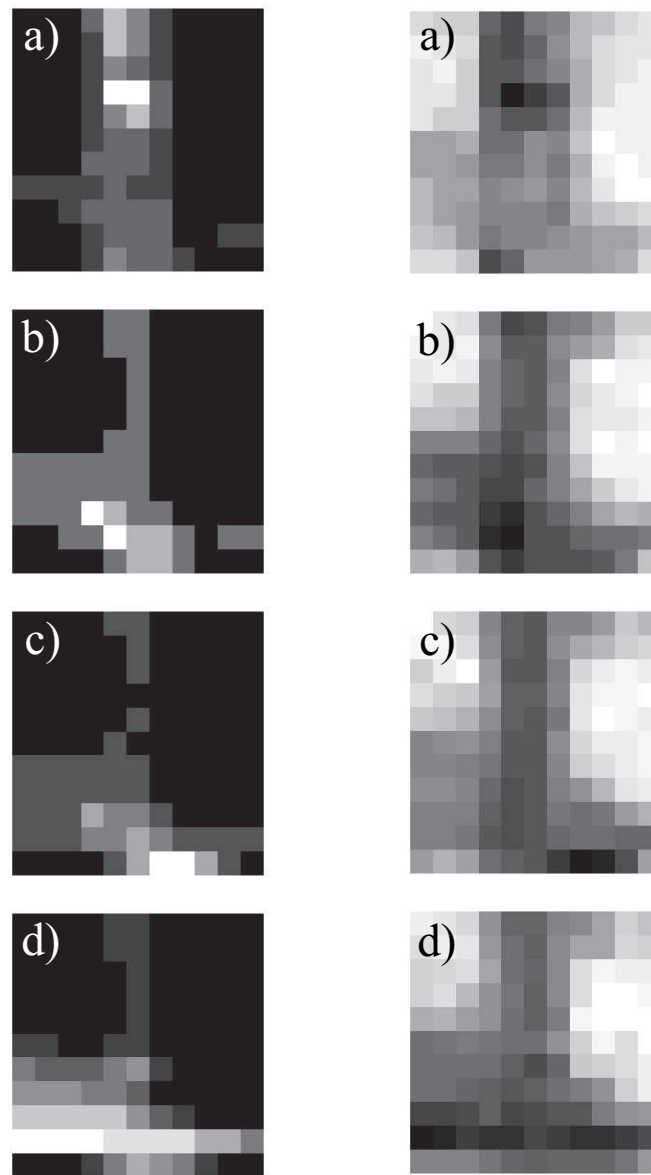


Abbildung B.3: Darstellung der auf die geringste Streuung normierten integralen Streuintensität (links) und der Exponenten im Abfall der Streukurve (rechts) in Graustufen. Die Teile a), b), c) und d) beziehen sich jeweils auf die verschiedenen Schnittrichtungen 0° , 30° , 60° und 90° . Die Kodierung für die Intensitätskarten ist logarithmisch: $1 \leq I_{int} < 10$ (schwarz), $10 \leq I_{int} < 100$ (grau), $100 \leq I_{int} < 1000$ (weiß). Für die Steigungskarten ist sie linear: $\alpha = -1.5$ (weiß = flachster Abfall) bis zu $\alpha = -5$ (schwarz = steilster Abfall) in einer Schrittweite von $\Delta\alpha = 0.1$ in den Graustufen.

B.4 Übersicht der Scanmatrizen

In den Strahlzeiten an ID13 wurden mehrere Proben gemessen. Da sich die Auswertung jedoch als sehr aufwändig herausstellte, konnten nur die oben diskutierten Scans ausführlich analysiert werden. Die Übrigen sind hier als Übersicht dargestellt.

Es handelt sich hierbei um die Rohdaten. Sie sind nicht untergrundkorrigiert. Die elliptische Streuung um den Beamstop in 0° -Richtung bei den Messungen der ersten Strahlzeit wurde durch Streustrahlung des Primärstrahls am Beamstop verursacht. Änderungen in der Farbschattierung des Hintergrundes sind durch Neubefüllung des Synchrotrons mit Elektronen und damit durch eine höhere Primärstrahlintensität bedingt. Wenn die Neubefüllung in der letzten Zeile eines Scans auftrat, wurden diese Meß-Positionen nicht nachgeholt. Fehlende SAXS-Bilder werden durch weiße Quadrate angezeigt.

In der ersten Meßzeit ist die Richtung der Grenzschicht durch die Scanrichtung bedingt vertikal in den Meßpositionen des Scanfeldes angeordnet. In der zweiten Strahlzeit wurde die Scanrichtung geändert. Hier ist entsprechend die Grenzfläche horizontal orientiert.

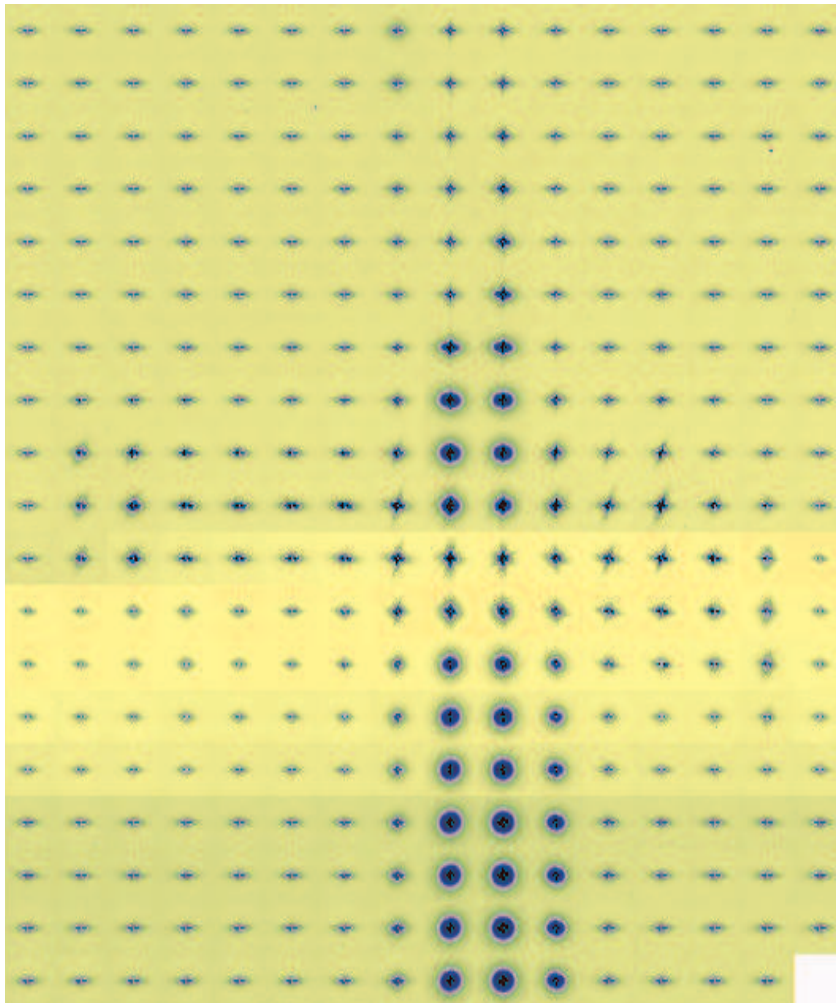


Abbildung B.4: 1. Meßzeit, PMMA1 ($M_w = 134$ kg/mol), $t_{red} = 1558$ min, $G_c = (80 \pm 7)$ J/m², Strahlgröße: 10 μ m, laterale Auflösung: 10 μ m.

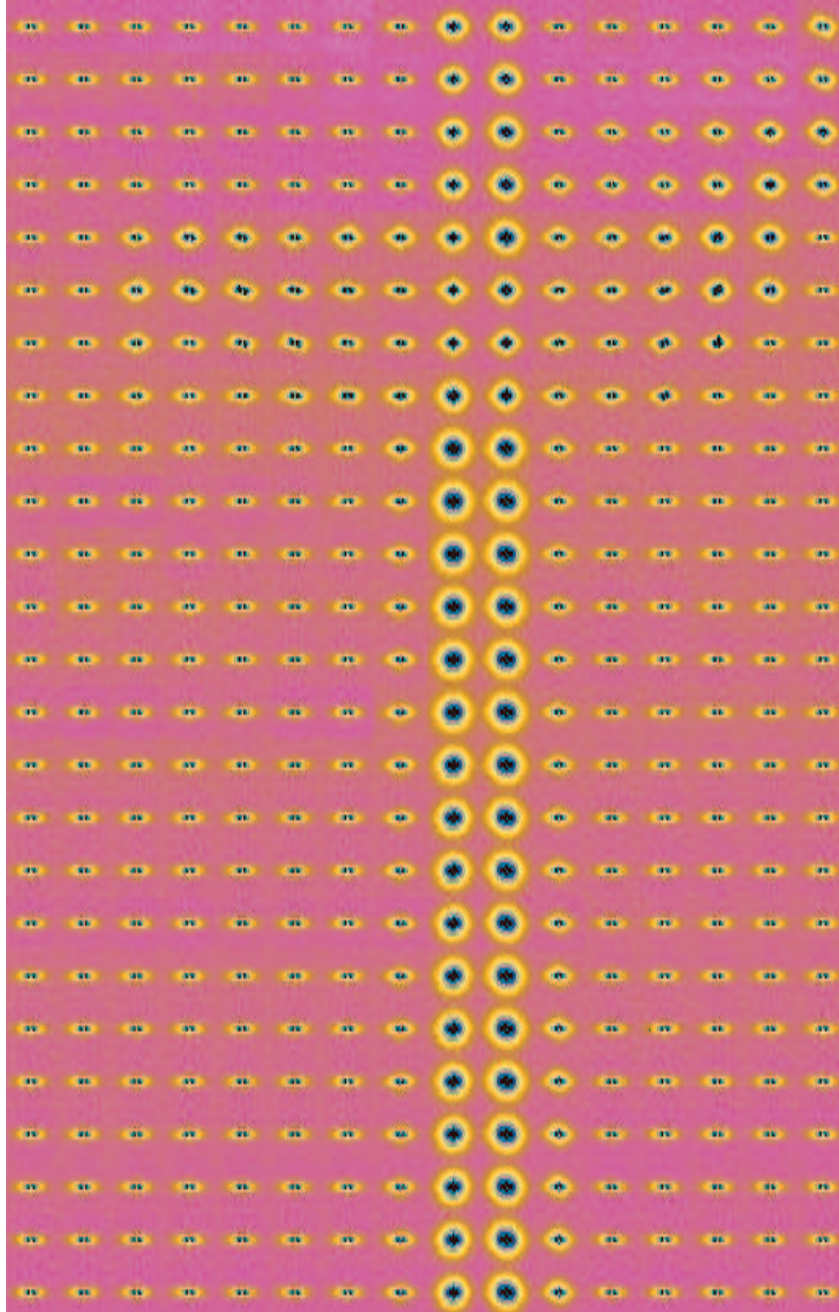


Abbildung B.5: 1. Meßzeit, PMMA1 ($M_w = 134$ kg/mol), $t_{red} = 1683$ min, $G_c = (82 \pm 10)$ J/m², Strahlgröße: 10 μ m, laterale Auflösung: 10 μ m.

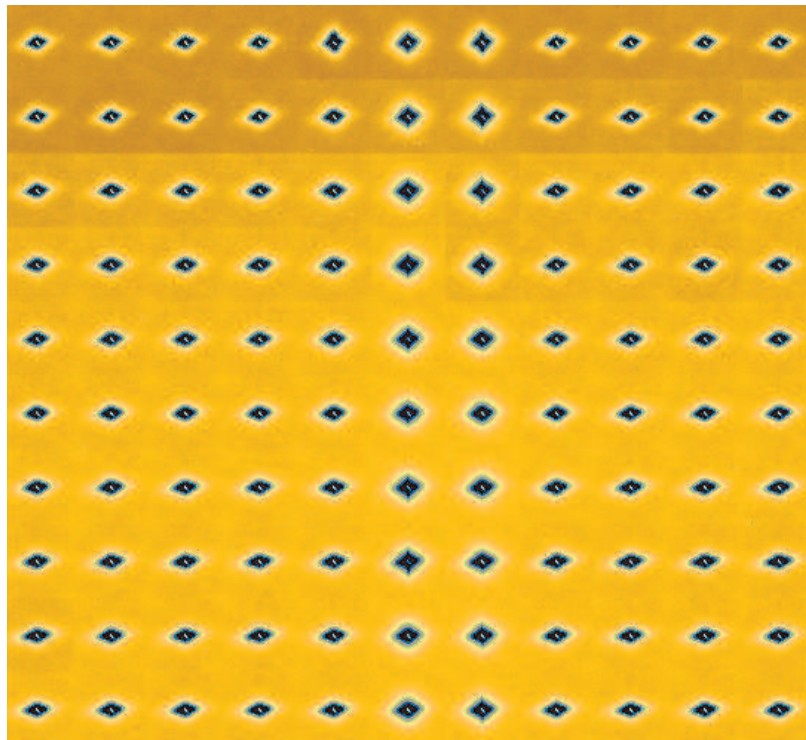


Abbildung B.6: 1. Meßzeit, PMMA ($M_w = 81$ kg/mol), $t_{red} = 1546$ min, G_c nicht meßbar, da so schwach, daß Probe bereits bei leichtem Druck brach, Strahlgröße: $10 \mu m$, laterale Auflösung: $10 \mu m$.

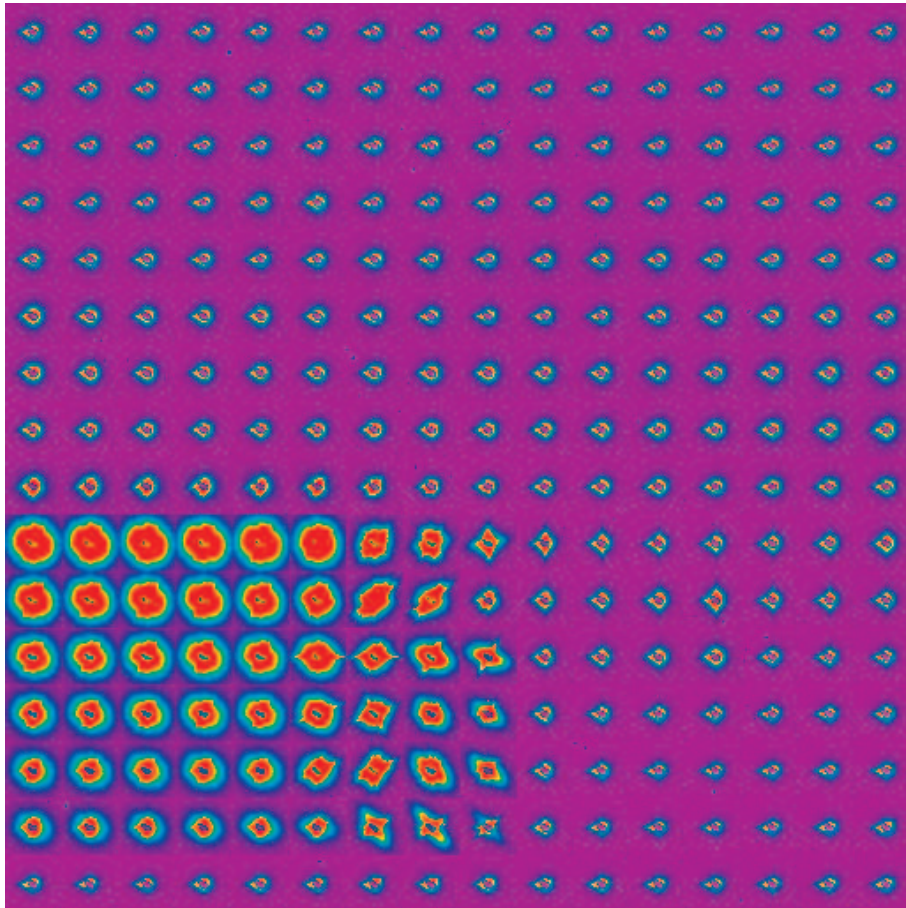


Abbildung B.7: 2. Meßzeit, PMMA1 ($M_w = 134$ kg/mol), $t_{red} = 2135$ min, $G_c = (115 \pm 24)$ J/m², Strahlgröße: $5 \mu m$, laterale Auflösung: $10 \mu m$.

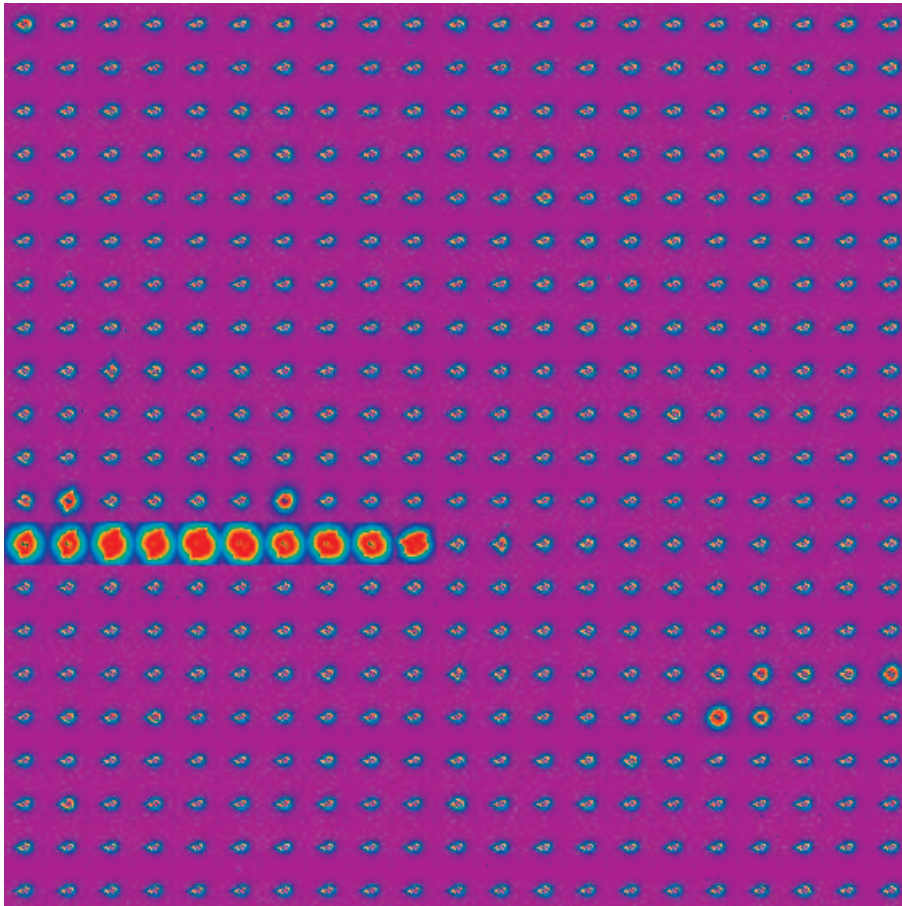


Abbildung B.8: 2. Meßzeit, PMMA1 ($M_w = 134$ kg/mol), $t_{red} = 2135$ min, $G_c = (115 \pm 24)$ J/m², Strahlgröße: $5 \mu m$, laterale Auflösung: $100 \mu m$.

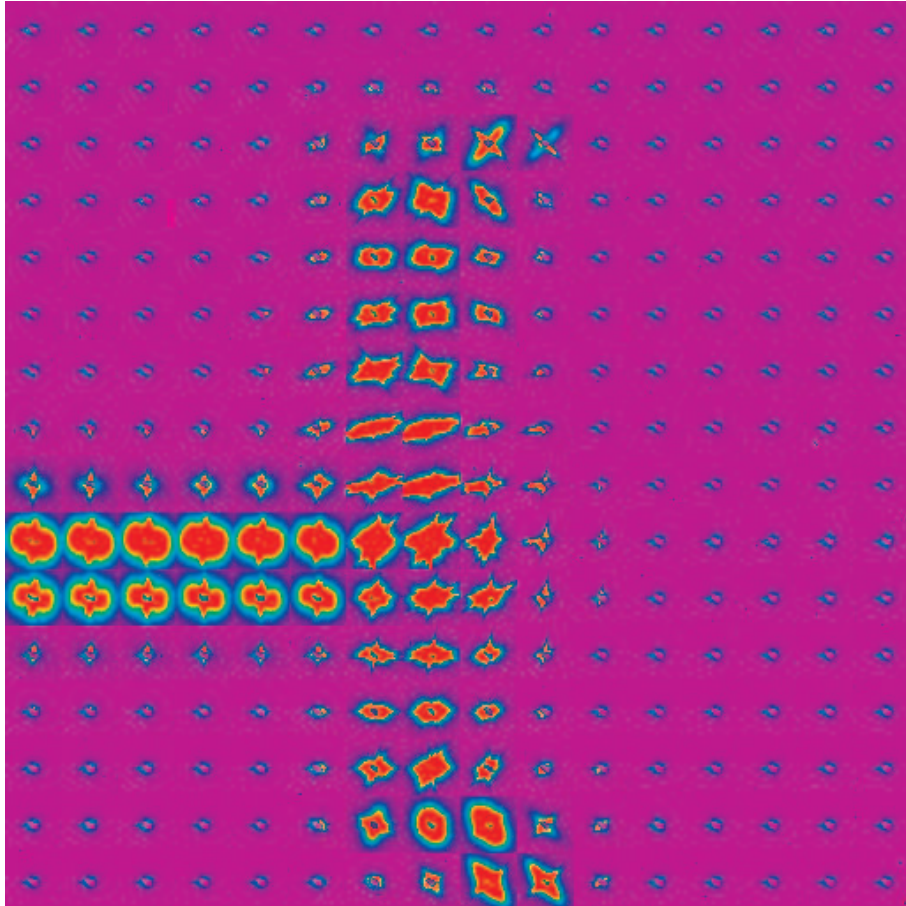


Abbildung B.9: 2. Meßzeit, PMMA2 ($M_w = 191$ kg/mol), $t_{red} = 1554$ min, $G_c = (203 \pm 86)$ J/m², Strahlgröße: $5 \mu m$, laterale Auflösung: $10 \mu m$.

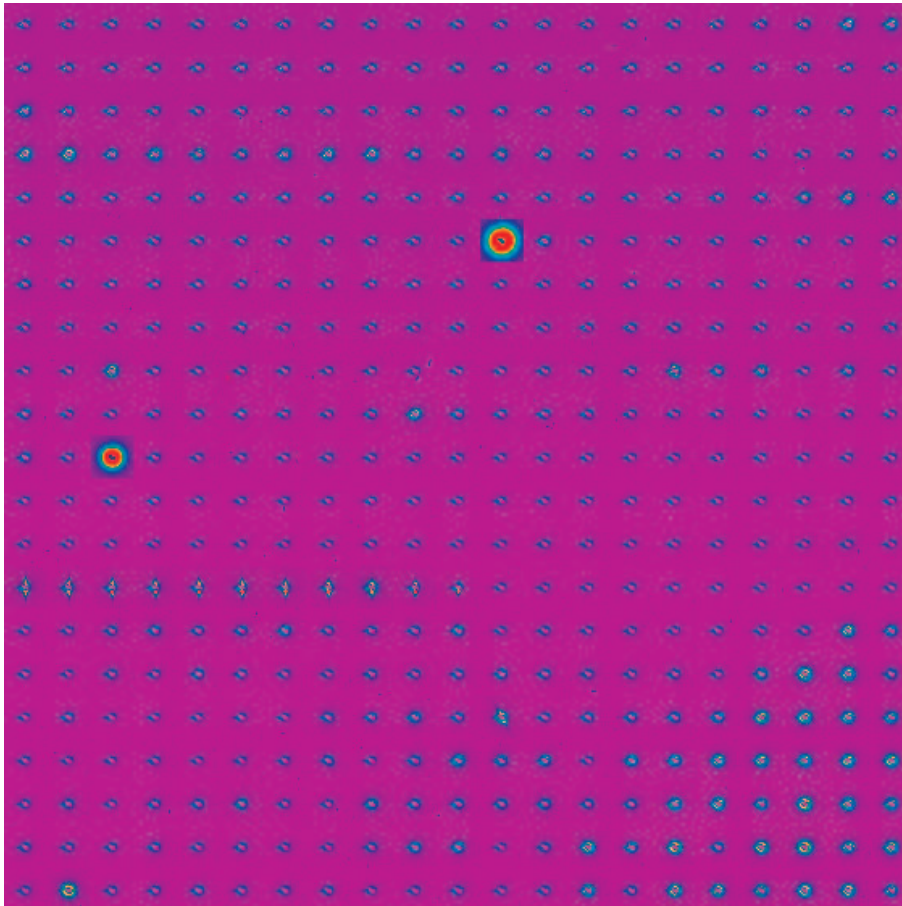


Abbildung B.10: 2. Meßzeit, PMMA2 ($M_w = 134$ kg/mol), $t_{red} = 1554$ min, $G_c = (203 \pm 86)$ J/m², Strahlgröße: $5 \mu m$, laterale Auflösung: $100 \mu m$.

Literaturverzeichnis

- [ATKI78] P.W. Atkins. Physical Chemistry. *Oxford University Press*, Oxford 1978.
- [BERR64] J.P. Berry. General Theory of Brittle Fracture. *Fracture Processes in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 157, 1964.
- [BOUC96] E. Boucher, J.P. Folkers, H. Hervet, L. Léger und C. Creton. Effects of the Formation of Copolymer on the Interfacial Adhesion between Semicrystalline Polymers. *Macromolecules*, **29**, 774, 1996.
- [RROW81] H.R. Brown, E.J. Kramer. Craze Microstructure from Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS). *J. Macromol. Sci. - Phys. B*, **19(3)**, 487, 1981.
- [BROW85] H.R. Brown, P.J. Mills, E.J. Kramer. A SAXS Study of a Single Crack and Craze in Plasticized Polystyrene. *J. Polym. Sci.*, **23**, 1857, 1985.
- [BROW01] H.R. Brown. Relation between the Width of an Interface between Two Polymers and Its Toughness. *Macromolecules*, **34**, 3720, 2001.
- [CHOB90] K. Cho, H.R. Brown, D.C. Miller. Effect of a Block Copolymer on the Adhesion Between Incompatible Polymers. I. Symmetric Test. *J. Polym. Sci.*, **28**, 1699, 1990.
- [COWI91] J.M.G. Cowie. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. *Chapman & Hall*, London 1991.
- [CRET91] c. Creton, E.J. Kramer, G. Hadziioannou. Critical Molecular Weight for Block Copolymer Reinforcement of Interfaces in a Two-Phase Polymer Blend. *Macromolecules*, **24**, 1846, 1991.
- [CRET92a] C. Creton, E.J. Kramer und G. Hadziioannou. Craze fibril extension ratio measurements in glassy block copolymers. *Colloid. Polym. Sci.*, **270**, 399, 1992.

- [CRET92b] C. Creton, E.J. Kramer, C.-H. Hui, H.R. Brown. Failure Mechanisms of Polymer Interfaces Reinforced with Block Copolymers. *Macromolecules*, **25**, 3075, 1992.
- [CRET94a] C. Creton, H.R. Brown und V.R. Deline. Influence of Chain Entanglements on the Failure Modes in Block Copolymer Toughened Interfaces. *Macromolecules*, **27**, 1774, 1994.
- [CRET99] C. Creton. Mechanical Properties of Polymer Interfaces. *Polymer Surfaces and Interfaces III*, John Wiley & Sons Ltd, New York 1999.
- [CRET01] C. Creton. persönliche Mitteilung, 2001.
- [DEGE71] P.G. De Gennes. *J. Chem. Phys.*, **55**, 572, 1971.
- [DOIE86] M. Doi und S.F. Edwards. The theory of polymer dynamics. *Oxford University Press*, Oxford 1986.
- [ELIA97] H.-G. Elias. An Introduction to Polymer Science. *VCH*, New York 1997.
- [EHRE78] G.W. Ehrenstein. Polymer-Werkstoffe, Struktur und mechanisches Verhalten. *Carl Hanser Verlag*, München 1978.
- [FRAN96] A. Franck. Kunststoff-Kompodium. *Vogel Fachbuch*, Würzburg, 1996.
- [ESRF01] Information zur Meßstrecke ID13 auf den Internetseiten der ESRF www.esrf.fr, Grenoble 2001
- [GEDD95] U.W. Gedde. Polymer Physics. *Chapman & Hall*, London 1995.
- [GLAT82] O. Glatter, O. Kratky. Small Angle X-ray scattering *Academic Press*, London, 1982.
- [GRIF20] A.A. Griffith. *Phil. Trans. R. Soc.*, **A221**, 163, 1920.
- [GROS96] M. Grosse, A. Hempel, J. Boehmert, F. Eichhorn, C. Riekel, P. Engstroem. SASX investigation of the structural changes in the plastic zone ahead of a crack tip in ductile metals. *J. molec. struct.*, **383**, 267, 1996.
- [GROS98] M. Große, J. Boehmer, C. Riekel. Investigations of the structural changes ahead of a crack tip in ductile aluminium, using scanning microbeam, small-angle X-ray scattering. *J. mat. sci. lett.*, **17**, 1631, 1998.

- [HASY00] Information zur Meßstrecke BW4 auf den Internetseiten des HASY-LAB. *www-hasylib.desy.de*, Hamburg 2000.
- [HUET90] S. Hüttenbach. Untersuchung der Grenzflächendiffusion von kompatiblen und inkompatiblen Polymeren mit Röntgen- und Neutronenreflexion. *Dissertation*, Mainz 1990.
- [HUI 91] C.Y. Hui, A. Ruina, C. Creton, und E.J. Kramer. Micromechanics of Crack Growth into a Craze in a Polymer Glass. *Macromolecules*, **25**, 3948, 1992.
- [IRWI64] G.R. Irwin. *Appl. Mats. Res.*, **3**, 65, 1964.
- [ISRA91] J.N. Israrelachvili Intermolecular and surface forces, 2nd Edition. *Academic Press*, London 1991.
- [JONE00] R.A.L. Jones. Commentary to "Glass transitions in thin polymer films" by P.G. de Gennes. *Eur. Phys. J. E*, **2**, 205, 2000.
- [KANN73] M.F. Kanninen. An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest. *Int. J. Frac.*, **9**, 83, 1973.
- [KAWA01] S. Kawana, R.A.L. Jones. Charakter of the glass transition in thin supported polymer films. *Phys. Rev. E*, **63**, 2001.
- [KINL83] A.J. Kinloch, R.J. Young. Fracture behaviour of polymers. *Applied Science Publishers*, London and New York 1983.
- [KINN84] D.J. Kinning, E.L. Thomas. Hard-Sphere Interactions between Spherical Domains in Diblock Copolymers. *Macromolecules*, **17**, 1712, 1984.
- [KIRS75] R.G. Kirste, W.A. Kruse, K. Ibel. *Polymer*, **16**, 120, 1975.
- [KFA91] 22. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich. Physik der Polymere. *Forschungszentrum Jülich*, Jülich 1991.
- [KFA96] 27. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich. Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie. *Forschungszentrum Jülich*, Jülich 1996.
- [KFA02] 33. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich. Soft Matter. *Forschungszentrum Jülich*, Jülich 2002.

- [KOB80] J.T. Koberstein, B. Morra, R.S. Stein. The Determination of Diffuse-Boundary Thicknesses of Polymers by Small-Angle X-ray Scattering. *J. Appl. Cryst.*, **13**, 34, 1980.
- [KUHL99] T. Kuhlmann. Untersuchung der Interdiffusion in ultradünnen Polymerfilmen mit Neutronenreflexion. *Dissertation*, Mainz 1999.
- [KUNZ94] K.P. Kunz. Interdiffusion von Polymeren an Grenzflächen. *Dissertation*, Mainz 1994.
- [KUNZ96] K.P. Kunz und M. Stamm. Initial Stages of Interdiffusion of PMMA across an Interface. *Macromolecules*, **29**, 2548, 1996.
- [LEGR83] D.G. LeGrand, C.M. Forth. Positional Small-Angle X-Ray Scattering from Crazes. *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **21**, 853, 1983.
- [LIUR92] Y. Liu, R. Reiter, K. Kunz, M. Stamm. Investigation of the Interdiffusion between Poly(methyl methacrylate) Films by Marker Movement. *Macromolecules*, **26**, 2134, 1993.
- [LODE98] U. Lode. Untersuchung von Versagensmechanismen in Polycarbonat mittels Synchrotronstrahlung (Ultraschallwinkelstreuung). *Dissertation*, Shaker Verlag, Ulm, 1998.
- [MASU70] T. Masuda, K. Kitagawa, S. Onogi. *Polym. J.*, **1**, 418, 1970.
- [MICH92] G.H. Michler. Kunststoff-Mikromechanik. *Carl Hanser Verlag*, München, 1992.
- [PARE79] E. Paredes, E.W. Fischer. Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen zur Struktur der Crazes (Fließzonen) in Polycarbonat und Polymethylmethacrylat. *Makromol. Chem.*, **180**, 2707, 1979.
- [PATK00] A. Patkowski, Th. Thurn-Albrecht, E. Banachowicz, W. Steffen, P. Bösecke, T. Narayanan, E.W. Fischer. Long-range density fluctuations in orthoterphenyl as studied by means of ultras-small-angle x-ray scattering. *Phys. Rev. E*, **61**, 6906, 2000.
- [ROUS53] P.E. Rouse. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272, 1953.
- [RULA71] W. Ruland. Small-Angle Scattering of Two-Phase Systems: Determination and Significance of Systematic Deviations from Porod's law. *J. Appl. Cryst.*, **4**, 70, 1971.
- [SAKU85] J.J. Sakurai. Modern quantum mechanics. *Benjamin*, Menlo Park, 1985.

- [SALO99] H.J. Salomons, M.A. Singh, T. Bardouille, W.A. Foran und M.S. Capel. Small-angle X-ray scattering analysis of craze-fibril structures. *J. Appl. Cryst.*, **32**, 71, 1999.
- [SCHN97] R. Schnell. Untersuchung von Grenzflächen zwischen unverträglichen Polymeren und deren Einfluß auf das mechanische Haftvermögen. *Dissertation*, Mainz 1997.
- [SCHM91a] P.W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy, A. Höhr, M. Steiner, A. Röhl. Small-angle X-ray Scattering from the surfaces of reversed-phased silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four. *J. Chem. Phys.*, **94**, 1474, 1991.
- [SCHM91b] P.W. Schmidt. Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous and Fractal Systems. *J. Appl. Cryst.*, **24**, 414, 1991.
- [SCHN97] R. Schnell. Untersuchung von Grenzflächen zwischen unverträglichen Polymeren und deren Einfluß auf das mechanische Haftvermögen. *Dissertation*, Mainz, 1997.
- [SCHN98] R. Schnell, M. Stamm und C. Creton. Direct Correlation between Interfacial Width and Adhesion in Glassy Polymers. *Macromolecules*, **31**, 2284, 1998.
- [SCHN99] R. Schnell, M. Stamm und C. Creton. Mechanical Properties of Homopolymer Interfaces: Transition from Simple Pullout To Crazeing with Increasing Interfacial Width. *Macromolecules*, **32**, 3420, 1999.
- [WASH92] J. Washiyama, C. Creton, E.J. Kramer. TEM Fracture Studies of Polymer Interfaces. *Macromolecules*, **25**, 4751, 1992.
- [WASH94] J. Washiyama, E.J. Kramer, C.F. Creton und C.-Y. Hui. Chain Pullout Fracture of Polymer Interfaces. *Macromolecules*, **27**, 2019, 1994.
- [WEST39] H.M. Westergaard. *J. Appl. Mech.*, **A** June, 46, 1939.
- [WILL55] M.L. Williams, R.F. Landel und J.D. Ferry. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955.
- [WOLO64] I. Wolock, S.B. Newman. Fracture Topography. *Fracture Processes in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 235, 1964.
- [XIAO92] F. Xiao, C.Y. Hui und E.J. Kramer. Analysis of a mixed mode fracture specimen: the asymmetric double cantilever beam. *J. Mat. Sci.*, **28**, 5620, 1993.

[ZEISS] Produktinformation zum Auflichtmikroskop AxioTech 25H von Zeiss.

Publikationen

Journale

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, O. Wunnicke, C. Cassagnol, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Stamm

„Scanning microfocus small-angle X-ray scattering: A new tool to investigate defects at polymer-polymer interfaces”,

Langmuir, to be published

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, T. Ittner, J. Kraus, B. Mahltig, S. Cunis, G.v. Krosigk, R. Gehrke, C. Creton, M. Stamm,

„Crack propagation and defect formation at polymer interfaces investigated by ultra-small angle X-ray scattering”,

Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1235 (2003)

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, J. Kraus,

„Nucleated dewetting of thin polymer films”,

Appl. Phys. A 74, 383 (2002)

O. Wunnicke, C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, V. Leiner, M. Stamm,

„Retardation of the dewetting process due to the addition of functional copolymers at polymer-polymer interfaces”,

Appl. Phys. A 74, 445 (2002)

P.Müller-Buschbaum, J.S.Gutmann, C.Lorenz-Haas, O. Wunnicke, M. Stamm, W. Pe-try,

„Dewetting of thin diblock copolymer films: Spinodal dewetting kinetics”,

Macromolecules 35, 2017 (2002)

O. Wunnicke, P. Müller-Buschbaum, M. Wolkenhauer, B. Mahltig, C. Lorenz-Haas, M. Stamm,

„Structure formation of confined polystyrene films on polymer substrates: A GISAX and SFM study”,

submitted to *J. Colloid Interfaces Sci.*

P.Müller-Buschbaum, J.S.Gutmann, C.Lorenz-Haas, B. Mahltig, M. Stamm, W. Petry,

„Early stages of film creation in thin diblock copolymer films”,

Macromolecules 34, 7463 (2001)

H.Walter, P.Müller-Buschbaum, J.S.Gutmann, C.Lorenz-Haas, C.Harrats, R.Jerome, M.Stamm,

„Lateral structures of thin films of ampholytic diblock copolymers adsorbed from dilute aqueous solution at the solid/liquid interface”,

Langmuir 15, 6984 (1999)

P.Müller-Buschbaum, J.S.Gutmann, C.Lorenz, T.Schmitt, M. Stamm,

„Decay of interface correlation in thin polymer films”,

Macromolecules 31, 9265 (1998)

Jahresberichte

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm,

„Scanning-USAX and scanning-microfocus SAXS as tools to investigate defects at polymer-polymer interfaces: A comparison”,

Jahresbericht des Lehrstuhls E13 Physik Department TU-München 2002

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, C. Cassagnol, O. Wunnicke, C. Riekel, M. Burghammer, M. Stamm

„Scanning microfocus SAXS as a new tool to investigate failure at polymer interfaces”,

Jahresbericht des Lehrstuhls E13 Physik Department TU-München 2001

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, T. Ittner, O. Wunnicke, M. Stamm,

„Scanning USAX at polymer interfaces”,

Jahresbericht des Lehrstuhls E13 Physik Department TU-München 2000

P. Müller-Buschbaum, T. Ittner, C. Lorenz-Haas, O. Wunnicke, M. Stamm, A. Meyer, R. Döhrmann, W. Petry,

„Early stages of film creation and morphology evolution in thin diblock copolymer films“;
Jahresbericht des Lehrstuhls E13 Physik Department TU-München 2000

O. Wunnicke, C. Lorenz-Haas,

„Influence of copolymers on thin film stabilisation at polymer-polymer interfaces“, ILL
Jahresbericht 2000

C. Lorenz-Haas, C. Cassagnol, O. Wunnicke, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm,

„In-situ observation of plastic zone formation during crack propagation in polymer adhesion“,

ESRF Jahresbericht 2000

C. Lorenz-Haas, T. Ittner, J. Kraus, B. Mahltig, O. Wunnicke, S. Cunis, G. v. Grosigk, R. Gehrke, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm,

„Scanning USAX at polymer interfaces“,

HASYLAB-Jahresbericht 2000

B. Mahltig, P. Müller-Buschbaum, O. Wunnicke, C. Lorenz-Haas, G. v. Grosigk, R. Gehrke, J.-F. Gohy, R. Jerome,

„Lateral structures of adsorbed polyampholyte micelles on silicon“,

HASYLAB-Jahresbericht 2000

P. Müller-Buschbaum, T. Ittner, C. Lorenz-Haas, O. Wunnicke, A. Meyer, R. Döhrmann, M. Stamm, W. Petry

„Early stages of film creation and morphology evolution in thin diblock copolymer films“,

HASYLAB-Jahresbericht 2000

O. Wunnicke, P. Müller-Buschbaum, C. Lorenz-Haas, T. Ittner, A. Meyer, R. Döhrmann, M. Stamm,

„Influence of copolymers on the dewetting process at polymer-polymer interfaces“,

HASYLAB-Jahresbericht 2000

C. Lorenz-Haas, T. Kuhlmann, B. Mahltig, W. Häußler, P. Müller-Buschbaum, A. Meyer, R. Döhrmann, R. Gehrke, M. Stamm,
„Stress relaxation in polymers”,
HASYLAB-Jahresbericht 1999

O. Wunnicke, P. Müller-Buschbaum, B. Mahltig, W. Hässler, C. Lorenz-Haas, K. Page, A. Meyer, R. Döhrmann, M. Stamm,
„In-situ observation of the early stages of dewetting”,
HASYLAB-Jahresbericht 1999

J.S. Gutmann, P. Müllerbuschbaum, C. Lorenz-Haas, R. Weidisch, S. Cunis, G. v. Grosigk, R. Gehrke, M. Stamm,
„Copolymers as compatibilizers in multicomponent polymer blend films”,
HASYLAB-Jahresbericht 1999

H. Walter, J. Gutmann, C. Lorenz, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Grosigk, R. Gehrke, C. Harrats, R. Jerome,
„Lateral structures in thin polyampholyte layers adsorbed on silicon substrates”,
HASYLAB-Jahresbericht 1998

P. Müller-Buschbaum, J. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke,
„Roughness correlations in thin polymer films”,
HASYLAB-Jahresbericht 1998

Konferenzbeiträge

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, C. Creton, M. Stamm,
„Defect mechanisms in adhesion at polymer interfaces”,
Vorträge auf dem COST-P1 Workshop in Paris 2001 und auf der DPG-Frühjahrstagung in Berlin 2001

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, J. Kraus,
„Nucleated dewetting of thin polymer films”,
Poster auf der ICNS in München 2001

O. Wunnicke, P. Müller-Buschbaum, M. Wolkenhauer, B. Mahltig, C. Lorenz-Haas, M. Stamm,

„Dewetting and structure formation in thin polymer films”,

Poster auf dem HASYLAB Nutzertreffen, Hamburg 2001

C. Lorenz-Haas, P. Müller-Buschbaum, C. Creton, M. Stamm,

„Measurement of correlation between adhesion and interdiffusion of polymers”,

Poster auf der DPG-Frühjahrstagung in Potsdam 2000

C. Lorenz-Haas, T. Ittner, J. Kraus, B. Mahltig, S. Cunis, G. v. Grosigk, R. Gehrke, P. Müller-Buschbaum, C. Creton, M. Stamm,

„Adhesion and failure mechanisms at polymer interfaces”,

Poster in Halle 2000

O. Wunnicke, P. Müller-Buschbaum, M. Wolkenhauer, B. Mahltig, C. Lorenz-Haas, M. Stamm,

„Dewetting of thin polymer films on polymer layers under toluene vapour: An X-ray and neutron scattering study”,

Poster auf dem Deutsch-Französischen Treffen über Entnetzungsverhalten, DPG Tagungszentrum Bad Honnef 2000

J.S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, C. Lorenz-Haas, R. Weidisch, S. Cunis, G. v. Grosigk, R. Gehrke, M. Stamm,

„Interfacial and buried morphologies of ultra-thin polymer blend films”,

Poster auf dem HASYLAB Nutzertreffen, Hamburg 2000

C. Lorenz-Haas, R. Schnell, C. Creton, M. Stamm,

„Measurement of correlation between adhesion and interdiffusion of polymers”,

Poster ESF-Tagung „Interfaces and colloidal systems” auf Kreta 1999

P. Müller-Buschbaum, J.S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm, S. Cunis, G. v. Krosigk, R. Gehrke,

„Roughness correlation in thin polymer films”,

Poster auf dem HASYLAB Nutzertreffen, Hamburg 1999

P. Müller-Buschbaum, J.S. Gutmann, C. Lorenz, M. Stamm,
„Observation of nano-dewetting structures”,
Poster auf der DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 1998